

ELETROXIDAÇÃO DE METANOL E ETANOL SOBRE ELETROCATALISADORES DE PtAu

Elisete A. Batista^{1*}, Almir Oliveira Neto², Estevam V. Espinacé²

¹Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, IQ-UNESP, R. Francisco Degni, 55, CEP 14801-970, Araraquara-SP, Brasil; ²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-900, São Paulo-SP, Brasil.
ebatista@iq.unesp.br

RESUMO: Nanocatalisadores de PtAu suportados em carbono foram preparados por redução com borohidreto. Os difratogramas de raios-X mostraram que há formação de liga entre o Au e a Pt em toda a faixa de composição, diferentemente do que ocorre no material “bulk” onde há uma lacuna de miscibilidade entre os dois metais. Os catalisadores foram testados para a eletroxidação de metanol e etanol. O catalisador de PtAu com composição 50:50 apresentou maiores correntes em condições potenciodinâmicas do que a Pt pura, mesmo apresentando uma área ativa de Pt menor. Para o caso do metanol, aparentemente, este catalisador apresenta maior resistência ao envenenamento com CO e, no caso do etanol, pode estar havendo uma mudança no mecanismo da reação devido à presença do ouro junto à Pt (modificação das propriedades eletrônicas da Pt). Estudos mais detalhados de caracterização dos materiais e identificação dos produtos e intermediários de reação ainda são necessários para um melhor entendimento do efeito.
Palavras-chave: eletrocatalise, nanocatalisadores, PtAu, células a combustível

INTRODUÇÃO

Materiais nanoparticulados apresentam propriedades catalíticas diferenciadas com relação ao material “bulk”. No caso do ouro, esta diferença é particularmente notável. O ouro sempre foi considerado como o mais inerte dos metais e, assim, apresentaria utilidade restrita em catálise. Entretanto, nas duas últimas décadas, centenas de trabalhos na área de catálise heterogênea têm mostrado que, quando nanoparticulado, o ouro pode apresentar atividade catalítica extraordinária frente a determinadas reações [1,2]. Existe uma grande perspectiva de que toda a potencialidade que tem sido observada para o ouro em estudos de catálise heterogênea possa se estender para a área de eletrocatalise, especialmente, para aplicações na área de células a combustível. Vários trabalhos já têm demonstrado a possibilidade de utilização do ouro em reações de interesse na área de células a combustível. A Pt é o principal metal utilizado na eletrocatalise das reações utilizadas nas células a combustível. Assim, a maioria dos estudos envolve a adição de ouro à Pt e ligas de Pt com outros metais. Foi relatado recentemente, por exemplo, que eletrocatalisadores de Pt, utilizados para a redução de oxigênio no cátodo de células a combustível, podem ser estabilizados contra dissolução, em condições de ciclagem contínua, através da adição de “clusters” de ouro [3]. A eletroxidação de metanol em catalisadores de Pt e Pt-Ru contendo Au também tem sido estudada; Park et al. prepararam nanopartículas de Au suportadas em carbono (~3-5nm de diâmetro) e, em seguida, eletrodepositaram Pt sobre as mesmas [4]. Os eletrocatalisadores preparados desta forma apresentaram atividade catalítica equivalente ao catalisador de Pt pura, porém com uma carga menor de Pt. Assim, os autores concluem que, por este método, catalisadores eficientes podem ser preparados com uma pequena quantidade de Pt e, aplicados também para outras reações, além da eletroxidação de metanol [4]. Matsuoka et al. depositaram nanopartículas de Au (~4nm de diâmetro) em um catalisador de Pt-Ru/C e observaram que tal catalisador é mais eficiente para a oxidação de metanol em baixos potenciais (<0,45V vs ERH) do que o catalisador de Pt-Ru/C sem a modificação com ouro [5]. A preparação de nanopartículas de PtAu leva à formação de ligas em todas as proporções [6], diferentemente do material “bulk” que apresenta uma lacuna de miscibilidade entre 20 e 90% de Au [7]. Essa formação de liga com o ouro pode levar à modificação das propriedades eletrônicas da Pt e, consequentemente, das propriedades eletrocatalíticas. Os estudos com eletrocatalisadores contendo ouro ainda são limitados e há uma grande falta de estudos sistemáticos que permitam um melhor discernimento sobre o efeito deste metal na eletrocatalise de reações como a eletroxidação de álcoois, por exemplo. Neste trabalho, o objetivo foi a preparação e caracterização de ligas de PtAu com diferentes proporções e o estudo da atividade eletrocatalítica para as reações de oxidação de metanol e etanol em meio ácido.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os catalisadores de PtAu foram preparados da seguinte forma: os sais dos metais ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foram adicionados a uma solução contendo 25 mL de água deionizada e 25 mL de álcool isopropílico. Em seguida, foi adicionado o carbono (Vulcan XC72R) e o sistema foi deixado em ultrassom por 10 min. Na sequência, adicionou-se (sob agitação e de uma só vez) 10 mL de uma solução contendo 1,0 mmol de borohidreto em NaOH 0,01M. O sistema foi deixado sob agitação por 30 min. Em seguida, o catalisador foi filtrado, lavado e deixado para secar a 80°C por 2h.

