

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

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

walterfelicori@gmail.com

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

Palavras Chave: Eletrocatalise, Etanol, Nanopartículas core-shell, DEMS

Introdução

A eletrooxidação completa de etanol no ânodo de uma célula a combustível ainda encontra-se em baixo grau de desenvolvimento, em função da baixa conversão para CO₂ em eletrocatalisadores tais como platina. Em materiais formados pela combinação entre Pt e Rh, a Pt promove desidrogenação da molécula, enquanto o ródio atua preferencialmente na quebra da ligação C–C. Portanto, a combinação entre Pt e Rh leva a uma mais alta eficiência de conversão para CO₂. Esse trabalho tem o objetivo de estudar a influência do grau de cobertura de Pt em Rh/C sobre a distribuição dos produtos reacionais utilizando a espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on-line* (DEMS).

Resultados e Discussão

Por meio do deslocamento galvânico de uma monocamada de Cu, obtida por UPD¹, foram preparados três eletrocatalisadores compostos por um “núcleo” de ródio suportado sobre carbono, (Rh/C) e uma sub-monocamada externa de platina (estrutura do tipo *core-shell*), variando-se a carga de platina no *shell* de acordo com a carga obtida no ciclo de UPD, de modo a obter eletrodos com, aproximadamente, meia, próximo de uma e próximo de duas monocamadas de Pt.

A avaliação das atividades eletrocatalíticas foi feita por meio de voltametria cíclica e cronoamperometria em eletrólito de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹/etanol 0,1 mol L⁻¹. As relações *m/z* monitoradas foram 22 (CO₂⁺⁺), 29 (CHO⁺) e 44 (CO₂⁺ e CH₃CHO⁺).

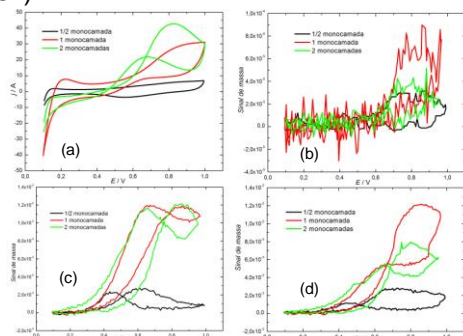


Figura 1. Correntes faradaicas (a) e sinais de massa (b: *m/z* = 22, c: *m/z* = 29 e d: *m/z* = 44) para a de oxidação de etanol durante a voltametria cíclica.

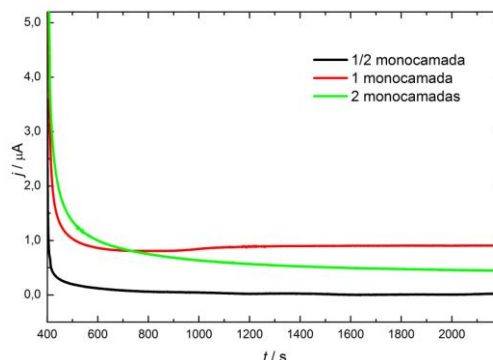


Figura 2. Curva potenciostática durante a cronoamperometria na presença de etanol nos diferentes materiais.

A Fig. 1 mostra as curvas potenciodinâmicas para a eletrooxidação de etanol e os respectivos sinais de massa dos produtos nos diferentes materiais e a Fig. 2 as curvas potenciostáticas. Os resultados mostraram que o material mais eficiente para a reação é o de 1/2 monocamada, mas este apresentando baixa corrente faradaica. Com 2 monocamadas, nota-se maior corrente faradaica inicial, mas baixa eficiência. O balanço ótimo entre corrente e eficiência foi obtido para o material formado por 1 monocamada de platina sobre ródio. O grau de cobertura por platina para este material é de aproximadamente 70% da superfície de ródio, devido a um rearranjo sofrido pelos átomos de Pt. A exposição dos sítios de ródio faz com que este metal participe da reação, auxiliando na quebra da ligação C–C.

Conclusões

O catalisador que apresentou o melhor balanço entre corrente faradaica e eficiência de conversão para CO₂ foi o formado com aproximadamente uma monocamada de Pt em Rh/C, o que foi atribuído à uma balanço ótimo entre as contribuições da Pt e do Rh.

Agradecimentos



Processo FAPESP nº 2009/05545-0

¹ Lima, F. H. B.; Zhang, J.; Shao, M. H.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Ticianelli, E. A e Adzic, R. R. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 399