



INFLUÊNCIA DA RAZÃO ATÔMICA Pt:Sn NO ELETROCATALISADOR PtSnNi/C PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL¹

Matheus Severo Alcântara²
 Elen Leal da Silva³
 Patrícia dos Santos Correa⁴
 Renato Figueira da Silva⁵
 Cláudio Radtke⁶
 Célia de Fraga Malfatti⁷

Resumo

Células a combustível de etanol direto apresentam um grande potencial como tecnologia para produzir energia limpa, especialmente para fornecer uma eficiente conversão do combustível a baixas emissões de poluentes. O objetivo deste estudo foi sintetizar um catalisador ternário constituído de PtSnNi suportado em carbono Vulcan XC72R. A quantidade de Ni foi mantida constante e a razão atômica Pt:Sn foi variada para verificar como o decréscimo de platina e aumento de estanho pode influenciar a atividade eletrocatalítica de etanol. Os eletrocatalisadores PtSnNi 50:25:15 e PtSnNi 75:10:15 foram sintetizados empregando o método de impregnação/redução pela adição de quantidades para fornecer razões atômicas variáveis específicas e etileno glicol foi usado como agente redutor. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por Difração de Raios-X, Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Voltametria cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Palavras-chave: Catalisador; Nanopartículas; Etanol; Oxidação; Células a combustível.

INFLUENCE OF Pt:Sn ATOMIC RATIO ON PtSnNi/C ELECTROCATALYST FOR ETHANOL ELECTROOXIDATION

Abstract

Direct ethanol fuel cells (DEFCs) show a wide potential as technology to produce clean energy, specially to provide an efficient fuel conversion with low pollutants emission. The aim of this study was to synthesize a ternary catalyst constituted by PtSnNi supported on carbon Vulcan XC72R. The amount of Ni was kept constant and the atomic ratio Pt:Sn was varied to verify how the decrease of platinum and increase of tin could influence the ethanol electrocatalytic activity. The electrocatalysts, PtSnNi 50:25:15 and PtSnNi 75:10:15, were synthesized employing the impregnation/reduction method by adding the amounts to provide atomic ratios specified and ethylene glycol was used as a reducing agent. The electrocatalysts were characterized by X-Ray Diffraction, Rutherford Backscattering Spectroscopy, Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Key words: catalysts, PtSnNi, nanoparticles, ethanol, oxidation, fuel cells.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Graduando em Engenharia Química - LAPEC/Departamento de Metalurgia UFRGS.

³ Mestranda - LAPEC/Departamento de Metalurgia - PPGEM - UFRGS.

⁴ Doutoranda - LAPEC/Departamento de Metalurgia - PPGEM - UFRGS.

⁵ Técnico em Química - Laboratório de Raios-X - Instituto de Geociências - UFRGS

⁶ Prof. Dr. Instituto de Química - UFRGS

⁷ Profª Dra. LAPEC/Departamento de Metalurgia - UFRGS

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, uma das maiores fontes de geração de energia está baseada na queima de combustíveis fósseis, o que tem gerado altos níveis de poluição e diversos problemas ambientais. Uma alternativa ambientalmente correta é a utilização de células a combustível de etanol direto (DEFC).

O etanol é um combustível líquido, de fácil estocagem e manuseio, além de ser uma fonte renovável de energia. Apresenta baixa taxa líquida de emissão de CO₂, pois o dióxido de carbono produzido no ciclo total do combustível é reutilizado para o crescimento da planta. Além do mais, é uma molécula menos tóxica do que o metanol (frequentemente empregado na literatura) e possui uma densidade de energia teórica maior (8,6 kWh kg⁻¹ para o etanol e 6,1 kWh kg⁻¹ para o metanol).⁽¹⁾

As DEFCs são células que operam a baixa temperatura, ou seja, as reações de oxidação e redução apresentam cinética lenta, o que torna necessário o uso de eletrocatalisadores, capazes de acelerar estas reações. Assim, o ânodo e o cátodo são constituídos por uma camada catalítica composta basicamente por platina e outros elementos como estanho, rutênio, níquel, etc. Estes metais ou ligas metálicas são dispersos em uma matriz de carbono condutora.⁽²⁾

