

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtSn/C *SKELETAL-TYPE* PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL

Rudy Crisafulli, Almir Oliveira Neto, Marcelo Linardi, Estevam V. Spinacé

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

rudy@usp.br, espinace@ipen.br

RESUMO: Foram sintetizados eletrocatalisadores PtSnCu/C com 20% em massa de metais e diferentes razões atômicas Pt:Sn:Cu pelo método da redução por borohidreto. Utilizou-se 2-propanol como solvente, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ e $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ como fontes de metais, $NaBH_4$ como agente redutor e negro de fumo Vulcan XC72 como suporte. Numa segunda etapa, os eletrocatalisadores foram tratados com HNO_3 . Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X e EDX. Os testes para a oxidação eletroquímica do etanol foram realizados por cronoamperometria em meio ácido e a temperatura ambiente. Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores sintetizados mostraram a típica estrutura cúbica de face centrada (CFC) de liga de platina e após tratamento com ácido, observou-se que a estrutura (CFC) foi preservada. Os resultados obtidos por cronoamperometria mostram que, todos os eletrocatalisadores, após tratamento ácido, apresentaram melhora na atividade eletrocatalítica para a oxidação do etanol.

Palavras-chave: Eletrocatalisador PtSn/C, skeletal-type, etanol, célula a combustível

INTRODUÇÃO

As células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cell* – DAFC) têm despertado bastante interesse para aplicações portáteis e móveis. O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados, no entanto, para o Brasil o etanol é uma alternativa mais interessante, pois é produzido a partir de fontes renováveis além de ser menos tóxico que o metanol. Por outro lado, a oxidação completa do etanol a CO_2 em células a combustível (*Direct Ethanol Fuel Cell* - DEFC) ainda é um desafio a ser superado, devido a dificuldade na quebra da ligação C – C. Os eletrocatalisadores PtSn/C têm se mostrado os mais ativos para a oxidação eletroquímica do etanol, contudo, suas atividades depende em grande parte do processo de preparação [1].

Um estudo recente [2] mostrou que, uma nova classe de eletrocatalisadores (PtCu/C) de alta atividade, pode ser obtida pela modificação estrutural da liga Pt-Cu, através da lixiviação parcial do Cu, por tratamento eletroquímico (processo de *dealloying*). Os eletrocatalisadores PtCu/C tratados por este processo e aplicados na redução de oxigênio em células a combustível do tipo PEMFC mostraram uma melhora de 4 vezes em termos de atividade eletrocatalítica por massa de Pt e mais de 10 vezes em termos de atividade específica, se comparados a eletrocatalisadores de Pt/C no estado da arte. Quando um metal é lixiviado de uma liga, quimicamente ou eletroquimicamente em soluções ácidas, isso resulta em um catalisador do tipo *skeletal-type* [3].

O presente trabalho tem como objetivo a preparação de nanopartículas PtSnCu suportadas em carbono e a ativação através do processo de *dealloying* (remoção do Cu por tratamento ácido) a fim de obter eletrocatalisadores PtSn/C (*skeletal-type*) mais ativos para a oxidação eletroquímica do etanol.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram preparados eletrocatalisadores PtSnCu/C com 20% de massa metálica e diferentes razões atômicas Pt:Sn:Cu pelo método de redução por borohidreto. Utilizou-se 2-propanol (Merck) como solvente, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich), $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich) e $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich) como fonte dos metais, negro de fumo Vulcan XC72 (Cabot) como suporte e $NaBH_4$ (Aldrich) como agente redutor. Inicialmente, os sais metálicos foram dissolvidos em 2-propanol e o negro de fumo disperso na solução. Posteriormente, foi adicionada, de uma só vez, uma solução de $NaBH_4$ à mistura, a qual foi mantida sob agitação por 40 minutos a temperatura ambiente. Finalmente, a mistura foi filtrada e o material obtido lavado com excesso de água e seco a $70^\circ C$ por 2h. Numa segunda etapa, os eletrocatalisadores PtSnCu/C foram dispersos em HNO_3 concentrado e as misturas mantidas sob agitação por 70 min a temperatura ambiente (processo *dealloying químico*). Em seguida, as misturas foram filtradas e os materiais obtidos lavados com excesso de água e seco a $70^\circ C$ por 2h.

