



DESAFIOS NA DETERMINAÇÃO MECANISTA DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁGUA POR DERIVADOS DE COBALTO AZUL DA PRÚSSIA

Autores/as:

Ana Beatriz Sorana de Araujo, UNICAMP

Rafael Lavagnolli Germscheidt, UNICAMP

Juliano Alves Bonacin, UNICAMP

INTRODUÇÃO

A reação de oxidação de água é a etapa limitante no processo de eletrólise da água. Isso se deve ao fato de ser um processo termodinamicamente não espontâneo e cineticamente lento. Para contornar esse problema é necessário o uso de catalisadores. Dentre os principais catalisadores, destaca-se o cobalto azul da Prússia que é um catalisador que apresenta bons resultados mesmo em pH neutro. Neste trabalho vamos discutir os desafios do entendimento do mecanismo de oxidação.

H₂ COMO COMBUSTÍVEL

Diante da evolução dos níveis de CO₂ na atmosfera ao longo dos anos devido ao desenvolvimento da sociedade que exige cada vez mais energia, há uma necessidade urgente para a busca de fonte de energias renováveis que minimizam o impacto ambiental. Assim, surge cada vez mais estudos acerca do hidrogênio e de como produzir energia através da eletrolise da água de modo eficiente.

Além de ser o elemento mais abundante do universo, o Hidrogênio pode gerar o triplo da energia que causa a combustão do metano. Ademais, a combustão de hidrogênio tem como produto apenas água, não emitindo gases que poluem a atmosfera, sendo considerando então o combustível do futuro.

O gás hidrogênio pode ser obtido através do processo de *water splitting*, onde os elementos químicos podem reagir com água através de um processo de oxi-redução e produzir H₂ ou podem produzir gás hidrogênio através da redução de prótons. Porém um grande desafio para esse processo é a demanda energética da reação de evolução do oxigênio, que é desfavorável e requer um catalisador.

OXIDAÇÃO DA ÁGUA

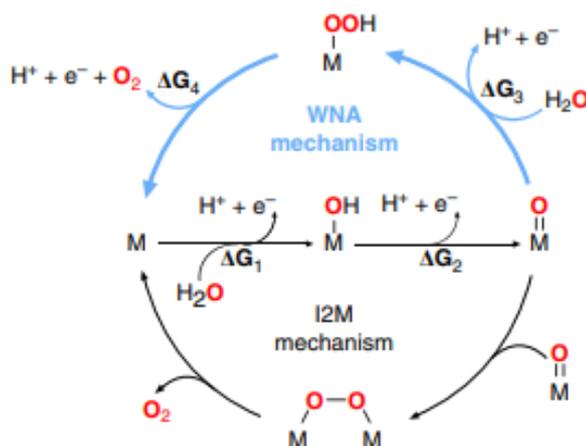
Além dos desafios cinéticos da reação de oxidação da água, outra grande motivação entre os cientistas é entender como funciona o processo de oxidação da água em termos do mecanismo. O processo de oxidação de água envolve 4 prótons (H^+) e 4 elétrons, além de diferentes intermediários e também a formação de uma ligação O-O, que posteriormente é liberada como oxigênio.

Atualmente existem duas propostas bem elaboradas e amplamente aceitas pela comunidade científica para catalisadores moleculares e alguns tipos de materiais. Na qual, ambas começam com uma transferência de elétrons de prótons (PET) dando origem a um intermediário metal-oxo.¹

A primeira delas é um mecanismo chamada de I2M, onde há uma interação entre duas espécies metal-oxo, em que primeiro é gerada uma espécie metal-oxo ($M=O$) com alto estado de oxidação. Essa espécie pode reagir com outras espécies metal-oxo através do mecanismo I2M, promovendo a formação da ligação O-O e regenerando o catalisador.

