



SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES BINÁRIOS E TERNÁRIOS PARA ELETROOXIDAÇÃO DE ETANOL¹

Matheus Severo Alcântara²
 Elen Leal da Silva³
 Patrícia dos Santos Correa⁴
 Renato Figueira da Silva⁵
 Cláudio Radtk⁶
 Célia de Fraga Malfatti⁷

Resumo

Fontes de energia renováveis, como o etanol, têm sido exploradas, porque estão de acordo com as questões ambientais, já que o etanol não é tóxico e libera baixos níveis de poluentes. Além disso, o etanol apresenta elevada eficiência quando aplicado como combustível em células a combustível de baixa temperatura. O presente trabalho tem como objetivo investigar a síntese de liga binária PtSn e liga ternária PtSnNi, suportadas em carbono Vulcan XC72R para aplicação em célula a combustível de etanol direto. As razões atômicas entre os metais utilizados na síntese foram PtSnNi (50:25:15) e PtSn (50:15). As ligas foram sintetizadas pelo método de impregnação/redução a 130 °C, em uma faixa alcalina, e etileno glicol foi usado como agente redutor utilizando a proporção etileno glicol - água 75:25 (v / v). As técnicas de caracterização empregadas foram difração de raios-X (XRD), Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

Palavras-chave: Electrocatalisadores; PtSnNi; Etanol; Células a combustível.

SYNTHESIS OF BINARY AND TERNARY ELECTROCATALYSTS FOR ETHANOL ELECTROOXIDATION

Abstract

Renewable energy sources as ethanol have been explored because they are in according to environmental issues, since ethanol is not toxic and it releases low pollutant levels. Besides ethanol shows increase efficiency when applied as fuel in low temperature fuel cells. The present work aims to investigate the synthesis of a binary PtSn and ternary PtSnNi alloys, supported on carbon Vulcan XC72R for application in direct ethanol fuel cell. The atomic ratios among metals used in the synthesis were PtSnNi (50:25:15) and PtSn (50:15). The alloys were synthesized by the impregnation/reduction method at 130 °C, in an alkaline range, and ethylene glycol was used as reducing agent using the proportion ethylene glycol – water 75:25 (v/v). The characterization techniques employed were X-ray Diffraction (XRD), Cyclic Voltammetry (CV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

Keywords: Electrocatalysts; PtSnNi; Ethanol; 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

A crescente demanda de energia aliada ao iminente esgotamento de fontes energéticas não renováveis e aos problemas ambientais ocasionados pela queima dos combustíveis fósseis fez com que, nas últimas décadas, se intensificasse a busca por fontes energéticas renováveis e de baixo impacto ambiental, que estejam de acordo com a necessidade da manutenção dos recursos naturais sustentáveis.⁽¹⁾ Uma das alternativas mais promissoras está na aplicação de células a combustível de etanol direto (DEFCs) como fonte de energia, as quais apresentam diversas aplicações tecnológicas.

Existe um grande interesse prático na aplicação do etanol, por ser um combustível menos tóxico que o metanol, por possuir alta densidade energética ($\sim 6,7 \text{ kWh L}^{-1}$ ou $\sim 8,3 \text{ kWh Kg}^{-1}$), por ser proveniente de fontes renováveis e com contribuição zero para o efeito estufa (quando completado o ciclo do CO_2 na natureza).⁽¹⁾

A principal dificuldade atual na aplicação tecnológica de DEFCs é que são células que operam a baixa temperatura, apresentando cinética lenta nas reações de oxidação e redução. Devido à cinética lenta apresentada pela reação de eletrooxidação do etanol, considerável atenção tem sido dada no desenvolvimento de catalisadores para a aplicação em célula a combustível com alimentação direta.⁽²⁾

A platina é conhecida como melhor catalisador para as reações da célula a combustível, pois apresenta a melhor atividade catalítica e estabilidade, sobre tudo em meio ácido.⁽³⁾ Entretanto, a platina pura dispersa em uma matriz de carbono não é o catalisador mais eficiente para etanol. Na realidade, a eletro-oxidação da maior parte das moléculas orgânicas oxigenadas, tais como alcoóis primários, apenas pode ser realizada na presença de eletrocatalisadores multifuncionais. A platina pura é rapidamente envenenada na sua superfície pela forte adsorção de espécies provenientes da adsorção dissociativa do etanol.⁽⁴⁾

