

REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE Pt/C EM DIFERENTES SUBSTRATOS: UM ESTUDO ESPECTRO-ELETROQUÍMICO

Rodrigo F.B. de Souza¹, Julio C.M. Silva¹, Fernando C. Simões¹, Almir O. Neto²,
Mauro C. Santos¹

¹ LEMN - UFABC, Santo André - SP - Brasil; ² CCCH – IPEN-CNEN/SP, São Paulo - SP –
Brasil. souza.rfb@gmail.com

RESUMO: *Esse trabalho trata do estudo do mecanismo da oxidação de etanol em Pt/C com o eletrocatalisador depositado em diferentes substratos, como ouro, carbono vítreo e tecido de carbono tratado com PTFE. Foi apurado que o potencial de início da oxidação de etanol varia conforme o substrato, assim como o mecanismo de oxidação de etanol que foi estudado por FTIR “in-situ”. Foi possível observar que o eletrocatalisador Pt/C sobre Au inicia a produção de acetaldeído em um sobrepotencial 0,1 V menos positivo que quando usado tecido de carbono tratado com PTFE, assim como a Pt/C sobre esse mesmo tecido inicia a produção de CO₂ em potencial de 0,2 V menos positivo que o substrato de Au. Mostrando que a diferença de atividade catalítica em função do substrato não está ligada somente a transferência eletrônica, mas também ao mecanismo de oxidação.*

Palavras-chave: *ATR-FTR “in-situ”, Reação de Oxidação de Etanol. Pt/C em GDL.*

INTRODUÇÃO

Atualmente o entendimento do mecanismo de oxidação de etanol é importante para o desenvolvimento de eletrocatalisadores para células a combustível de oxidação direta de moléculas orgânicas pequenas. O estudo do mecanismo da oxidação de moléculas orgânicas pequenas com técnicas espectroscópicas “in-situ” e/ou “on-line” tem sido empregadas em diversos trabalhos nas últimas décadas [1-8], e dentre elas a mais utilizada são as de espectroscopia de infravermelho “in-situ” [3, 4]. Atualmente existem três principais técnicas para a aplicação de FTIR “in-situ”, a técnica de espectroscopia de adsorção/reflexão (AR) [5, 6], a técnica de espectroscopia de reflexão total atenuada (ATR), [7] e a técnica de espectroscopia de reflexão total atenuada em superfície aprimorada (SEIRAS-ATR) [8]. Sendo que cada uma delas trabalha com um tipo diferente de eletrodo, e substrato para a camada catalítica.

No entanto, estudos [9, 10] demonstram que se for usado o mesmo eletrocatalisador sobre diferentes substratos para reações de oxidação de moléculas orgânicas pequenas isto pode afetar a atividade eletrocatalítica. Dentre muitos os substratos possíveis, três deles são muito importantes para experimentos de atividade de um eletrocatalisador para ânodos em uma DEFC, como o ouro [11, 12], que é muito utilizado em experimentos de espectroscopia de FTIR “in-situ” AR, o carbono vítreo [13] em experimentos de meia célula e os tecidos de carbono tratados com PTFE utilizados nos MEAs [14, 15]. Neste trabalho foi estudado o mecanismo de oxidação de etanol sobre Pt/C nesses três tipos de substratos da maneira mais próxima aos quais são utilizados na literatura.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram realizados experimentos com 4 diferentes eletrodos, um de Pt/C sobre um suporte de Au, ao qual o catalisador foi apenas disperso em água (1mg mL⁻¹) e seco sobre o suporte (eletrodo 1), um eletrodo de Pt/C com nafion sobre um suporte de Au (eletrodo 2), um eletrodo Pt/C com Nafion sobre um suporte de carbono vítreo (eletrodo 3), as dispersões destes dois eletrodos foram preparadas conforme descrito na literatura [11]; e um eletrodo de Pt/C sobre um tecido de carbono tratado com PTFE (eletrodo 4) com 0,8 cm² foi preparado conforme De Souza *et al.* [14]. Para todos os casos a Pt/C utilizada foi ETEK. Com estes eletrodos foram realizados experimentos de voltametria cíclica na presença e ausência de etanol. Experimentos espectroeletróquímicos utilizando as técnicas de FTIR “in-situ” com AR e ATR. Neste experimento foi utilizado HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ contendo etanol nas concentrações 0,5; 1,0 e 2,0 mol L⁻¹. Os espectros foram coletados a cada 100 mV a partir de 0,2 V a 0,8V, foram coletados 96 interferogramas por espectro entre 2500 cm⁻¹ e 900 cm⁻¹ com resolução de 8 cm⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 estão apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos, onde é possível ver um perfil de Pt policristalina, com região de adsorção-dessorção de hidrogênio, e a formação de redução de PtO definidas, de acordo com o apresentado na literatura [16]. Entretanto, o eletrodo 4, que além de pouco definidas essas regiões, também apresenta um perfil mais resistivo, provavelmente devido à resistência de transferência de carga do tecido de carbono ser superior ao dos demais suportes.

