

# Estudo da atividade de eletrocatalisadores de SnO<sub>2</sub>/Pt/C para a eletrooxidação de etanol por espectrometria de massas on-line.

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

\*fabiohbl@iqsc.usp.br

Av. Trab. São-carlense, 400 CP 780 São Carlos, SP

Etanol, eletro-oxidação, nanopartículas

## Introdução

A eletro-oxidação de etanol exige a confecção de eletrocatalisadores com estrutura e composição que possibilite a quebra da ligação C-C e a oxidação de intermediários reacionais adsorvidos tais como CO e espécies CH<sub>x</sub> [1]. Resultados experimentais têm mostrado que Pt pura apresenta cinética satisfatória somente em altos sobrepotenciais e, ainda, baixa eficiência de eletroconversão para CO<sub>2</sub>. Assim, com o objetivo de aumentar a cinética da eletro-oxidação de etanol em potenciais inferiores e a eficiência da reação, foram estudados eletrocatalisadores nanoestruturados, suportados sobre pó de carbono, compostos pela combinação entre Pt, SnO<sub>2</sub> e Rh. Estudos anteriores mostraram que SnO<sub>2</sub> tem a função de ativar a adsorção da metila e ser “doador” de oxigênio enquanto o Rh oferece sítios para a quebra da ligação C-C.

As nanopartículas de SnO<sub>2</sub>/Pt/C foram obtidas por meio da impregnação/decomposição de SnCl<sub>2</sub> sobre Pt/C. Também, foi investigado o efeito da estrutura e composição, onde nanopartículas de Pt e Rh foram depositadas por redução em meio aquoso e posterior ancoragem sobre a superfície das nanopartículas de SnO<sub>2</sub>/C (PtRh/SnO<sub>2</sub>/C e Pt/SnO<sub>2</sub>). 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]. Nas voltametrias cíclicas, o potencial superior foi limitado a 500 mV para evitar a dissolução do Sn. Para o estudo até valores próximos de 1,0 V, realizou-se somente uma varredura.

## Resultados e Discussão

A Fig. 1 mostra as curvas de corrente em função do potencial para a eletro-oxidação de etanol e os sinais m/z para acetaldeído (29) e CO<sub>2</sub> (22), até 500 mV (esquerda) e 1000 mV (direita) para os diferentes materiais investigados. Nota-se que o material de SnO<sub>2</sub>/Pt/C possui um menor potencial de início da reação. Entretanto, para os três materiais investigados, a corrente faradaica é referente à formação de acetaldeído. Analisando-se as curvas até 1000 mV, observa-se que uma melhor relação CO<sub>2</sub>/acetaldeído foi obtida para Pt/SnO<sub>2</sub>/C. Esta relação foi ainda aumentada com a adição de Rh na composição, entretanto este apresentou a menor corrente faradaica. Esses

resultados indicam que a estrutura do material (disposição ou dispersão entre Pt e SnO<sub>2</sub> tem forte influência na atividade e na eficiência para formação de CO<sub>2</sub>. Entretanto, deve-se investigar estruturas com maiores eficiências para valores de potenciais abaixo de 500 mV, visto a perda de atividade da nanopartícula eletrocatalisadora em função da dissolução do Sn.

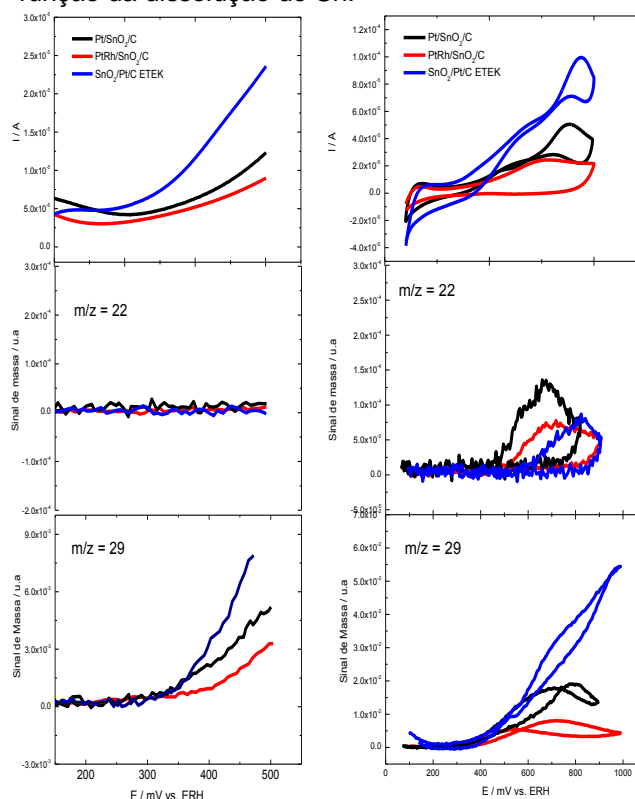


Figura 1: Eletro-oxidação de etanol nos diferentes eletrocatalisadores e seus respectivos sinais de massa (correntes iônicas) para formação de CO<sub>2</sub> (m/z = 22, CO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) e acetaldeído (m/z = 29, CHO<sup>+</sup>), em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/0,1 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub>. Velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>.

## Conclusões

O catalisador com melhor relação CO<sub>2</sub>/aldeído foi o formado por PtRh/SnO<sub>2</sub>/C. Isto pode estar associado com as funções do SnO<sub>2</sub> de ativar a adsorção da metila e ser “doador” de oxigênio e o Rh para a quebra da ligação C-C. Entretanto, outros estudos devem ser realizados para aumentar sua atividade em baixos potenciais.

## Agradecimentos

Fapesp, Proc. N° 2009/05850-7

[1] J.P.I. de Souza, S.L. Queiroz, K. Bergamaski, E.R. Gonzalez, F.C. Nart, J. Phys. Chem. B., 106 (2002) 9825.