Uma solução para modificar as propriedades eletrocatalíticas da platina é adicionar a mesma um segundo ou terceiro metal. A adição de Ru, Sn, Ni, Mo, Pd têm sido estudada com a finalidade de identificar o sistema catalítico mais apropriado para eletro-oxidação direta de alcoóis.⁽⁵⁾

O aumento da atividade catalítica 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.⁽⁴⁾

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem por objetivo investigar a síntese de ligas binária PtSn (50:15) e ternária PtSnNi (50:25:15), suportadas em carbono Vulcan XC72R para aplicação em célula a combustível de etanol direto. As ligas foram sintetizadas pelo método de impregnação/redução a 130°C , em uma faixa alcalina, e etileno glicol foi usado como agente redutor utilizando a proporção etileno glicol - água 75:25 (v / v). As técnicas de caracterização empregadas foram Difração de Raios-X (XRD), Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese das Ligas

Para a obtenção de ligas de Pt-Sn e Pt-Sn-Ni suportadas em carbono, utilizou-se o processo de impregnação/redução.⁽⁶⁾ Empregou-se etilenoglicol como agente redutor e carbono Vulcan XC72R como suporte.

Inicialmente, preparou-se uma solução com os sais $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ e $NiCl_2$ (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. O pH da solução foi ajustado na faixa alcalina (em torno de pH 12) e um aquecimento foi feito a 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. As proporções atômicas utilizadas nas ligas sintetizadas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Proporções atômicas utilizadas nas ligas sintetizadas

Liga	Composição
PtSn/C – 15	Pt-Sn 50:15
PtSnNi/C – 7	Pt-Sn-Ni 50:25:15

2.2 Caracterização das Ligas

2.2.1 Difração de raios-X (XRD)

As análises 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.

2.2.2 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 H_2SO_4 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 O_2 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,⁽⁷⁾ 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 Difração de Raios-X (DRX)

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

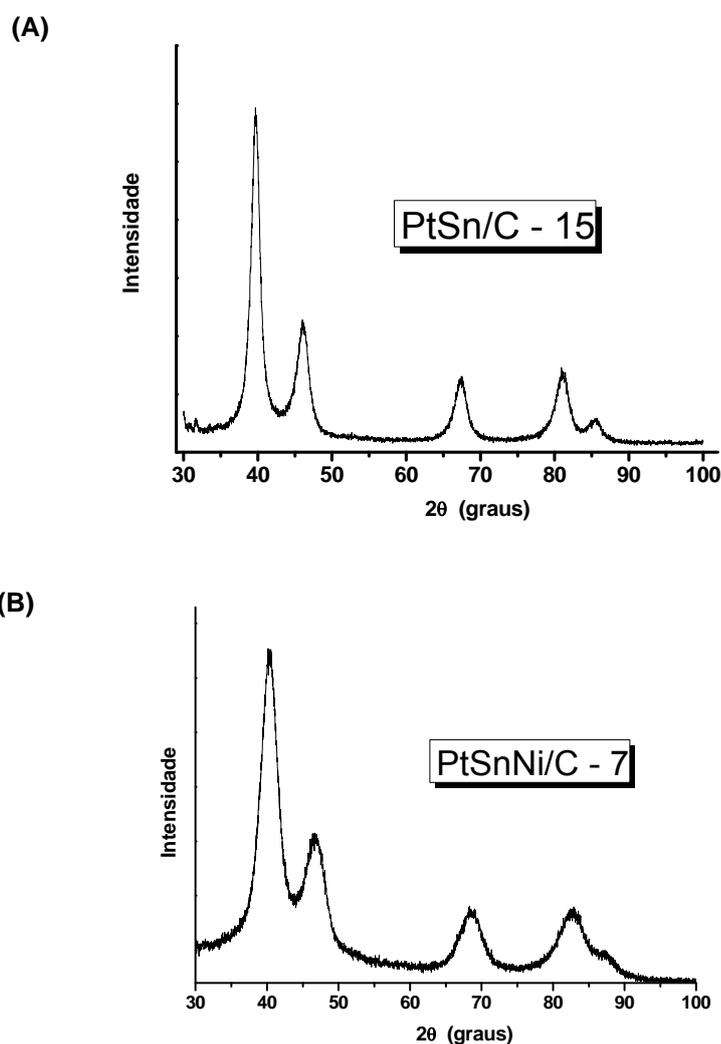


Figura 1. Difratograma dos eletrocatalisadores (A) PtSn/C-15 e (B) PtSnNi/C-7.

