

ESTUDO DE REAÇÕES DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO POR ANÁLOGOS DE AZUL DA PRÚSSIA

Palavras-Chave: ELETRÓLISE DA ÁGUA, REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO (RRO), AZUL DA PRÚSSIA E ANÁLOGOS

Autores/as:

Daniel Salomão Doretto - UNICAMP, Thiago V. de B. Ferraz – UNICAMP, Gabriel de O. Aparecido - UNICAMP

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A busca por métodos eficientes para a geração de energia limpa tem sido destaque devido preocupações como, a escassez de recursos não renováveis e mais importante as questões climáticas, como o aquecimento global. Com base nessas premissas têm sido estudado formas de tornar mais viável o uso da água como fonte de energia.

O uso da água para a geração de energia se baseia em duas reações, a reação de redução de oxigênio (ORR), gerando água (1.3) ou peróxido de hidrogênio (1.2), e oxidação da água (WOR) (1.1).



Um grande problema deste método está na energia necessária para que o processo inverso da oxidação da água ocorra, o que torna todo o ciclo ineficiente. Como solução para esse problema, o uso de catalisadores se vê indispensável. Até o momento a platina obteve o melhor resultado

para as atividades catalíticas de ambas as reações, porém devido à escassez e consequente elevado custo desse metal seu uso é inviabilizado.

Possíveis substituintes para os catalisadores de platina metálica tem sido estudado. Alternativas de compostos baseados em azul da Prússia tem se mostrado promissoras. Nesse projeto são estudados três compostos, o azul da Prússia, ($Fe_3[Fe(CN)_6]$), e dois de seus análogos, o de cobalto, ($Co_3[Fe(CN)_6]$), e de níquel, ($Ni_3[Fe(CN)_6]$). Para cada um destes compostos são testadas suas capacidades catalíticas tanto para a reação de redução de oxigênio quanto para a reação de oxidação da água.

METODOLOGIA:

Os compostos estudados foram obtidos a partir de sua deposição sobre a superfície condutora de uma placa de FTO com aproximadamente 2 x 1 cm. Para a formação dos compostos foi usado o sal metálico $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ e dos íons metálicos

Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , formando o azul da Prússia, $\text{Fe}^{\text{III}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (PB), e seus análogos de cobalto, $\text{Co}^{\text{III}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (Co-Fe PBA) e níquel, $\text{Ni}^{\text{III}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (Ni-Fe PBA), respectivamente.

Os filmes dos complexos foram eletrodepositados sobre os eletrodos através da voltametria cíclica em uma célula de três eletrodos.

- **$\text{Fe}^{\text{III}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (PB)**

O filme de azul da prússia, PB, foi obtido aplicando um potenciais entre 0,245 e 0,555 V (SCE), com uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} , em uma célula livre de oxigênio contendo 10 mM FeCl_3 , 10 mM $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, 0,1 M KCl e 0,1M HCl.

- **$\text{Co}^{\text{III}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (Co-Fe PBA)**

Para o análogo de cobalto foi usado um intervalo de potenciais entre 0,0 e 1,1 V (SCE), usando uma velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} , em uma célula livre de oxigênio contendo 0,5 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 0,25 mM $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ e 0,25 M KCl.

- **$\text{Ni}^{\text{III}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (Ni-Fe PBA)**

Para o análogo de níquel foi usado um intervalo de potenciais entre -0,145 e 0,955 V (SCE), usando uma velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} , em uma célula livre de oxigênio contendo 2 mM NiNO_3 , 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ e 0,25 M KNO_3 .

Tabela 1: Parâmetros usados para eletrodeposição dos filmes de cada catalisador.

