

**EPB15**

**ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL SOBRE  
ELETROCATALISADORES PtSn/C E PtSnNi/C  
PREPARADOS UTILIZANDO BORO-HIDRETO COMO  
AGENTE REDUTOR E ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE  
ESTABILIZANTE**

Ricardo Marcelo Piasentin, Michele Brandalise, Marcelo Marques Tusi, Luciana

Aparecida Farias, Marcelo Linardi, Estevam Vitorio Spinacé e Almir Oliveira Neto\*  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP,  
Brasil.

Fone (11) 3133-9284

[aolivei@ipen.br](mailto:aolivei@ipen.br)

**Resumo**

Os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C foram preparados em diferentes composições atômicas utilizando borohidreto como agente redutor e ácido cítrico como agente estabilizante. Para a preparação dos eletrocatalisadores foram utilizados  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  como fonte de metais e Carbono Vulcan XC72 como suporte. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por difração de raios X e voltametria cíclica. A eletro-oxidação do etanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando o eletrodo de camada fina porosa. Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C preparados pelo método da redução via borohidreto mostraram a estrutura cúbica de faces centradas da platina e suas ligas. O eletrocatalisador PtSn/C (90:10) apresentou melhor desempenho para a eletro-oxidação do etanol a temperatura ambiente que os eletrocatalisadores PtSnNi/C (80:10:10), PtSnNi/C (50:40:10) e PtSn/C (50:50).

*Palavras chaves: PtSn/C, PtSnNi/C, redução via boro hidreto, ácido cítrico, oxidação do etanol, células a combustível.*

**Abstract**

PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts with different atomic ratios were prepared using borohydride as reduction agent and citric acid as stabilizing agent. The electrocatalysts were prepared using  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  and  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  as metal sources and Carbon Vulcan XC72 as support. The electrocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and cyclic voltammetry (CV). The electro-oxidation of ethanol was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry using thin porous coating technique. The XRD patterns indicate that all electrocatalysts showed the face-centered cubic (fcc) structure of Pt and Pt alloys. PtSn/C (90:10) electrocatalyst showed superior performance for ethanol electro-oxidation at room

temperature compared to PtSn/C (50:50), PtSnNi/C (80:10:10) and PtSnNi/C (50:40:10).

*Key words: PtSn/C, PtSnNi/C, borohydride reduction, citric acid, ethanol oxidation, fuel cell.*

## **Introdução**

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletro-tração. Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária é a do tipo membrana (PEMFC–*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Estas células, que utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, consistem de um ânodo, onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio do ar produz apenas água e calor como produtos da reação. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha assim formada produz trabalho elétrico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se platina como catalisador. No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura, o que dificulta o seu uso [1-5]. Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustíveis vem despertando bastante interesse. 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. Alguns estudos recentes têm mostrado que os eletrocatalisadores PtSn/C são mais ativos que PtRu/C na eletro-oxidação do etanol. No entanto, a eletro-oxidação do etanol não é completa e acetaldeído e ácido acético são os principais produtos formados mostrando a necessidade do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para esta reação. Para a eletro-oxidação do etanol também é interessante a preparação de eletrocatalisadores ternários por outras metodologias, visto que recentemente foi mostrado que a adição de uma pequena quantidade de níquel ao sistema PtSn/C leva a um aumento na atividade catalítica [6]. Neste trabalho foram preparados eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C em diferentes composições atômicas utilizando borohidreto como agente redutor e ácido cítrico como agente estabilizante.

## **Experimental**

Os eletrocatalisadores PtSn/C(90:10), PtSn/C (50:50), PtSnNi/C (80:10:10) e PtSnNi/C (50:40:10) foram preparados pelo método da redução via borohidreto usando  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (Aldrich),  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (Aldrich) e  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich) como fonte de metais e o carbono Vulcan XC-72 como suporte, além de ácido cítrico como agente estabilizante. Neste método de preparação os sais metálicos na proporção desejada e o suporte de carbono são adicionados a uma solução contendo água mais ácido cítrico (razão atômica metais/ácido cítrico = 1). Posteriormente o borohidreto é adicionado gota a gota sob agitação a temperatura ambiente com a finalidade de reduzir os metais presentes em solução. A mistura resultante foi então filtrada e o sólido lavado com água e seco a 70°C por 2 h.