As razões atômicas Pt:Sn:Cu foram obtidas por EDX usando um microscópio de varredura eletrônica Philips XL30 com feixe de elétrons de 20 keV equipado com microanalisador EDAX modelo DX-4.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm). Os difratogramas foram registrados em 2θ no intervalo de $20 - 90^\circ$ com passo de $0,05^\circ$ e 2s de contagem por passo.

A oxidação eletroquímica do etanol foi estudada por cronoamperometria utilizando-se a técnica de eletrodo de camada fina porosa [4]. Os perfis cronoamperométricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, onde o eletrodo de referência foi um RHE e o contra-eletrodo foi uma placa de platina platinizada. Este experimento foi realizado com um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQPG01 e em solução de 1,0 mol L⁻¹ de etanol + 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, saturada com N₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de EDX (Tabela 1) para eletrocatalisadores PtSnCu/C obtidos indicam similaridade entre as razões atômicas Pt:Sn:Cu obtidas e as razões nominais. Após tratamento ácido, observa-se variação na razão atômica dos eletrocatalisadores PtSnCu/C, indicando que Cu e Sn foram removidos parcialmente.

Tabela 1: Razões atômicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C antes e após tratamento ácido.

Razão Atômica Pt:Sn:Cu (Nominal)	Razão Atômica Pt:Sn:Cu (EDX)	Razão Atômica Pt:Sn:Cu Após Trat. Ácido (EDX)
50:40:10	58:32:10	67:27:6
50:30:20	59:24:17	72:20:8
50:20:30	59:18:23	74:14:12
50:10:40	58:10:32	81:6:13

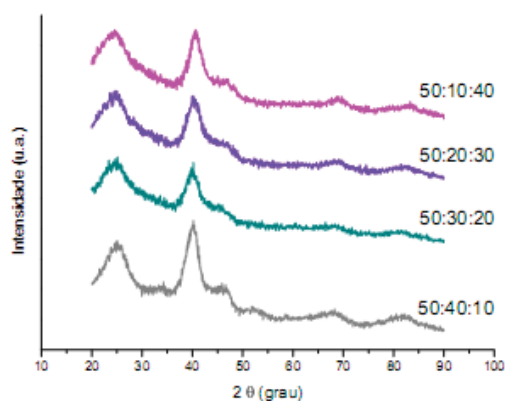


Figura 1: Difração de raios-X dos eletrocatalisadores PtSnCu/C.

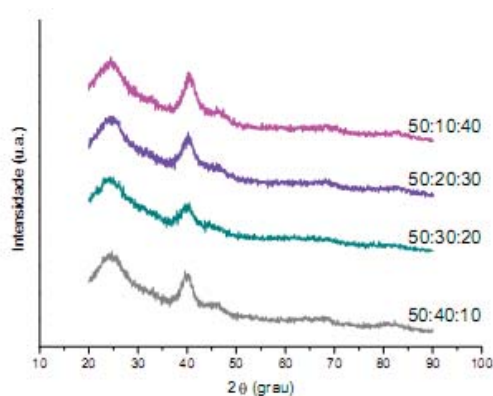


Figura 2: Difração de raios-X dos eletrocatalisadores PtSnCu/C após tratamento HNO₃.

Os difratogramas de raios-X (Figura 1) dos eletrocatalisadores PtSnCu/C apresentaram um pico largo em aproximadamente 25°, que é associado ao suporte de carbono Vulcan XC72 e cinco picos de difração em aproximadamente 2θ = 40°, 47°, 67°, 82° e 87°, que são característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da Pt e suas ligas [4]. Após o tratamento ácido, os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores (Figura 2) PtSnCu/C mostraram que a estrutura (CFC) da Pt foi preservada.