A platina é o metal mais eficiente utilizado como eletrocatalisador, sendo empregado como nanopartículas metálicas (de 2-15 nm) constituídas de platina ou ligas de platina, geralmente com metais de transição, suportadas em carbono de alta área superficial (> 200 m² g⁻¹).⁽³⁾

Uma das principais limitações é que, devido à baixa temperatura de operação, o ânodo das DEFCs sofre forte efeito de desativação, pois ocorre passivação da superfície do eletrocatalisador devido à adsorção de espécies produzidas *in situ* como produtos intermediários das reações de oxidação do etanol.⁽³⁾ Este fenômeno, também conhecido por envenenamento, pode ser evitado pela adição de cocatalisadores à platina, particularmente de estanho e rutênio.⁽²⁾

O desempenho superior de eletrocatalisadores binários e ternários para a oxidação do etanol com relação a Pt pura foi atribuído ao efeito bifuncional (mecanismo promovido) e a interação eletrônica entre Pt e metais formando ligas (mecanismo intrínseco).⁽²⁾ De acordo com o mecanismo promovido, a oxidação de espécies contendo oxigênio fortemente adsorvidas é facilitada na presença de óxidos de Ru(Sn) pelo fornecimento de átomos de oxigênio em sítios adjacentes em mais baixo potencial do que acompanhado pela Pt pura. O mecanismo intrínseco postula que a presença de Ru(Sn) modifica a estrutura eletrônica da Pt, e como consequência a adsorção de espécies contendo oxigênio.⁽²⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese das Ligas

Para a obtenção de ligas de Pt-Sn-Ni suportadas em carbono, utilizou-se o processo de impregnação/redução.⁽⁴⁾ Empregou-se etilenoglicol como agente redutor e carbono Vulcan XC72R como suporte.

Inicialmente, preparou-se uma solução com os sais H₂PtCl₆.6H₂O, SnCl₂.2H₂O e NiCl₂ (onde a carga metálica foi 40% em peso) em etilenoglicol e água (75/25 v/v), seguido por adição do carbono e agitação em ultrassom até total dissolução dos sais. Foi ajustado o pH da solução na faixa alcalina (em torno de pH 12) e feito aquecimento à 130°C, com sistema de refluxo, sob agitação, possibilitando a

redução dos metais. As amostras passaram por um processo de centrifugação e secagem em estufa a 80°C por tempo suficiente para apresentarem aspecto seco. A proporção atômica das ligas utilizada nas sínteses está descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Proporções atômicas das ligas utilizadas na síntese.

Liga	Composição
PtSnNi/C – 6	Pt-Sn-Ni 75:10:15
PtSnNi/C – 7	Pt-Sn-Ni 50:25:15

2.2 Caracterização das Ligas

2.2.1 Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A técnica de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS) permite avaliar a composição química da liga. As análises de RBS foram feitas usando um feixe de He⁺ a 2 MeV produzido em um acelerador TANDEM de 3 MV. Em todos os casos, a direção de incidência do feixe foi perpendicular a superfície da amostra, e o ângulo de detecção foi 165° com relação à direção do feixe.

2.2.2 Difração de Raios-X (XRD)

As análises de difração de raios X foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, operando com radiação Cu-K α , com o intuito de identificar as fases existentes no material, bem como determinar o tamanho de cristalito.

2.2.3 Técnicas Eletroquímicas

As técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas a fim de se determinar o comportamento eletroquímico dos catalisadores estudados em solução de etanol 1,0 M e H₂SO₄ 0,5 M bem como a atividade catalítica de cada um. As medidas foram realizadas a 25°C em meio desarejado, borbulhando nitrogênio na solução por 10 min antes de cada medida, para retirar o O₂ presente no meio.

