

1.06.03 – Físico química

REDUÇÃO DE OXIGÊNIO NO COMPLEXO DE COBRE 3,5-DIAMINO-1,2,4-TRIAZOL, DA PERSPECTIVA DFTSarah Fonseca^{1*}, Leandro M.C. Pinto²

1. Estudante de mestrado do Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (INQUI/UFMS)
2. Pesquisador do Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (INQUI/UFMS)

Resumo

A reação de redução de oxigênio (RRO), realizada no cátodo das células a combustível, ocorre sobre um catalisador normalmente confeccionado de Pt. Apesar da excelente atividade eletroquímica apresentada pela platina, complexos a base de cobre podem oferecer uma alternativa economicamente viável a este metal nobre. Fenômenos de adsorção, tais como os que ocorrem no ânodo e no cátodo das células a combustível tem sido estudados do ponto de vista teórico, uma vez que a teoria do funcional da densidade (DFT) permite uma observação em escala atômica da interação entre os orbitais do material do catalisador e a molécula que serve de combustível/comburente. Considerando estes fatos, buscou-se empregar a teoria DFT para avaliar o uso do complexo de cobre(II) 3,5-diamino-1,2,4-triazol para a RRO, bem como entender os fenômenos envolvidos nessa reação. Assim, o estudo teórico da adsorção de peróxido de hidrogênio e do oxigênio nesse complexo mostra que o material pode ser usado como catalisador da RRO, e a partir dos diagramas de densidade de estados obtidos verifica-se uma forte interação entre o complexo e as espécies adsorvidas. Dessa forma, é possível afirmar que a teoria DFT trás um olhar mais amplo para esse tópico, ajudando a entender mais do processo de adsorção dessas moléculas e apontando que o complexo de cobre pode de fato oferecer uma alternativa de baixo custo a platina.

Palavras-chave: teoria do funcional da densidade; adsorção; catalisador.

Apoio financeiro: CNPq

Introdução

A reação de redução de oxigênio (RRO) ocorre no cátodo das células combustíveis, onde são recebidos os elétrons gerados da oxidação do combustível provenientes do ânodo desses dispositivos. Essa reação pode resultar na formação de água, por exemplo, se o combustível utilizado for o hidrogênio. Catalisadores a base de Pt são os mais comumente utilizados para a RRO em razão de sua estabilidade e atividade eletroquímica, entretanto, o custo elevado desse metal nobre cria a necessidade de buscar novos catalisadores [1].

Nesse contexto, complexos metálicos oferecem uma alternativa à essa questão, Gewirth e colaboradores [1] demonstraram que o complexo de cobre(II) 3,5-diamino-1,2,4-triazol suportado em carbono possui propriedades eletroquímicas que possibilitam seu uso para a RRO. Apesar de diversos trabalhos mostrarem a atividade de complexos de cobre para a RRO [1-5], existem poucas informações na literatura que discutam esse tópico do ponto de vista teórico.

A teoria do funcional da densidade (DFT) tem sido amplamente empregada para a compreensão de processos eletroquímicos [6], utilizando essa teoria é possível observar fenômenos que seriam imperceptíveis em experimentos práticos. Por meio dos valores de energia obtidos é possível determinar como o oxigênio e o peróxido de hidrogênio podem se fragmentar para formar outras espécies, como os orbitais dos átomos do complexo podem se alterar durante a interação com cada espécie envolvida e se o complexo tem a atividade eletroquímica necessária para a reação de redução de O_2 e H_2O_2 .

Nesse trabalho, tem-se como objetivo analisar a reação de redução de oxigênio e de peróxido de hidrogênio no catalisador a base de cobre(II) 3,5-diamino-1,2,4-triazol utilizando a teoria DFT.

Metodologia

Os cálculos foram realizados empregando-se o pacote computacional Siesta [7], tanto na otimização das estruturas de todas as espécies estudadas, quanto nos cálculos de energia de interação e na construção dos diagramas de densidade dos estados (DOS). No processamento dos cálculos foi utilizado o Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo (CENAPAD-SP).

