

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtSnSb/C PARA A ELETRO- OXIDAÇÃO DO ETANOL

M. M. Tusi, J. M. S. Ayoub, T. C. Costa, E. V. Spinacé, A. O. Neto
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP.
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN – SP
e-mail: aolivei@ipen.br; espinace@ipen.br

RESUMO

Os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnSb/C foram preparadas pelo método da redução por álcool com 20% em massa. Neste método foi utilizado etileno glicol como agente redutor, Vulcan XC72 como suporte e $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich), $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich) e $Sb(OOCCH_3)$ como fonte de metais. Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX) e pela técnica de cronoamperometria. Os estudos para a eletro-oxidação do etanol foram realizados por meio da técnica de cronoamperometria utilizando o eletrodo de camada fina. A técnica de cronoamperometria também foi utilizada a fim de verificar a atividade e estabilidade dos catalisadores, onde foi observado que o eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:05) foi o mais ativo em relação as demais formulações inclusive em relação ao sistema PtSn/C.

Palavras-chave: célula a combustível de etanol direto; PtSnSb/C; PtSn/C; método da redução por álcool.

INTRODUÇÃO

As células a combustível que empregam um eletrólito polimérico sólido atualmente seguem duas vertentes: uma centrada na oxidação de H_2 , que tem grande eficiência na conversão de energia pela simplicidade de seu mecanismo e outra que utiliza compostos orgânicos como combustíveis, essas são conhecidas como *Direct Liquid Fuel Cell* (DLFC) ⁽¹⁻³⁾.

A célula a H_2 tem como vantagem de ser ecologicamente correta, liberando para o ambiente apenas água, porém seu combustível é de difícil armazenagem e distribuição, sua produção é cara e o hidrogênio é extremamente inflamável e explosivo. Já as células a combustível que empregam diretamente um álcool como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC*) são extremamente atrativas como alternativas de fonte de energia para aplicações portáteis, móveis e estacionárias. Nestas células 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. Isto evita problemas relacionados à produção, purificação e armazenamento do hidrogênio ⁽¹⁻⁵⁾.

O metanol tem sido considerado o álcool mais promissor, pois é mais eficientemente oxidado que outros álcoois devido a baixa complexidade de sua estrutura molecular. Os melhores resultados para este álcool têm sido conseguidos utilizando nanopartículas de PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisador PtRu/C), sendo este considerado o melhor eletrocatalisador para a eletro-oxidação do metanol ⁽⁶⁻⁷⁾.

O etanol vem sendo considerado como uma alternativa ao metanol para os estudos em células a combustível, pois este combustível apresenta uma maior densidade energética quando comparado ao metanol $8,01 \text{ kWh kg}^{-1}$ versus $6,09 \text{ kWh kg}^{-1}$ além de ser menos tóxico ⁽⁶⁻⁹⁾. No caso do Brasil, o uso direto do etanol como combustível em células é muito interessante, pois este é produzido em larga escala, sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais deste combustível. O etanol também possui uma alta densidade de energia que corresponde a $12 e^-$ por molécula na sua oxidação total. Entretanto, a conversão total do etanol a CO_2 é o principal problema na eletrocatalise deste álcool devido a complexidade da ruptura da ligação carbono-carbono ⁽⁹⁾.

Estudos recentes têm mostrado que os eletrocatalisadores PtSn/C são efetivos para a eletro-oxidação do etanol ⁽⁸⁻¹⁸⁾, no entanto os principais produtos da eletro-oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSn/C são acetaldeído e ácido acético mostrando a necessidade do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores que favoreçam a completa oxidação do etanol a CO_2 .

