

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL EM MEIO ALCALINO SOBRE ELETROCATALISADORES PdPt E PdPtSn SUPOSTADOS EM $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ + VULCAN XC72

Ricardo M. Piasentin¹, Michele Brandalise¹, Marcelo M. Tusi^{1,2}, Thalita P. Borges¹, Estevam V. Spinacé¹, Mauro Coelho dos Santos² e Almir Oliveira Neto¹

¹Centro de Células a Combustível e Hidrogênio - IPEN-CNEN/SP, São Paulo - SP - Brasil.

²Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas. aolivei@ipen.br

RESUMO: Os eletrocatalisadores Pt/C+ATO, Pd/C+ATO, Pd₈₀Pt₂₀/C+ATO, Pd₉₀Pt₀₅Sn₀₅/C+ATO e Pd₈₀Pt₁₀Sn₁₀/C+ATO (com 20% em massa de carga metálica) foram preparados pelo método da redução por borohidreto usando álcool isopropílico e água como solventes, H₂PtCl₆·6H₂O, Pd(NO₃)₂·2H₂O e SnCl₂·2H₂O como fontes de metais, uma mistura (85/15 m/m) de negro de fumo Vulcan XC72 com ATO (Antimony Tin Oxide) como suporte e NaBH₄ como agente redutor. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios-X e MEV/EDX. Os estudos para a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino foram realizados utilizando a técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria em uma solução 1,0 mol L⁻¹ de KOH. A cronoamperometria revelou que o eletrocatalisador Pt₈₀Pd₁₀Sn₁₀/C possui atividade catalítica para a oxidação do etanol em meio alcalino superior aos demais eletrocatalisadores estudados.

Palavras-chave: Paládio, Antimony Tin Oxide, oxidação do etanol, células a combustível.

INTRODUÇÃO

As células a combustível empregando álcool diretamente como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cells* – DAFC) são atrativas fontes de energia para aplicações portáteis, móveis e estacionárias. Nas DAFCs, o álcool é injetado diretamente na célula a combustível, sem qualquer modificação química ou purificação prévia, sendo oxidado no ânodo, enquanto oxigênio é reduzido no cátodo. A utilização de um combustível líquido evita os problemas relacionados à produção, armazenamento e distribuição do hidrogênio [1].

O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados, sendo os eletrocatalisadores PtRu/C os mais ativos [2]. No caso do Brasil onde o etanol é produzido em larga escala, estudos quanto à utilização deste combustível diretamente em células a combustível são de extrema importância. Além disso, o etanol apresenta as vantagens de ser um combustível proveniente de fontes renováveis e menos tóxico que o metanol. Por outro lado, a oxidação completa do etanol a CO₂ é mais difícil que a do metanol devido à dificuldade da quebra da ligação C-C e a formação de intermediários que bloqueiam os sítios ativos do eletrocatalisador [3]. Assim, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para esta aplicação é necessário para que se obtenha uma completa oxidação do etanol a CO₂.

Estudos [4,5] mostram que o uso de Sb₂O₅·SnO₂ (*Antimony Tin Oxide* - ATO) como suporte (Pt/ATO) aumenta o desempenho de catalisadores constituídos de nanopartículas de platina para a oxidação do metanol e etanol. Esta melhora na atividade catalítica foi atribuída a uma melhor dispersão das nanopartículas de Pt no ATO juntamente com o efeito de SnO₂ adjacente aos sítios de platina (efeito bifuncional e/ou efeito eletrônico) [4,5].

Neste trabalho eletrocatalisadores Pt, Pd, PdPt (80:20), PdPtSn (80:10:10) e PdPtSn (90:05:05), com 20% em massa de metais, suportados em uma mistura física de 15% de óxido de antimônio estanho (ATO) e 85% de negro de fumo Vulcan XC72 foram preparados pelo método da redução via borohidreto e testados para a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os eletrocatalisadores Pt, Pd, PdPt (80:20), PdPtSn (80:10:10) e PdPtSn (90:05:05), com 20% em massa de metais, suportados em uma mistura física de 15% de óxido de antimônio estanho (ATO) e 85% de negro de fumo Vulcan XC72 foram preparados pelo método da redução via borohidreto [5] usando H₂PtCl₆·6H₂O (Aldrich), Pd(NO₃)₂·2H₂O (Aldrich) e SnCl₂·2H₂O (Synth). Neste método de preparação, os sais metálicos, na proporção desejada, e o suporte de carbono são adicionados a uma solução contendo água e álcool isopropílico e, posteriormente, uma solução de borohidreto de sódio é adicionada, de uma vez sob agitação e à temperatura ambiente com a finalidade de reduzir os metais presentes em solução.

Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X, MEV/EDX e voltametria cíclica.

Os estudos eletroquímicos com os materiais preparados foram feitos usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [1,2,5]. O eletrodo de referência foi o Ag/AgCl e o contra-eletrodo foi uma placa de platina. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG01, Brasil). As medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram obtidas em uma solução de 1,0 mol L⁻¹ de KOH + 1,0 mol L⁻¹ de etanol na presença de N₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores de razão atômica nominal e de tamanhos médios de cristalito dos eletrocatalisadores obtidos.

Tabela 1. Razão atômica nominal e obtida por EDX e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores obtidos.

| Eletrocatalisador | Razão atômica nominal | Tamanho médio de cristalito (nm) |
|-------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Pt/C+ATO | - | 5 |
| PdPt/C+ATO | 80:20 | 3 |
| PdPtSn/C+ATO | 80:10:10 | 2 |
| PdPtSn/C+ATO | 90:05:05 | 3 |
| Pd/C+ATO | - | 2 |

A Figura 1a ilustra os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores estudados. Em todos os difratogramas pode-se observar um pico em, aproximadamente, 25° associado com o suporte Vulcan XC72 e quatro picos em, aproximadamente, 2θ = 40°, 47°, 67° e 82°, que são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (cfc) do paládio e suas ligas [5]. Também foram observados picos em, aproximadamente, 2θ = 27°, 34°, 38°, 52°, 55°, 62°, 65° e 66° associados com SnO₂ e Sb₂O₅.SnO₂ (ATO) usados como suporte [5]. Os tamanhos médios de cristalito dos eletrocatalisadores, calculado pela equação de Scherrer (com base no pico (220) da Pt (cfc) para o eletrocatalisador Pt/C+ATO e no pico (220) do Pd (cfc) para os demais catalisadores. Os valores encontrados foram na faixa de 2 a 3 nm, exceto para o catalisador Pt/C+ATO que apresentou um valor igual a 5 nm.

(b)

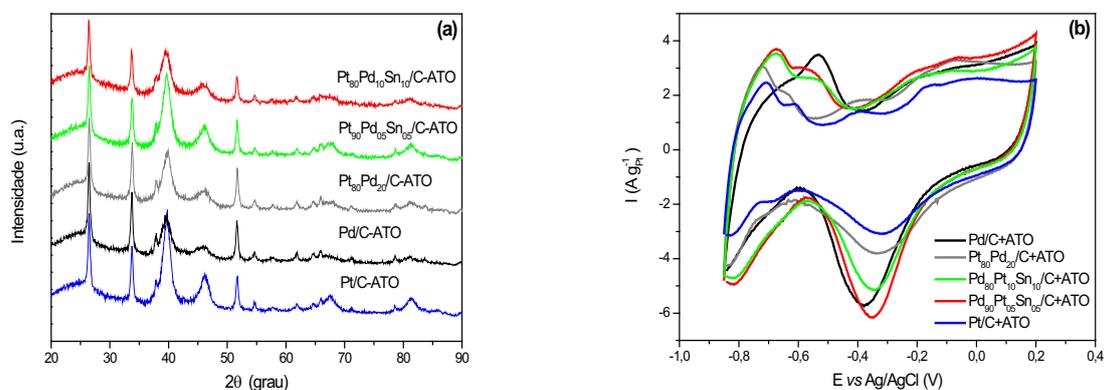


Figura 1. (a) Difração de raios-X dos eletrocatalisadores. (b) Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores em solução 0,5 mol L⁻¹ de KOH com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

A Figura 1b apresenta a voltametria cíclica dos eletrocatalisadores, na ausência de etanol, em meio alcalino. Na varredura anódica, os picos na região de potenciais de -850 a -450 mV são associados ao processo de adsorção do hidrogênio, sendo que todos os eletrocatalisadores preparados apresentaram uma região de adsorção-desorção de hidrogênio bem definida. O processo que se inicia em -200 mV pode ser atribuído à formação de óxido. Os picos catódicos em, aproximadamente, -350 mV são atribuídos à redução dos óxidos de paládio e de estanho. Todos os eletrocatalisadores também apresentaram um aumento nos valores das correntes na região de dupla camada elétrica (-300 a 0,0 mV), em comparação com o eletrocatalisador Pt/C+ATO, que pode ser atribuído à formação de espécies oxigenadas.

A Figura 2 apresenta a cronoamperometria da oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores estudados.

