

Caracterização eletroquímica de catalisadores de Pt-CeO₂/Ti em meio básico

Moreira, T.F.M.^{1*}; Profeti, L.P.R.¹; Profeti, D.¹

¹ Departamento de Química e Física, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, Brasil

Resumo

O comportamento eletroquímico de catalisadores formados por Pt-CeO₂ foi investigado em meio básico pela técnica de voltametria cíclica. Os materiais foram preparados por decomposição térmica de precursores poliméricos nas composições de 50% Pt e 50% CeO₂ (Ce₅₀Pt₅₀/Ti); 30% de Pt e 70% de CeO₂ (Ce₇₀Pt₃₀/Ti); e 100% de CeO₂ (CeO₂/Ti). Os resultados mostraram que o eletrodo Ce₅₀Pt₅₀/Ti apresentou comportamento eletroquímico semelhante ao da platina policristalina em meio básico, enquanto que o mesmo comportamento não foi observado para a composição Ce₇₀Pt₃₀/Ti. Além disso, o eletrodo Ce₅₀Pt₅₀/Ti apresentou maior área eletroquimicamente ativa proporcionada pela maior quantidade de platina e maior dispersão dos sítios ativos.

Keywords (Palavras chaves): catalisadores, cério, platina

1. Introdução

A platina tem sido empregada como catalisador em diversas reações químicas de interesse industrial. Contudo, o alto custo deste material inviabiliza a sua aplicação em grande escala [1].

Vários estudos mostram que catalisadores compostos por platina e óxidos metálicos possuem boa atividade catalítica, porém com tolerância superior ao envenenamento da superfície, fenômeno normalmente observado em catalisadores mássicos de platina [1].

Dentre os óxidos metálicos que podem ser combinados à platina, o CeO₂, de estrutura fluorita, é um dos óxidos de terras raras mais reativos e tem sido usado frequentemente como promotor ou suporte em processos catalíticos industriais [2]. A adição de CeO₂ em eletrocatalisadores de platina pode levar à modificação das propriedades eletroquímicas superficiais, devido ao CeO₂ possuir propriedades como a formação de vacâncias de oxigênio em sua estrutura e alta capacidade de estocagem de oxigênio. Estas modificações superficiais podem contribuir para o aumento das propriedades catalíticas de eletrodos de Pt-CeO₂ para reações como redução de oxigênio e oxidação de álcoois [2-4].

A maioria dos estudos de caracterização eletroquímica de eletrocatalisadores formados por Pt-CeO₂ têm sido realizados em meio ácido, porém o número de estudos destes materiais em meio básico ainda é pequeno [5]. Dentro deste contexto, neste trabalho foram preparados catalisadores de platina com adição de diferentes quantidades de CeO₂ pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos. As propriedades eletroquímicas superficiais destes materiais foram investigadas em meio básico.

2. Metodologia

Os catalisadores foram preparados através do método de Pechini, que consiste no recobrimento de placas de Ti de 1 cm² por filmes dos óxidos de Ce e Pt, até alcançarem a espessura desejada (2µm) seguido por calcinação a 500°C pelo período de 1 hora. O método foi escolhido por ser um método químico, o qual permite o controle da estequiometria dos óxidos além de proporcionar filmes homogêneos.

As soluções precursoras foram preparadas pela dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol sob agitação constante a 60°C. Após a dissolução do ácido cítrico, elevou-se a temperatura para 90°C para a adição da solução de nitrato de cério (III) ou de ácido hexacloroplatínico. A proporção destas soluções foi 1:4:16 em mol de metal, ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente.

Foram preparados os eletrodos de Ce e Pt em três composições diferentes: uma contendo 50% Pt e 50% CeO₂, uma contendo 30% de Pt e 70% de CeO₂ e outra contendo 100% de CeO₂. Os catalisadores foram denominados como Ce₅₀Pt₅₀/Ti, Ce₇₀Pt₃₀/Ti e CeO₂/Ti. A caracterização eletroquímica dos catalisadores foi realizada em uma célula eletroquímica composta pelo eletrodo de trabalho contendo o catalisador, um eletrodo auxiliar de placa de platina e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como referência. Uma solução de 1,0 mol L⁻¹ de NaOH foi utilizada como eletrólito suporte. As medidas eletroquímicas foram adquiridas com o potenciostato/galvanostato AUTOLAB 128 N.

3. Resultados e Discussão

O comportamento ciclovoltagemétrico dos catalisadores em eletrólito suporte de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH obtidos a 10 mV s^{-1} entre os potenciais $0,05 \text{ V}$ à $1,2 \text{ V}$ (ERH), está mostrado a Figura 1, onde se observam os voltamogramas cíclicos normalizados pela área geométrica do eletrodo (2 cm^2).