Uma alternativa ao uso de catalisador PtSn/C poderia ser o desenvolvimento de eletrocatalisadores ternários, onde poderia ser considerada a adição de antimônio ao sistema PtSn/C. Neto e colaboradores ⁽¹⁹⁾ em um trabalho anterior

mostraram que Pt suportado em $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (ATO)-C foi mais ativo para a eletro-oxidação do etanol em relação ao sistema PtSn/C. A presença do antimônio poderia auxiliar em uma melhor dispersão e distribuição das nano partículas no suporte de carbono, além de proporcionar uma maior estabilidade destes catalisadores nos estudos para a eletro-oxidação do etanol quando comparado aos sistemas PtSn/C. A adição de antimônio ao sistema PtSn/C também teria como finalidade melhorar a condutividade eletrônica dos óxidos de estanho, pois estes costumam apresentar uma baixa condutividade elétrica ⁽¹⁸⁾.

Neste trabalho foi estudado a preparação dos eletrocatalisadores PtSnSb/C em diferentes razões atômicas com 20% em massa pelo método da redução por álcool, sendo estes materiais testados para a eletro-oxidação do etanol visando uma aplicação em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnSb/C foram preparados pelo método da redução por álcool com 20% em massa utilizando Vulcan XC72 como suporte, $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{Sb}(\text{OOCCH}_3)_3$ (Aldrich) como fonte de metais. Nesta metodologia os sais metálicos na proporção desejada e o suporte de carbono são adicionados a uma solução etileno glicol/água (75/25, v/v). A mistura resultante foi submetida ao processo de refluxo por 3 horas, sendo que ao final do processo a suspensão foi filtrada e o sólido resultante lavado com água em excesso para remover os íons cloretos, posteriormente esta foi seca em estufa a 70°C por 2 horas.

As análises de difração de raios-X foram realizadas usando um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com uma fonte de radiação Cu K_α , enquanto que as medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas num microscópio eletrônico JEOL JEM 2100 operando a 200 KW.

A técnica de cronoamperometria foi utilizada com a finalidade de comparação do desempenho catalítico para os diferentes eletrocatalisadores preparados, nesta técnica fixou-se um valor de potencial de forma instantânea e com o auxílio de um potenciostato foi observado o decaimento da corrente em função do tempo.

Os estudos de cronoamperometria foram realizados em soluções com concentrações de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em presença de uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico num potencial de 500 mV. Os valores de corrente obtidos nestes experimentos serão expressos em Amperes (A) e normalizados pela quantidade de platina expressa em gramas ($\text{A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$). A quantidade de platina foi calculada pelo produto entre a massa de eletrocatalisador utilizada no eletrodo de trabalho e sua porcentagem de platina.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:05), PtSnSb/C (50:40:10) e PtSnSb/C (50:10:40) preparados pelo método da redução por álcool.

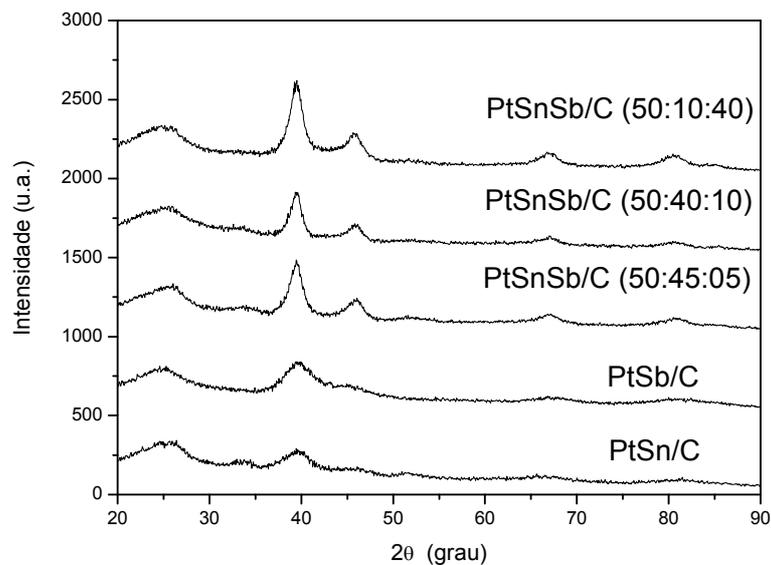


Figura 1. Difratogramas de raios X para os diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool.

