

ESTUDO MECANISTICO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE HIDROGÊNIO (ROH) SOBRE FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS PT-M (M = Mn, Pb, Sb e Sn).

Andréia Franco Innocente, Antonio Carlos Dias Ângelo. – Química – Laboratório de Eletrocatalise – Departamento de Química – Faculdade de Ciências – Campus de Bauru.

A reação de oxidação de hidrogênio (ROH) é uma reação extremamente importante que ocorre no anodo de uma célula a combustível com eletrólito polimérico (PEMFC). Muitos estudos da ROH tem sido realizado sobre a superfície da platina, indicando a alta eficiência do eletrocatalisador para a oxidação do hidrogênio. Mesmo sendo a platina considerada como o melhor eletrocatalisador para oxidação do hidrogênio em meio ácido, um grave problema surge quando a célula é alimentada por hidrogênio impuro, procedente da reforma de outros combustíveis (gás natural, biogás, metanol, etanol, etc). Nesse caso, o produto pode vir acompanhado de pequenas quantidades de monóxido de carbono e esta substância, além de ser altamente poluente ao meio ambiente, se adsorve quimicamente sobre a platina, contaminando irreversivelmente o eletrocatalisador e diminuindo assim drasticamente a eficiência do sistema. A platina apresenta também como obstáculo seu alto custo e o possível comprometimento das reservas mundiais caso as células combustíveis venham a ser extensivamente empregadas.

Uma possível solução para o problema de envenenamento do eletrocatalisador baseia-se na adição de outro metal a Pt, como Mo, Ru e Sn, formando ligas ou co-depósitos [1-3], que diminui a susceptibilidade de envenenamento por CO. O mecanismo responsável por essa melhoria não está claro, no entanto pode ser atribuído a uma modificação da densidade eletrônica superficial devido à adição de outro metal a Pt que facilitaria a dessorção de CO; pela disponibilidade de espécies oxigenadas na superfície, favorecendo a oxidação do intermediário não reativo. O rutênio, por exemplo, leva à formação de espécies oxigenadas em potenciais inferiores a 0,25 V, facilitando a oxidação do CO a CO₂, já na platina, as espécies oxigenadas são formadas em potenciais acima de 0,8 V, diminuindo a eficiência do processo [4]; outro fato que desfavorece o envenenamento por CO é o chamado efeito de “terceiro-corpo”, que diminui a possibilidade de adsorção do intermediário/produto envenenador numa configuração estável sobre a superfície eletródica.

No atual estágio de desenvolvimento desta área de pesquisa, as fases intermetálicas ordenadas compostas por platina e outros metais de transição têm se mostrado uma excelente estratégia visto que podem fornecer o mesmo efeito sinérgico mencionado acima aliado a uma estabilidade física e química muito maior, além de possuir viabilidade econômica favorável devido a um custo menor, já que a quantidade de platina utilizada para sua obtenção se reduz.

Diante do exposto, o presente trabalho apresenta os resultados experimentais obtidos a partir do estudo mecanístico da ROH sobre platina e as fases intermetálicas ordenadas PtM (M = Mn, Pb, Sb e Sn).

As fases intermetálicas ordenadas PtMn, PtPb, PtSb e PtSn foram obtidas a partir da fusão dos metais puros, pesados de acordo com a proporção estequiométrica 1:1 em átomos, em forno de arco voltaico sob atmosfera de argônio de alta pureza. O material assim obtido foi submetido a uma segunda fusão, também em atmosfera de argônio, num forno de indução e tratado termicamente por 24 horas para estabilização da fase desejada. Os intermetálicos produzidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (Método do Pó - DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), tendo sido constatada a composição desejada da fase intermetálica bem como a homogeneidade do material obtido.

As pastilhas de Pt-M obtidas segundo o procedimento descrito anteriormente foram embutidas, sob pressão, em um tarugo de Teflon, em uma configuração adequada à obtenção dos estudos eletroquímicos.

