

# ESTUDO DO MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE ÁGUA POR CATALISADORES COM ESTRUTURAS ANÁLOGAS AO DO AZUL DA PRÚSSIA

**Palavras-chave:** [water splitting], [catalisadores para oxidação da água], [oxidação da água], [reação de evolução do oxigênio]

**Autores/as:**

Ana Beatriz Sorana de Araujo, UNICAMP

Rafael Lavagnolli Germscheidt, UNICAMP

Juliano Alves Bonacin, UNICAMP

---

## INTRODUÇÃO

Diante do desenvolvimento da sociedade que exige cada vez mais energia, há uma necessidade urgente para a busca de fontes de energias renováveis que minimizem o impacto ambiental. Entre as fontes renováveis de energia mais estudadas, o hidrogênio se destaca como um ótimo candidato. Porém, a pureza do hidrogênio depende do seu meio de produção, dessa forma, pesquisadores têm estudado uma forma de tornar a produção de H<sub>2</sub> através da eletrólise da água mais eficiente e viável<sup>[1]</sup>.

O uso da água para a geração de hidrogênio se baseia em duas reações, como descritas nas equações 1 e 2. A reação no ânodo produz O<sub>2</sub> através da reação de evolução do oxigênio (OER), e no cátodo produz H<sub>2</sub> através da reação de evolução de hidrogênio (HER)<sup>[2]</sup>.



Porém um grande desafio para esse processo é a demanda energética da reação de evolução do oxigênio, que é desfavorável e requer um catalisador. Os melhores catalisadores para essa reação são baseados em metais nobres, compostos de Ru, Ir, dos quais o custo torna o processo inviável.

Dessa forma, nos últimos anos pesquisadores vêm tentando desenvolver catalisadores baseados em metais abundantes, com um baixo custo e que tornem a reação mais viável<sup>[3]</sup>. Entre os mais estudados, compostos baseados no Azul da Prússia (Fe[Fe(CN)<sub>6</sub>]) tem se mostrado promissores como bons catalisadores com ótima estabilidade em condições brandas, um exemplo é o análogo modificado com cobalto (Co[Fe(CN)<sub>6</sub>])<sup>[2,4]</sup>, que é estudado neste projeto.

## PREPARAÇÃO DA CELA ELETROQUÍMICA

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica utilizando FTO como eletrodo de trabalho, eletrodo de Ag/AgCl 3,5M como eletrodo de referência e um fio de platina como contra eletrodo. Antes dos experimentos eletroquímicos, placas de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foram cortadas em  $1 \times 2 \text{ cm}^2$ , em seguida foram limpos água e detergente, depois enxaguados com água destilada e colocados no banho de ultrassom por 10 minutos, por fim, os FTOs foram imersos em álcool isopropílico em um banho de ultrassom por mais 10 minutos. Para os experimentos foram delimitadas áreas geométricas de  $0,5 \text{ cm}^2$  na superfície condutora de cada FTO.

## DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CATALISADORES

De acordo com resultados preliminares do grupo, foi observado que ao aplicar um potencial suficiente para ativar o material Azul da Prússia Tradicional Ativado (PBT-A) se conseguia melhores resultados para a reação de oxidação da água (WOR) quando comparado com o Azul da Prússia Tradicional (PBT).

Sendo assim, este resumo está focado na análise de eletrodos que possuam catalisadores do Análogo de Cobalto-Ferro (CoFePBA) e Análogo de Cobalto Ferro Ativado (A-CoFePBA), sendo este último, com a estrutura ativada.