Em todos os difratogramas de raios X observou-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ o qual é associado ao suporte de carbono. Os difratogramas também apresentam quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina [19]. Os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:05) e PtSnSb(50:40:10)/C também mostraram a presença de dois picos em

aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° os quais foram identificados como uma fase de SnO_2 (cassiterita) ⁽¹⁹⁾.

A Figura 2 ilustra as micrografias dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:05), PtSnSb/C (50:40:10) e PtSnSb/C (50:10:40) preparados pelo método da redução por álcool, as quais foram obtidas em um microscópio de transmissão eletrônica.

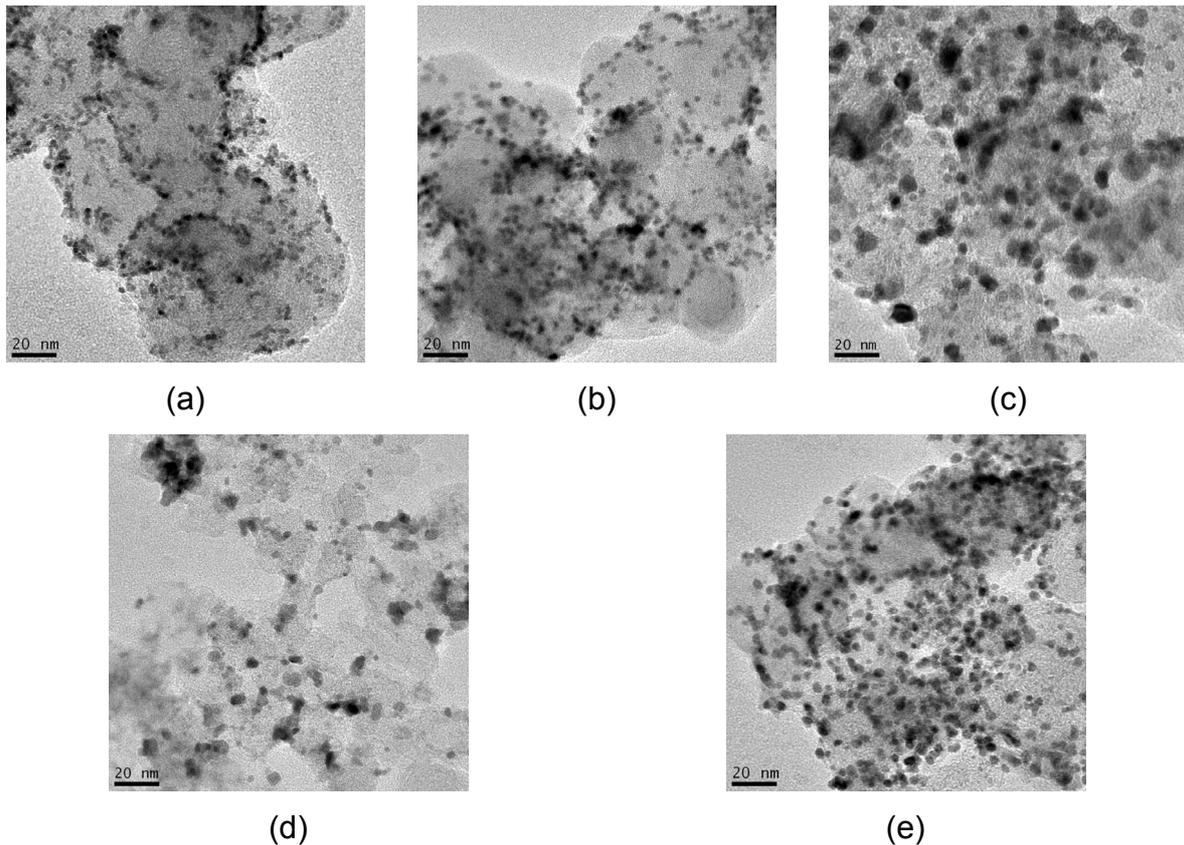


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura dos eletrocatalisadores (a) PtSn/C (50:50), (b) PtSb/C (50:50), (c) PtSnSb/C (50:45:05), (d) PtSnSb/C (50:40:10) e (e) PtSnSb/C (50:10:40).

