

Investigação da eletro-oxidação oscilatória de metanol sobre Pt usando a espectroscopia de infravermelho SEIRAS na configuração ATR

Emerson Boscheto¹ (PG), Bruno C. Batista¹ (PG), Roberto B. Lima² (PQ), Hamilton Varela^{1*} (PQ)

*varela@iqsc.usp.br

¹ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP-780, CEP 13560-970, São Carlos, SP

² Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão

Palavras Chave: Oscilações, metanol, eletrocatalise, ATR, SEIRAS

Introdução

Embora as linhas gerais dos comportamentos complexos em eletroquímica já tenham sido delineadas,¹ detalhes no mecanismo de reação destas instabilidades na eletro-oxidação de metanol ainda não são totalmente compreendidos. Visto que as medidas puramente eletroquímicas fornecem apenas resultados correspondentes à soma de todos os processos sobre o eletrodo, outras técnicas devem ser empregadas conjuntamente para acessar informações sobre eles individualmente. Assim, a eletro-oxidação de CH₃OH 0,1M sobre Pt, em meio ácido de H₂SO₄ 0,5M, foi seguida pela espectroscopia *in situ* na região do infravermelho na configuração de reflexão total atenuada, ATR (do inglês, *Attenuated Total Reflection*), onde o eletrodo de trabalho consiste de um filme de metal depositado sobre um prisma transparente à radiação infravermelha. A absorção de moléculas adsorvidas sobre filmes de metais consistindo de ilhas metálicas de escala nanométrica é muito maior do que a observada sobre superfícies planas de metais maciços, daí a sigla em inglês SEIRA, *Surface Enhanced Infrared Absorption*.²

Resultados e Discussão

A dinâmica oscilatória é explorada na Fig.1 em termos do (a) potencial do eletrodo, (b) posição da banda de CO linearmente adsorvido, CO_L e (c) recobrimento de CO_L, θ_{CO} . θ_{CO} oscila, no intervalo de tempo considerado, com baixa amplitude, entre 0.22 e 0.28 monocamadas. A frequência da banda de CO_L, que cresce com o aumento da interação dipolo-dipolo do CO_L adsorvido e do potencial de eletrodo, oscila em fase com o potencial entre 2053 e 2061 cm⁻¹.

Durante o intervalo de tempo considerado na Fig.1 o recobrimento de CO adsorvido em ponte, CO_B, permaneceu aproximadamente constante em torno de 0.05 monocamadas e a intensidade da banda de formato permaneceu muito baixa dentro da resolução experimental atingida e não foram detectadas oscilações nela.

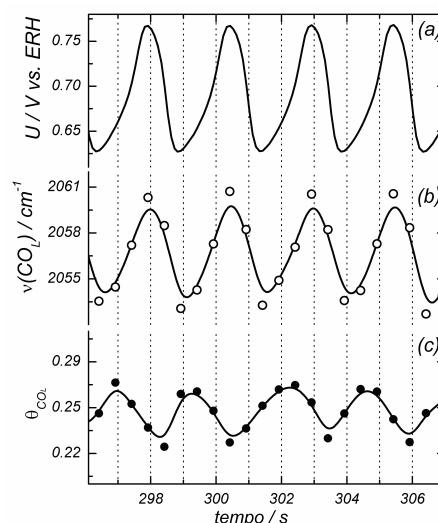


Figura 1- (a) Oscilações de potencial, U, durante eletro-oxidação galvanostática de metanol a 0,18 mA cm⁻² (b) posição da banda e (c) recobrimento de CO_L, registrados simultaneamente com o experimento eletroquímico.

Conclusões

Da perspectiva mecanística, identificou-se a pequena amplitude das oscilações do recobrimento de CO e a baixa adsorção de formato como características-chave que distinguem a dinâmica oscilatória da eletro-oxidação de metanol para a de outras moléculas orgânicas pequenas de um carbono.

Agradecimentos

H.V agradece à FAPESP (09/07629-6) e ao CNPq (302698/2007-8) pelo suporte financeiro. E.B (142788/2008-2) e R.B.L. (154379/2006-9) agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas.

¹ Koper, M.T.M. In *Advances in Chemical Physics*, Prigogine, I.; Rice, S.A. Ed.; John Wiley & Sons, New York, **1996**, p 161.

² M. Osawa, in: J.M. Chalmers, P.R. Griffiths (Eds), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, Wiley, Chichester, **2002**, p. 785.