A estimativa do valor da dimensão do cristalito na direção do eixo c foi calculada pela fórmula de Scherrer, a partir da largura à meia altura do pico 002.⁽⁸⁾ A equação de Scherrer é representada da seguinte maneira:

$$\tau = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$$

onde τ = tamanho do cristalito, λ = comprimento de onda dos raios-X, β = largura a meia altura (em rad), k = contante (0,94 para cristalitos esféricos), θ = ângulo de Bragg do pico 002. Os valores encontrados para a dimensão do tamanho do cristalito (T) para os eletrocatalisadores estão mostrados na Tabela 2:

Tabela 2. Tamanhos de cristalitos obtidos por DRX

Liga	Tamanho de Cristalito XDR (nm)
PtSn/C – 15	6,0
PtSnNi/C – 7	4,6

3.2 Voltametria Cíclica (VC)

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

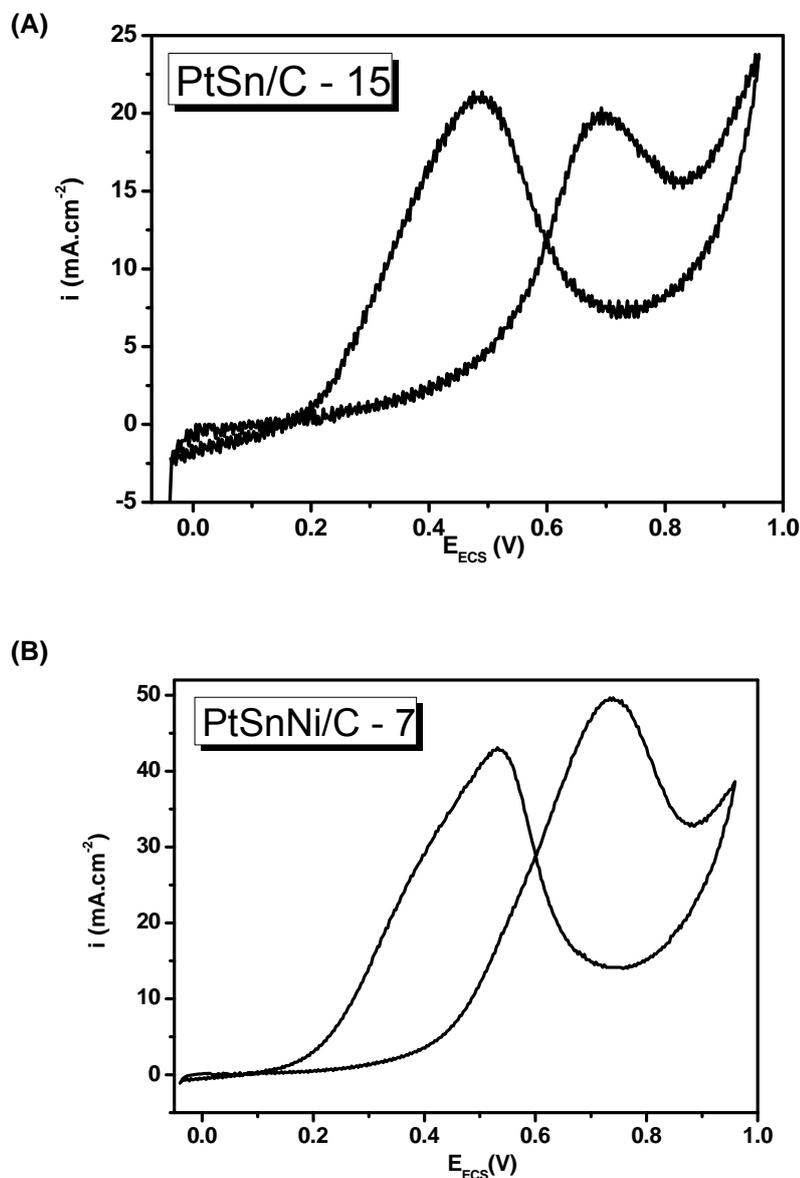


Figura 2. Voltamogramas dos eletrocatalisadores (A) PtSn/C-15 e (B) PtSnNi/C-7 obtidos em uma solução de 1,0 M etanol e 0,5 M H_2SO_4 .

