

Comportamento do Ácido Tetrafluorobórico em eletrodos monocristalinos de Platina.

Camilo A. Angelucci¹(PQ)*, Enrique Herrero²(PQ), Juan M. Feliu²(PQ).

*camilowill@gmail.com

1. Universidade Federal de Sergipe(UFS), Departamento de Química (DQI), Aracaju-SE-BRASIL

2-Universidad de Alicante – Instituto de Electroquímica – Alicante -ESPANHA

Palavras Chave: Monocristais de Platina, Pt(111), Pt(100), Pt(110), Ácido Tetrafluorobórico;).

Introdução

Recentemente Schell et al.^{1,2} publicaram alguns trabalhos utilizando o ácido tetrafluorobórico (HBF₄) e seu efeito no aumento atividade catalítica frente a oxidação electrocatalítica de pequenas moléculas orgânicas em eletrodos de platina policristalina. Os perfis voltamétricos mostraram processos similares aqueles vistos em ácido perclórico. Esta observação pode nos prover um exemplo de ânion que exibe um comportamento entre o perclorato e o (bi)sulfato. Basicamente a diferença nos comportamentos estão relacionados a tendência dos ânions se coordenarem com a superfície do metal, normalmente relacionado com o conceito de força de adsorção aniônica³. De modo a obter um conhecimento mais profundo do comportamento e força de adsorção desse anion, usamos neste trabalho superfícies monocristalinas de platina: Pt(111), Pt(100), Pt(110) em diferentes concentrações de HBF₄.

Resultados e Discussão

A Figura 1A mostra os perfis voltamétricos obtidos para a Pt(111) em 0.1 M HClO₄ na presença de diferentes concentrações de HBF₄. A adição de pequenas quantidades de HBF₄ ao HClO₄ (abaixo de 10mM) leva a imediata supressão do pico (~0,8V) característico do HClO₄, e subsequente diminuição da carga sobre toda a região de adsorção de OH (entre 0,55-0,90V), enquanto que a região de adsorção/dessorção de hidrogênio (entre 0,05-0,35V) se mantém inalterada. Esse resultado sugere que o anion BF₄⁻ está mais fortemente adsorvido que os ânions perclorato, mas menos que os (bi)sulfato.

Um comportamento similar ao da Pt(111) também é visto para a Pt(110). O par redox presente em aproximadamente 0,175 se desloca a potenciais mais positivos. Em estudos prévios, a presença de ânions que se adsorvem especificamente, como o sulfato⁴, levam principalmente a modificação desse pico, mas neste caso, o perfil voltamétrico mostra pouca modificação uma vez que a força de adsorção do BF₄⁻ é comparativamente menor, como mostramos para Pt(111).

Surpreendentemente, os VC's para a Pt(100) se mostram quase que inalterados na presença do ácido tetrafluorobórico, exibindo praticamente o comportamento voltamétrico da Pt(110) em ácido perclórico. Em comparação com outros outros

ânions, o BF₄⁻ se adsorve em Pt(100) mas em menor grau que sulfatos, acetatos, fosfatos e haletos. .

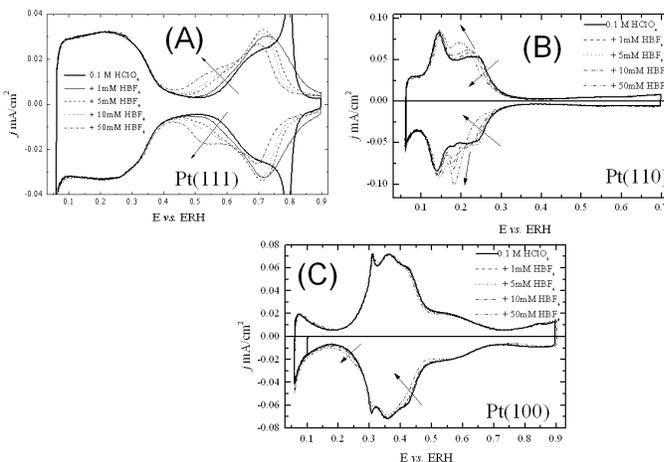


Figura 1: Voltamogramas cíclicos a 50 mV s⁻¹ para Pt(111) (A) e Pt(110) (B) e Pt(100) (C) em 0.1 M HClO₄ contendo x mM BF₄⁻, onde x = 0, 1, 5, 10 e 50. As setas indicam as mudanças com o aumento da concentração de HBF₄.

Conclusões

A natureza das espécies adsorvidas ou como estas espécies estão adsorvidas na superfície de Pt em solução de HBF₄ é um problema complexo que requer estudos mais profundos e dados provenientes de técnicas *in situ*, como FTIR. A adsorção desse anion, no entanto, ocorre em um grau inferior que outros ânions como o sulfato. Neste caso, a adsorção de tetrafluoroborato deve ser considerado como um exemplo de uma pequena perturbação no comportamento observado para os ácidos perclórico ou o fluorídrico

Agradecimentos

Ao Ministério de Ciencia e Innovación pelo projeto CTQ2006-04071/BQU.

1 S.Chen, D. Lee, M. Schell, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 81.

2 M. Schell, B.E. Kumara Swamy, *J. Electroanal. Chem.* 584 (2005) 157.

3 E. Herrero, K. Franaszczucuk and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.* 98 (1994), 5074.

4 T. Iwasita, F.C. Nart, T.A. Rodes, E. Pastor, M. Weber, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 53.