

Eletro-oxidação de etanol sobre monocristais de Pt com diferentes tamanhos de terraças .

Flavio Colmati^{1,2,*} (PG), Enrique Herrero¹ (PQ), Juan M. Feliu¹ (PQ), Germano Tremiliosi-Filho²(PQ), Ernesto R. Gonzalez² (PQ).

*flavio.colmati@gmail.com

¹ Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Apartado 99. E-03080. Espanha.

² Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Av. Trabalhador São-carlense 400, CP 780 CEP13560-970 Brasil.

Palavras Chave: eletro oxidação de etanol, Pt, monocristais, etanol.

Introdução

A eletro-oxidação de etanol sobre superfícies eletrodicas é objetivo de estudo há várias décadas[1]. Isso porque o etanol é um combustível promissor para aplicação em células a combustível de etanol direto. O desafio em utilizar esse combustível é obter a oxidação completa do etanol a CO₂ o que envolve romper a ligação C-C e ainda oxidar os intermediários C-H e CO que ficam adsorvidos fortemente sobre a superfície da Pt[2,3]. Neste trabalho foram preparados e utilizados eletrodos monocristalinos de Pt com diferentes tamanhos de terraças, obtidos inserindo degraus monoatômicos na superfície do eletrodo, para um estudo fundamental da eletro-oxidação de etanol.

Experimental

Os eletrodos foram preparados a partir de esferas de Pt orientadas, cortadas e polidas com pasta de diamante de 0.25µm. Os eletrodos foram limpos em chama e resfriados em atmosfera inerte (Ar+H₂) e protegidos por H₂O ultra pura antes de ser introduzidos na célula eletroquímica, como descrito por Clavilier et al.[4]. Foram realizados experimentos de voltametria cíclica na ausência e na presença de etanol.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt monocristalinos com diferentes tamanhos de terraças. Todos os eletrodos possuem terraças com orientação 111 e degraus 100.

O eletrodo de Pt 211 possui terraças com 3 átomos de extensão e o perfil voltamétrico é mais similar ao perfil do plano base Pt 100. Já o Pt 17 15 15 possui terraças largas com 9 átomos e o perfil voltamétrico é mais similar ao plano base de Pt 111.

Para baixas densidades de degraus a oxidação do etanol deve seguir o mesmo mecanismo que segue sobre o Pt 111 que é majoritariamente a produção de acetaldeído e ácido acético, por isso a corrente aumenta em baixos potenciais. Já para o caso onde há uma grande densidade de degraus 100

o mecanismo deve seguir a formação de CO através da quebra da ligação C-C e por isso a corrente aumenta somente em potenciais altos, necessários para a oxidação de CO_{ads}.

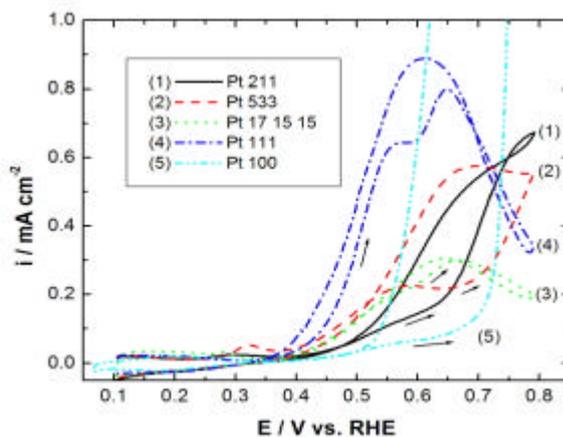


Figura 1. Voltametria cíclica de Pt (211), Pt (533), Pt 17 15 15, Pt (111) e Pt (100). Ácido sulfúrico 0.1 mol L⁻¹ e etanol 0.2 mol L⁻¹. v = 50 mV/s.

Conclusões

Com o aumento de defeitos na superfície da Pt o mecanismo através da quebra da ligação C-C para a eletro-oxidação de etanol é favorecido. Ao contrário, quando há poucos defeitos na superfície o mecanismo favorecido é a formação de acetaldeído e ácido acético.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES pelo acordo de cooperação entre IQSC e Universidad de Alicante, processo BEX 3000/06-0.

¹ Xia, X. H.; Liess, H-D. e Iwasita, T. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 437, 233.

² Vigier, F.; Coutanceau, C.; Hahn, F.; Belgsir, E.M. e Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 563, 81.

³ Colmati, F.; Antolini, E. e Gonzalez, E. R. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, B39.

⁴ Clavilier, J.; Achi, K.E.; Petit, M.; Rodes, A. e Zamakhchari, M. *A. J. Electroanal. Chem.* **1987**, 230, 217.