

Efeito de Cátions Alcalinos na Eletro-redução de Peróxido de Hidrogênio através de Instabilidades Dinâmicas

Kaline Nascimento da Silva¹, Elton Sitta².

1. Estudante de IC da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar; São Carlos/SP *kaline.nascimento.silva@gmail.com

2. Pesquisador do Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos/SP

Palavras Chave: Eletro-catálise, peróxido de hidrogênio, instabilidades dinâmicas.

Introdução

O efeito inibitório causado pela adsorção de ânions é bem conhecido em sistemas electrocatalíticos de interesse para a área de células a combustíveis. Por outro lado, ainda não se pode estabelecer uma relação direta entre o efeito de cátions pequenos, presentes no eletrólito de suporte e a atividade catalítica de metais frente a uma reação. Recentemente Markovic et al.⁽¹⁾ mostraram que as interações não covalentes entre os cátions hidratados e espécies adsorvidas no eletrodo poderiam causar efeito inibidor na Pt, sendo a interação diretamente relacionada com a densidade de carga do cátion. Entretanto, a relação não foi constatada para metais como Au.⁽²⁾

Muitos dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução são suscetíveis a apresentar instabilidades dinâmicas em certa faixa de parâmetros experimentais. Em reações electrocatalíticas, a dinâmica oscilatória é dependente da competição por sítios ativos entre diferentes espécies e a consequente relação com o potencial das suas respectivas isotermas de adsorção, sendo uma das principais características dessas instabilidades a forte dependência com as condições experimentais.⁽³⁾

O objetivo desse trabalho é estudar o efeito de cátions alcalinos na eletro-redução de H_2O_2 catalisada por Au através de voltametria cíclica e oscilações temporais.

Resultados e Discussão

Para realização dos experimentos foram utilizados soluções 0,1 M de MOH (M = K ou Na) onde foram adicionados 0,1 M de H_2O_2 . Os experimentos foram realizados em uma célula convencional de 3 eletrodos composta de eletrodo de trabalho (esfera de Au), contra eletrodo (placa de Au) e um referencial de potencial (Eletrodo Reversível de Hidrogênio, ERH).

A Figura 1(A) mostra voltamogramas cíclicos obtidos na ausência de H_2O_2 mostrando as regiões de oxidação e redução do Au e evidenciando que o cátion do eletrólito parece não modificar estas reações. Por outro lado, a figura 1(B) mostra os mesmos experimentos na presença de H_2O_2 , onde a influência do cátion torna-se notável. A quantidade de espécies oxigenadas adsorvidas em Au é menor que em Pt, o que poderia mascarar o efeito causado pela interação dessas espécies com os cátions. Por outro lado, os intermediários da reação de redução de H_2O_2 , quando adsorvidos, podem interagir com os cátions tornando o efeito visível. Além disso, por ocorrer em menores potenciais, a repulsão dos cátions é menor, evidenciando o efeito dos cátions na reação de redução em relação à de oxidação, que ocorre acima de 0,8 V.

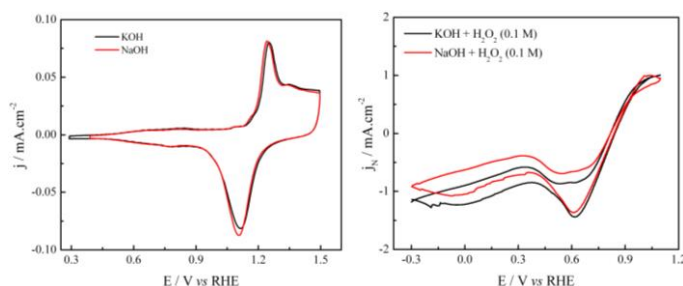


Figura 1. Voltametria cíclica do Au a 0,05 V/s em KOH (preto) ou NaOH (vermelho) na ausência (A) e presença (B) de 0,1 M H_2O_2 .

Quando a resistência ôhmica do sistema é aumentada observam-se oscilações de corrente para uma série de potenciais fixados ao longo do tempo. A Figura 2 mostra dois exemplos dessas séries coletadas nas mesmas condições, mostrando que na presença de Na^+ os padrões oscilatórios são muito mais complexos do que na presença de K^+ .

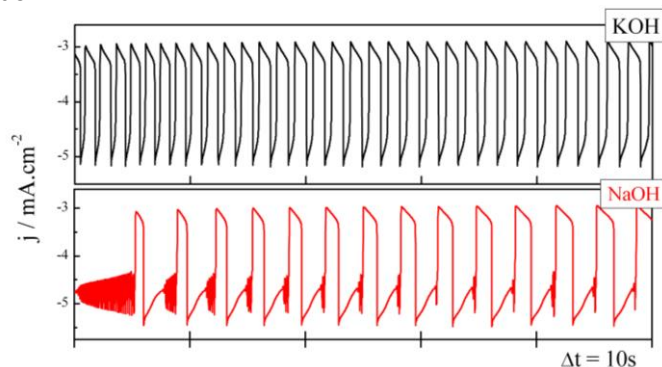


Figura 2. Serie temporal a -0,1 V, mas mesmas condições experimentais da Figura 1.

Conclusões

Através da reação de redução de H_2O_2 foi possível observar o efeito das interações entre cátions alcalinos e espécies adsorvidas na superfície de ouro. A presença de Na^+ parece diminuir as taxas de reação e produz padrões oscilatórios mais complexos, quando comparados com K^+ . Tais resultados mostram que o eletrodo de Au também se enquadra na teoria proposta por Markovic et al.⁽¹⁾

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (454897/2014-6) e a FAPESP pelo suporte financeiro. K.N.S agradece ao MEC pela bolsa do programa PET.

(1) Strmcnik et al. Nature Chem v.1 p. 466 (2009)

(2) Strmcnik et al. J Phys Chem Lett. v.2 p. 2733 (2011)

(3) Sitta et al. J Phys Chem C v.119 p.1464 (2015)