### Filme de CoFePBA

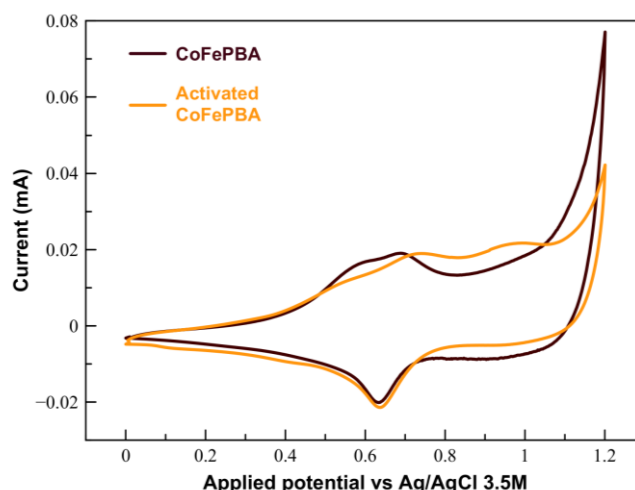
O filme de análogo de Cobalto de Azul da Prússia (CoFePBA) foi eletrodepositado em duas etapas separadas. A primeira consiste de uma cronoamperometria, em que o objetivo é a deposição do  $\text{Co}^0$  no FTO. Para isso, aplicou-se um potencial constante de  $-1,54 \text{ V (SCE)}$  por 60 s para que fosse possível a redução do metal sob a superfície do eletrodo, em uma solução contendo  $0,1 \text{ M Co}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $0,1 \text{ M KNO}_3$  e  $5 \mu\text{L H}_2\text{SO}_4$ . Enfim, para a oxidação do metal e a formação do filme de CoFePBA ocorrer, fez-se necessário a aplicação de  $0,5 \text{ V (SCE)}$  por 200 s, onde utilizou-se uma solução contendo  $0,05 \text{ M } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $0,1 \text{ M KNO}_3$ <sup>[4]</sup>.

### Filme de A-CoFePBA

Para a formação do filme Ativado de Análogo de cobalto Azul da Prússia (A-CoFePBA) é seguido os mesmos processos mencionados anteriormente para o filme de CoFePBA, porém na última etapa é necessário a aplicação de um potencial de  $2 \text{ V (SCE)}$  por 60 s para que ocorra a ativação<sup>[4]</sup>.

## CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A voltametria cíclica foi utilizada para obter informações acerca da presença e da caracterização dos filmes de catalisadores, onde se utilizou um eletrólito de  $0,1 \text{ M de KNO}_3$ .



**Figura 1.** Voltametria cíclica obtida com a deposição dos filmes de análogo de Azul da Prússia com Cobalto e o análogo ativado.

Pela Figura 1 e Tabela 1, é possível notar um deslocamento das ondas referentes a oxidação e redução do Fe e Co, sugerindo que houve uma mudança no ambiente químico desses elementos, demonstrando assim, que ao aplicar um potencial de 2V ocorreu uma mudança estrutural no filme, indicando que a sua ativação foi efetiva.

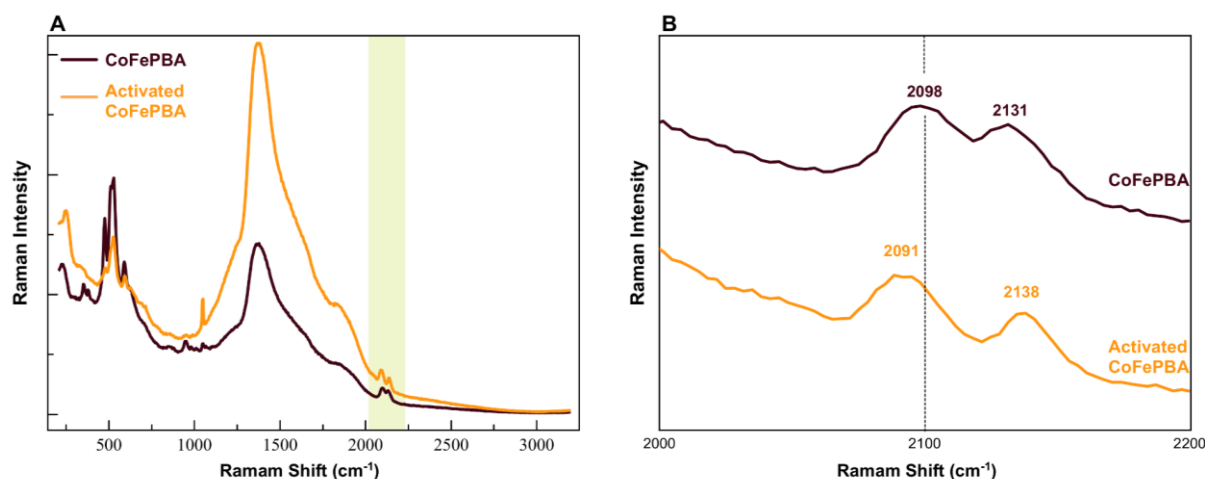
**Tabela 1.** Ondas referentes aos picos anódicos e catódicos da voltametria cíclica de ambos os catalisadores.