As medidas de voltametria cíclica foram conduzidas fazendo-se 10 ciclos sobre o material, pelo menos em triplicata, em um potenciostato/galvanostato PAR 273A, com velocidade de varredura de 50 mV/s,⁽⁵⁾ na faixa de potencial de -0,04 a 0,96 V com relação ao eletrodo de calomelano saturado, e as curvas mostradas neste trabalho representam o décimo ciclo de voltametria sobre cada material. Utilizou-se para isso uma célula de três eletrodos constituída por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Como eletrodo de trabalho foi utilizado um disco de grafite com área de 0,29 cm², o qual foi recoberto por uma mistura do pó catalisador em Nafion®. O procedimento de preparo dos eletrodos de trabalho consiste em dispersar as partículas de catalisador (suportadas em carbono) em Etanol (Merck) e Nafion® (5% em peso, Aldrich)

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um equipamento Solartron SI 1255 acoplado a um potenciostato Omnimetra PG-05, na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com amplitude de voltagem senoidal de 5 mV em torno de um potencial específico. Este potencial foi determinado por voltametria cíclica, e corresponde ao potencial cujo valor da corrente de oxidação é máximo na varredura anódica.

3 RESULTADOS

3.1 Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

As ligas PtSnNi/C – 6 e PtSnNi/C – 7 foram analisadas pela técnica de RBS e as razões atômicas entre os metais estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Razões atômicas metal/metal nas ligas eletrocatalisadores, determinadas por análise de RBS

Liga	Composição Nominal	Pt/Sn	Pt/Ni	Sn/Ni
PtSnNi/C – 6	Pt:Sn:Ni 75:10:15	13.5	-	-
PtSnNi/C – 7	Pt:Sn:Ni 50:25:15	2.3	3.6	1.5

3.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X das ligas descritas na Tabela 1 estão mostrados na Figura 1.

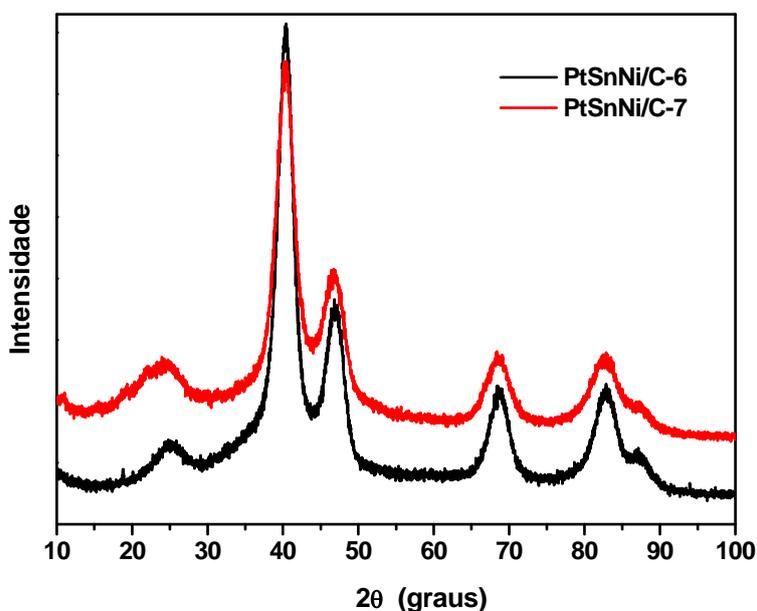


Figura 1. Difratograma dos eletrocatalisadores de PtSnNi/C.

Com as análises de difração de raios-X foi possível determinar o tamanho de cristalito dos eletrocatalisadores sintetizados. Para isso, utilizou-se o *software* WinFit 1.0. A função para modelar o perfil dos picos foi uma função split Pearson VII, e o método das variâncias de Toth⁽⁶⁾ e Arkai e Toth⁽⁷⁾ foi empregada para o cálculo do tamanho médio. A correção para alargamento instrumental foi realizada com um padrão linha pura de Si. Os dados estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Tamanhos de cristalitos obtidos por XRD

Liga	Tamanho de Cristalito DRX (nm)
PtSnNi/C – 6	2,7
PtSnNi/C – 7	2,6

3.3 Voltametria Cíclica (VC)

As ligas sintetizadas foram caracterizadas eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica e estão mostradas na Figura 2.