Inicialmente foram determinadas as coordenadas cartesianas dos átomos necessários para compor a estrutura do complexo de cobre(II) 3,5-diamino-1,2,4-triazol. Em seguida, esta estrutura foi otimizada deixando todos os átomos livres para moverem em todas as direções. As espécies a serem adsorvidas no complexo também foram otimizadas, separadamente. As coordenadas otimizadas do complexo foram utilizadas como parâmetro de início para o cálculo da interação na adsorção da molécula de O_2 , em que esta molécula foi então posicionada entre os dois átomos de cobre, conforme mostra a Figura 1 abaixo. Após a minimização de energia foi observada qual era a posição do O_2 em relação ao complexo e determinado o valor da energia resultante dessa interação, calculado a partir dos valores de energia total do sistema (O_2 + complexo) e de energia de cada componente individual. Da mesma forma que para o O_2 foram calculadas para as demais

espécies: H_2O_2 , HO^* , HOO^* , H_2 , H_2O , oxigênio e hidrogênio – o * denota uma espécie adsorvida.

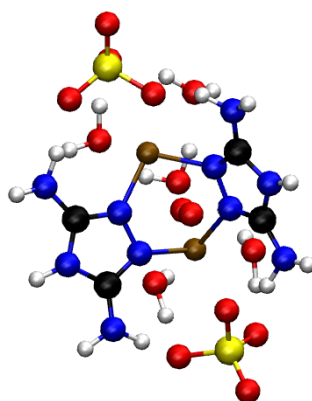


Figura 1: Complexo Cu(II) 3,5-diamino-1,2,4-triazol penta-hidratado com O_2 posicionado para os cálculos de energia de adsorção.

Após os cálculos das otimizações foram construídos os gráficos de densidade dos estados (DOS), projetando sobre os orbitais *d* do cobre e *p* do nitrogênio no complexo, e *p* do oxigênio e *s* do hidrogênio das moléculas adsorvidas, de modo a observar a forma de interação entre os orbitais do complexo e das espécies que interagem com ele.

Resultados e Discussão

Todas as espécies testadas na adsorção sobre o Cu(II) 3,5-diamino-1,2,4-triazol apresentaram energia de adsorção negativa, conforme mostra a Tabela 1. Um valor de energia negativo indica a existência de forte interação destas espécies com o complexo. Desta forma, mostra que esse na utilização do complexo como catalisador será possível a redução de peróxido de hidrogênio e do oxigênio, e também que durante esse processo é possível a formação de HO^* , HOO^* , H_2O , H_2 , H^* e O^* .

Tabela 1: Energia de interação entre o complexo e as espécies adsorvidas.

espécies	energia de adsorção (eV)
H_2O_2	-0.30
H_2O	-0.34
O_2	-0.26
H^*	-4.31
HO^*	-2.88
HOO^*	-0.49
O^*	-5.27

Conforme pode ser observado na Tabela 1, as espécies O^* e H^* possuem os menores valores de energia de interação. Isso indica que esses compostos possuem maior tendência de serem formados durante a reação de redução do peróxido de hidrogênio e do O_2 . Dessa forma, baseado nesses valores de energia é possível determinar quais compostos, dentre todos aqueles testados, terão maior interação com o complexo, e por consequência maior tendência a serem formados durante uma reação.

Durante a decomposição do peróxido de hidrogênio espera-se que haja uma pequena formação de água, uma vez que, embora a energia desta seja menor, está muito próxima do valor de energia do peróxido de hidrogênio. Nesse caso, deve prevalecer a formação das espécies HOO^* e H^* adsorvidas, as quais possuem valores de energias bem menores. O radical HOO^* por sua vez deve se decompor em O^* e HO^* de modo a minimizar ainda mais a energia.