3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

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

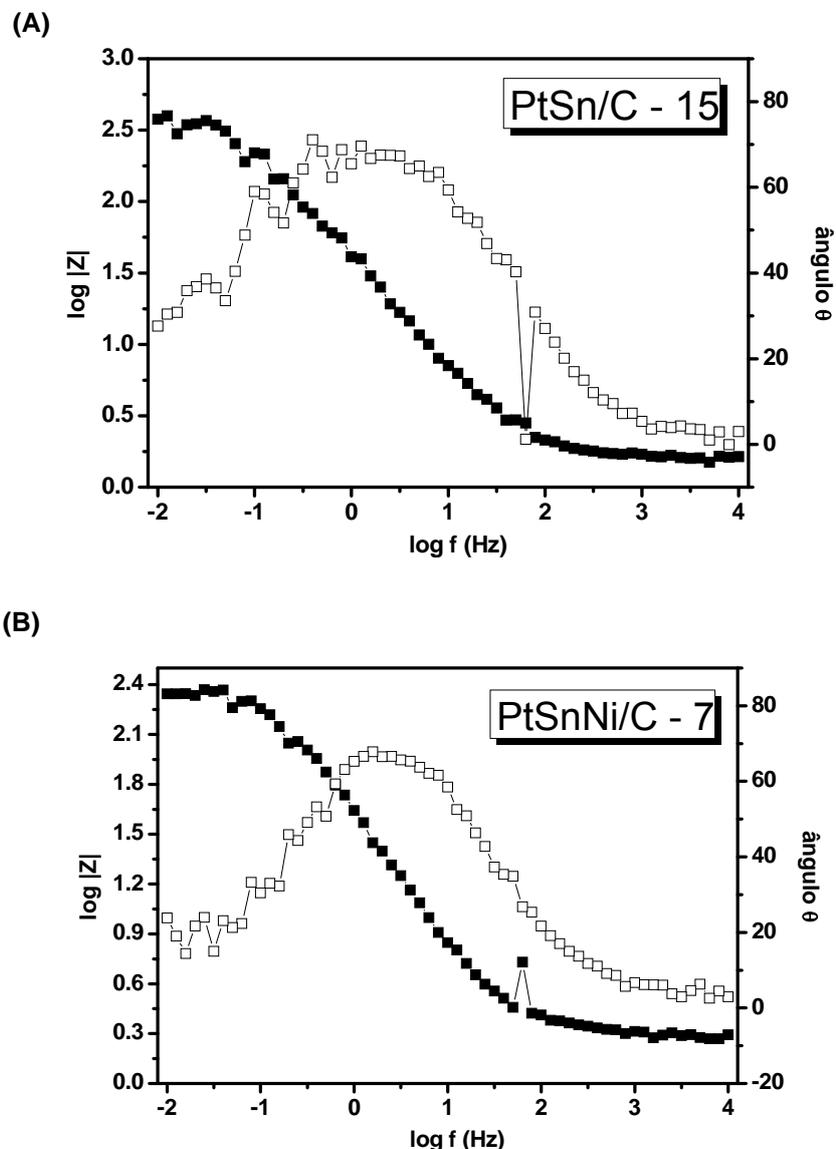


Figura 3. Diagramas de Bode dos eletrocatalisadores (A) PtSn/C - 15 obtido potencial de 0,70 V *versus* ECS e (B) PtSnNi/C - 7 obtidos no potencial de 0,80 V *versus* ECS. Medidas realizadas em uma solução 1,0 M etanol e 0,5 M H₂SO₄.

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 $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ, 82^\circ, 86^\circ$. Zhou et al.⁽⁹⁾ atribuíram os picos de difração em $39^\circ, 46^\circ, 68^\circ$ e 81° 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.⁽¹⁰⁾ 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 poderia estar envolvido. No presente trabalho, também foram observados os picos característicos da Pt cúbica de face centrada. Spinacé et al.⁽¹¹⁾ 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. Os tamanhos de cristalitos obtidos (Tabela 2) mostram que o eletrocatalisador PtSn/C – 15 apresentou partículas maiores que o PtSnNi/C – 7, indicando que adição de níquel e maiores quantidades de estanho poderiam levar a obtenção de partículas menores.