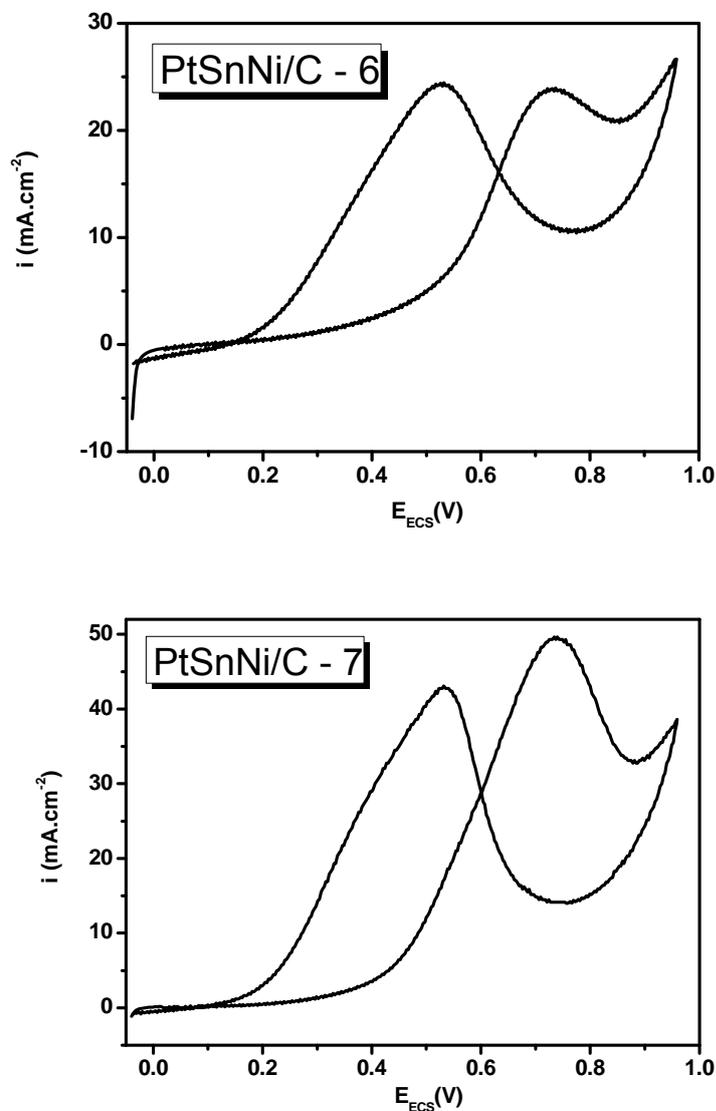


Figura 2. Voltamogramas dos eletrocatalisadores de PtSnNi/C obtidos em uma solução de 1,0 M etanol e 0,5 M H₂SO₄.

3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os eletrocatalisadores também foram caracterizados eletroquimicamente por espectroscopia de impedância eletroquímica, e estão mostrados na Figura 3.