	ECSA (cm <sup>2</sup> )	E <sub>pa</sub> (Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> )	E <sub>pa</sub> (Co <sup>2+</sup> /Co <sup>3+</sup> )	E <sub>pa</sub> (Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup> )	E <sub>pc</sub> (Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup> )
<b>CoFePBA</b>	0,295	0,58 V	0,69 V	-	0,63 V
<b>A-CoFePBA</b>	0,259	0,54 V	0,74 V	0,98 V	0,64 V

Foi feito um estudo acerca das estruturas dos catalisadores para tentar entendê-las melhor, em que foram realizadas análises Raman em eletrodos modificados por FTO, os resultados obtidos estão presentes na Figura 2.

As duas bandas observadas na Figura 2A para cada catalisador são bandas características da estrutura do azul da Prússia<sup>[5]</sup>, e conseqüentemente de seus análogos também. Portanto, a ativação feita, mostra que não há alteração da estrutura principal do azul da Prússia, mesmo com a criação de defeitos nela.

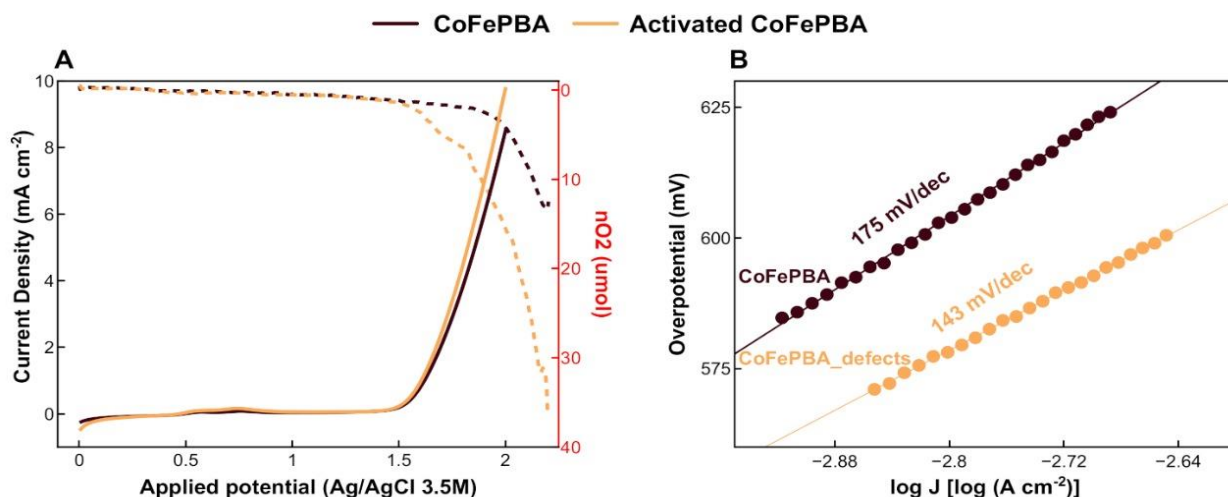
Além disso, as bandas observadas podem ser atribuídas ao modo de vibração de estiramento da ligação C-N, em que as bandas do CoFePBA por volta de 2098 e 2131 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao modo de vibração A<sub>1g</sub> e E<sub>g</sub>, respectivamente. No entanto, os deslocamentos observados para os modos de vibração A<sub>1g</sub> e E<sub>g</sub> do A-CoFePBA, em 2091 e 2138 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, indicam a mudança do estado de oxidação do metal bem como o ambiente químico do catalisador. Sendo assim, estudos mais aprofundados serão realizados para a atribuição desses deslocamentos.



**Figura 2.** A) Espectros Raman para os eletrodos FTO modificados B) Ampliação das bandas presentes na faixa de 2000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$

## ESTUDO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA ÁGUA

Os filmes modificados com os catalisadores CoFePBA e A-CoFePBA foram analisados conforme suas atividades catalíticas na Reação de Oxidação da Água (WOR) por microscopia eletroquímica de varredura (SECM). Para isso, usou-se uma célula eletroquímica impressa em 3D pelo nosso grupo, a qual permite a utilização de dois eletrodos de trabalho, em que o primeiro é conectado ao catalisador e o segundo é um eletrodo de platina que atua como uma sonda eletroquímica, sendo capaz de monitorar a quantidade de  $\text{O}_2$  evoluído ao se aplicar um potencial que reduz o  $\text{O}_2$  produzido<sup>[7]</sup>. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 3.



