

Oxidação de metanol sobre catalisadores contendo Pt, Ru e MoO_x preparados pelo método sol-gel.

Katlin I. B. Eguiluz (PG)*, Giancarlo R. Salazar-Banda (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, catalisador Pt_x(Ru-MoO_x)_{1-x}/C

Introdução

Um dos temas de maior interesse na área de eletrocatalise nos últimos anos é aquele relacionado com a oxidação anódica de pequenas moléculas orgânicas (metanol, etanol, ácido fórmico, etc.), justificado pela procura de sistemas conversores de energia mais eficientes e menos poluidores chamados de células a combustível. Apesar dos grandes avanços em termos de desempenho para a oxidação de metanol em células a combustível obtidos com o desenvolvimento de ligas de Pt-Ru, a utilização desses dispositivos a nível comercial ainda não é viável. Neste sentido, bons resultados para a oxidação eletroquímica de metanol têm sido obtidos pela combinação da Pt com elementos oxofílicos como Sn e Mo [1], devido a que estes promovem a eletrodissociação da água a potenciais menos positivos do que a Pt.

O objetivo deste trabalho é o estudo da oxidação de metanol sobre o catalisador Pt_x(Ru-MoO_x)_{1-x}/C com diferentes composições de Pt, Ru e MoO_x, 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-acetonato de Ru e acetato dímero de Mo. Os estudos eletroquímicos foram feitos utilizando-se curvas de polarização no estado estacionário (como diagramas de Tafel). A relação atômica Ru: MoO_x foi 50:50.

Resultados e Discussão

Nos diagramas de Tafel apresentados na Figura 1 observa-se que sobre os catalisadores ternários o início da oxidação de metanol (definido usando um valor de densidade de corrente de 0,1 A (g Pt)⁻¹) ocorre em potenciais menos positivos, podendo se dever a que os intermediários da mudança dos estados de oxidação do Mo (Mo(III) e Mo(IV)) trabalham como doadores de espécies OH⁻ para a Pt [2]. Assim, os valores encontrados foram: 306, 320, 324 e 382 mV vs. HESS sobre os compósitos Pt_{0,75}(Ru-MoO_x)_{0,25}/C, Pt_{0,25}(Ru-MoO_x)_{0,75}/C, Pt_{0,50}(Ru-MoO_x)_{0,50}/C e Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C (E-TEK).

Como consequência o valor de densidade de corrente (*j*) medido a 350 mV vs. HESS, como observado na Tabela 1, foi aproximadamente 6 vezes maior sobre o eletrodo Pt_{0,75}(Ru-MoO_x)_{0,25}/C quando comparado à *j* observada sobre o eletrodo Pt_{0,75}-

Ru_{0,25}/C (E-TEK), 1,9 vezes maior do que sobre o compósito Pt_{0,50}(Ru-MoO_x)_{0,50}/C, 1,7 vezes maior do que sobre o eletrodo Pt_{0,25}(Ru-MoO_x)_{0,75}/C. Por conseguinte, o catalisador que contém baixas concentrações de Ru e MoO_x mostra-se promissor para ser usado em ânodos de células a combustível que funcionem diretamente com metanol.

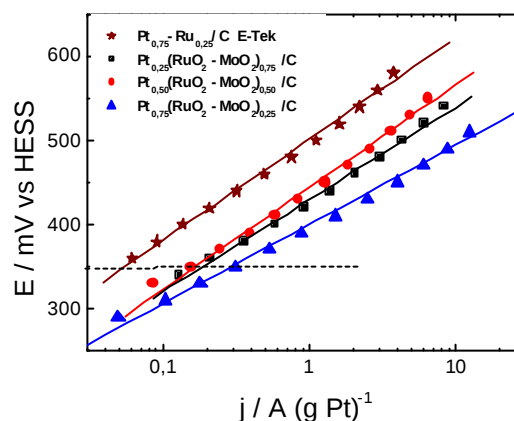


Figura 1. Diagramas de Tafel obtidos no modo potenciostático para a oxidação de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹).

Tabela 1. Densidade de corrente normalizada medida a 350 mV vs. HESS.

Compósito	<i>j</i> / A (g Pt) ⁻¹
Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C (E-TEK)	0,05
Pt _{0,25} (Ru-MoO _x) _{0,75} /C	0,18
Pt _{0,50} (Ru-MoO _x) _{0,50} /C	0,16
Pt _{0,75} (Ru-MoO _x) _{0,25} /C	0,30

Conclusões

Pode-se concluir que baixas concentrações de Ru e MoO_x são suficientes para produzir um catalisador altamente eficiente para promover a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido. Assim, o desempenho catalítico do catalisador Pt_{0,75}(Ru-MoO_x)_{0,25}/C foi maior do que o apresentado pelos outros catalisadores preparados neste trabalho e por um catalisador comercial Pt-Ru (E-TEK) nas mesmas condições experimentais.

Agradecimentos

Ao CNPq (Proc. 141421/2004-5) e à FAPESP (Proc. 06/50692-2) pelas bolsas concedidas.

¹ Gotz, M.; Wendt, H. *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 3637.

² Ordóñez, L.C.; Roquero, P.; Sebastian, P.J.; Ramírez, J. *Catalysis Today* **2005**, 107-108, 52.