A outra proposta é chamada de adição nucleofílica da água (WNA) onde uma molécula de água ataca nucleofílicamente a espécie metal-oxo e continua o ciclo, perdendo mais 2 H^+ e mais 2 elétrons. Nesta, a formação da ligação O-O é dada por um PET adicional, enquanto no mecanismo I2M envolve o acoplamento de duas espécies metal-oxo.

Figura 1. Principais mecanismo de oxidação da água.¹



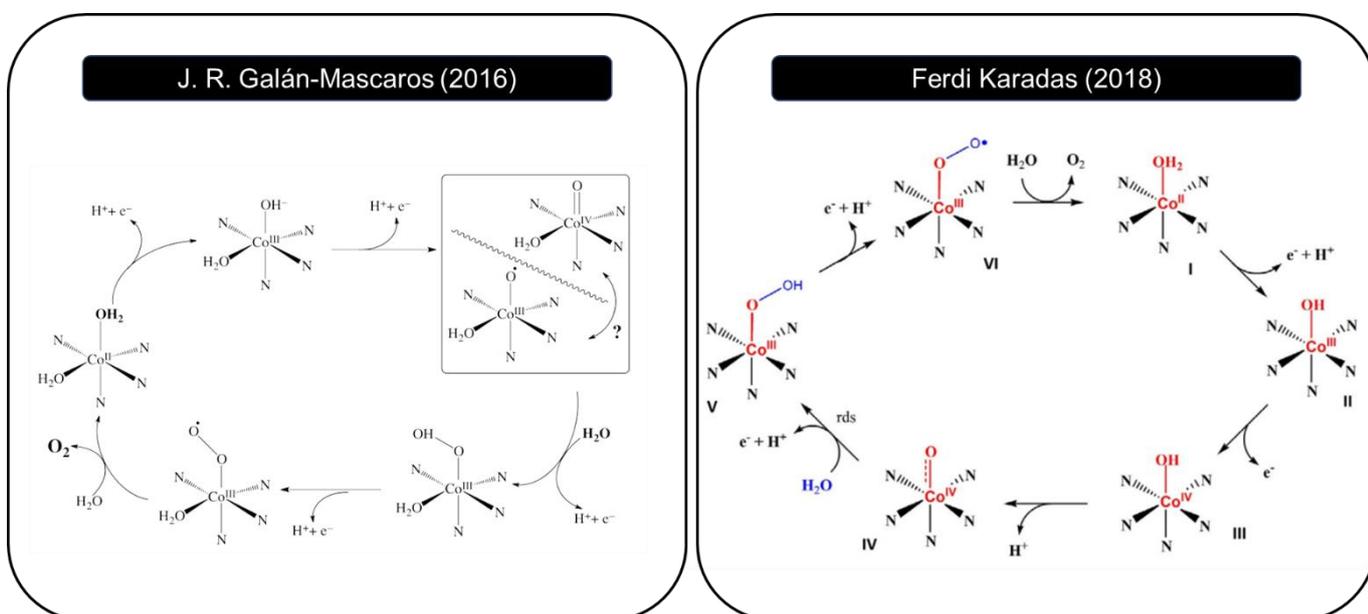
MECANISMOS PROPOSTOS PARA A OXIDAÇÃO DA ÁGUA COM CATALISADORES DE COBALTO

A compreensão do mecanismo da reação de oxidação da água, bem como a determinação dos sítios ativos dos catalisadores, é fundamental para que ocorra um avanço no desenvolvimento de novos catalisadores no processo de *water splitting* para a produção de hidrogênio.