**Figura 3.** Estudo da reação de oxidação da água. A) Voltametria linear na célula SECM. A linha continua representa a LSV no WE1 e a linha tracejada representa a corrente de redução de  $\text{O}_2$  no WE2. B) Declives de Tafel para os catalisadores.

A linha tracejada indica a reação de evolução de oxigênio, sendo assim, nota-se que o A-CoFePBA começa a produzir  $\text{O}_2$  em um sobrepotencial menor (446 mV) quando comparado ao catalisador de CoFePBA (804 mV).

A análise dos declives de Tafel revela informações acerca da cinética eletroquímica das reações, em que ele relaciona a velocidade de uma reação pela densidade de corrente com o sobrepotencial aplicado [8]. Sendo assim, na Figura 3B está representado um comportamento linear, em que os declives Tafel dos catalisadores CoFePBA e A-CoFePBA são de 175 e 143 mV/dec, respectivamente, conforme descrito na Tabela 2. Portanto, apesar do mecanismo da reação não ser totalmente conhecido, é possível notar que a cinética da reação do A-CoFePBA é mais rápida, tornando um catalisador melhor que o CoFePBA.

**Tabela 2.** Dados eletroanalíticos para ambos os catalisadores

	Onset (mV)	$\eta$ (1 mA cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (5 mA cm <sup>-2</sup> )	Tafel (mV/dec)	$k^{\circ}_{\text{obs}}$ (cm s <sup>-1</sup> )
<b>CoFePBA</b>	804	1,595	1,731	175	1,75 10 <sup>-3</sup>
<b>A-CoFePBA</b>	446	1,575	1,677	143	1,76 10 <sup>-3</sup>

Além disso, a partir de uma calibração prévia, pode-se verificar que no mesmo potencial de 2,0 V a quantidade de O<sub>2</sub> produzida pelo catalisador ativado foi de 36,4 μmol, que é cerca de 3,8 vezes maior do que a quantidade produzida pelo catalisador tradicional, de 13,0 μmol, demonstrando então que a ativação eletroquímica melhorou significativamente o desempenho em relação ao WOR.

## REFERÊNCIAS

- [1] Germerscheidt, R. L.; Moreira, D. E. B.; Yoshimura, R. G.; Gasbarro, N. P.; Datti, E.; dos Santos, P. L.; Bonacin, J. A. *Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050*. Adv. Energy Sustain. Res. 2021, 2 (10), 2100093. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100093>.
- [2] Alsaç, E. P.; Ülker, E.; Nune, S. V. K.; Dede, Y.; Karadas, F. *Tuning the Electronic Properties of Prussian Blue Analogues for Efficient Water Oxidation Electrocatalysis: Experimental and Computational Studies*. Chem. – Eur. J. 2018, 24 (19), 4856–4863. <https://doi.org/10.1002/chem.201704933>.
- [3] McCrory, C. C. L.; Jung, S.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. *Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction*. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135 (45), 16977–16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>.
- [4] Pires, B. M.; Santos, P. L. dos; Katic, V.; Strohauer, S.; Landers, R.; Formiga, A. L. B.; Bonacin, J. A. *Electrochemical Water Oxidation by Cobalt-Prussian Blue Coordination Polymer and Theoretical Studies of the Electronic Structure of the Active Species*. Dalton Trans. 2019, 48 (15), 4811–4822. <https://doi.org/10.1039/C8DT04660C>.
- [5] dos Santos, MF; Katic, V.; dos Santos, PL; Pires, BM; Formiga, ALB; Bonacin, JA *3D-Printed Low-Cost Spectroelectrochemical Cell for In Situ Raman Measurements*. Anal. Química 2019, 91 (16), 10386-10389. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01518>.
- [6] Nakamoto, Kazuo. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. John Wiley & Sons, 2009. (110-117)
- [7] Maljusch, A.; Ventosa, E.; Rincón, R. A.; Bandarenka, A. S.; Schuhmann, W. *Revealing Onset Potentials Using Electrochemical Microscopy to Assess the Catalytic Activity of Gas-Evolving Electrodes*. Electrochem. Commun. 2014, 38, 142–145. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.11.024>.
- [8] Pires, BM; dos Santos, PL; Katic, V.; Strohauer, S.; Landers, R.; Formiga, ALB; Bonacin, JA *Electrochemical water oxidation by cobalt-Prussian blue coordination polymer and theoretical studies of the electronic structure of the active species*. Dalton Trans. 2019, 48 (15), 4811-4822. <https://doi.org/10.1039/C8DT04660C>.