

Eletrocatalise da reação de oxidação da água por complexos de ferro(III) e cobre(II) com ligante bis-(2-piridilmetil)amina e derivados

Ana C. C. Rodrigues¹ (IC), Samira de S. F. Carvalho¹ (PG), Renata P. Paiva¹ (PG) e Nakédia M. F. Carvalho^{1*} (PQ)

¹ Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

Palavras Chave: Eletrocatalise, água, complexos, cobre, ferro, oxidação da água.

Introdução

Dispositivos de fotossíntese artificial são uma alternativa para obtenção de energia de forma limpa e renovável. Entretanto, o desenvolvimento da chamada folha artificial ainda é um desafio, estudos extensos têm sido realizados nas últimas décadas. O foco principal desta pesquisa é testar os complexos mononucleares de ferro(III) e cobre(II)¹ como catalisadores na reação de oxidação eletrolítica da água, com o intuito de reduzir o sobrepotencial da reação que possui alta barreira cinética.

Resultados e Discussão

As técnicas realizadas para a caracterização dos complexos sintetizados, estruturas na figura 1, foram: UV-VIS; FTIR; Condutivimetria; ESI-MS-QTOF.



Figura 1. Estruturas dos complexos sintetizados.

Os testes eletroquímicos foram realizados sob as seguintes condições: tampão fosfato como eletrólito suporte (0,1 mol/L; pH 12,46), 1 mmol/L de complexo e célula eletroquímica de três eletrodos (contra eletrodo: platina, referência: Ag/AgCl e trabalho: FTO); na velocidade de varredura de 100 mV/s e no intervalo de potencial elétrico: de 0,2 a 2,0 V.

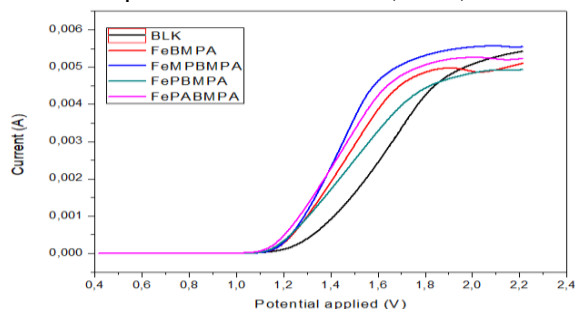


Figura 2. Oxidação da água com os complexos de ferro como eletrocatalisadores vs. NHE.

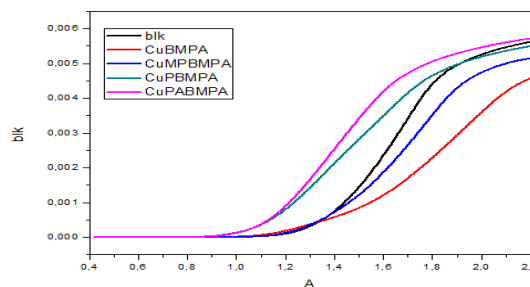


Figura 3. Oxidação da água com os complexos de cobre como eletrocatalisadores vs. NHE.

Através dos voltamogramas cíclicos dos complexos, foi possível atestar que os compostos de cobre apresentaram melhor atividade catalítica para a oxidação da água, comparados aos de ferro, como mostra a tabela 1 e os gráficos das figuras 2 e 3.

Complexo	E *	η^*	E #	$\eta \#$
Fe(BMPA)	1,18	0,684	2,15	1,65
Cu(BMPA)	1,02	0,523	2,05	1,55
Fe(PABMPA)	1,15	0,650	1,77	1,27
Cu(PABMPA)	1,05	0,55	1,84	1,34
Fe(MPBMPA)	1,39	0,89	1,89	1,39
Cu(MPBMPA)	1,11	0,61	2,07	1,57
Fe(PBMPA)	1,17	0,67	2,21	1,71
Cu(PMPA)	1,09	0,59	2,11	1,61

Tabela 1. Valores de sobrepotencial dos complexos para a reação de oxidação da água nas densidades de corrente de * 0,2 mA/cm² e #: 5 mA/cm².

A menor eficiência dos complexos com ferro pode ser explicada pelo seu diagrama de Pourbaix. Afinal, os testes foram realizados em pH básico, em janela de potencial de -0,2 a 2 V – sob essas condições o diagrama demonstra a formação de Fe(OH)₂, hidróxido de ferro(II). Este precipita, assim prejudicando os resultados da análise, como explícito nas figuras.

Conclusões

Os complexos estudados são promissores catalisadores para a reação de oxidação da água e para uma investigação mais detalhada em diferentes valores de pH e estudos cinéticos, que estão sendo realizados.

Agradecimentos

FAPERJ, CNPq, CAPES e UERJ

¹ Carvalho, N.M.F.; Jr. AH; Bortoluzzi A.J.; Drago V. e Antunes O.A.C. InorganicaChemica Acta, 2006, 359, 90-98.