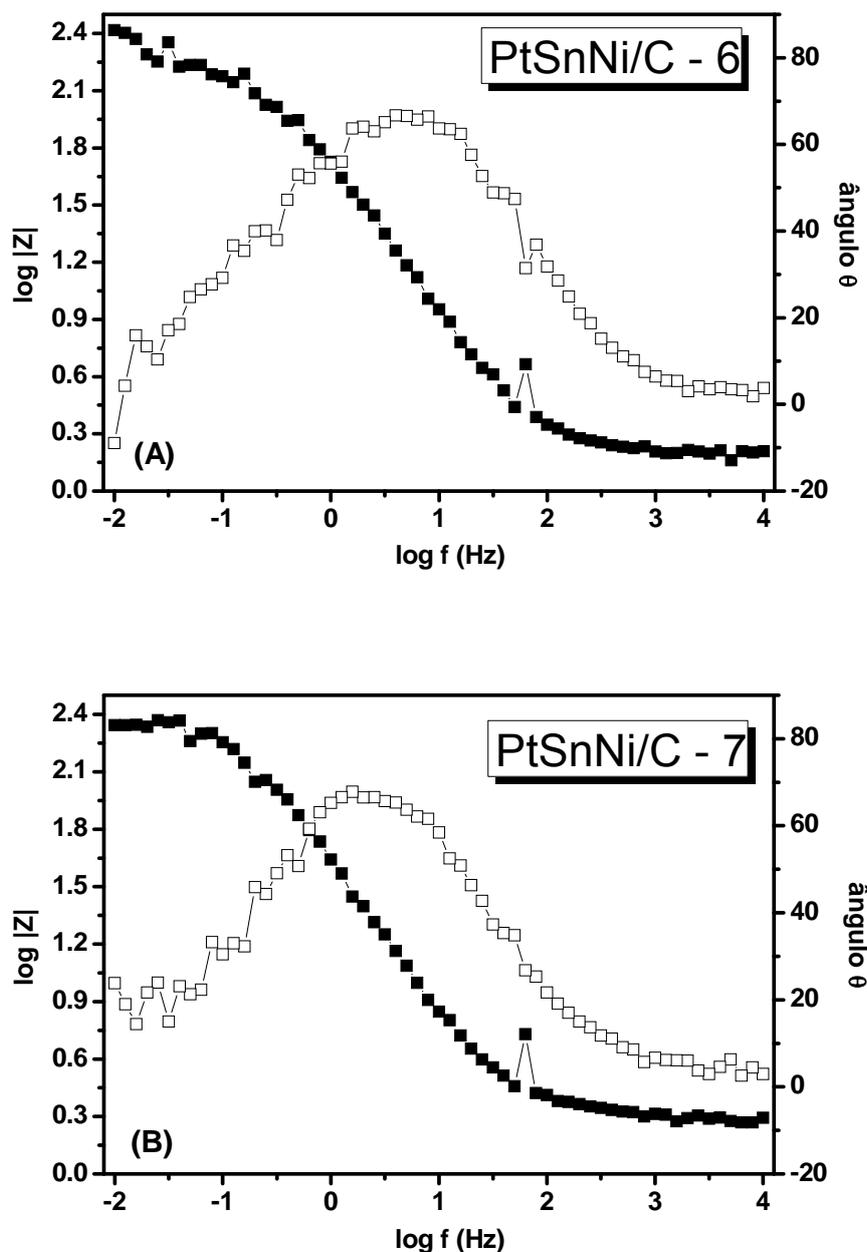


Figura 3. Diagramas de Bode dos eletrocatalisadores (A) PtSnNi/C - 6 obtido potencial de 0,76 V *versus* ECS e (B) PtSnNi/C - 7 obtidos no potencial de 0,80 V *versus* ECS. Medidas realizadas em uma solução 1,0 M etanol e 0,5 M H₂SO₄.

4 DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios-X

A partir da análise de difração de raios-X (Figura 1) foram observados picos em torno de $2\theta = 25^\circ, 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ, 82^\circ, 86^\circ$. O pico observado em $2\theta = 25^\circ$ pertence ao suporte de carbono. Zhou et al.⁽⁸⁾ atribuíram o pico entre $20\text{-}25^\circ$ ao plano (0 0 2) da estrutura hexagonal do Carbono Vulcan XC72, e os picos de difração em $39^\circ, 46^\circ, 68^\circ$ e 81° devem-se aos planos (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1) da platina, que representa uma estrutura típica da platina cristalina cúbica de face centrada.

Kim et al.⁽⁹⁾ fizeram análises de difração de raios-X em ligas de PtSn/C e foi verificado que não há picos de estanho puro, indicando um bom grau de ligação entre Pt e Sn, apesar de que óxido de estanho amorfo pode estar envolvido. No presente trabalho, também foram observados os picos característicos da Pt cúbica de face centrada. Spinacé, Linardi e Oliveira Neto⁽¹⁰⁾ reportaram para catalisadores de PtSn/C e PtSnNi/C picos em torno de $2\theta = 34^\circ$ e 52° , que são consistentes com a fase cassiterita, SnO₂. No presente trabalho, não foram verificados picos em $2\theta = 34^\circ$ e 52° , o que indica que não ocorreu formação de óxido de estanho em nenhum dos catalisadores sintetizados. Verifica-se também, de acordo com a Tabela 3 que, o tamanho de cristalito para os dois eletrocatalisadores sintetizados é muito semelhante e, a partir da síntese destes utilizando etileno glicol como agente redutor, foi possível atingir tamanho de cristalito muito pequeno.