Durante a reação de redução de oxigênio, uma das vias seria a ruptura da ligação O-O com a posterior adsorção das espécies O^* no complexo. O O^* apresenta uma intensa interação com o complexo Cu(II) 3,5-diamino-1,2,4-triazol, conforme pode ser observado através dos diagramas de densidade de estados na Figura 2B, na região de -1 à 2 eV. No caso de uma célula à combustível alimentada por hidrogênio, a redução do oxigênio poderia resultar na formação de água antes da formação da espécie O^* adsorvida, tendo em vista que a energia de interação da água com o complexo é menor que do O_2 com o mesmo.

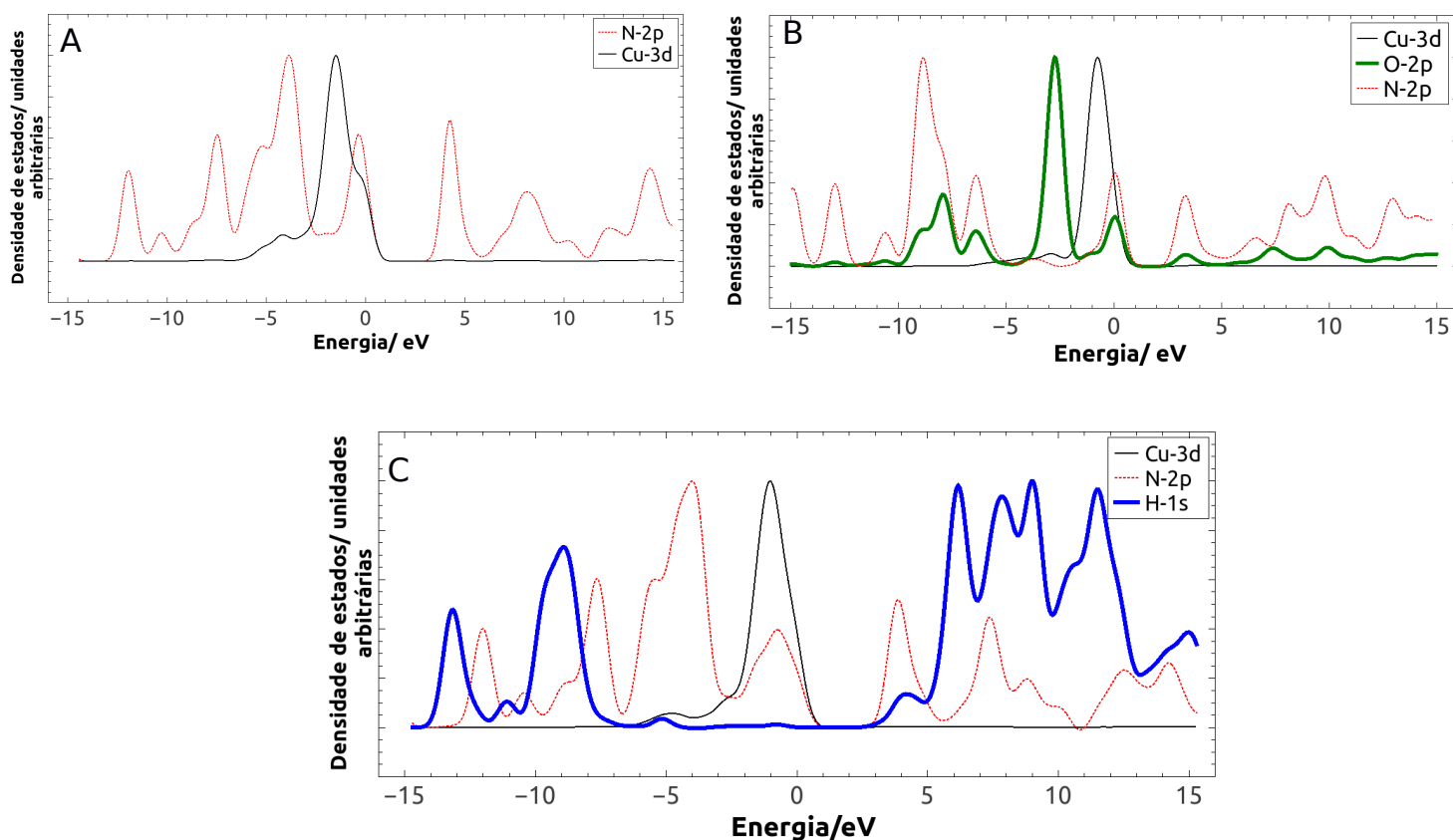


Figura 2: Densidade de estados mostrando os orbitais 3d do cobre, 2p do oxigênio e do nitrogênio e 1s do hidrogênio para: A) complexo puro; B) complexo com adsorção do O*; e C) complexo com adsorção do H*.

