

Eletrocatalise de oxidação de etanol em sub-monocamadas de Pt depositadas em nanopartículas de Rh/C.

Walter F. Ambrosio (IC), Fabio H. B. Lima (PQ)*

*fabiohbl@iqsc.usp.br

Av. Trab. São-carlense, 400 CP 780 - Instituto de Química de São Carlos, IQSC – USP, SP

Palavras Chave: Eletrocatalise, Etanol, Core-Shell, DEMS

Introdução

A eletrooxidação completa de etanol no ânodo de uma célula a combustível envolve a quebra da ligação C-C, a desidrogenação do álcool e a “adição” de oxigênio para oxidar o CO formado no adsorbato a CO_2 . A platina tem-se mostrado o melhor metal eletrocatalisador na desidrogenação do etanol, mas com baixa atividade nos outros processos. Outros metais possuem melhor atividade para as demais etapas, como o ródio na quebra da C-C. Com o objetivo de aumentar a eficiência de eletroconversão, neste trabalho estudou-se a atividade catalítica de materiais compostos por combinações entre Pt e Rh, em estruturas do tipo *core-shell* ($\text{Pt}_{shell}\text{Rh}_{core}/\text{C}$). Estas estruturas permitem a modulação da estrutura eletrônica e quantidade do metal na superfície, além de possibilitar a exposição do metal no *core* para a adsorção da molécula reagente. Os eletrocatalisadores foram sintetizados como descrito em Ref. [1]. Os produtos reacionais voláteis foram monitorados por Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial *on-line* (DEMS).

Resultados e Discussão

A Fig.1 mostra as correntes faradaicas e de detecção de CO_2 ($m/z = 22$ – fragmento CO_2^{2+}) durante a oxidação potenciodinâmica de etanol. Apesar de uma menor corrente faradaica, a conversão para CO_2 teve melhores resultados para o material formado por sub-monocamadas de Pt sobre Rh/C, em relação a Pt/C.

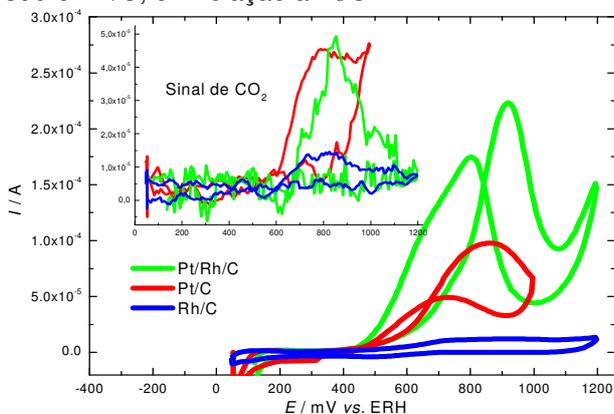


Figura 1. Correntes faradaicas e sinais de massa durante a eletrooxidação de etanol em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}/0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. 10 mV s^{-1} e 25°C . Correntes normalizadas pela área superficial total¹.

Isso indica maior atividade do Rh para a ativação da quebra da ligação C-C. A partir desse resultado foram investigados os efeitos do grau de recobrimento de Pt sobre a nanopartícula de Rh e de tamanho de partícula. Os resultados indicaram que a corrente faradaica aumenta com o aumento da carga de Pt (não mostrado), mas com decréscimo da eficiência de eletroconversão. A composição superficial ótima, que conduz a um balanço entre alta corrente faradaica e alta eficiência para a formação de CO_2 está sob investigação. A Fig. 2 mostra as voltametrias de oxidação de etanol em sub-monocamadas de Pt depositadas em substratos de Rh/C com diferentes tamanhos de partícula.

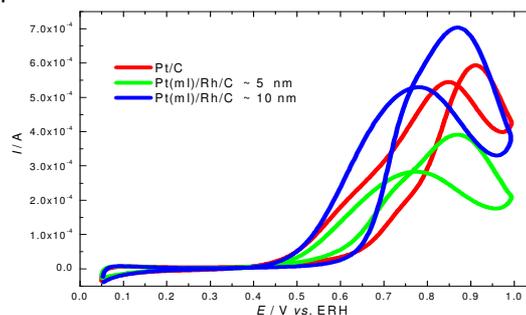


Figura 2. Eletrooxidação de etanol a em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}/0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. 10 mV s^{-1} e 25°C , para catalisadores com diferentes tamanhos de partícula. Correntes normalizadas pela área superficial total¹.

Observa-se que o material com maior tamanho de partícula apresentou maior corrente faradaica. Isso pode estar associado com a velocidade de remoção de intermediários reacionais formados após a quebra da C-C (etapa determinante em altos potenciais), devido ao menor centro de banda d (menor reatividade química) para a nanopartícula com 10nm.

Conclusões

Os eletrocatalisadores de Pt/Rh/C apresentam maior eficiência de eletroconversão em relação à Pt/C. Maiores partículas mostram maior atividade em função da mais rápida remoção dos intermediários reacionais.

Agradecimentos

CNPq - PIC e FAPESP

¹ F.H.B. Lima, E.R. Gonzalez, Appl. Catalysis B: Environmental. 79(4) (2008) 341.