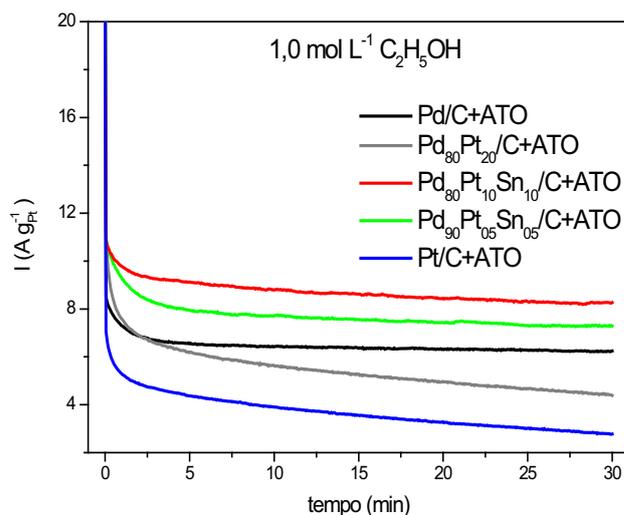


Figura 2. Cronoamperometria da oxidação do etanol sobre os electrocatalisadores preparados pelo método da redução via borohidreto em -400 mV *versus* Ag/AgCl a temperatura ambiente.

Os valores de corrente final, após a aplicação de um potencial de $-0,4$ V *versus* Ag/AgCl por 30 minutos apresentaram a seguinte ordem: PdPtSn/C-ATO (80:10:10) > PdPtSn/C-ATO (90:05:05) > Pd/C-ATO > PdPt/C-ATO (80:20) > Pt/C-ATO. Este resultado mostra que PtPdSn, Pd e PdPt possuem maior atividade catalítica para a oxidação eletroquímica do etanol que a Pt. Os electrocatalisadores Pd/C+ATO e PdPtSn/C+ATO também apresentaram maior estabilidade ao longo do tempo comparados aos electrocatalisadores Pt/C+ATO e Pd₈₀Pt₂₀/C+ATO.

CONCLUSÕES

A difração de raios-X dos electrocatalisadores Pt/C-ATO, Pd/C-ATO, PdPt/C-ATO (80:20), PdPtSn/C-ATO (80:10:10) e PdPtSn/C-ATO (90:05:05) mostrou a presença de picos característicos de fases de Pt e ligas de Pt, Pd e ligas de Pd, SnO₂ e Sb₂O₅. Os experimentos de cronamperometria mostraram que o electrocatalisador PdPtSn/C-ATO (80:10:10) foi mais ativo para a oxidação do etanol em meio alcalino que os demais electrocatalisadores preparados. Estes resultados sugerem que o efeito eletrônico devido a adição de Sn no electrocatalisador contribui para a alta atividade catalítica dos electrocatalisadores PdPtSn/C+ATO e a presença de espécies de estanho também facilitam a dessorção oxidativa de intermediários adsorvidos. Experimentos adicionais são necessários para investigar superfície dos electrocatalisadores PdPtSn/C+ATO por diferentes técnicas e elucidar o mecanismo da oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino.

AGRADECIMENTOS: MCT-FINEP PRO-H₂, CNPQ E FAPESP.

REFERÊNCIAS

- [1] SPINACÉ E.V., LINARDI, M., NETO A.O. "Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts", *Electrochem. Commun.* 7(4): 365-369, 2005.
- [2] OLIVEIRA NETO A., GIZ M.J., PEREZ J., TICIANELLI E.A., GONZÁLEZ E.R. "The Electro-oxidation of Ethanol on Platinum and Platinum Alloys Supported on High Surface Area Carbon", *J. Electrochem. Soc.* 149(3): A272-A279, 2002.
- [3] DEMARCONNAY L., BRIMAUD S., COUTANCEAU C., LÉGER J.-M. "Ethylene glycol electrooxidations in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts", *J. Electroanal. Chem.* 601(1): 169-180, 2007.
- [4] LEE K.S., PARK I.S., CHO Y.H., JUNG D.S., PARK H.Y., SUNG Y.E. "Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells", *J. Catal.* 258(1):143-152, 2008.
- [5] NETO A.O., BRANDALISE M., DIAS R.R., AYOUB J.M.S., SILVA A.C., PENTEADO J.C., LINARDI M., SPINACÉ E.V. "The performance of Pt nanoparticles supported on Sb₂O₅.SnO₂, on carbon and on physical mixtures of Sb₂O₅.SnO₂ and carbon for ethanol electro-oxidation", *Int. J. Hydrogen Energ.* 35(17): 9177-9181, 2010.