Foram preparados catalisadores de Au puro, Pt puro e Pt:Au nas proporções 90:10, 70:30, 50:50, 30:70 e 10:90. Para as medidas eletroquímicas os catalisadores foram utilizados em eletrodo de camada fina porosa ou na forma de camada ultra-fina. Como eletrólito suporte foi utilizado H_2SO_4 0,5M. O contra-eletodo foi uma placa de Pt e os potenciais foram registrados versus um eletrodo reversível de hidrogênio. As medidas foram realizadas com um potenciostado Autolab modelo 128N. Medidas de difração de raios-X foram realizadas usando um difratômetro Rigaku modelo miniflex II, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X obtidos dos catalisadores de PtAu preparados são apresentados na Figura 1. Nos extremos estão os difratogramas de Pt puro e Au puro, preparados pelo mesmo método. O ouro e a platina apresentam a mesma estrutura cristalina, cúbica de face centrada. Os picos da estrutura do ouro aparecem em valores de 2θ mais baixos, pois o átomo de ouro é maior que o de platina e, portanto, apresenta parâmetro de rede maior. Observa-se que, em vez do aparecimento de picos referentes à presença de ouro e de platina, o que acontece é o deslocamento de todos os picos para valores de 2θ mais baixos, à medida que a quantidade de Au aumenta no catalisador, sugerindo a formação de ligas de PtAu, em vez de fases segregadas de Au e Pt. Os parâmetros de rede foram estimados a partir da Lei de Vegard, e são mostrados na Figura 2, em função da quantidade de ouro. Os tamanhos médios de cristalitos foram calculados utilizando a equação de Scherrer e os valores variaram com a composição, ficando entre 2,5 e 5,0nm, exceto o ouro puro, que apresentou tamanho médio de cristalito de 12,7nm.

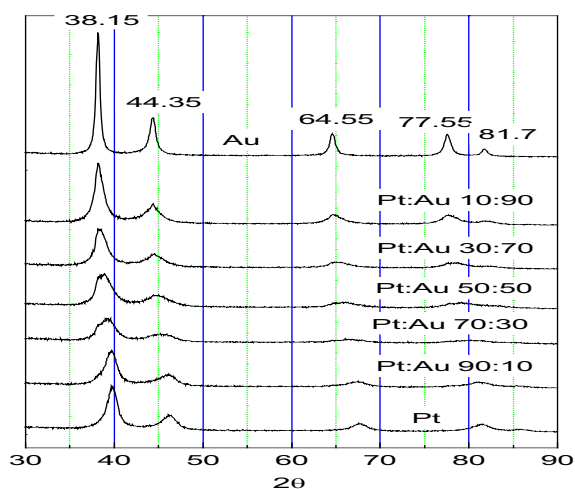


Figura 1: Difratogramas de raios-X dos catalisadores de Pt, Au e PtAu suportados em carbono.

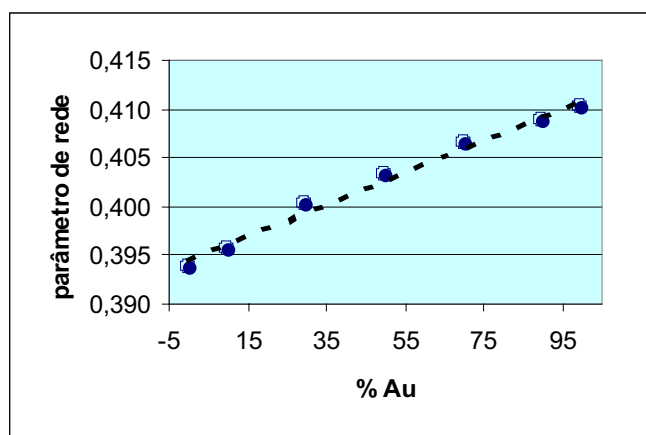


Figura 2: Parâmetros de rede, calculados pela lei de Vegard.