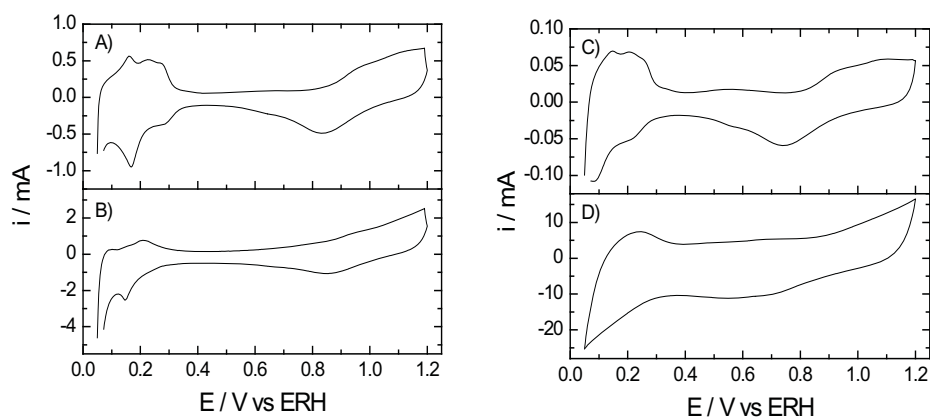


Figura 1: voltamogramas cíclicos de a) Pt/C sobre Au (eletrodo 1), b) Pt/C + Náfiön sobre Au (eletrodo 2), c) Pt/C + Náfiön sobre carbono vítreo (eletrodo 3) e d) Pt/C sobre tecido de carbono (eletrodo 4) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Usando a região de dessorção de hidrogênio foi possível calcular a área eletroativa de cada eletrodo que seria correspondente a 8 cm^2 , 4 cm^2 , 1 cm^2 e 172 cm^2 respectivamente para os eletrodos de 1 a 4. Com esses mesmos eletrodos quando realizada voltametria cíclica na presença de etanol com as concentrações de $0,5$, 1 e 2 mol L^{-1} , focando apenas nos experimentos de 2 mol L^{-1} , notou-se que os sobrepotenciais de início de oxidação ficaram próximos de $0,35 \text{ V}$ para os eletrodos 1, 2 e 3. Em contraste, no eletrodo 4 o potencial de início de oxidação foi 70 mV menos positivo que para os demais. Sendo esse um indicativo de uma possível mudança no comportamento do eletrocatalisador em função da diferença de suporte. Diferenças de atividades do mesmo eletrocatalisador em função da variação de substrato já têm sido reportado na literatura para outros substratos [9, 10].

Os experimentos espectroeletróquímicos utilizando a técnica de AR para os eletrodos com suporte de Au (1 e 2), e ATR para os eletrodos com substratos menos refletivos (3 e 4), foram realizados para todos os eletrodos em três concentrações $0,5$, 1 e 2 mol L^{-1} . Esses dados foram analisados em função das intensidades das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 , das quais foram deconvoluídas em funções lorentzianas. Nessas condições foi possível notar que quando se aumenta a concentração de etanol em um potencial fixo de $0,5 \text{ V}$ a intensidade da banda de acetaldeído aumenta em detrimento da intensidade da banda de CO_2 diminuir com o aumento da concentração do álcool, concordando com o descrito por Câmara e Iwasita [3].

Em todos os eletrodos ocorrerão algum tipo de modificação no potencial de formação de espécies como acetaldeído, ácido acético e CO_2 , na figura 2 são apresentadas as variações de intensidade integradas de bandas de ácido acético, acetaldeído e CO_2 em função do potencial para os eletrodos 2 e 4, e é possível ver que no eletrodo 4 o potencial de início do aparecimento de acetaldeído é $0,1 \text{ V}$ mais positivo do que no eletrodo 2, porém a produção de CO_2 no eletrodo 4 acontece em potenciais $0,2 \text{ V}$ menos positivos que no eletrodo 2.

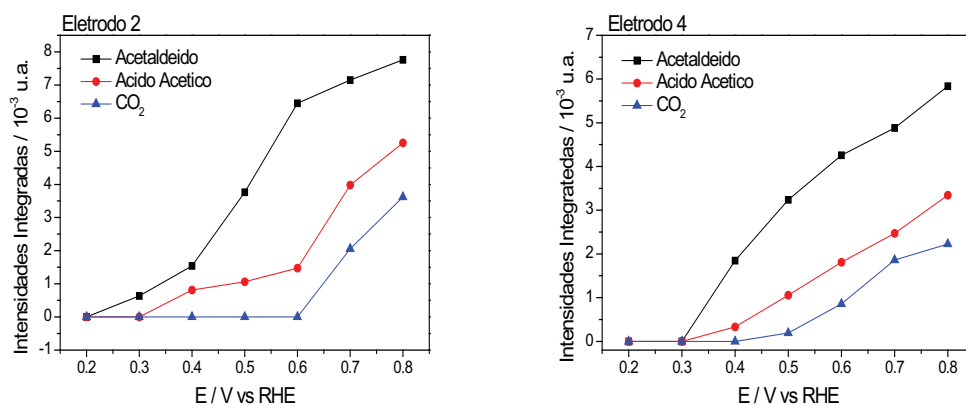


Figura 2: Intensidades das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 em função do potencial.