As análises de difração de raios X foram realizadas usando um difratômetro modelo Rigaku Miniflex II com radiação  $Cu K\alpha$ , sendo que os difratogramas de raios X foram obtidos a 0,05° com o tempo de contagem de 2 segundos em cada etapa.

Os estudos eletroquímicos foram realizados através da técnica do eletrodo de camada fina porosa, sendo estas realizadas em um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQP01 acoplado a um computador. Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os experimentos na ausência de etanol foram realizados em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com nitrogênio a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Os estudos frente a eletro-oxidação de etanol foram realizados em soluções  $0,1$ ;  $0,5$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nestes experimentos os valores de corrente ( $I$ ) foram expressos em amperes e normalizados por grama de platina ( $\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ). A quantidade de platina foi calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem.

## Resultados

Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C são mostrados na Figura 1. Em todos os difratogramas observa-se um pico largo em aproximadamente  $2\theta = 25^\circ$  o qual é associado ao suporte de carbono.

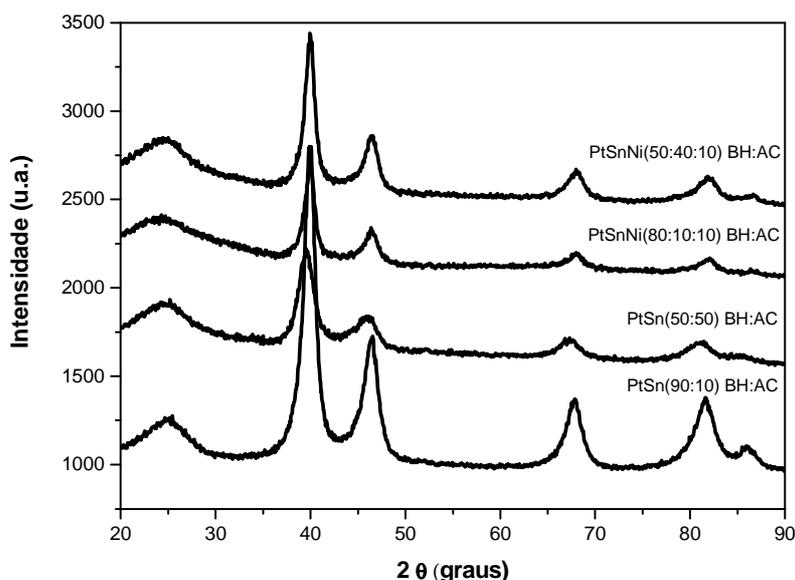


Figura 1. Difratogramas de Raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C.

Os eletrocatalisadores PtSn/C (90:10), PtSn/C (50:50), PtSnNi/C (80:10:10) e PtSnNi/C (50:40:10) apresentaram cinco picos de difração em aproximadamente  $2\theta = 40^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $67^\circ$ ,  $82^\circ$  e  $87^\circ$  os quais são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina. Nestes difratogramas não são observados os picos referente à fase  $\text{SnO}_2$  em  $2\theta = 34^\circ$  e  $52^\circ$  conforme observado para os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C preparados pelo método da redução por álcool [6, 7].

Os voltamogramas dos eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C (Fig. 2) mostraram a região de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definida ( $0,05$  a  $0,4 \text{ V}$ ) em relação a platina pura. Este fenômeno está relacionado a formação de óxidos de

estanho em potenciais inferiores a 0,4 V, os quais poderiam inibir a reação de adsorção de hidrogênio sobre os sítios de platina. Também é visto nesta figura que quando aumentamos o teor de estanho no catalisador de 10% para 50% há uma redução da região de adsorção/dessorção de hidrogênio indicando que maiores quantidades de óxidos de estanho podem estar sendo formados em potenciais menores que 0,4V.