Todos os eletrocatalisadores apresentaram no geral uma boa distribuição das nano partículas no suporte de carbono com tamanhos de partícula de $2,0 \pm 1,0$ nm, entretanto para os eletrocatalisadores de PtSb/C e PtSnSb/C preparados em diferentes composições atômicas foi observado algumas regiões com uma certa aglomeração das nano partículas.

A Figura 3 ilustra os resultados de cronoamperometria para os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool na presença de 1,0

mol L⁻¹ de C₂H₅OH para o potencial de 500 mV considerando 30 minutos de operação.

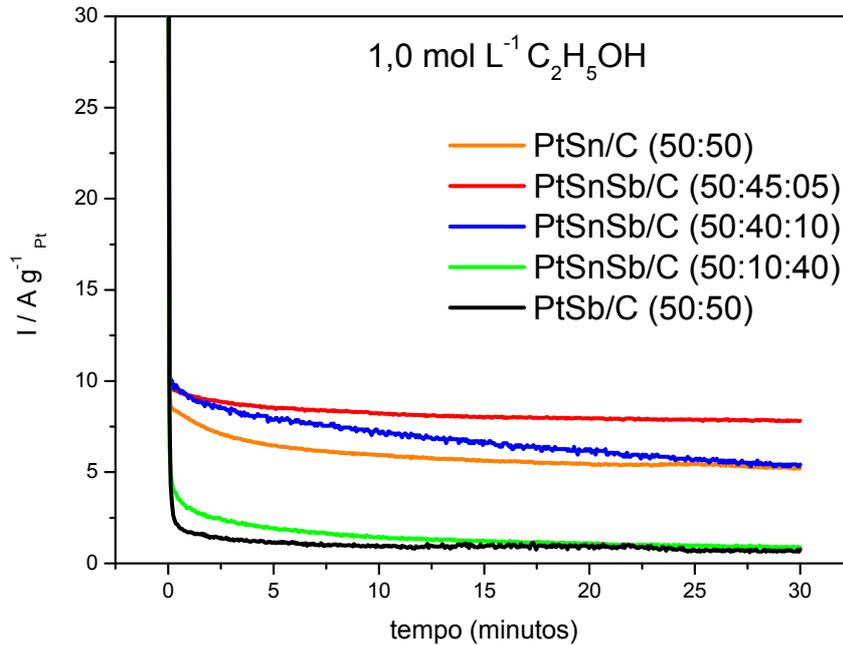


Figura 3. Curvas corrente x tempo para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:05), PtSnSb/C (50:40:10) e PtSnSb/C (50:10:40) na presença de 1,0 mol L⁻¹ de C₂H₅OH no potencial de 500 mV por 30 minutos de operação

Para todos os eletrocatalisadores observa-se um decaimento acentuado nos primeiros minutos seguido por um lento decaimento ao longo do tempo. O rápido decaimento está associado ao envenenamento dos sites ativos devido à adsorção das moléculas de etanol e a formação de intermediários. O eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:05) apresentou um melhor desempenho para a eletro-oxidação de etanol em relação ao catalisador PtSn/C (50:50)/C e também com relação aos demais eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool. O melhor desempenho observado para o eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:05) indicou o efeito benéfico da adição de baixos teores de Sb ao sistema PtSn/C. A ordem de atividade observado por cronoamperometria foi a seguinte : PtSnSb/C (50:45:05) > PtSnSb/C (50:40:10) = PtSn/C (50:50) > PtSnSb/C (50:10:40) = PtSb/C (50:50).