4.2 Voltametria Cíclica

Na Figura 2, dois picos de oxidação são observados, um na varredura anódica e outro na varredura catódica. Jiang et al.⁽¹²⁾ 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,⁽¹²⁾ 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.⁽¹⁰⁾ 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.⁽¹⁰⁾ As curvas de voltametria cíclica revelam maiores densidades de corrente do pico de oxidação de etanol para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 com relação ao PtSn/C – 15. A densidade de corrente do pico de oxidação na varredura anódica foi de $50,7 \pm 18,7$ mA/cm² para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7, enquanto que para o eletrocatalisador PtSn/C – 15 foi de $24,5 \pm 5,0$ mA/cm². Considerando que o eletrocatalisador PtSn/C – 15 não tem níquel na sua composição e, além disso, o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 possui maior quantidade de estanho e mesma quantidade de platina (valores nominais), pode-se atribuir este aumento na densidade de corrente de oxidação do etanol a presença de estanho e níquel, indicando que estes metais, quando combinados com a platina, melhoram a atividade catalítica desta com relação a oxidação do etanol.

4.3 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 PtSn/C – 15 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. No eletrocatalisador PtSn/C – 15 esta constante de tempo encontra-se



mais alargada do que no eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 o que mostra que no eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 os fenômenos que ocorrem na superfície apresentam cinéticas mais distintas do que no eletrocatalisador PtSn/C – 15. O ângulo máximo de fase, associado a esta constante de tempo, está em torno de 60°, o que poderia ser atribuído a um comportamento capacitivo. Verifica-se também que a impedância total do sistema para o eletrocatalisador PtSn/C – 15 é ligeiramente maior do que para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7. A impedância total do sistema está relacionada com a resistência à transferência de carga. Sendo assim, o eletrocatalisador PtSn/C – 15 apresenta uma maior resistência ao fluxo de elétrons do que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7, mais uma vez comprovando a melhora da atividade catalítica relacionada com a adição de níquel e aumento da quantidade de estanho.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram sintetizadas uma liga binária PtSn/C e uma ternária PtSnNi/C. Os difratogramas de raios X revelaram que, apesar das diferenças de composição nominal, a estrutura cristalina predominante nestes eletrocatalisadores é a da platina cúbica de face centrada. Além disso, pode-se observar que a adição de níquel e maior quantidade de estanho ao eletrocatalisador promoveram a obtenção de partículas de tamanho menor. As medidas de voltametria cíclica mostraram que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 apresenta maiores densidades de corrente, o que poderia estar relacionado com a presença de níquel e estanho, o que também favoreceu a obtenção de partículas menores (mais eficientes do ponto de vista da catálise). Além do mais, as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram que o eletrocatalisador PtSn/C – 15 apresenta uma maior impedância total do sistema, o que estaria relacionado com uma maior resistência à transferência de carga. Diante destes resultados, pode-se concluir que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 7 apresenta melhor atividade catalítica que o PtSn/C – 15.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 SILVA, R. W. R. V. Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C e PtSnNi/C via redução química por ácido cítrico para oxidação direta de alcoóis em células a combustível tipo PEM. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo, 97p.
- 2 ANJOS, D. M. Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas 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.
- 3 IWASITA, T.; PASTOR, E. A dems and FT_{ir} spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochimica Acta*, v. 39, p. 531 – 537, 1994.
- 4 ANTOLINI, E. Review Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170, p.1–12, 2007.



- 5 SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon – supported ruthenium nanoparticles. *Journal of Power Sources*, v. 129, p. 121 – 126, 2004.
- 6 JIUJUN, Z. *PEM Fuel Cell, Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Application*, Springer, 2008
- 7 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.
- 8 COLMATI F., ANTOLINI E., GONZALEZ E.R., Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, p.106–115, 2007.
- 9 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.
- 10 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.
- 11 SPINACÉ, E.V., LINARDI, M., NETO, A.O. 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.
- 12 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