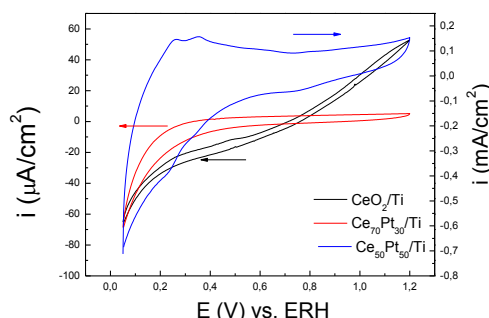


Figura 1- Voltamogramas cíclico dos eletrodos de (-) CeO_2/Ti , (-) $\text{Ce}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Ti}$ e (-) $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$ em eletrólito suporte de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH à 10 mV s^{-1} .

Nesta figura, observa-se que o comportamento eletroquímico de eletrodo $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$ assemelha-se àquele obtido para a platina policristalina em meio ácido, com regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio ($0,0\text{--}0,4 \text{ V}$), região de carregamento da dupla camada ($0,4\text{--}0,8 \text{ V}$) e formação/remoção dos óxidos de platina ($0,8\text{--}1,2 \text{ V}$). O mesmo comportamento eletroquímico não foi observado para a composição $\text{Ce}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Ti}$, uma vez que esta não apresentou picos referentes a transições redox da platina policristalina ou CeIII/IV na região de potenciais investigada.

O voltamograma cíclico obtido para o eletrodo CeO_2/Ti apresentou um comportamento resistivo e nenhum pico referente a processos redox foi observado no intervalo de potenciais aplicado. Este comportamento já era esperado e corrobora com dados encontrados na literatura [6].

A principal diferença observada no comportamento eletroquímico dos eletrodos $\text{Ce}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Ti}$ e $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$ está relacionada ao aumento acentuado da área eletroquimicamente ativa obtido para o eletrodo $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$. A Tabela 1 mostra os valores da carga anódica calculados a partir da integração da área sob os voltamogramas cíclicos dos eletrodos, os quais podem ser considerados proporcionais à área eletroquimicamente ativa. O fato do eletrodo $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$ possuir carga anódica superior ao eletrodo $\text{Ce}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Ti}$ pode ser atribuído tanto à presença de maior quantidade de platina, como à dispersão e exposição dos sítios superficiais sobre a matriz de CeO_2 , os quais contribuem significativamente para o aumento da área.

Outro aspecto a ser considerado seria a contribuição com o aumento da condutividade elétrica do filme formado proporcionado pelo aumento da quantidade de platina no catalisador.

Tabela 1 – Valores de carga anódica (qA) dos eletrodos $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$ e $\text{Ce}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Ti}$

| Composições | $\text{Ce}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Ti}$ | $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$ |
|-------------|--|--|
| qA (mC) | 0,60 | 25,0 |

4. Conclusão

Neste trabalho foram preparados catalisadores contendo platina e óxido de cério, depositados sobre titânio metálico. O comportamento eletroquímico destes materiais foi investigado em meio alcalino pela técnica de voltametria cíclica e comparado com eletrodo contendo somente o óxido de cério. Os resultados mostraram que o eletrodo $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$ apresentou comportamento eletroquímico semelhante ao da platina policristalina em meio básico, enquanto que o mesmo comportamento não foi observado para a composição $\text{Ce}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Ti}$. Além disso, o eletrodo $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$ apresentou maior área eletroquimicamente ativa proporcionada pela maior quantidade de platina e maior dispersão dos sítios ativos. Estes aspectos observados indicam que este material possui características favoráveis para aplicações na catálise de reações de interesse tecnológico.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Espírito Santo (FAPES) pelo auxílio concedido e ao Programa Institucional de Iniciação Científica da Universidade Federal do Espírito Santo.

6. Referências

- [1] REITH, F.; CAMPBELL, S. G.; BALL, A. S.; PRING, A.; SOUTHAM, G. Earth-Sci. Rev., v.131, p. 1-21, 2014.
- [2] FERNANDES, K.C; SILVA, L.M. Da; BOODTS, L.A.F; Electrochim. Acta, v.51, p.2809-2818, 2006.
- [3] MURTHY, A.; LEE, E.; MANTHIRAM, A. Appl. Catal. B, v.121-122, p.154-161, 2012.
- [4] SCIBIOH, M.A; KIM, S.; CHO, E.A; LIM, T.; HONG, S.; HA, H.Y; Appl. Catal. B, v.84, p.773-782, 2008.
- [5] GUTIERREZ, A.A; FERNANDEZ, F.J; VARELA, R; Int. J. Hydrogen Energy . v.38, p.12657-12666, 2013.
- [6] BISHT, A.; GANGWAR, B. P.; ANUPRIYA, T.; SHARMA, S. J Solid State Electrochem., v. 18, p. 197–206, 2014.