

Efeito da presença de etanol na oxidação de superfícies de platina

Elton Sitta (PG)*, Hamilton Varela (PQ)

esitta@iqsc.usp.br, varela@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, São Carlo- SP, Brasil

Palavras Chave: etanol, eletro-oxidação, óxidos de platina.

Introdução

Os catalisadores baseados em Pt são atualmente os mais promissores para células à combustível (FC) que operam a baixas temperaturas. Em FC que operam com alcoóis há necessidade que espécies oxigenadas estejam presentes na superfície do catalisador e em Pt pura essas espécies encontram-se em potenciais muito elevado para fins práticos.

Estudos da formação de óxidos na superfície da Pt provém de longa dada, sendo que os primeiros trabalhos mais sistemáticos foram realizados por Conway *et al.* na década de 1970⁽¹⁾. Postula-se que em meio ácido a formação de (hidro)óxido se inicie por volta de 0,75 V (vs ERH) e que tais óxidos tornem-se irreversíveis a um sobrepotencial menor que 0,15 V⁽²⁾.

Os trabalhos publicados sobre o tema não levam em consideração a influência de uma espécie que reaja com tais óxidos na reversibilidade do sistema, sendo assim o presente trabalho almeja o estudo da reversibilidade dos óxidos de Pt na presença de etanol.

Resultados e Discussão

Como estratégia para medir a interação dos óxidos com o etanol, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica, sendo que a varredura no sentido positivo de potencial foi realizada a 0,1 Vs⁻¹ e a varredura reversa a 4 Vs⁻¹. Com esse procedimento foi possível formar os óxidos em equilíbrio com o álcool e na varredura a alta velocidade de varredura reduzi-los minimizando a interação com álcool, permitindo visualizar o pico de redução e somente após isso a readsorção e conseqüentemente oxidação de moléculas de etanol.

A figura 1(a) mostra os voltamogramas obtidos e na figura 1(b) pode ser observada a variação do potencial onde ocorre o pico de redução ($E_{\max \text{ red}}$) em função do potencial máximo na varredura positiva (E_{\max}).

Os pontos em vermelho na Figura 2 correspondem ao comportamento da Pt na ausência de etanol. A linha em laranja representa a bissetriz, assim os pontos que estiverem sobre a mesma são potenciais de comportamento reversível.

Observa-se que até cerca 0,85 V o pico de redução ocorre no mesmo potencial de E_{\max} , a partir desse potencial inicia-se uma histerese entre os picos, 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

tornando-se mais evidente em potenciais maiores que 1,2 V. Esses resultados são coincidentes com os da literatura.⁽²⁾ Quando etanol (0,1 M) é adicionado, observa-se o comportamento mostrado na curva azul. Claramente os pontos reguem a reta bissetriz até 1,05 V.

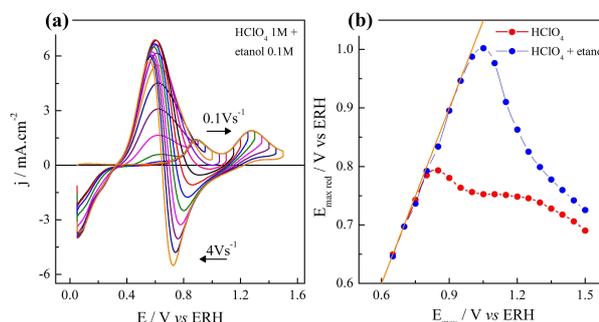


Figura 1. (a) Voltamogramas cíclicos da Pt e (b) potencial do pico de redução vs E_{\max} .

O deslocamento observado indica que o etanol reage com os óxidos, impedindo que estes recubram a superfície em quantidade suficiente para gerar o fenômeno chamado de *place exchange*, origem da irreversibilidade^(1,2). Por fim, nota-se que os óxidos tornam-se irreversíveis na mesma região de potencial que se inicia o segundo pico de oxidação do etanol. Esta constatação reforça a idéia de que nesta região de potencial o etanol reage com a superfície oxidada.

Conclusões

O método de varreduras reversas rápidas mostra-se eficiente para análises da reversibilidade dos óxidos de Pt, reproduzindo o perfil encontrado a varreduras lentas na ausência de etanol. Os óxidos são afetados pela presença de etanol, aumentando a região de formação de óxidos reversíveis.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro e bolsas de estudos.

¹ Conway, B. E. *Prog. Surf. Sci.* **1995**, 4, 331.

² Angerstein-Kozłowska, H. Conway, B. E. Sharp, W. B. A. J. *Electroanal Chem.* **1973**, 43, 9.

³ Batista, B. C. Sitta, E. Eiswirth, M. Varela, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6686.