Compostos	Parâmetros			
	Potencial Inicial (V vs SCE)	Potencial Máximo (V vs SCE)	Potencial Mínimo (V vs SCE)	Velocidade de Varredura (mV/s)
$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.0	0.555	0.245	10
$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.0	1.1	0.0	100
$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.0	0.955	0.145	50

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As análises eletrocatalíticas foram realizadas usando os eletrodos modificados em células com solução saturada em O_2 . Para a análise da atividade eletrocatalítica do azul da prússia para a reação de redução de oxigênio foi usada uma célula contendo 0.1 M KCl, já para seus análogos, Co-PBA e Ni-PBA, foi usada 0.5 M KNO_3 . As análises foram realizadas através da voltametria cíclica usando potenciais entre -1.0 e 0.2 V (SCE), usando uma velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} . Os resultados obtidos a partir das análises eletrocatalíticas de cada composto pode ser observada pela imagem a seguir.

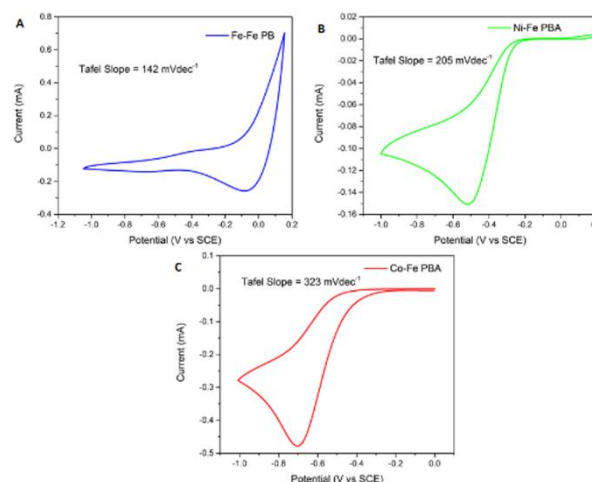


Imagem 1: Reação de redução de oxigênio para o catalisador de PB (A), Ni-PBA (B) e Co-PBA (C) e seus respectivos valores de tafel.

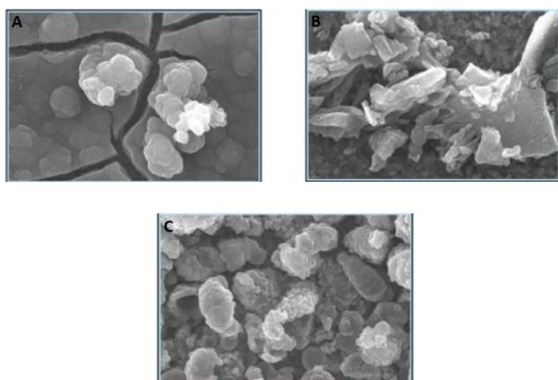


Imagem 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes eletrodepositados, PB (A), Ni-PBA (B) e Co-PBA (C).

CONCLUSÕES:

Após as análises eletrocatalíticas dos compostos podemos destacar o Azul da prússia (PB), $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, que demonstrou um melhor resultado dentre os três catalisadores, apresentando um valor de Tafel de 142 mVdec^{-1} . Podemos destacar também o desempenho apresentado pelo seu análogo de níquel (Ni-PBA), $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ que obteve um valor de tafel próximo ao obtido pelo PB e que o mesmo ainda possui espaço para melhorias e otimizações.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Pires, B. M.; Galdino, F. E.; Bonacin, J. A. Electrocatalytic Reduction of Oxygen by Metal Coordination Polymers Produced from Pentacyanidoferrate(II) Complex. *Inorganica Chimica Acta* 2017, 466, 166–173.
- 2) Aksoy, M.; Nune, S. V. K.; Karadas, F. A Novel Synthetic Route for the Preparation of an Amorphous Co/Fe Prussian Blue Coordination Compound with High Electrocatalytic Water Oxidation Activity. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (9), 4301–4307.
- 3) Han, L.; Tang, P.; Reyes-Carmona, Á.; Rodríguez García, B.; Torrén, M.; Morante, J. R.; Arbiol, J.; Galan-Mascaros, J. R. Enhanced Activity and Acid PH Stability of Prussian Blue-Type Oxygen Evolution Electrocatalysts Processed by Chemical Etching. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (49), 16037-1604.