

Eletro-oxidação de etanol em platina-nióbio

Estudante de Graduação Autor: Higor Santos Alves

Orientadores: Dra. Naiza Vilas-Bôas e Prof. Dr. Hamilton Varela

Universidade de São Paulo

higor.alves@usp.br

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar a dinâmica oscilatória durante a eletro-oxidação de etanol utilizando catalisadores de platina-nióbio suportados em carbono (PtNb/C). O catalisador preparado foi primeiramente caracterizado fisicamente por espectroscopia de dispersão de energia por raios X (EDS), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura-transmissão (STEM). Posteriormente, realizou-se avaliação eletroquímica por voltametria cíclica (VC) e chronoamperometria.

Métodos e Procedimentos

O PtNb/C foi sintetizado via redução química com borohidreto de sódio [1], utilizando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e Nb_2O_5 como precursores metálicos. Os reagentes foram dispersos em uma mistura de água e álcool isopropílico contendo carbono Vulcan como suporte, sob agitação magnética. O precipitado foi filtrado, lavado e seco em estufa a 80°C por 2 h. O material obtido foi depositado por gotejamento sobre eletrodo de carbono vítreo afim de se obter uma camada fina que foi utilizado como eletrodo de trabalho em célula eletroquímica convencional com meio ácido $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$. As voltametrias cíclicas foram realizadas após a adição de etanol ($0,5\text{ M}$) para obtenção do perfil eletroquímico. Posteriormente, o comportamento oscilatório foi investigado por chronoamperometria. Os experimentos foram

conduzidos com PtNb/C sintetizado e Pt/C comercial para comparação.

Resultados

A partir dos procedimentos experimentais, os seguintes resultados foram obtidos para o catalisador Pt/C comercial e para o catalisador PtNb/C sintetizado, para a caracterização física, a análise por DRX revelou picos intensos característicos da platina, indicando alta cristalinidade. A análise EDS e STEM, pode confirmar a presença do nióbio na incorporação. Essa incorporação é relevante, pois espécies de Nb_2O_5 podem auxiliar na oxidação de intermediários fortemente adsorvidos [2,3], como CO, e modificar a estrutura eletrônica da Pt [3]. Contando com isso, a síntese do material PtNb/C foi bem-sucedida, resultando em um catalisador com alta cristalinidade confirmado por DRX. A presença de nióbio na estrutura, confirmada por EDS e pelo mapeamento feito pelo STEM, sendo um resultado crucial, pois a incorporação deste metal é fundamental para melhorar o desempenho eletroquímico do material na oxidação do etanol. Para a montagem da célula eletroquímica, foi preparado o eletrodo de trabalho o carbono vítreo por meio de uma suspensão preparada, afim de realizar as medidas eletroquímicas de uma camada fina na superfície do eletrodo, logo após, foram realizados VCs para ativação da camada na superfície do eletrodo, para logo adicionar de etanol ao sistema. A atividade eletroquímica de ambos os catalisadores foi

avaliada por voltametria cíclica (VC) e chronoamperometria. Os resultados da chronoamperometria estão apresentados na Figura 1, a seguir:

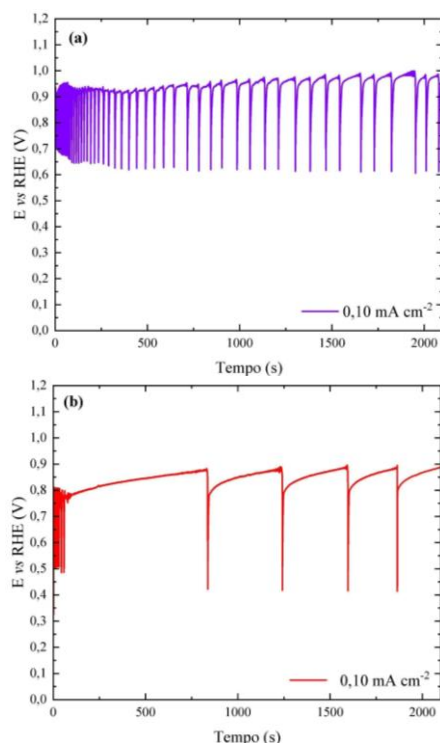


Figura 1: (a) Chronoamperometria do material Pt/C e (b) PtNb/C na presença de etanol (0,5 M) em meio ácido de H_2SO_4 (0,5 M) a 25 °C.

Nos ensaios eletroquímicos, ambos os catalisadores (PtNb/C e Pt/C) apresentaram perfis característicos da oxidação de etanol. O PtNb/C exibiu corrente inicial semelhante à do Pt/C, mas sua resposta oscilatória apresentou menor período e maior tendência ao envenenamento da superfície, possivelmente pela formação de acetaldeído, ácido acético e CO_2 [2,4,5]. Esse comportamento sugere que, embora o Nb introduza uma forte afinidade por átomos de oxigênio, o excesso de óxido semiconductor pode afetar a condutividade elétrica e reduzir a estabilidade [6]. Ainda assim, a atividade próxima à do Pt/C comercial indica que o PtNb/C é promissor como material alternativo, combinando custo reduzido com desempenho competitivo.

Conclusões

Os resultados indicam que o PtNb/C, contendo quantidades significativas de Nb_2O_5 , é capaz de apresentar desempenho eletroquímico próximo ao Pt/C comercial, apesar de seu caráter semiconductor. A incorporação do nióbio favorece a oxidação de intermediários e sugere que o PtNb/C é uma alternativa eficiente e economicamente viável para sistemas de oxidação de etanol em células eletroquímicas.

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Prof. Hamilton Varela e a coorientadora Dra. Naiza Vilas Boas, pela paciência e pelos ensinamentos ao longo de todo o projeto; aos amigos do Laboratório de Eletroquímica do IQSC, pelo apoio; e ao Programa Unificado de Bolsas (PUB) da USP pela bolsa concedida

Referências

- [1] T. A. Rocha, J. J. Linares, F. Colmati, E. D. Ciapina, E. R. González. *J. Electrochem. Soc.* **17** (2015) 57, doi: 10.1149/06917.005.
- [2] Delmonde, M. V. F., Nascimento, M. A., Nagao, R., Cantane, D. A., Lima, F. H. B. & Varela, H. J. *Phys. Chem.*, **118** (2014) 17699 doi: 10.1021/jp5044915.
- [3] K. Sasaki, L. Zhang, R. R. Adzic. *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 1989 doi: 10.1039/B718580D..
- [4] Antolini, E. *Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells. J. Power Sources*, **170** (2007) 12. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.04.009.
- [5] Han, L.; Ju, H.; Xu, Y., *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 15156, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.034.
- [6] Emeka, N. C., *J. Coat. Technol. Res.*, **10** (2020) 1246. doi:10.3390/coatings10121246.