

# Descrição molecular de eletrodos de grafite pirolítico (eppg): oxidação eletroquímica de H<sub>2</sub>.

Robson Pacheco Pereira<sup>1</sup> (PQ), Ana Maria Rocco<sup>2,\*</sup> (PQ)

1. Núcleo de Integração Tecnológica, Rio de Janeiro, RJ. 2. Grupo de Materiais Condutores e Energia, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. <amrocco@iq.ufrj.br>

Palavras Chave: cálculos ab initio, eletrocatalise, grafite pirolítico.

## Introdução

A resposta eletroquímica, as propriedades eletrocatalíticas e a estrutura superficial de planos terminais em eletrodos de grafite pirolítico (*edge plane pyrolytic graphite electrodes*, eppg) têm sido estudadas intensamente nos últimos anos [1]. Estes *edge planes* podem ser definidos como defeitos na superfície dos eletrodos de grafite pirolítico, com uma estrutura superficial característica e propriedades eletrocatalíticas diferenciadas.

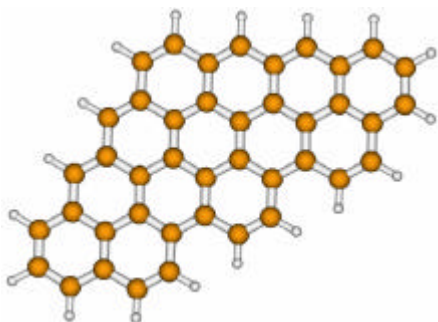
A redução eletrocatalítica de haletos orgânicos, estudada por Sagara e colaboradores [2], apresentou velocidade superior sobre eppg em comparação aos planos normais (*basal planes*) de grafite. Além dos trabalhos publicados por Compton [3] de simulação de comportamento voltamétrico por diferenças finitas, Mani [4] sugeriu que os planos terminais nos eletrodos de grafite pirolítico seriam muito mais reativos.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um sistema modelo molecular representativo dos planos terminais em eletrodos de grafite pirolítico, visando a descrição de reações eletrocatalíticas observadas experimentalmente.

## Resultados e Discussão

Cálculos Hartree-Fock (HF) de otimização de geometria foram realizados em três diferentes sistemas modelo baseados em grafenos com 42 átomos de carbono para representar tanto o plano normal quanto os planos terminais. Adicionalmente, estados de transição envolvendo grafite e H<sub>2</sub> (reação de oxidação) foram calculados, utilizando-se o programa GAMESS. Todos os cálculos foram realizados utilizando-se bases 631G para todos os átomos. Na Figura 1 encontra-se a representação do sistema modelo grafeno no plano normal (bp).

Figura 1. Sistema modelo bp (*basal plane*).



A diferença entre as cargas de Mülliken sobre os átomos de carbono no interior e nas bordas do sistema modelo pode ser utilizada como um parâmetro de estrutura eletrônica para explicar a diferença de reatividade observada experimentalmente. Em todos os sistemas, os valores para as cargas de Mülliken sobre os átomos de carbono no interior do sistema modelo apresentaram-se negativos (entre -0,108 e -0,016), enquanto nas bordas, positivos (entre 0,003 e 0,241), comportamento que está associado a uma diferença na densidade eletrônica entre os sítios sob análise.

As estruturas moleculares correspondentes aos estados de transição para cada um dos três sistemas estudados envolvendo grafite e H<sub>2</sub> apresentaram diferenças em distâncias e ângulos de ligação, assim como nos valores de energia total. Na Tabela 1 encontram-se parâmetros geométricos selecionados para os sistemas modelo propostos.

Tabela 1. Valores de distâncias e ângulos de ligação relevantes nos sistemas modelo descrevendo os estados de transição.

	bp-H <sub>2</sub>	ep1-H <sub>2</sub>	ep2-H <sub>2</sub>
d(C-H) (Å)	3.90459	3.92287	2.92166
d(H-H) (Å)	0.73464	0.73466	0.73583
<(C-C-H) (°)	89.317	86.417	122.70
<(C-H-H) (°)	90.298	93.583	173.699

Uma das duas estruturas utilizadas na representação do plano terminal (ep2) apresentou um valor de energia para o estado de transição 0,6 kcal.mol<sup>-1</sup> menor que a estrutura equivalente no plano normal do grafite.

## Conclusões

A densidade eletrônica dos átomos de carbono localizados no plano normal e nos planos terminais estudados apresentam diferenças marcantes, o que justifica a energia de ativação mais baixa para a oxidação do H<sub>2</sub> sobre planos terminais em eletrodos de grafite pirolítico. Esta descrição molecular justifica o comportamento eletrocatalítico observado experimentalmente para estes planos terminais, em comparação aos planos normais.

## Agradecimentos

CNPq/CT-Energ, FAPERJ

*Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*

1. C.E. Banks, R.G. Compton, *An Sci* 21 (2005) 1263.
2. T. Sagara, et al, *J of Electroanal Chem* 396 (1995) 525.
3. T.J. Davies, et al, *J of Electroanal Chem* 574 (2004) 123.
4. R.C. Mani, et al, *J of The Electrochem Soc* 152 (2005) E154.