Nos estudos realizados por Galán-Mascarós, com os catalisadores a base de Co-PB, foi comprovado que o sítio ativo para oxidação de água é o cobalto(II), em que ele sofre oxidação por um elétron e perde um próton. Em seguida, ocorre mais uma perda de próton e mais um elétron e, com isso, pode haver a formação de $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}$. (espécie radicalar) ou $\text{Co}^{\text{IV}}\text{=O}$. No qual, esta última espécie é deficitária em elétrons e o oxigênio coordenado ao cobalto sofre um ataque nucleofílico pela água, sucedido por mais uma perda de próton e mais um elétron. A espécie formada é constituída de Co^{3+} e possui um ligante do tipo HO-O^- que está coordenado ao metal. Após uma nova perda de elétron e próton, o radical superóxido, segundo a proposta, é substituído pela água, e agora como ligante, libera O_2 . Permitindo então, a regeneração do catalisador.²

Na proposta de Ferdi Karadas, o sítio ativo $\text{Co}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ sofre perda de um elétron e próton e é proposto a formação de $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}$ e diferente da proposta de Galán-Mascarós, essa espécie perde mais um elétron e produz o $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-OH}$ e em outra etapa perde um próton e transforma-se em $\text{Co}^{\text{IV}}\text{=O}$, que é atacado nucleofilicamente pela água. Após perda de um próton e um elétron é observada a formação do hidroperoxo coordenado a Co^{III} e depois de nova perda de prótons e elétrons é formado o radical superóxido e após substituição da água é observada a produção de O_2 e consequentemente o catalisador é reestabelecido.³

Figura 2. Duas principais propostas de mecanismo de oxidação de água por catalisadores a base de Co-PB. ^{2, 3}

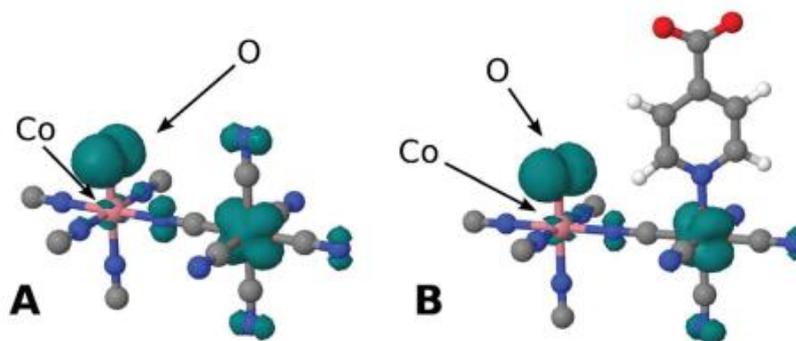


ESTUDOS DO GRUPO ACERCA DA OXIDAÇÃO DA ÁGUA

Visando um maior entendimento do mecanismo de WOR por análogos do Azul da Prússia, baseados em cobalto, recentemente foi realizado um estudo teórico-experimental para investigar as espécies ativas responsáveis pela formação da ligação O-O nesse catalisador^[4]. Foi utilizada a estratégia de um modelo de cluster, composto por dois centros de coordenação do análogo do PB $\{[\text{Co}(\text{O})(\text{NC})_4](\mu_2\text{-NC})[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L})]\}^{5-}$, estando embutido em uma matriz periódica de cargas

pontuais, simulando a estrutura cristalina. Essa estratégia possibilitou investigar a geração do grupo Co-oxo na estrutura $\text{Co}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{-PBA}$. O trabalho incluiu alguns defeitos cristalográficos que são responsáveis pela presença de defeitos Co-OH_2 no estado sólido e foi suportado por dados experimentais.

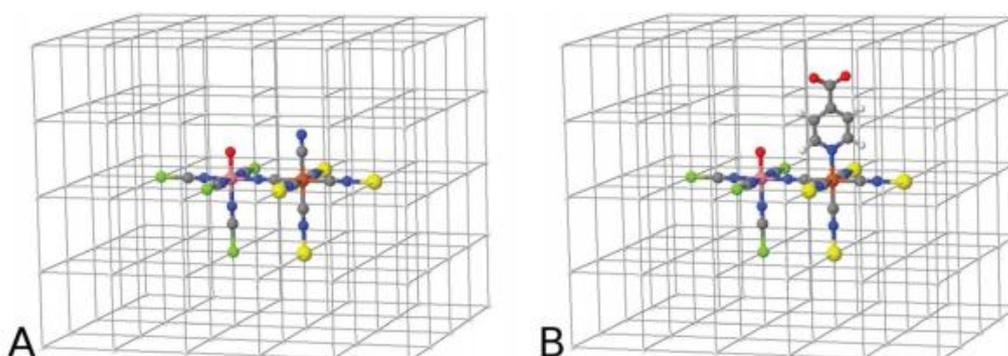
Figura 3. Densidade de spins para o cluster com CN^- (A) e isn^- (B).⁴



