

Estudo do comportamento eletroquímico de eletrodos binários de PtCo/Ti em meio básico

Ribeiro, J.S¹; Profeti, D²; Profeti, L.P.R²

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil

² Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, Brasil

Resumo

A platina tem sido utilizada como principal catalisador de diversas reações, porém, perde atividade catalítica durante reações de eletrooxidação de moléculas orgânicas. Para contornar esta limitação, a platina tem sido combinada com óxidos metálicos a fim de prevenir a perda da atividade catalítica do eletrodo. Dentro deste contexto, neste trabalho foram preparados eletrodos binários contendo platina e óxido de cobalto depositado sobre titânio metálico, em diversas proporções (Pt_{30%}Co_{70%}, Pt_{60%}Co_{40%}, Pt_{75%}Co_{25%} e Pt_{90%}Co_{10%}), pelo método de Pechini. Os catalisadores foram caracterizados eletroquimicamente em meio básico e os resultados mostraram que os materiais possuem um comportamento eletroquímico semelhante àquele obtido para o Co₃O₄. Além disso, a área eletroquimicamente ativa se mostrou dependente da quantidade de Pt contida no filme, sendo que a composição Pt_{90%}Co_{10%} apresentou o maior valor.

Palavras chaves: Eletroquímica, Óxido de cobalto, Óxido de platina.

1. Introdução

Eletrodos constituídos por óxidos de metais de transição combinados à platina têm sido utilizados como catalisadores em diferentes processos de interesse tecnológico. Por possuir boa atividade catalítica, a platina é o elemento majoritário presente na composição de eletrodos binários, porém, ela pode sofrer perda desta atividade no decorrer de uma reação eletroquímica [1]. Com finalidade de contornar essas limitações, estudos têm avaliado o aumento da eficiência catalítica proporcionado pela adição de diversos óxidos metálicos a eletrodos de platina, uma vez que estes materiais têm a capacidade de adsorver grande quantidade de espécies -OH [1].

Estudos mostram que óxidos de estrutura espinélio, como Co₃O₄, seria uma alternativa interessante para ser combinado à platina, uma vez que este possui propriedades que contribuíram para o aumento da atividade catalítica de reações de produção de oxigênio e de cloro, bem como reações de oxidação de moléculas orgânicas [2].

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar eletroquimicamente eletrodos compostos por platina e cobalto nas proporções de Pt_{30%}Co_{70%}, Pt_{60%}Co_{40%}, Pt_{75%}Co_{25%} e Pt_{90%}Co_{10%} visando potenciais aplicações tecnológicas.

2. Experimental

Os eletrodos foram preparados por pincelamento de soluções precursoras dos metais, pelo método de Pechini [3] e posterior calcinação a 500 °C. As soluções foram preparadas separadamente pela dissolução de

H₂PtCl₆.6H₂O e cloreto de cobalto em uma solução de ácido cítrico e etilenoglicol. A solução final foi obtida misturando-se a quantidade apropriada das soluções precursoras de maneira a obter a composição desejada de Pt_{30%}Co_{70%}, Pt_{60%}Co_{40%}, Pt_{75%}Co_{25%} e Pt_{90%}Co_{10%}. O estudo eletroquímico dos eletrodos foi realizado por voltametria cíclica e como eletrólito suporte uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, empregando-se um potenciostato/galvanostato interfaceado a um microcomputador, assim como, células eletroquímicas, eletrodos auxiliares de platina e um reversível de hidrogênio como referência. Todos os potenciais descritos neste trabalho são em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).

3. Resultados e Discussão

O comportamento ciclovolamétrico dos eletrodos está apresentado na Figura 1. Os voltamogramas foram obtidos entre 0,05 e 1,2 V, em uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ como eletrólito suporte.

O voltamograma cíclico do eletrodo contendo Pt_{90%}Co_{10%} mostra um par de picos redox antes da reação de redução de oxigênio, sendo o pico anódico localizado em torno de 0,65 V e o pico catódico em ~-0,45 V. Esse par de picos é geralmente atribuído à transição de estado sólido Co⁴⁺/Co³⁺. Este resultado se assemelha com o resultado obtido para os eletrodos contendo somente Co₃O₄, descrito por Laouini *et al.* [4] e mostra que os processos redox superficiais são controlados majoritariamente pelo Co₃O₄.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos Pt_{30%}Co_{70%}, Pt_{60%}Co_{40%} e Pt_{75%}Co_{25%} apresentaram

comportamento eletroquímico semelhante ao $Pt_{90\%}Co_{10\%}$, porém a composição $Pt_{30\%}Co_{70\%}$ apresentou a menor carga voltamétrica, sugerindo que esta composição possui a menor área superficial.

