

# Avaliação da atividade catalítica de catalisadores de Pt/Ti com a adição de CeO<sub>2</sub> para a reação de oxidação de etanol

Moreira, T.F.M.<sup>1\*</sup>; Profeti, L.P.R<sup>1</sup>; Profeti, D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo - CCA, Alegre, ES, Brasil

## Resumo

Devido à poluição gerada pela utilização dos combustíveis fósseis e também a sua escassez no futuro próximo, formas de produção e utilização mais eficientes dos biocombustíveis vêm sendo estudadas. Uma promissora utilização de biocombustíveis se dá por sua oxidação em células a combustível (FC), gerando energia elétrica de forma limpa. Assim, neste trabalho foram preparados eletrocatalisadores de Pt/Ti com a adição de CeO<sub>2</sub>, com o objetivo de aplicá-los na reação de eletrooxidação de etanol. Foram preparados catalisadores em três diferentes composições contendo Pt e CeO<sub>2</sub> (Ce<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>/Ti, Ce<sub>70</sub>Pt<sub>30</sub>/Ti e CeO<sub>2</sub>/Ti) por decomposição térmica de precursores poliméricos. A atividade eletrocatalítica destes materiais foi investigada por voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados mostraram que a composição Pt<sub>50</sub>Ce<sub>50</sub>/Ti apresentou melhor atividade catalítica para a eletrooxidação do etanol.

Keywords (Palavras chaves): Eletrocatalise, Etanol, células à combustível.

## 1. Introdução

Uma alternativa promissora para a obtenção de energia limpa é a célula a combustível (FC) que oxida um combustível (H<sub>2</sub>, metanol, etanol, ou outros álcoois) no ânodo e reduz oxigênio no cátodo [1]. O etanol é uma opção atrativa para o uso em FC's uma vez que ele possui menor toxicidade em relação ao metanol e pode ser produzido a partir da biomassa [2,3].

A Pt é o material que apresenta melhor comportamento eletrocatalisador para a oxidação dos álcoois, porém possui a desvantagem de perder a sua atividade catalítica devido ao envenenamento por CO, necessitando de elevado sobrepotencial para oxidação do álcool, além de possuir alto custo para aplicação em grande escala [4]. Por este motivo, há uma intensa busca por catalisadores que viabilizem a aplicação das FCs utilizando metais não nobres como Co, Ni, Cu, Ce, entre outros, e que apresentem atividade catalítica semelhante à Pt [5,6].

Dentre os metais que podem formar materiais catalisadores associados a pequenas quantidades de Pt, o cério se destaca por possuir propriedades interessantes como a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do CeO<sub>2</sub> e alta capacidade de estocagem de oxigênio. Estas propriedades podem auxiliar na catálise da oxidação de intermediários reacionais e promover o aumento da atividade catalítica [7].

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho consistiu em preparar materiais eletrocatalisadores contendo menores quantidades de Pt com a adição de CeO<sub>2</sub>, com o objetivo de aplicá-los na reação de eletrooxidação de etanol.

## 2. Metodologia

A preparação dos catalisadores está baseada no recobrimento de placas de Ti por filmes finos constituídos por óxidos de Ce e Pt, preparados por pincelamento de soluções precursoras, contendo os metais de interesse na proporção adequada, diretamente sobre a superfície de uma placa de Ti de 1 cm<sup>2</sup>. Após alcançarem a massa desejada para a obtenção de uma camada de ~2 µm de espessura, os eletrodos foram calcinados a 500 °C por um período de 1 hora [8].

O preparo das soluções utilizadas foi realizado pela dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol sob agitação constante a 60°C. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada para 90°C para adicionar a solução de nitrato de cério (III) ou de ácido hexacloroplatínico. A proporção destas soluções foram 1:4:16 em mol de metal, ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente.

Foram preparados os eletrodos de Ce e Pt em três composições: 50% Pt e 50% CeO<sub>2</sub> (Ce<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>/Ti), 30% de Pt e 70% de CeO<sub>2</sub> (Ce<sub>70</sub>Pt<sub>30</sub>/Ti) e 100% de CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub>/Ti).

## 3. Resultados e Discussão

Para a investigação do comportamento voltamétrico e a atividade catalítica dos eletrodos em meio básico durante a oxidação do etanol, utilizou-se intervalo de potenciais variando entre 0,05 e 1,2V (ERH) e trabalhou-se em NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> na presença e ausência de etanol 1,0 mol L<sup>-1</sup> a 10 mV s<sup>-1</sup>. Os valores de corrente foram normalizados pela área geométrica do eletrodo (2 cm<sup>2</sup>).

