Oxidação de metanol sobre catalisadores ternários preparados pelo método Sol-gel.

Katlin I.B. Eguiluz (PG)*, Giancarlo R. Salazar-Banda (PG), Milena E. Teixeira (PG), Marcelo L. Calegaro (PQ), Luis A. Avaca (PQ). (* kibe@iqsc.usp.br)

GMEME – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo – Av. Trabalhador São Carlense 400, Centro – São Carlos, SP. CEP 13566-000, CP. 780.

Palavras Chave: Oxidação de metanol, Sol-gel

Introdução

O desenvolvimento de catalisadores para ânodos de células a combustível operando diretamente com metanol (DMFC) é um dos temas mais estudados em eletroquímica nos últimos anos. Apesar dos grandes avanços em termos de desempenho de DMFC obtidos com o desenvolvimento de ligas de Pt-Ru, a utilização desses dispositivos a nível comercial ainda não é muito viável. A modificação de Pt-Ru com metais e óxidos metálicos como o Ir [1] e MoO_x [2], tem se mostrado uma alternativa muito atraente e promissora.

O objetivo deste trabalho é o estudo do desempenho catalítico de compósitos ternários de $Pt_{0,75}(Ru\text{-}Ir)_{0,25}/C$ e $Pt_{0,75}(Ru\text{-}MoO_x)_{0,25}/C$, (sintetizados pelo método Sol-gel a partir de Pt/C E-TEK® de origem comercial com 10% em massa de Pt em relação ao carbono, usando acetil-acetonatos de Ru e Ir e acetato dímero de Mo), frente à reação de oxidação de metanol. Os estudos eletroquímicos foram feitos utilizando-se curvas de polarização no estado estacionário (como diagramas de Tafel). A relação atômica Ru:M foi 50:50 (onde M = Ir, ou MoO_x).

Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os diagramas de Tafel para a reação de oxidação de metanol 0,5 mol L^{-1} em solução aquosa de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, obtidos com os catalisadores estudados. Todos os potenciais são referidos a um eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS). O desempenho catalítico dos compósitos ternários $Pt_{0,75}(Ru\text{-}MoO_x)_{0,25}/C$ e $Pt_{0,75}(Ru\text{-}Ir)_{0,25}/C$ frente a reação de oxidação de metanol mostrou-se muito superior àquele obtido para o catalisador binário $Pt_{0,75}\text{-}Ru_{0,25}/C$. Este fato certamente está relacionado com algumas propriedades do MoO_x e do Ir. No primeiro caso, o aumento do desempenho pode estar relacionado com a atividade redox do MoO_x (múltiplos estados de oxidação) altamente eficaz para a geração de espécies oxigenadas, e consequentemente com a oxidação de CO na interface MoO_x/Pt-Ru [2].

Por outro lado, segundo Gurau e colaboradores [1] a adição de Ir a ligas do tipo Pt-Ru acelera a ativação da ligação C-H do metanol e isso combinado com o mecanismo bifuncional promovido pelo Ru resultam em um melhor desempenho desses materiais para reação de oxidação do metanol. A Tabela 1 apresenta o valor da corrente normalizada no potencial de 500 mV para todos os catalisadores estudados. As correntes normalizadas para os catalisadores $Pt_{0,75}(Ru\text{-}MoO_x)_{0,25}$ e $Pt_{0,75}(Ru\text{-}Ir)_{0,25}C$ são aproximadamente 115 e 50 vezes maiores que aquela observada para o eletrodo de Pt/C.

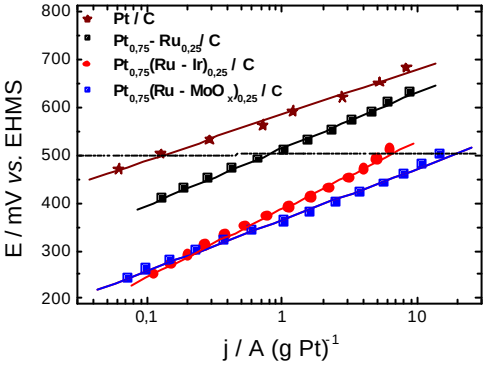

Figura 1. Diagramas de Tafel obtidos no modo potenciostático para a oxidação de metanol 0,5 mol L^{-1} em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}).

Tabela 1. Corrente normalizada medida a 500 mV *vs.* EHMS.

Compósito	j / A (g Pt)$^{-1}$
Pt/C	0,13
$Pt_{0,75}\text{-}Ru_{0,25}$ / C	0,79
$Pt_{0,75}(Ru\text{-}Ir)_{0,25}/C$	6,37
$Pt_{0,75}(Ru\text{-}MoO_x)_{0,25}/C$	14,88

Conclusões

Com base nos resultados mostrados acima, podemos concluir que a modificação de catalisadores de Pt-Ru com elementos e compostos adequados pode elevar a atividade desses materiais frente à reação de oxidação de metanol por diferentes efeitos. Esses resultados demonstram que materiais deste tipo podem contribuir para a viabilização da aplicação comercial de DMFC.

Agradecimentos

Ao CNPq (Proc. 141421/2004-5) e CAPES pelas bolsas concedidas.

[1] Gurau, B.; Viswanathan, R.; Liu, R.; Lafrenz, T. J.; Ley, K. L.; Smotkin, E. S.; Reddington, E.; Sapienza, A.; Chan, B. C.; Mallouk, T. E. e Sarangapani, S. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 9997.
[2] Z. Jusys, T.J. Smith, L. Dubau, K. Lasch, L. Jörissen, J. Garche, R.J. Behm, *J.P. Sources* **2002**, *105*, 297.