

Eletroxidação de hidrogênio em ambiente de líquido iônico

Bruno C. Batista¹(PG), Fernanda F. C. Bazito²(PQ), Roberto M. Torresi³(PQ), Hamilton Varela^{1*} (PQ)

*varela@iqsc.usp.br

¹Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil

²Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema, Diadema-SP, Brasil.

³Instituto de Química, USP, São Paulo-SP, Brasil.

Palavras Chave: eletrocatalise, hidrogênio, líquidos iônicos.

Introdução

É crescente na comunidade científica o interesse no estudo de sistemas contendo líquidos iônicos (LIs), sais líquidos à temperatura ambiente [1]. Em eletroquímica, essas substâncias ganham destaque devido a sua elevada condutividade intrínseca, hidrofiliabilidade sintonizável, elevado coeficiente de viscosidade e estrutura organizacional complexa [2]. A eletroxidação de hidrogênio em LIs foi estudada por Silvester et. al. em superfícies de platina [3]. Seus resultados indicam que o processo depende da natureza do ânion componente, ao qual o próton formado se associa. O presente trabalho busca aprofundar o estudo da oxidação de hidrogênio nesse ambiente, objetivando o entendimento do mecanismo eletroquímico subjacente.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta voltamogramas cíclicos obtidos para a eletroxidação de hidrogênio sobre eletrodo de platina imerso em bis(trifluorometilsulfonil)imidato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMIM N(Tf)₂) [4] saturado com hidrogênio. Diferentes velocidades de varredura foram empregadas. A análise da densidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura deixa claro o comportamento reversível do sistema, o que indica que o ácido conjugado HN(Tf)₂ possui estabilidade suficiente. Além disso, o pequeno coeficiente de difusão dessa espécie ($10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [3]) faz com que grande parte do ácido formado durante a oxidação permaneça nas imediações do eletrodo.

Na Figura 1C são mostrados dados de experimentos de polarização, na forma de curva de Tafel, para uma concentração de H₂ intermediária ($0,3 C_{\text{sat}}$), estimada pela corrente de máximo dos voltamogramas correspondentes. O valor da constante de Tafel obtida foi de 166 mV por década. Se a etapa de adsorção (Tafel ou Heyrovsky) é a determinante de velocidade, o resultado indica que o coeficiente de simetria tem valor 0,37 e que a queda de potencial na interface não é linear. Se, no entanto, a etapa de oxidação de H adsorvido for determinante (Volmer) os resultados da inclinação de Tafel para diferentes valores de concentração de H₂ podem dar um indicativo da isoterma de adsorção e do mecanismo de adsorção envolvido.

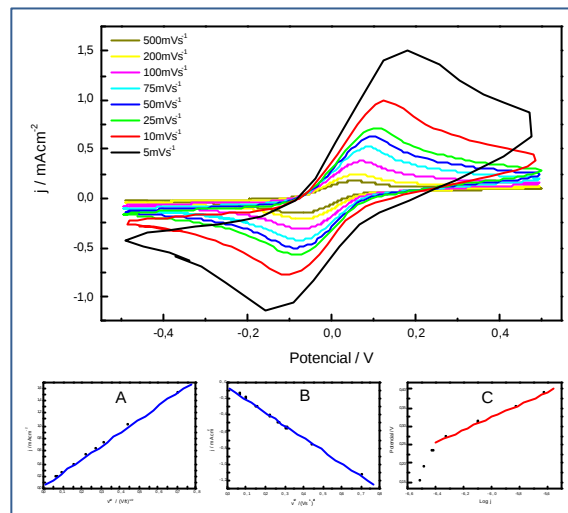


Figura 1: Acima, voltamograma cíclico obtido para oxidação de H₂ sobre Pt utilizando BMMIM(N(Tf)₂) saturado com o gás, como eletrólito. Velocidades de varredura indicadas na figura. Abaixo gráficos da densidade de corrente de pico para oxidação (A) e redução (B) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. No gráfico C é apresentada uma curva de Tafel obtida para concentração de H₂ de $0,3 C_{\text{sat}}$. Valores baixos de potencial correspondem à etapa de ativação da reação. O valor de coeficiente de Tafel encontrado foi de 166 mV por década.

Conclusões

Utilizando técnicas eletroquímicas convencionais foi observada a reversibilidade da reação de oxidação de hidrogênio em BMMIM N(Tf)₂. A reversibilidade pode ser atribuída à estabilidade do ânion e seu baixo coeficiente de difusão. O coeficiente de Tafel obtido não corresponde ao da literatura pertinente a meio aquoso e indica um coeficiente de simetria diferente de 0,5 ou uma diferença de mecanismo.

Agradecimentos

FAPESP (processos 03/10015-3, 04/04528-0 e 07/01575-6)

¹ Endres, F.; El Abedin, S. Z., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2101.

³ Silvester, D. S.; Compton, R. G., *Z. Phys. Chem.* **2006**, 220, 1247.

³ Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G., *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5000.

4 Bazito, F. F.C.; Kawano, Y.; Torresi, R. M., *Electrochim. Acta.* **2007**, 52, 6427.