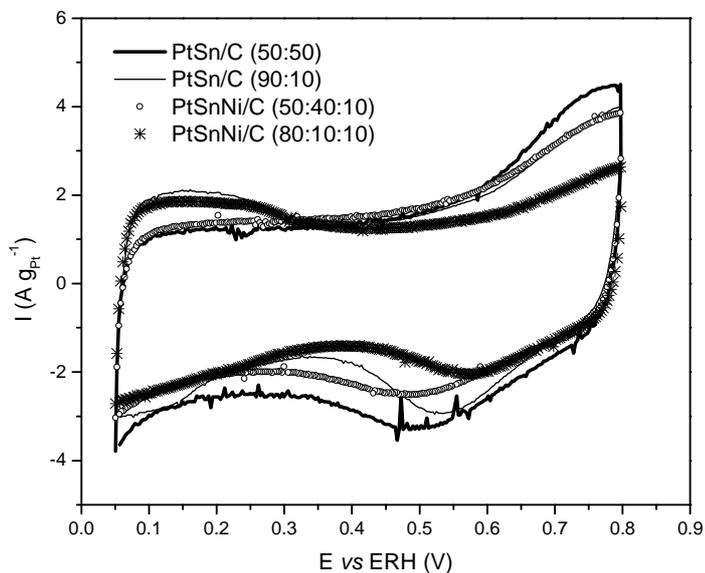


Figura 2. Voltamogramas Cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C na ausência do etanol a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$

As varreduras anódicas (Fig. 3) para a região de interesse tecnológica (0,2 a 0,6 V) mostraram que o sistema PtSn (90:10) foi mais efetivo para a eletro-oxidação do etanol quando comparado aos eletrocatalisadores PtSnNi/C (80:10:10), PtSnNi/C (50:40:10) e PtSn/C (50:50).

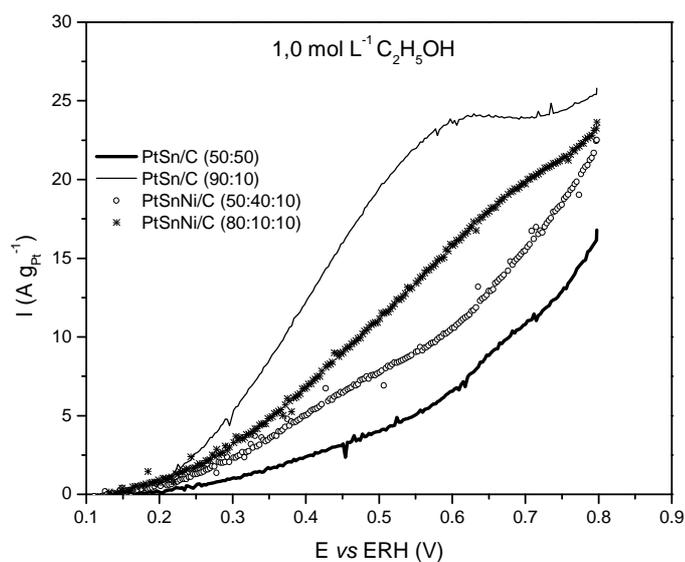


Figura 3. Varreduras anódicas obtidas a partir dos resultados de voltametria cíclica para os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C a uma velocidade de varredura de  $10\text{mVs}^{-1}$ .

O aumento do teor de estanho no sistema PtSn/C de 10% para 50% não levou a um aumento da atividade catalítica indicando que uma otimização no teor de estanho no catalisador é da ordem de 10%. Estes resultados são contraditórios aos resultados observados para os catalisadores preparados pelo método da redução por álcool, onde os melhores resultados foram obtidos com um teor de estanho da ordem de 50% [6,7]. Assim, estes resultados sugerem que o desempenho dos catalisadores é bastante dependente do método de preparação. Por outro lado, o eletrocatalisador PtSnNi/C (50:40:10) apresentou um melhor desempenho que o eletrocatalisador PtSn/C (50:50), como também observado para os catalisadores preparados pelo método da redução por álcool [6], mostrando o efeito benéfico da adição do níquel ao sistema PtSn/C (50:50).