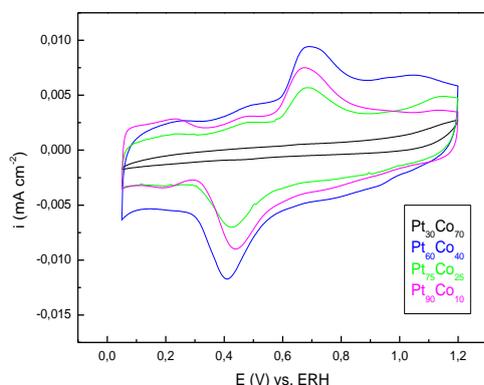


Figura 1: Voltamograma cíclico dos eletrodos em eletrólito suporte de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH a 10 mV s^{-1} .

Com a finalidade de avaliar a área eletroquimicamente ativa dos eletrodos, ou fator de rugosidade, a capacidade específica de cada composição foi determinada. Para tanto, valores de corrente capacitiva (i_c) foram extraídos dos voltamogramas cíclicos no potencial fixo de $0,3 \text{ V}$ (ERH) nas velocidades de varredura (v) entre 5 e 200 mV s^{-1} . Os coeficientes angulares, obtidos pela equação da reta do gráfico de i_c vs. v , correspondem ao valor de capacitância da dupla camada elétrica dos eletrodos. Estes valores foram relacionados com o valor da capacidade específica encontrado para o Co_3O_4 ($70 \mu\text{F cm}^{-2}$) [4]. Os valores de capacitância, bem como as áreas obtidas, estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Capacitância e área obtida dos eletrodos

Eletrodos	Capacitância (mF)	Área (m^2)
$Pt_{30\%}Co_{70\%}$	2,71	0,004
$Pt_{60\%}Co_{40\%}$	94,2	0,135
$Pt_{75\%}Co_{25\%}$	112,6	0,160
$Pt_{90\%}Co_{10\%}$	190,6	0,272

Os dados mostrados na Tabela 1 indicaram que o aumento da quantidade de Pt na composição do catalisador proporcionou o aumento da área eletroquimicamente ativa do mesmo. Contudo, o Co_3O_4 ,

mesmo em menor quantidade, ainda domina a eletroquímica da superfície.

A composição $Pt_{30\%}Co_{70\%}$ apresentou a menor área, corroborando com os dados obtidos pela técnica de voltametria cíclica. Tal propriedade sugere que estes materiais podem ser utilizados como catalisadores em reações com potencial interesse tecnológico, uma vez que a área ativa é proporcional à atividade catalítica.

4. Conclusão

Neste trabalho foram preparados eletrodos binários contendo óxido de platina e óxido de cobalto depositado sobre titânio metálico, em diversas proporções. O comportamento eletroquímico destes materiais foi investigado em meio alcalino pela técnica de voltametria cíclica. Os resultados mostraram que os catalisadores apresentaram um comportamento eletroquímico semelhante àquele obtido para o Co_3O_4 . Além disso, a área eletroquimicamente ativa se mostrou dependente da quantidade de Pt contida no filme, sendo que a composição $Pt_{90\%}Co_{10\%}$ apresentou o maior valor. Os resultados obtidos sugerem que os eletrodos $Pt_{60\%}Co_{40\%}$, $Pt_{75\%}Co_{25\%}$ e $Pt_{90\%}Co_{10\%}$ possuem 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] TRASATTI, S. *Electrochim. Acta*, v.45, p.2377-2385, 2000.
- [2] SILVA, L. M. da; FARIA, L. A. de; BOODTS, J. F. C. *J. Electroanal. Chem.*, v.532, p. 141-150, 2002
- [3] PROFETI, L.P.R.; PROFETI, D.; OLIVI, P. *Inter. J. Hydrogen Energy*, v.34, p.2747-2757, 2009.
- [4] LAOUINI, E.; HAMDONI, M.; PEREIRA, M.I.S.; DOUCH, J.; MENDONÇA, M.H.; BERGHOUTE, Y.; SINGH, R.N. *J. Appl. Electrochem.*, v. 38, p. 1485-1494, 2008.