A Figura 2 mostra as curvas de cronoamperometria dos eletrocatalisadores PtSnCu/C antes e após tratamento ácido. Observou-se que para todos os eletrocatalisadores PtSnCu/C preparados houve um aumento na atividade eletrocatalítica após os eletrocatalisadores terem sido tratados com HNO₃. O eletrocatalisador PtSnCu/C com razão atômica 50:10:40 possui o maior valor de corrente final (Tabela 2) dentre os eletrocatalisadores desenvolvidos, sendo ele então, o que apresentou maior atividade eletrocatalítica para a oxidação do etanol. O aumento da atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores estudados, pode ser atribuída ao tratamento com ácido nítrico, que remove parte dos metais não-nobres dos eletrocatalisadores PtSnCu/C criando novos arranjos estruturais e/ou outras características cristalográficas para a liga de Pt na superfície das nanopartículas [2].

Sem Tratamento Ácido
Tratado com Ácido Nítrico

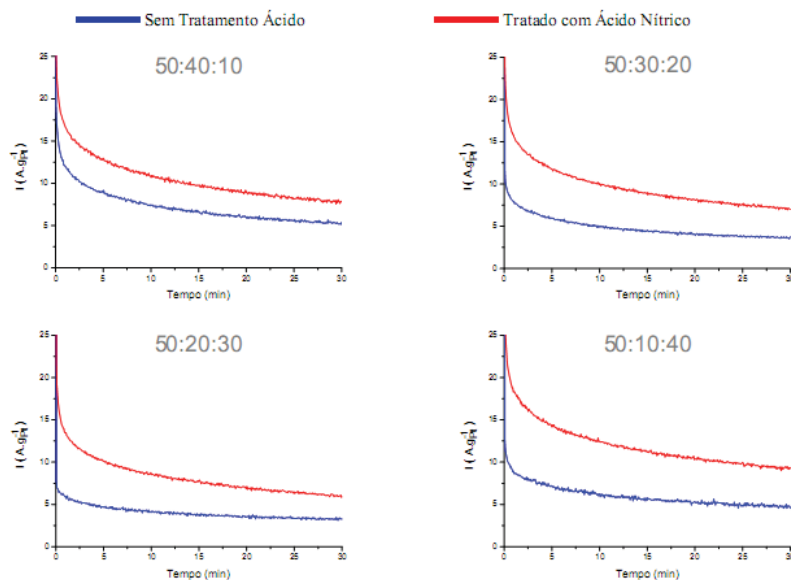


Figura 2: Curvas de cronoamperometria a 0,5 V em 1.0 mol L⁻¹ de etanol + 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ para os eletrocatalisadores PtSnCu/C, antes e após tratamento ácido.

Tabela 2: Valores de corrente final para os eletrocatalisadores PtSnCu/C antes (AT) e após (DT) tratamento ácido.

Eletrocatalisador	Corrente Final – AT (A.gPt ⁻¹)	Corrente Final – DT (A.gPt ⁻¹)	Varição (%)
50 : 40 : 10	5,1	7,9	56
50 : 30 : 20	3,8	7,0	84
50 : 20 : 30	3,3	5,9	79
50 : 10 : 40	4,5	9,4	107

CONCLUSÕES

Os resultados preliminares deste trabalho mostraram que eletrocatalisadores contendo ligas de PtSnCu suportadas em carbono e tratados com ácido (*skeletal-type*) são muito promissoras para a oxidação eletroquímica do etanol.

REFERÊNCIAS

- [1] CRISAFULLI R., NETO, A.O., LINARDI M., SPINACÉ E.V. “Preparation of PtSn/C skeletal-type electrocatalyst for ethanol oxidation”, *Studies in Surface Science and Catalysis* 175: 559-562, 2010.
- [2] KOH S., STRASSER P., “Electrocatalysis on bimetallic surfaces: modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying”, *J. Am. Chem. Soc.* 129: 12624-12625, 2007.
- [3] BOCK C., HALVORSEN H., MACDOUGALL B., “Catalyst Synthesis Techniques in PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers”, J. Zhang (Ed.), Springer, pp. 471, 2008.
- [4] NETO A.O., DIAS R.R., TUSI M.M., LINARDI M., SPINACÉ E.V., “Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process”, *J. Power Sources* 166: 87-91, 2007.