Os voltamogramas cíclicos dos catalisadores em eletrólito suporte são apresentados na Figura 3. Observa-se a diminuição na corrente da região de hidrogênio a medida que aumenta a quantidade de ouro na liga. A relação entre as áreas ativas de Pt nos diferentes catalisadores foram calculadas, tanto pela integração da região de hidrogênio (VCs

em ácido) como pela oxidação de uma monocamada de CO adsorvido. As relações entre as áreas, ou seja, os valores de carga obtidos para cada catalisador divididos pela carga obtida com o catalisador de Pt pura, são apresentadas na Tabela 1. Os catalisadores preparados foram testados para as reações de eletroxidação de metanol e etanol. As varreduras no sentido positivo dos primeiros ciclos dos voltamogramas cíclicos obtidos em solução 0,5M de metanol e 0,5M de etanol são mostrados na Figura 4. Durante a primeira varredura voltamétrica observa-se que o catalisador de PtAu 50:50 apresenta corrente superior à da Pt pura. No caso do metanol, isso, provavelmente, é devido à maior resistência ao envenenamento por CO, já que menos sítios adjacentes de Pt estão disponíveis; e sítios adjacentes de Pt são necessários para a desidrogenação oxidativa do metanol até CO. As curvas cronoamperométricas mostraram que, em condições potencioestáticas, o catalisador de PtAu 50:50 fornece aproximadamente metade da corrente obtida com Pt pura. Já no caso do etanol, a formação de CO é bem menor, pois há a problemática da quebra da liga C-C. E, também em condições potencioestáticas, o catalisador de PtAu 50:50 apresentou correntes muito próximas da Pt pura, mesmo tendo uma área de Pt menor. Assim, é possível que o mecanismo da reação esteja sofrendo modificação pela presença do ouro junto à Pt. Estudos mais detalhados de análise de produtos por cromatografia líquida de alta eficiência e espectroscopia no infravermelho serão realizados para procurar entender que tipo de efeito está ocorrendo.

Tabela 1: Relação entre as áreas dos catalisadores preparados.

Calisador	Áreas relativas
Pt	1,00
PtAu 90:10	0,71
Pt:Au 70:30	0,60
Pt:Au 50:50	0,36
Pt:Au 30:70	0,17

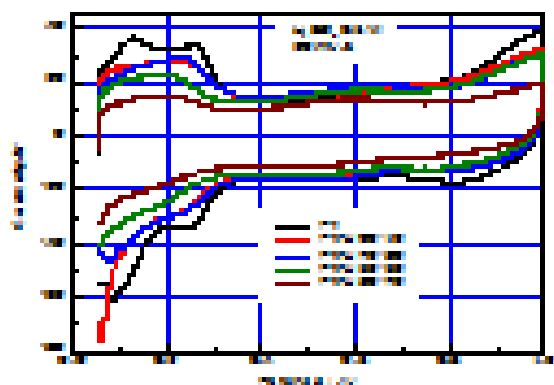


Figura 3: Voltmogramas cíclicos, a 20 mVs⁻¹, dos catalisadores de PtAu em solução de H₂SO₄ 0,5 M.



Figura 4: Varreduras positivas de voltamogramas cíclicos (1º ciclo, a 10 mVs⁻¹) obtidos com os catalisadores preparados em solução de H₂SO₄ 0,5 M + Metanol 0,5 M e H₂SO₄ 0,5M + Etanol 0,5 M, como indicado.

AGRADECIMENTOS: FAPESP e CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] HARUTA M., KOBAYASHI T., SANO H., YAMADA N. "Novel gold catalysts for the oxidation of carbon-monoxide at a temperature far below 0-degrees-C", *Chem. Lett.* 2: 405-408, 1987.
- [2] HUTCHINGS G.J. "Vapor phase hydrochlorination of acetylene: correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts", *J. Catal.* 96(1): 292-295, 1985.
- [3] ZHANG J., SASAKI K., SUTTER E., ADZIC R.R. "Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters", *Science* 315(5809): 220-222, 2007.
- [4] PARK, I-S., LEE K-S., JUNG D-S., PARK H-Y., SUNG Y-E. "Electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-au nanoparticles for methanol electro-oxidation", *Electrochim. Acta* 52(18): 5599-5605, 2007.
- [5] MATSUOKA K., MIYAZAKI K., IRIYAMA Y., KIKUCHI K., ABE T. "Novel anode catalyst containing gold nanoparticles for use in direct methanol fuel cells", *J. Phys. Chem. C* 111(7): 3171-3174, 2007.
- [6] MOTT D., LUP J., NJOKI P.N., LIN Y., WANG L. ZHONG C-J. "Synergistic activity of gold-platinum alloy nanoparticle catalysts", *Catalysis Today* 122: 378-385, 2007.
- [7] PONEC V., BOND G.C (EDS). *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, 1995.