

Investigação dos intermediários da eletro-oxidação de etanol sobre Pt em meio ácido via espectroscopia vibracional não-linear

Janaína F. Gomes¹(PQ), Kleber Bergamaski²(PQ), Melissa F. S. Pinto³(PQ), Paulo B. Miranda^{4*}(PQ)

¹ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, C.P. 780, São Carlos, SP, 13560-970, Brasil

² Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 49100-000, Brasil

³ Departamento de Física – ICEB, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 35400-000, Brasil

⁴ Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, C.P. 369, São Carlos, SP, 13560-970, Brasil

* miranda@ifsc.usp.br

Palavras Chave: Eletro-oxidação, platina, etanol, adsorção, espectroscopia vibracional, DFT.

Introdução

A eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas sobre catalisadores metálicos é a base para células a combustível, que potencialmente podem ser fontes de energia muito importantes e eficientes. O uso de etanol, um biocombustível proveniente de fontes renováveis, as tornaria uma fonte energética ainda mais atraente. Entretanto, as células a combustível ainda apresentam diversos problemas tecnológicos que impedem sua utilização em larga escala. Um dos principais obstáculos ao seu desenvolvimento tecnológico e aumento de eficiência é um conhecimento incompleto do mecanismo de reação a nível molecular.¹ Nesse estudo, utilizamos a espectroscopia por geração de soma de frequências (espectroscopia SFG),² uma técnica baseada em óptica não-linear que permite obter o espectro vibracional de adsorbatos sem contribuição das moléculas no volume da solução, para investigar os intermediários da eletro-oxidação de etanol adsorvidos sobre um eletrodo de Pt em eletrólito contendo ácido perclórico.

A Figura 1 mostra os espectros SFG dos adsorbatos em função do potencial do eletrodo (vs. ERH). Na região entre 1000 e 1500 cm⁻¹ o espectro é extremamente complexo, com pelo menos 13 picos identificados. Experimentos adicionais com substituição isotópica e comparação com cálculos DFT dos espectros vibracionais de diversos adsorbatos permitiram identificar a maioria deles, na condição de baixos potenciais. O pico em 2056 cm⁻¹ é devido ao CO_{ads} e as bandas remanescentes no espectro obtido a 0,9 V (1408 e 1470 cm⁻¹) não são devidas a adsorbatos no eletrodo de Pt.

Conclusões

Em baixos potenciais (~50 mV vs. ERH), vários intermediários coexistem na superfície do eletrodo (por exemplo, derivados secundário e terciário do etanol, etoxi, acetato bidentado, η²-acetaldeído e um derivado do ácido acético). Com o aumento do potencial, essas espécies são gradualmente convertidas em CO_{ads}, que atinge uma cobertura máxima em ~0,5 V vs. ERH. Na região de oxidação (potenciais acima de 0,7 V vs. ERH), o sinal vibracional de todas as espécies adsorvidas diminui drasticamente, indicando que a cobertura de equilíbrio de espécies moleculares é muito pequena enquanto a eletro-oxidação está ocorrendo. Esses resultados indicam que o mecanismo de reação depende do potencial e é muito mais complicado do que se pensava originalmente. O mesmo pode ser verdade para diversos sistemas de eletrocatalise.

Agradecimentos

A idéia inicial desses experimentos foi do Prof. F. C. Nart. Agradecemos a Hilton B. de Aguiar e L. Jay Deiner pela ajuda e discussões nos estágios iniciais dos experimentos, e aos profs. Wolf Vielstich e Teresa Iwasita por várias discussões e sugestões interessantes.

Resultados e Discussão

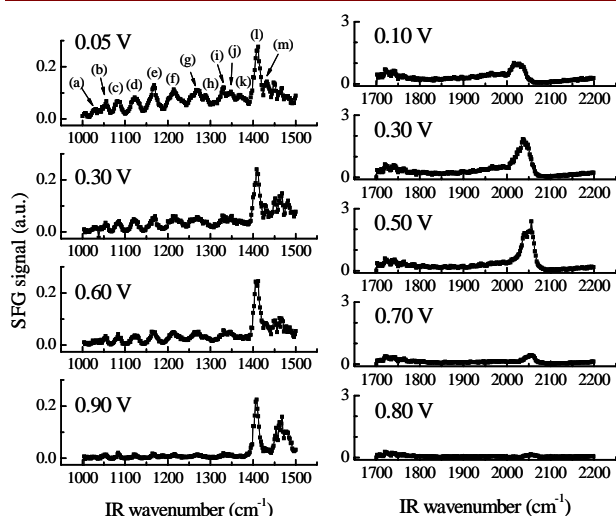


Figura 1. Espectros SFG da interface (0.1 mol L⁻¹ etanol + 0.5 mol L⁻¹ HClO₄) / Pt em função do potencial (vs. ERH).

¹ Iwasita, T. J. *Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 401.

² Shen, Y. R. *PNAS (USA)* **1996**, *93*, 12104.