

Estudo de eletrocatalisadores de Pt/Au/C para a eletrooxidação de etanol.

Daniela Riello (IC), Fabio H. B. Lima (PQ)*

*fabiohbl@iqsc.usp.br

Av. Trab. São-carlense, 400 CP 780 São Carlos, SP
Etanol, eletrooxidação, nanopartículas core-shell, DEMS.

Introdução

O etanol pode ser obtido a partir da biomassa e, sendo um combustível renovável, é um candidato promissor para aplicações em células a combustível. Pt tem mostrado alta atividade catalítica em relação a outros metais, mas com baixa atividade para a oxidação de intermediários adsorvidos em baixos potenciais e para a quebra da ligação C-C em altos potenciais. Entretanto, o uso de átomos de Ru e Rh em associação com a platina tem mostrado um significativo aumento da eficiência de eletrooxidação [1]. Esses eletrocatalisadores, entretanto, possuem alta carga de metais nobres. Assim, torna-se desejável o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes com baixa carga de metais nobres, para reduzir o custo total do material eletrocatalisador. Este trabalho teve como objetivo a síntese de eletrocatalisadores compostos por depósitos de Pt e Rh em nanopartículas de Au/C formando, portanto, nanopartículas do tipo *core-shell*, para a oxidação de etanol. As monocamadas de Pt foram depositadas sobre a superfície das nanopartículas de Au/C utilizando-se o método de UPD [2]. As medidas eletroquímicas foram conduzidas em uma célula eletroquímica de três eletrodos, adaptada para o acoplamento em um espectrômetro de massas *on-line* (DEMS, *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) [1].

Resultados e Discussão

A Fig. 1 mostra as curvas de corrente em função do potencial para a eletro-oxidação de etanol e o sinal de massa para acetaldeído ($m/z = 29$) e CO_2 ($m/z = 22$), para o material formado pelo depósito de Pt em Au/C e para Pt/C. Os resultados mostram que quando se tem um recobrimento de Pt em Au/C próximo de 70% (representado por Pt/Au/C), as correntes faradaicas e os sinais de massa são inferiores em relação aos sinais para Pt/C. No entanto, quando se tem a duplicação do grau de recobrimento por Pt (entre 1 e 2 monocamadas, representado por PtPt/Au/C) as correntes faradaicas se aproximam do comportamento da Pt/C.

A menor corrente faradaica e o menor sinal de CO_2 para Pt/Au/C indica que a estrutura eletrônica da Pt sofre um aumento do seu centro de banda d, em função do maior parâmetro de rede do Au [2]. Isso leva a uma menor atividade da Pt para a remoção dos intermediários reacionais. Já para PtPt/Au/C, esse efeito é minimizado, e o comportamento da Pt se assemelha ao comportamento da Pt/C.

O depósito de Pt e Rh na superfície do Au/C, (não mostrado) apresentou um aumento do sinal para CO_2 , o que evidencia sua maior atividade para quebra da ligação C-C.

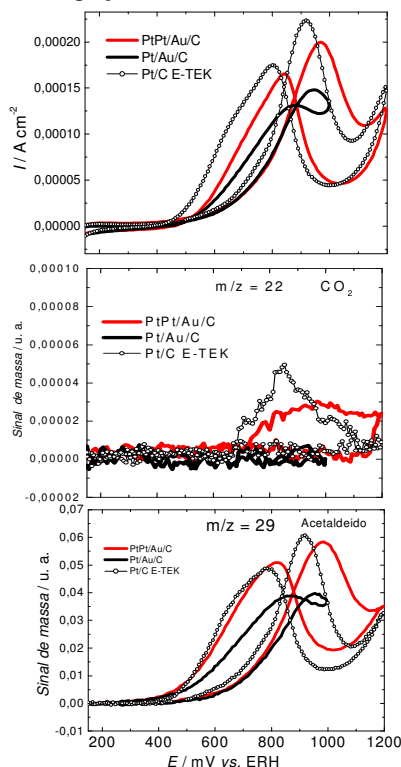


Figura 1: Eletro-oxidação de etanol nos diferentes eletrocatalisadores: (a) Correntes faradaicas; sinais de massa (correntes iônicas) para formação de (b) CO_2 ($m/z = 22$, CO_2^{2+}) e (c) acetaldeído ($m/z = 29$, CHO^+), em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 . Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Conclusões

Os resultados indicaram que correntes faradaicas e eficiências de eletroconversão próximas de Pt/C podem ser atingidas utilizando-se catalisadores do tipo *core-shell*. Como estas nanopartículas têm menor quantidade de Pt, apresentam atividades mássicas (corrente/massa Pt) muito maiores que Pt/C.

Agradecimentos

Fapesp, Proc. No 2009/05850-7

- [1] T. Iwasita, E. Pasto, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 531.
- [2] J. Zhang, F.H.B. Lima, M.H. Shao, K. Sasaki, J.X. Wang, J. Hanson, R.R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22701.