A Figura 1 mostra o comportamento ciclovoltagem do eletrodo Ce<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>/Ti, na presença e ausência de

etanol. O voltamograma cíclico do eletrodo  $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$  em eletrólito suporte mostrou um comportamento eletroquímico semelhante ao eletrodo de Pt policristalina em meio básico, indicado pelos picos característicos dos processos de adsorção e dessorção de hidrogênio sobre superfícies de platina. O comportamento eletroquímico do mesmo eletrodo na presença de etanol apresentou correntes de oxidação a partir de 0,2 V vs. ERH, atingindo valores acima de 1,0 mA em potenciais mais elevados. O aumento da corrente anódica devido à oxidação do etanol é precedido pela supressão dos picos na região da dessorção de hidrogênio devido à adsorção espécies intermediárias provenientes do álcool sobre a superfície do eletrodo em baixos valores de potencial. Este aumento significativo da densidade de corrente na presença de etanol para esta composição indica atividade catalítica para oxidação da molécula orgânica.

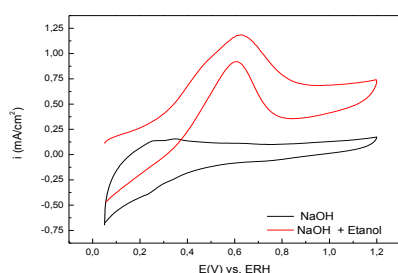


Figura 1: Voltamogramas cíclicos do eletrodo  $\text{Pt}_{50}\text{Ce}_{50}/\text{Ti}$  em: (—) em eletrólito suporte de NaOH 1,0M e (—) NaOH 1,0M + Etanol 1,0 M à 10  $\text{mVs}^{-1}$ .

Com a finalidade de confirmar a atividade catalítica dos eletrodos para a oxidação do etanol, foram realizados experimentos de oxidação em condições estacionárias pela técnica de cronoamperometria. Estas condições experimentais se aproximam da condição de operação de uma célula a combustível. A Figura 2 mostra os valores da variação da densidade de corrente em função do tempo (cronoamperometria) em potenciais fixos em 450 mV (Figura 2a) e 600 mV (Figura 2b) durante a oxidação de etanol para os eletrodos  $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$ ,  $\text{Ce}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{Ti}$  e  $\text{CeO}_2/\text{Ti}$ .

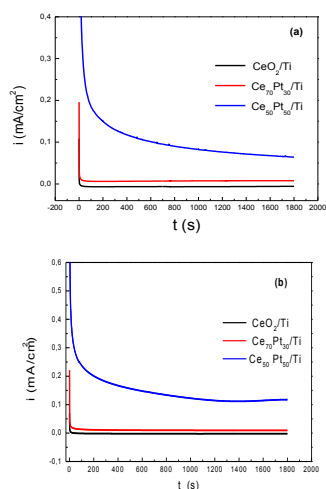


Figura 2: Cronoamperogramas de oxidação de 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  de etanol em 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  de NaOH, em potencial fixo de 450 mV (a) e 600 mV (b) com os eletrodos: (—)  $\text{Pt}_{50}\text{Ce}_{50}/\text{Ti}$ , (—)  $\text{Pt}_{30}\text{Ce}_{70}/\text{Ti}$  e (—)  $\text{CeO}_2/\text{Ti}$ .

A Figura 2 mostra que inicialmente ocorre uma queda brusca na corrente de oxidação do etanol e, posteriormente, atinge-se um estado quase-estacionário. A queda na corrente de oxidação é ocasionada pelo bloqueio da superfície do eletrodo por fragmentos da molécula orgânica adsorvidos. A Figura 2 também mostra que a corrente de oxidação no eletrodo de  $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$ , permanece superior a zero ao fim do experimento e, principalmente, superior às outras composições, o que indica que a superfície deste catalisador não foi totalmente bloqueada por fragmentos de molécula orgânica gerados pela oxidação.

## 4. Conclusões

Foram preparados catalisadores de Pt– $\text{CeO}_2$ , em diferentes proporções, por decomposição térmica de precursores poliméricos objetivando melhor eficiência na reação de eletrooxidação do etanol em meio básico. Os resultados obtidos a partir das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria permitiram concluir que o catalisador  $\text{Ce}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Ti}$  apresentou boa atividade catalítica em meio básico, indicando a potencial aplicação tecnológica deste material em dispositivos de células a combustível.

## 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] DE SOUZA, J.P.I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E.R. NART, F.C.; Phys. Chem. B, v.106, p.9825-9830, 2002.
- [2] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J-M. J. Power Sources, v.105, p.283-286, 2002.
- [3] WENDT, H. GÖTZ, M.; LINARDI, M. Quim. Nova, v.23, n.4, p.538-546, 2000.
- [4] Yu, L.; Xi, J. Int. J. Hydrogen Energy . V.37, p.15938-15947, 2012.
- [5] SCOTT, K.; TAAMA, W.M.; ARGYROPOULOS, P..J. Power Sources, v.79, p.43-59, 1999.
- [6] BROWN, L. F. A. Int. J. Hydrogen Energy, v.26, p.381-397, 2001.
- [7] SCIBIOH, M. A.; KIM, S.-K.; CHO, E. A.; LIM, T.-H.; HONG, S.-A.; HA, H.Y. Appl. Catal. B, v.84, p.773–782, 2008.
- [8] L.P.R. Profeti, D. Profeti, P. Olivi, Int. J. Hydrogen Energy, v.34, p.2747-2757, 2009.