Como é visto no diagrama de DOS as bandas 3d do cobre e 2p do nitrogênio sofrem uma ligeira mudança com a adição das espécies, cujos os orbitais se sobrepõem aos orbitais do nitrogênio e do cobre no complexo, em especial no caso do oxigênio que se encaixa bem nas bandas do complexo mostrando a formação de uma ligação, conforme mostra na Figura 2A na região de -5 à 1 eV, Figura 2B na região de -1 à 2 eV e Figura 2C na região de -3 à 1 eV.

Conclusões

O complexo Cu(II) 3,5-diamino-1,2,4-triazol se mostrou um potencial catalisador, sendo viável e eletroquimicamente ativo para a reação de redução de oxigênio e peróxido de hidrogênio, uma vez que as interações com essas espécies foram favoráveis, e as demais espécies adsorvidas se mostraram possíveis de serem obtidas durante a reação, de forma que o complexo fornece uma alternativa à platina provendo um catalisador de baixo custo.

O uso da teoria DFT possibilitou entender melhor como se dão as interações atômicas durante a adsorção de diferentes espécies no complexo Cu(II) 3,5-diamino-1,2,4-triazol, em que foram obtidos os valores de energia de adsorção, os quais indicam que todas as espécies interagem com o complexo. A adsorção de H* e O* ocorre com maior intensidade do que as outras espécies. Além disso, as densidades de estado obtidas permitem entender a forma como as espécies interagem com o composto e como os orbitais dos átomos de cobre e do nitrogênio do complexo se alteram durante a adsorção.

Utilizando essa abordagem teórica é possível notar que as moléculas O₂ e H₂O₂ irão se decompor gerando H* e O* adsorvidos. A redução do peróxido de hidrogênio terá uma baixa tendência em formar água, entretanto, na presença de hidrogênio a redução do O₂ resultaria na formação de água antes da redução completa para o oxigênio adsorvido.

Referências bibliográficas

- [1] THORUM, M. S.; YADAV, J.; GEWIRTH, A. A. Oxygen Reduction Activity of a Copper Complex of 3,5-Diamino-1,2,4-triazole Supported on Carbon Black. *Angewandte Chemie*, v. 121, n. 1, p.171-173.
- [2] ASAHI, M.; SHIN-ICHIY.; YUMA M.; SHINOBU I.; TSUTOMU I. Crystal structure and oxygen reduction reaction (ORR) activity of copper(II) complexes of pyridylmethylamine ligands containing a carboxy group. *Inorganica Chimica Acta*, v. 471, p.91-98.
- [3] MCCRORY, C. C. L. Electrocatalytic O₂ Reduction by Covalently Immobilized Mononuclear Copper(I) Complexes: Evidence for a Binuclear Cu₂O₂ Intermediate. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 11, p.3696-3699.
- [4] BLANFORD, CHRISTOPHER F.; HEATH, R. S.; ARMSTRONG, F. A. A stable electrode for high-potential, electrocatalytic O₂ reduction based on rational attachment of a blue copper oxidase to a graphite surface. *Chemical Communications*, n. 17, p.1710-1712.

- [5] DU, C.; GAO, X.; CHEN, W. Recent developments in copper-based, non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, n. 7, p.1049-1061
- [6] VALTER, M.; BUSCH, M.; WICKMAN, B.; GRÖNBECK, H.; BALTRUSAITIS, J.; HELLMAN, A. Electrooxidation of Glycerol on Gold in Acidic Medium: A Combined Experimental and DFT Study. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 19, p.10489-10494.
- [7] SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J.D, GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p.2745-2779.