CONCLUSÕES

O método da redução por álcool mostrou-se efetivo para a síntese de eletrocatalisadores ternários PtSnSb/C, os quais foram ativos para a eletro-oxidação de etanol. Os difratogramas de raios-X de todos os eletrocatalisadores mostraram a estrutura típica cúbica de face centrada da platina, enquanto que os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:05) e PtSnSb/C (50:40:10) mostraram também fases de óxidos de estanho, já os estudos realizados com a técnica de microscopia eletrônica de varredura mostraram um tamanho de partícula de 2,0 a 3,0 nm para os diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método de álcool. O estudo da eletro-oxidação de etanol com a técnica de cronoamperometria mostrou que o eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:05) teve um melhor desempenho em relação ao eletrocatalisador PtSn/C (50:50) e demais formulações preparadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. H. Wendt, M. Linardi, E.M. Arico, *Quim. Nova.* 538, 25 (2002).
2. E.R. Gonzalez, *Quim. Nova.* 262, 23 (2000).
3. L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* .5, 1 (2001).
4. B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature.* 345, 414 (2001).
5. L. Shlapbach, A. Züttel, *Nature.* 353, 414 (2001).
6. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *J. Power Sources.* 283, 105 (2002).
7. T. Iwasita, *Electrochim. Acta.* 3663, 47 (2002).
8. F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* 439, 34 (2004).
9. J. P. I. de Souza, F. J. B. Rabelo, I. R. de Moraes, F. C. Nart. *J. of Electroanalytical Chemistry.* 17, 420 (1997).

10. A. Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, J. Zhang, N. S. Marinkovic, P. Liu, A. I. Frenkel, R.R Adzic. *Nature Materials*. 325, 8 (2009).
11. A. Oliveira Neto, M. Linardi, D. M. dos Anjos, G. Tremiliosi-Filho, E V. Spinacé. *J Appl Electrochem*. 1153, 39 (2009).
12. C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Counteceau, J.-M. Léger, *Electrochim. Acta*. 3901, 49 (2004).
13. W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li , G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, *Appl. Catal. B Environ*. 273, 46 (2003).
14. W.J. Zhou, B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras, *J. Power Sources*. 16, 126 (2004).
15. W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *J. Power Sources*. 217, 131 (2004).
16. E.V. Spinacé, A.O. Neto, E.G. Franco, M. Linardi, E.R Gonzale. *Química Nova*. 648, 27 (2004).
17. E. Antolin. *Journal of Power Sources*. 1, 170 (2007).
18. K.S. Lee, I.S. Park, Y.H. Cho, D.S. Jung, N. Jung, H.Y. Park, Y.E. Sung. *Journal of Catalysis*. 143, 258 (2008).
19. A. Oliveira Neto, M. Brandalise, R.R. Dias, J.M.S. Ayoub, A.C Silva, J.C. Penteado, M. Linardi, E.V. Spinace. *International Journal of Hydrogen Energy*. 9177, 35 (2010).

ABSTRACT

PtSn/C (Pt:Sn atomic ratio of 50:50) and PtSnSb/C (Pt:Sn:Sb atomic ratio of 50:45:05, 50:40:10 and 50:10:40) electrocatalysts were prepared (20 wt% metal loading) by an alcohol-reduction process using ethylene glycol as reducing agent, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $SnCl_2 \cdot H_2O$ and $Sb(OOCCH_3)_3$ and carbon Vulcan XC72 as support. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and chronoamperometry. The PtSnSb/C (50:45:05) prepared by an alcohol-reduction process showed the best performance for ethanol electro-oxidation compared to the others catalysts.

Key-words: Alcohol-reduction process; direct ethanol fuel cell; PtSn/C; PtSnSb/C.