

Atividade catalítica de polímeros de coordenação de Cobre(II) para a Reação de Redução de Oxigênio

Handro Silva Navas Lourenço

Fabio H.B. Lima

Antonio Carlos Roveda Júnior*

Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos

* acroveda@usp.br

Objetivos

Este projeto teve como objetivo a síntese e o estudo da atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio (RRO) de eletrocatalizadores do tipo M-N-C (metal-nitrogênio-carbono), em que M = metal abundante. Os compostos em estudo nesta primeira etapa do projeto são dois polímeros de coordenação de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{Bz})_2]_n$ e $[\text{Cu}(\text{IMN})_2]_n$ (em que Bz = benzimidazol e IMN = imidazol). Devido à estrutura similar dos ligantes Bz e IMN, o estudo pretende investigar como a estrutura eletrônica dos polímeros de coordenação influencia na atividade catalítica da RRO.

Métodos e Procedimentos

Síntese dos polímeros de coordenação

$[\text{Cu}(\text{Bz})_2]_n$ – A síntese do polímero de coordenação de Cu(II) com o ligante benzimidazol (BZ) foi feita com adaptações do procedimento descrito na literatura [1], detalhado a seguir. Preparou-se 10 mL de uma solução 0,1 M de NaOH, adicionou-se 118,2 mg de benzimidazol ($n = 10,0 \times 10^{-4}$ mol) sob agitação, e então adicionou-se 85,3 mg de cloreto de cobre dihidratado ($\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $n = 5,0 \times 10^{-4}$ mol). Com a adição de $\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, primeiramente a solução forma coloração cinza-azulada, e em seguida, torna-se vermelha escura, com a formação de um precipitado, o qual foi filtrado, e lavado repetidamente com etanol ($V_{\text{Total}} = 20$ mL) e seco sob vácuo à T = ambiente.

$[\text{Cu}(\text{IMN})_2]_n$ – Este polímero de coordenação de Cu(II) com o ligante imidazol (IMN) foi sintetizado seguindo o procedimento descrito na literatura [2], e detalhado a seguir. Preparou-se 100 mL de uma solução aquosa 0,05 M de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) e dissolveu-se nessa solução, 4,0 g de imidazol. Então, adicionou-se, gota a gota, uma solução 0,1 M de NaOH na solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + imidazol, até a formação de um precipitado de cor roxa. O precipitado foi filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo.

Os polímeros de coordenação $[\text{Cu}(\text{L})_2]_n$ foram caracterizados por espectroscopia eletrônica (Uv-vis) e por espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman).

Preparação dos eletrodos

O eletrodo de trabalho é um eletrodo circular de carbono vítreo com 0,5 cm de diâmetro (Área = 0,19625 cm²). O eletrodo é polido com alumina 0,1 µm, enxaguado com água destilada, e polido novamente com alumina 0,05 µm e lavado com água. Em seguida, o eletrodo é ultrassonicado em água mili-Q e depois em etanol por 2 – 3 minutos. Finalmente o eletrodo é enxaguado com água mili-Q e seco ao ar para uso posterior.

Preparação da tinta catalítica

Para a produção da tinta catalítica, utilizou-se uma mistura de catalisador ($[\text{Cu}(\text{Bz})_2]_n$ ou $[\text{Cu}(\text{IMN})_2]_n$) com carbono *Black Pearls* (BP). A proporção (m/m) foi de 30% de polímero de coordenação de Cu(II) e 70% de carbono BP. A homogeneização dessa mistura foi feita utilizando-se um almofariz de ágata. A tinta catalítica para o $[\text{Cu}(\text{Bz})_2]_n$ é composta por 1

mg da mistura catalisador + BP, 180 μ L de etanol e 25 μ L de uma solução 5% de nafion em isopropanol. Essa mistura é ultrassonicada em banho de gelo por 2 minutos, formando a tinta catalítica, que então é depositada no eletrodo de carbono vítreo (5 $\times$ de 5 μ L). Em seguida, deposita-se 10 μ L de uma solução de Nafion 0,05%. A tinta catalítica para o $[\text{Cu}(\text{IMN})_2]_n$ é composta por 1 mg da mistura catalisador + BP, 180 μ L de acetonitrila e 25 μ L de uma solução 5% de nafion em isopropanol. As etapas de ultrassonicação, depósito da tinta catalítica no eletrodo (5 $\times$ de 5 μ L) e o depósito do nafion 0,05% (1 $\times$ de 10 μ L) são iguais às descritas anteriormente para o $[\text{Cu}(\text{Bz})_2]_n$.