4.2 Análise de RBS

A análise de RBS é uma técnica que atinge uma profundidade em torno de 500 nm da amostra. Sendo assim, ela mede as quantidades dos elementos em toda a extensão da amostra. No eletrocatalisador PtSnNi/C – 6 (Pt:Sn:Ni 75:10:15), apenas Pt e Sn foram detectados, enquanto níquel não foi. A explicação para este fenômeno é que o níquel não sofreu redução durante a síntese, permanecendo em solução. Além disso, as razões atômicas esperadas entre os elementos metálicos Pt:Sn, Pt:Ni e Sn:Ni são 7,5, 5 e 0,7, respectivamente. Apenas Pt e Sn foram detectados, na razão de 13,5, quase o dobro da esperada. Isso provavelmente está associado com o fato de quase metade da quantidade de Sn adicionada não ter sofrido redução e ter permanecido em solução.

Já para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 (Pt-Sn-Ni 50:25:15), as razões atômicas esperadas entre os elementos metálicos Pt:Sn, Pt:Ni e Sn:Ni são 2, 3,3 e 1,7, respectivamente. As observadas por RBS foram 2,3, 3,6 e 1,5, respectivamente, apresentando boa concordância com os valores nominais.

4.3 Voltametria Cíclica

Na Figura 2, dois picos de oxidação são observados, um na varredura anódica e outro na varredura catódica. Jiang et al.⁽¹¹⁾ detectaram dois picos de oxidação na varredura anódica e um de oxidação na varredura catódica para PtSn/C em solução 0,5 M H₂SO₄ e 1,0 M C₂H₅OH. Segundo os autores,⁽¹¹⁾ o primeiro pico na varredura anódica está relacionado com a oxidação do etanol. Após o pico máximo, a corrente começa a decair devido à formação de óxido de platina na superfície, diminuindo os sítios ativos para a oxidação do etanol. Aumentando o potencial, observa-se novamente o aumento da corrente, gerando outro pico de oxidação anódica, decorrente da oxidação do etanol sobre óxidos de platina em mais altos potenciais. Na varredura catódica, os óxidos de platina começam a sofrer um processo de redução, recobrando a superfície de sítios ativos para promover novamente a oxidação do etanol sobre a platina. Kim et al.⁽⁷⁾ encontraram apenas dois picos de oxidação para catalisadores de PtSn/C em meio de 0,5 M H₂SO₄ e 2,0 M C₂H₅OH. Eles concordam que o pico da varredura anódica deve-se à oxidação do etanol, entretanto, afirmam que o pico da varredura negativa está associado com a oxidação de produtos carbonáceos intermediários da oxidação incompleta do etanol. No presente trabalho, acredita-se que os picos observados sejam devido aos fenômenos descritos por Kim et al.⁽⁷⁾

As curvas de voltametria cíclica revelam maiores densidades de corrente para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 do que para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 6. A densidade de corrente do pico de oxidação do etanol no eletrocatalisador PtSnNi/C – 6 foi de $23,2 \pm 1,1$, enquanto que para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 foi de $50,7 \pm 18,7$ mA/cm². Os dados apontados por RBS revelam que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 6 não apresenta níquel na sua superfície, e a quantidade de Sn no eletrocatalisador PtSnNi/C – 7, a qual deveria ser 2,5 vezes maior, é na realidade quase 5 vezes maior do que o esperado. Logo, as maiores correntes observadas no eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 devem-se tanto ao fato de haver níquel, quanto ao fato de haver maior quantidade de estanho neste eletrocatalisador.

4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 3 mostra que os diagramas de impedância obtidos, a partir das medidas realizadas em etanol e H₂SO₄, dos eletrocatalisadores PtSnNi/C – 6 e PtSnNi/C – 7 apresentaram uma constante de tempo alargada, na região de médias frequências, a qual poderia estar associada ao acoplamento de mais de um fenômeno. Esta constante de tempo apresenta um ângulo de fase máximo em torno de 60°, o que indica um comportamento capacitivo associado a este processo.