Os efeitos de variação de atividade de um eletrocatalisador em função da variação de substrato têm sido explicados possivelmente como diferenças de capacidade de transferência de carga [9, 10], melhor distribuição do catalisador na superfície do substrato [10], e neste trabalho mostra que essa diferença de atividade pode estar também ligada a uma modificação de mecanismo de oxidação das moléculas orgânicas pequenas. O eletrodo 4 mesmo apresentando uma

maior resistência à transferência de carga, apresenta uma maior dispersão do eletrocatalisador sobre o substrato, e ainda traz um novo fator, a equação que é a menor limitação no transporte de massa, que comumente ocorre em experimentos de FTIR-AR [17], devido ao eletrólito com o combustível poderem permear o tecido chegando a mais sítios catalíticos assim como na eliminação de produtos, aproximando-se mais ao tipo de difusão de espécies possível em uma célula a combustível de etanol direto.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível concluir que a alteração de atividade eletrocatalítica conforme o substrato utilizado para se realizar experimentos não está ligada somente à transferência eletrônica do substrato e da dispersão do eletrocatalisador no mesmo, mas também as modificações de mecanismos inerente a cada um deles. Também foi possível perceber que é viável a utilização de eletrocatalisadores dispersos em tecido de carbono tratado com PTFE para o estudo do mecanismo de oxidação de moléculas orgânicas pequenas utilizando ATR.

AGRADECIMENTOS: CAPES, UFABC e a Fapesp (09/09145-6, 10/07831-7, 10/03037-4, 10/16511-6)

REFERÊNCIAS

- [1] Pacheco Santos V, Del Colle V, de Lima RB, Tremiliosi-Filho G. In situ FTIR studies of the catalytic oxidation of ethanol on Pt(1 1 1) modified by bi-dimensional osmium nanoislands. *Electrochim Acta*.52(7):2376-85.2007
- [2] Rasch B, Iwasita T. The electrochemical adsorption and oxidation of acetaldehyde on polycrystalline platinum in acidic solution--A sniftirs study. *Electrochim Acta*.35(6):989-93.1990
- [3] Camara GA, Iwasita T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *J Electroanal Chem*.578(2):315-21.2005
- [4] Iwasita T, Pastor E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochim Acta*.39(4):531-7.1994
- [5] Ferreira Jr RS, Oliveira VR, Reis RGCS, Maia G, Camara GA. Preliminary study of ethanol electrooxidation in the presence of sulfate on polycrystalline platinum. *J Power Sources*.185(2):853-6.2008
- [6] Simões FC, dos Anjos DM, Vigier F, Léger JM, Hahn F, Coutanceau C, Gonzalez ER, Tremiliosi-Filho G, de Andrade AR, Olivi P, Kokoh KB. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. *J Power Sources*.167(1):1-10.2007
- [7] Chen YX, Heinen M, Jusys Z, Behm RJ. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid - Spectroelectrochemical studies in a flow cell. *Angew Chem-Int Edit*.45(6):981-5.2006
- [8] Miyake H, Ye S, Osawa M. Electroless deposition of gold thin films on silicon for surface-enhanced infrared spectroelectrochemistry. *Electrochem Commun*.4(12):973-7.2002
- [9] Park S, Popov BN. Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance. *Fuel*.90(1):436-40.2011
- [10] Suffredini HB, Tricoli V, Vastistas N, Avaca LA. Electro-oxidation of methanol and ethanol using a Pt-RuO₂/C composite prepared by the sol-gel technique and supported on boron-doped diamond. *J Power Sources*.158(1):124-8.2006
- [11] Lima FHB, Gonzalez ER. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. *Electrochim Acta*.53(6):2963-71.2008
- [12] Purgato FLS, Olivi P, Léger JM, de Andrade AR, Tremiliosi-Filho G, Gonzalez ER, Lamy C, Kokoh KB. Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol. *J Electroanal Chem*.628(1-2):81-9.2009
- [13] Silva JCM, De Souza RFB, Parreira LS, Neto ET, Calegari ML, Santos MC. Ethanol oxidation reactions using SnO₂@Pt/C as an electrocatalyst. *Appl Catal B*.99(1-2):265-71.2010
- [14] De Souza RFB, Parreira LS, Rascio DC, Silva JCM, Teixeira-Neto E, Calegari ML, Spinace EV, Neto AO, Santos MC. Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on Pt₃Sn/C anode catalysts prepared by a modified polymeric precursor method under controlled synthesis conditions. *J Power Sources*.195(6):1589-93.2010
- [15] Colmati F, Antolini E, Gonzalez ER. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. *Appl Catal B*.73(1-2):106-15.2007
- [16] Spinacé EV, Neto AO, Vasconcelos TRR, Linardi M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. *J Power Sources*.137(1):17-23.2004
- [17] Chen YX, Ye S, Heinen M, Jusys Z, Osawa M, Behm RJ. Application of in-situ attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy for the understanding of complex reaction mechanism and kinetics: Formic acid oxidation on a Pt film electrode at elevated temperatures. *J Phys Chem B*.110(19):9534-44.2006