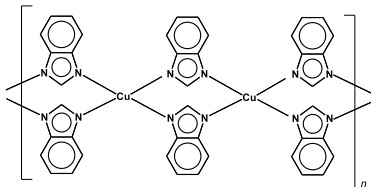
Voltametria cíclica (VC) e de varredura linear (LSV)

Os experimentos eletroquímicos (VC e LSV) foram efetuados com o eletrólito KOH 0,1 M saturado com N_2 ou O_2 por pelo menos 40 minutos, eletrodo de trabalho de carbono vítreo + tinta catalítica, contraeletrodo de carbono, e eletrodo de referência de Ag/AgCl (os potenciais foram convertidos e reportados vs. RHE). A VC foi feita em uma região de potencial de 1,4 V a 0,4 V vs. RHE, com velocidade de $V = 10\text{mV/s}$. As LSVs foram feitas com velocidade de 10mV/s, na faixa de potencial de 1,2 V a 0,4 V vs. RHE, com o eletrodo de disco rotatório com as seguintes velocidades de rotação (rpm): 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 e 2500 rpm.

Resultados

A Figura 1 ilustra as estruturas dos polímeros de coordenação $[\text{Cu}(\text{Bz})_2]_n$ e $[\text{Cu}(\text{IMN})_2]_n$.

(A) $[\text{Cu}(\text{Bz})_2]_n$



(B) $[\text{Cu}(\text{IMN})_2]_n$

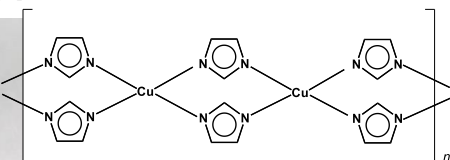


Figura 1: Polímeros de coordenação (A) $[\text{Cu}(\text{Bz})_2]_n$ e (B) $[\text{Cu}(\text{IMN})_2]_n$.

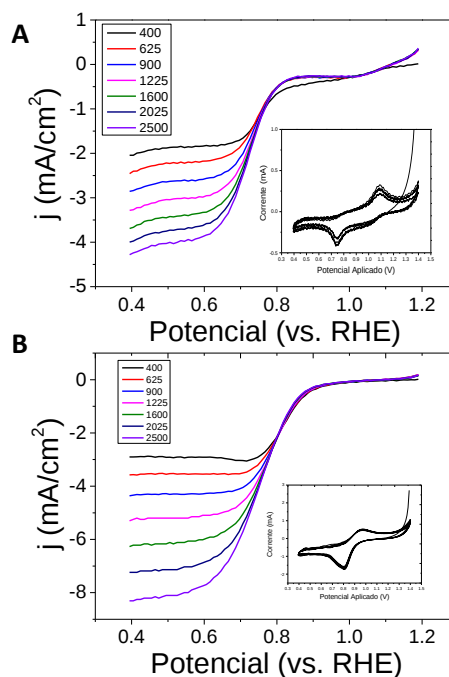


Figura 2: LSV e VC (*inset*) para (A) $[\text{Cu}(\text{Bz})_2]_n$ e (B) $[\text{Cu}(\text{IMN})_2]_n$. Eletrólito KOH 0,1 M saturado com O_2 .

A Figura 2 reúne as LSVs e as VCs (*inset*) dos dois polímeros de coordenação. Os resultados preliminares indicam o seguinte: para o $[\text{Cu}(\text{Bz})_2]_n$ os parâmetros obtidos são, potencial de meia onda ($E_{1/2}$) = 0,72 V, a regressão linear da curva (k) de Tafel apresenta um valor de 150 mV/dec na região de baixo sobrepotencial. Para o polímero de coordenação $[\text{Cu}(\text{IMN})_2]_n$ os resultados são: ($E_{1/2}$) = 0,78 V, k de 130 mV/dec na região de baixo sobrepotencial.

Conclusões

Os resultados preliminares mostram que os dois polímeros de coordenação apresentam atividade catalítica para a RRO. Experimentos complementares estão sendo realizados para avaliar se a estrutura eletrônica se correlaciona com a atividade para a RRO.

Referências Bibliográficas

- [1]. Drolet, D. P., Manuta, D. M., Lees, A. J., Katnani, A. D. & Coyle, G. J. *Inorganica Chimica Acta* vol. 146, p. 173-180, 1988.
- [2]. Bauman, J. E., Wang, J. C. & John Bauman, B. E. (1962). *Inorg. Chem.* 3, 3, 368–373, 1964