Apesar de terem sido observadas diferenças significativas nos resultados de RBS e voltametria cíclica para os eletrocatalisadores PtSnNi/C – 6 e PtSnNi/C – 7, as medidas de impedância eletroquímica não apresentaram muitas diferenças. Verifica-se que a impedância total do sistema para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 6 é ligeiramente maior do que para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7. Além disso, na Figura 3A, a constante de tempo observada é muito mais alargada do que na Figura 3B, o que mostra que no eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 os fenômenos estão ligeiramente mais separados, ou seja, apresentam cinéticas ligeiramente mais distintas do que no eletrocatalisador PtSnNi/C – 6.

5 CONCLUSÃO

O objetivo inicial deste trabalho era estudar a influência da variação da razão Pt:Sn em um eletrocatalisador ternário de Pt:Sn:Ni suportado em carbono, mantendo-se constante a quantidade de níquel. Entretanto, não foi possível fazer esta avaliação, uma vez que os resultados de RBS mostraram que a composição do eletrocatalisador PtSnNi/C – 6 diferiu da composição nominal, a qual se pretendia atingir.

Contudo, a difração de raios-X mostrou que os eletrocatalisadores sintetizados apresentaram a estrutura cristalina predominante da platina cúbica de face centrada. Além disso, foi possível verificar que a síntese pelo método de impregnação/redução, utilizando etileno glicol como agente redutor, permitiu a obtenção de cristalitos nanométricos, de diâmetro muito pequeno, apesar das diferenças de composição apresentadas pelas medidas de RBS. As medidas de voltametria cíclica indicaram que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 apresentou maiores densidades de corrente que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 6, provavelmente devido à presença de níquel e à maior quantidade de estanho no primeiro. Isto indica que a densidade de corrente é dependente da quantidade destes metais. As medidas de impedância eletroquímica mostraram que os eletrocatalisadores apresentaram uma constante de tempo alargada na região de médias frequências, com um caráter capacitivo associado. Entretanto, estas



medidas não apresentaram diferenças significativas entre os dois catalisadores, apesar dos demais resultados terem mostrado diferenças significativas.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS.

REFERÊNCIAS

- 1 ANJOS, D. M. Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas de Pt/M e Pt/M/M1 (M, M1 = Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletrooxidação de etanol com aplicações em DEFC. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 110 p.
- 2 ANTOLINI, E. Review Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170, p.1–12, 2007.
- 3 CIAPINA, E. G. Estudo da eletro-oxidação de monóxido de carbono sobre eletrocatalisadores suportados por espectroscopia de impedância eletroquímica. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 95 p.
- 4 JIUJUN, Z. PEM Fuel Cell, Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Application, Springer, 2008.
- 5 JIANG L., SUN, G., ZHOU, Z., ZHOU W., XIN, Q. Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. *Catalysis Today*, v. 93–95, p. 665–670, 2004.
- 6 TOTH M.N. X-Ray Variance Method to Determine the Domain Size and Lattice Distortion of Ground Kaolinite Samples; *Acta Miner. Petrogr. Szeged*, v. 24, p. 115-119; 1979.
- 7 ARKAI P., TOTH M.N. Illite Crystallinity: Combined Effects of Domain Size and Lattice Distortion, *Acta Geol. Hung.*, v. 26, p. 341-358, 1983.
- 8 ZHOU W., ZHOU Z., SONG S., LI W., SUN G., TSIKARAS P., XIN Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, p. 273–285, 2003.
- 9 KIM J. H.; CHOI S. M.; NAM S. H.; SEO M. H.; CHOI S. H. KIM W. B.; Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p. 89–102, 2008.
- 10 SPINACÉ, E.V., LINARDI, M., OLIVEIRA NETO, A. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, v. 7, p. 365–369, february 2005.
- 11 JIANG L., ZANG H., SUN G., XIN Q.; Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 27, p. 15-19, 2006