A avaliação dos materiais eletródicos como eletrocatalisadores na reação de oxidação do hidrogênio em meio ácido foi realizada através de curvas de estado estacionário obtidas pela técnica de cronoamperometria, a qual permite um estudo cinético e proporciona informações a respeito do mecanismo mais provável para ROH sobre os intermetálicos. Todas as medidas foram realizadas em solução eletrolítica de HClO₄ (Merck, 50%) 0,15M a temperatura ambiente. Foi empregado como sistema de referência o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e como eletrodo auxiliar um fio de Platina. Nesses ensaios foram obtidas as variações da corrente com o tempo em um determinado pulso

potencial para ROH; os transientes de corrente foram obtidos no intervalo potencial de aproximadamente 0 a 0,030 V, utilizando um tempo de 10 s, que se mostrou adequado para que a corrente atinja um estado estacionário. A partir da corrente medida após 10 s em cada curva de estado estacionário, tornou-se possível a construção dos diagramas de Tafel, que foram utilizados para determinação do mecanismo da ROH, através do coeficiente angular. Estes diagramas também foram utilizados para determinação da densidade de corrente de troca, i_0 . Durante a coleta dos dados de cronoamperometria, os eletrodos foram rodados a uma velocidade de 3500 rpm após verificar que os resultados obtidos eram os mesmos independentes da velocidade. A técnica foi empregada utilizando um sistema rotatório da Pine Instruments acoplado ao Potenciostato/Galvanostato EGG&PAR modelo 283, através do software M270.

A identificação do mecanismo e da etapa determinante da velocidade da reação é muito importante no estudo cinético de um sistema visto que possibilita estabelecer uma relação entre a atividade eletrocatalítica do material com as propriedades do mesmo, identificando-se em qual etapa mecanística houve um efetivo aumento da velocidade. A equação de Tafel (Eq. 1) [5] mostra que os termos dependentes do material eletródico são o coeficiente b , que determina o mecanismo da reação eletroquímica e a densidade de corrente de troca (i_0) e que determina a atividade catalítica intrínseca de uma reação eletroquímica, dessa forma quanto maior o valor de i_0 , maior será o efeito eletrocatalítico do material eletródico, ou seja, maior será a velocidade da reação sobre o material.

$$i = i_0 \exp [-\eta / b] \quad (1)$$

A Tabela I mostra as previsões teóricas para o coeficiente de Tafel para os vários mecanismos e situações cinéticas da reação de oxidação de hidrogênio em meio ácido [6].

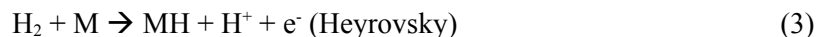
Tabela I. Coeficientes de Tafel para os mecanismos da reação de oxidação de hidrogênio em meio ácido.

Mecanismo	Etapa Determinante	b (mV.dec ⁻¹)
Tafel/Volmer	Tafel	30
Heyrovsky/Volmer	Heyrovsky	118
Tafel-Volmer, Heyrovsk-Volmer	Volmer	59

O mecanismo e a cinética para ROH tem sido extensivamente investigado [6,7,8], mostrando que o mecanismo mais aceito é composto primeiramente por uma etapa de adsorção química do gás na superfície do eletrocatalisador [7].



ou adsorção eletroquímica



seguida pela descarga do átomo de hidrogênio adsorvido:



A velocidade das reações (2) e (3) podem variar de acordo com o eletrodo e eletrólito utilizado, dessa forma o mecanismo da ROH pode ser formado pelas etapas Tafel/Volmer ou por Heyrovsky/Volmer. No eletrodo de platina, o mecanismo Tafel/Volmer, com Tafel sendo a etapa determinante da velocidade, tem sido proposto para esta reação em meio fortemente ácido [7]. A Figura 1 (A) mostra o diagrama de Tafel corrigido para o transporte de massa assumindo cinética reversível para ROH sobre a Pt, com o qual foi possível verificar o mecanismo da ROH através da determinação do coeficiente de Tafel (b). De acordo com o coeficiente de Tafel obtido experimentalmente, 35 mV.dec⁻¹, nota-se que o mecanismo da reação realmente compreende aquele proposto por outros pesquisadores, ou seja, o mecanismo Tafel/Volmer tendo Tafel como a etapa

determinante da velocidade. Estudos realizados por Markovic e colaboradores [6] em solução de H_2SO_4 0,05 M saturada com H_2 a temperatura de 303 K, e utilizando Pt(110) como eletrodo de trabalho mostrou um coeficiente de Tafel de 28 mV.dec^{-1} .