Os resultados revelaram que o modelo apresenta um tripleto ou um singlete com quebra de simetria no *ground state*, para esse nível da teoria. O que vai em contraste com a proposta de Karadas e colaboradores discutida anteriormente^[3], provavelmente devido a diferença na metodologia utilizada nesse trabalho. Análises de spin para o cluster com CN^- mostra que a natureza oxyl do grupo oxo é alta e pode explicar os estados de oxidação formais do clusters em todos estados de spin estudados como $\text{Fe(III)-CN-Co(III)-O}^{\cdot-}$. Foram feitas algumas tentativas de estimar o Co chegando ao estado IV, porém todos os estudos não levam a essa formação, reforçando a ideia da formação do $\text{Co(III)-O}^{\cdot-}$.

Estudos foram feitos para analisar se o ligante teria algum efeito sobre os sítios ativos, ao substituir um dos CN^- por isonicotinato (isn^-), e os resultados mostram que ambos os modelos de clusters apresentam simetrias muito parecidas e as espécies ativas são pouco afetadas por ligantes diferentes, levando a conclusão de que as diferenças na reatividade e eficiência da oxidação catalítica da água está ligada a outros motivos e não à estrutura eletrônica dos compostos. Esses motivos vêm sendo estudados pelo grupo, visando a obtenção de um melhor entendimento do mecanismo de reação.

Figura 4. Geometria de equilíbrio para o cluster com CN^- (A) e isn^- (B).⁴



DESENVOLVIMENTO DO PROJETO

Devido a pandemia de Covid-19 não foi possível desenvolver o projeto presencialmente, porém a base teórica foi bem consolidada. Houve um grande estudo a respeito do mecanismo da reação de oxidação da água, que foi apresentada neste resumo.

BIBLIOGRAFIA

[1] Craig, M.J., Coulter, G., Dolan, E. *et al.* **Universal scaling relations for the rational design of molecular water oxidation catalysts with near-zero overpotential.** *Nat Commun* **10**, 4993 (2019).

DOI: 10.1038/s41467-019-12994-w

[2] Lijuan Han, Pengyi Tang, Álvaro Reyes-Carmona, Bárbara Rodríguez-García, Mabel Torrén, Joan Ramon Morante, Jordi Arbiol e Jose Ramon Galan-Mascaros (2016). **Enhanced Activity and Acid pH Stability of Prussian Blue-type Oxygen Evolution Electrocatalysts Processed by Chemical Etching.** *Journal of the American Chemical Society* **138** (49), 16037-16045

DOI: 10.1021 / jacs.6b09778

[3] Alsaç, E. P., Ülker, E., Nune, S. V. K., Dede, Y., & Karadas, F. (2018). **Tuning the Electronic Properties of Prussian Blue Analogues for Efficient Water Oxidation Electrocatalysis: Experimental and Computational Studies.** *Chemistry - A European Journal*, **24**(19), 4856–4863.

DOI: 10.1002/chem.201704933

[4] Pires, B. M., Dos Santos, P. L., Katic, V., Strohauser, S., Landers, R., Formiga, A. L. B., & Bonacin, J. A. (2019). **Electrochemical water oxidation by cobalt-Prussian blue coordination polymer and theoretical studies of the electronic structure of the active species.** *Dalton Transactions*, **48**(15), 4811–4822.

DOI: 10.1039/c8dt04660c