A figura 4 ilustra os resultados obtidos através da técnica de cronoamperometria para os catalisadores de PtSn/C e PtSnNi/C.

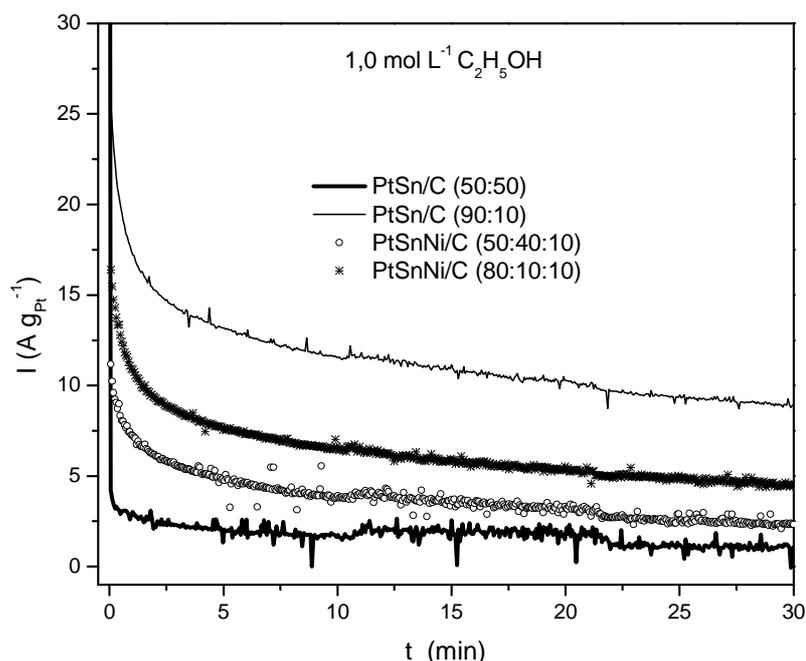


Figura 4. Resultados de cronoamperometria para os eletrocatalisadores PtSn (90:10)/C, PtSn (50:50)/C, PtSnNi/C (80:10:10)/C e PtSnNi/C (50:40:10)/C obtidos no potencial de 0,5 V para 30 min de operação.

Os resultados de cronoamperometria confirmam o mesmo comportamento observado por voltametria cíclica.

## Conclusões

O método da redução via borohidreto utilizando o ácido cítrico como agente estabilizante mostrou-se efetivo para a obtenção de eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C ativos para a eletro-oxidação de etanol. Os difratogramas de raios-X destes eletrocatalisadores mostraram a estrutura típica cúbica de face centrada de platina e ligas de platina. O eletrocatalisador PtSn/C (90:10) apresentou melhor desempenho para a eletro-oxidação do etanol a temperatura ambiente que os eletrocatalisadores PtSnNi/C (80:10:10), PtSnNi/C (50:40:10) e PtSn/C (50:50). Os resultados sugerem que para o método da redução por borohidreto um teor de estanho de cerca de 10% parece ser o mais adequado. Estes resultados são contraditórios aos observados para a metodologia da redução por álcool [6], onde um teor de estanho de 50% mostrou-se mais efetivo, sugerindo que a atividade dos eletrocatalisadores é bastante dependente do método de preparação.

## Referências

- [1] H. Wendt, M. Linardi, E.M. Arico, *Quim. Nova* 25 (2002) 538.
- [2] E.R. Gonzalez, *Quim. Nova* 23 (2000) 262.

- [3] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells 1 (2001) 5.
- [4] B.C.H. Steele, A. Heinzel, Nature 414 (2001) 345
- [5] L. Shlapbach, A. Züttel, Nature 414 (2001) 353.
- [6] E.V. Spinacé, M. Linardi, A. Oliveira Neto, Electrochem. Commun. 7 (2005) 365.
- [7] E.V. Spinacé, L.A.I. do Vale, R.R. Dias, A.Oliveira Neto, M. Linardi, Stud. Surf. Sci. Catal. 162 (2006) 617.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem à FAPESP (Processo 03/03127-0) e ao CNPq (Processo 471288/2004-7) pelo apoio financeiro.