Ainda no estudo citado anteriormente de Markovic e colaboradores [6] foi observado uma densidade de corrente de troca de $0,98 \text{ mA.cm}^{-2}$ a temperatura de 303 K, bastante próxima do valor de $1,08 \text{ mA.cm}^{-2}$ obtido neste estudo a temperatura ambiente.

A Figura 1 mostra os diagramas de Tafel obtidos para (B) PtSb e (C) PtSn em ácido perclórico, através de medidas de cronoamperometria, como representação dos demais intermetálicos.

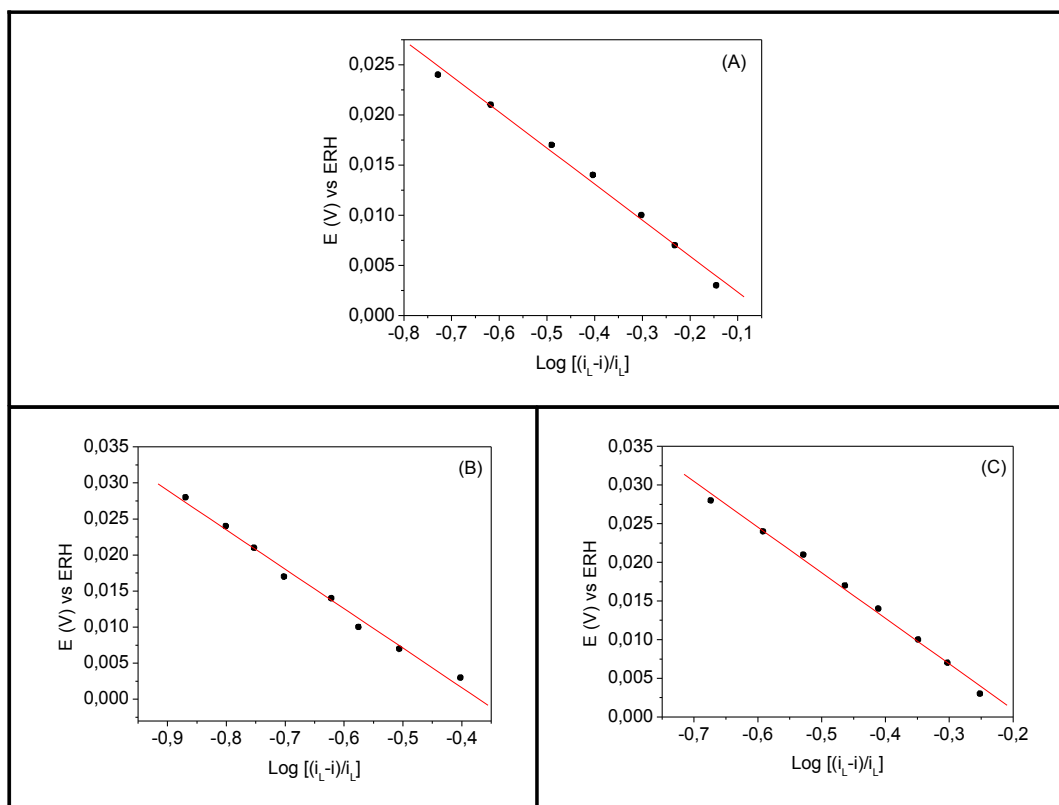


Figura 1 - Diagramas de Tafel corrigidos para o transporte de massa assumindo cinética reversível para ROH, sobre (A) Pt, (B) PtSb e (C) PtSn em solução de HClO_4 0,15 M.

A Tabela II apresenta os coeficientes de Tafel, o mecanismo proposto e a densidade de corrente de troca para as fases intermetálicas em comparação com a Pt. A análise desta Tabela permite verificar que os intermetálicos PtSb e PtSn possuem coeficiente de Tafel mais próximo de 59 mV.dec^{-1} , por isso o mecanismo mais provável para ROH sobre estas superfícies exibe duas possíveis etapas de adsorção, Tafel (adsorção química) ou Heyrovsky (adsorção eletroquímica), não sendo possível definir qual delas esteja ocorrendo, seguida pela etapa de descarga do átomo de hidrogênio adsorvido, Volmer, que é a determinante da velocidade. O PtMn apresentou coeficiente de Tafel de 176 mV.dec^{-1} , o que aponta para o mecanismo Heyrovsky-Volmer, tendo Heyrovsky como a etapa determinante da velocidade, no entanto este mecanismo não pode ser categoricamente afirmado visto que o coeficiente de Tafel previsto para ele é de 118 mV.dec^{-1} , dessa forma outros tipos de processos podem estar ocorrendo concomitantemente à ROH e que estejam causando essa variação no parâmetro de Tafel. O material PtPb apresentou um valor de b anômalo (317 mV.dec^{-1}), dessa forma não é possível tecer nenhuma consideração plausível sobre seu mecanismo.

Tabela II. Análise mecanística e cinética para a reação de oxidação de hidrogênio na Pt e nos intermetálicos PtM em ácido perclórico 0,15M, à temperatura ambiente.

MATERIAL	b (mV.dec ⁻¹)	i_0 (mA.cm ⁻²)	Mecanismo	Etapa determinante da velocidade
Pt	35,88	1,08	Tafel/Volmer	Tafel
PtMn	176,00	0,84	Heyrovsky/Volmer	Heyrovsky
PtPb	317,12	1,07	-----	-----
PtSb	54,74	2,35	Tafel- Heyrovsky/Volmer	Volmer
PtSn	58,99	1,53	Tafel- Heyrovsky/Volmer	Volmer

Os valores de i_0 mostrados na Tabela II mostra que os intermetálicos PtSb e PtSn possuem i_0 cerca de 2,17 e 1,41 vezes maiores que a Pt, apresentando, portanto maior atividade eletrocatalítica para a reação. Os materiais PtMn e PtPb apresentaram i_0 menor que a platina apresentando portanto pior desempenho. O material PtPb possui i_0 pouco menor que a platina, mas assim como para o mecanismo não se pode atribuir nenhum desempenho a este material, já que vem apresentado resultados atípicos.

A variação de densidade eletrônica é extremamente importante na atividade eletrocatalítica dos intermetálicos já que a formação dos intermetálicos leva a uma configuração eletrônica superficial distinta dos metais puros, e que com certeza influencia as atividades dos materiais quando utilizados na oxidação do hidrogênio. Com base no mecanismo para ROH sobre a platina em solução de HClO₄, nota-se que a etapa de adsorção (Tafel) é a determinante da velocidade. Quando o antimônio ou o estanho é adicionado à platina, a formação dos intermetálicos PtSb e PtSn leva a densidades eletrônicas dos sítios de adsorção diferentes, as quais possivelmente devem ser adequadas ao favorecimento da etapa de adsorção (Tafel ou Heyrovsky) no mecanismo envolvido na ROH e, portanto, a etapa Volmer se torna a determinante da velocidade. O favorecimento da etapa de adsorção proporciona um incremento cinético na reação global, o que explica o melhor desempenho dos materiais PtSb e PtSn em relação à platina.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Mukerjee, R. C. Urian, S. J. Lee, E. A. Ticianelli, J. McBreen, *J. of the Electrochemical Society*, 151(7), A1094-A1103 (2004).
- [2] D. Lee, S. Hwang, I. Lee, *Journal of Power Sources*, 145, 147-153 (2005).
- [3] N. M. Markovic, A. Widelôv, P. N. Ross, *Catalysis Letters*, 43, 161-166 (1997).
- [4] E. V. Spinacé, A. O. Neto, E. G. Franco, M. Linardi and E. R. Gonzalez, *Quim. Nova*, 27, 648-654 (2004).
- [5] E. A. Ticianelli and E. R. Gonzales, *Eletroquímica: Princípios e aplicações*, p. 128, Edusp, São Paulo (2005).
- [6] N. M. Markovic, B. N. Grgur and P. N. Ross. *J. Phys. Chem. B*, 101, 5405-5413 (1997).
- [7] R. M. Q. Mello and E. A. Ticianelli. *Electrochim. Acta*, 42, 1031 (1997).
- [8] P. M. Quaiano, M. R. G. De Chialvo and A.C. Chialvo, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 4450 (2004);

Bolsa: FAPESP