

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS FRENTE A ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL PARA ELETROCATALISADORES PtSn/C PREPARADOS VIA REDUÇÃO POR ÁCIDO CÍTRICO E CITRATO DE SÓDIO

Roberto Willyan R.V. da Silva, Michele Brandalise, Marcelo Linardi, Estevam V. Spinacé e Almir Oliveira Neto

Programa Célula a Combustível – IPEN/CNEN, São Paulo - SP - Brasil

RESUMO: Os eletrocatalisadores PtSn/C foram preparados através do uso de ácido cítrico e citrato de sódio como agentes redutores, ácido hexa cloro platínico, cloreto de estanho como fonte de metais e carbono Vulcan XC72R como suporte. Os materiais obtidos foram caracterizados fisicamente por EDX, DRX, enquanto que a avaliação da atividade catalítica frente a eletro-oxidação do etanol foi realizada através da técnica de voltametria cíclica utilizando o eletrodo de camada fina porosa. O sistema PtSn/C preparado via redução por ácido cítrico e utilizando KOH como agente estabilizante apresentou melhor atividade na região de interesse de aplicações tecnológicas (0,2 a 0,5V) com relação aos outros eletrocatalisadores preparados e com relação aos catalisadores comerciais PtSn/C (75:25) e PtRu/C (50:50) da E-Tek.

Palavras-Chaves: eletrocatalisadores, eletro-oxidação do etanol, célula a combustível.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustíveis (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell*) vem despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens, como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos [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 é 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 [1,3]. Assim, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para esta aplicação é necessário para que se obtenha uma completa oxidação do etanol a CO₂.

Neste trabalho eletrocatalisadores PtSn/C foram preparados pelo método da redução via ácido cítrico, citrato de sódio e também utilizando hidróxido de potássio como agente estabilizante das nanopartículas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os eletrocatalisadores PtSn/C foram preparados pelo processo da redução via ácido cítrico (AC) e citrato de sódio (CNa) utilizando H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich), SnCl₂.2H₂O (Aldrich) como fontes de metais, água como solvente e carbono Vulcan XC72R como suporte. A mistura formada é levada ao ultra-som para uma boa homogeneização, posteriormente esta é submetida ao processo de refluxo sob agitação para redução total dos metais presentes em solução. Ao final do processo a mistura é filtrada, lavada com excesso de água e seca na estufa. Também foi realizada uma síntese em que uma solução de 1 mol L⁻¹ de KOH foi utilizada como agente estabilizante na razão molar KOH:PtSn = 5:1. Todos os eletrocatalisadores foram preparados com carga nominal de metais de 20% em massa e razão atômica Pt:Sn de 1:1. A composição química dos eletrocatalisadores foi obtida através das análises de EDX usando o microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL 30. As análises de difração de raios X foram realizadas usando um difratômetro modelo Rigaku Multiflex com radiação Cu K_α e velocidade de varredura de 2° min⁻¹. O tamanho médio de cristalito foi estimado através dos difratogramas de raios X utilizando a equação de Scherrer [4]. Os estudos eletroquímicos foram realizados através da técnica do eletrodo de camada fina porosa [5-7]. As medidas eletroquímicas foram 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 referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizada. Os experimentos foram realizados em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com nitrogênio e com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Os estudos da eletro-oxidação de etanol foram realizados em solução 1,0 mol L⁻¹ de etanol em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Nestes experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em amperes e normalizados por grama de platina (A g_{Pt}⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises por EDX dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados sob diferentes condições (Tabela 1) mostraram que as razões atômicas Pt:Sn dos eletrocatalisadores obtidos são bastante similares às composições nominais de partida.

Tabela 1: Razões atômicas e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores PtSn/C.

Catalisador	Composição		Tamanho de
	Nominal	EDX	partícula
	Pt:Sn	Pt:Sn	DRX (nm)
PtSn/C AC	50:50	49:51	13
PtSn/C AC KOH	50:50	50:50	8
PtSn/C CNa	50:50	48:52	14

Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores são mostrados a seguir na Figura 1.

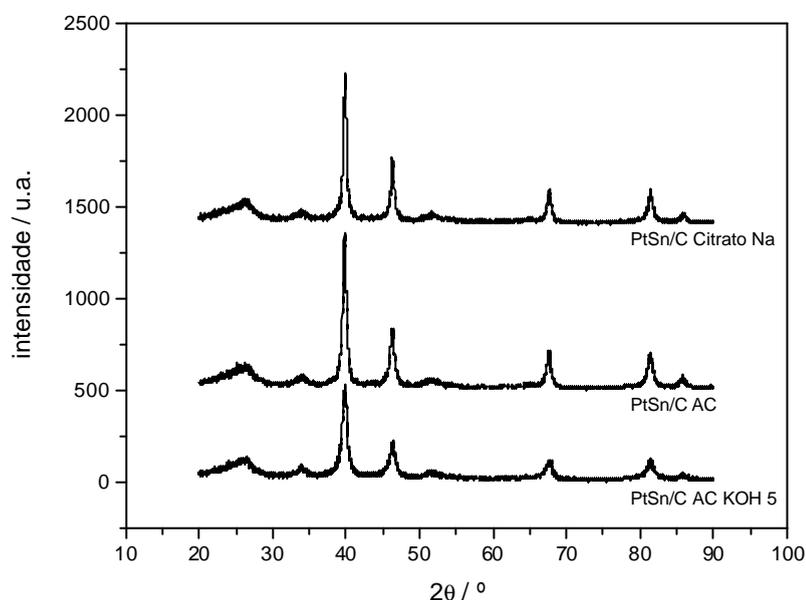


Figura 1: Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C.

Em todos os difratogramas observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ o qual é associado ao suporte de carbono. Os difratogramas apresentam quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° 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 [8] e também a presença de dois picos em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° os quais foram identificados como uma fase SnO_2 [9]. Os tamanhos de cristalito foram calculados pela equação de Scherrer (Tabela 1) utilizando os picos de difração correspondente ao plano (220) dos diferentes eletrocatalisadores [10]. Os tamanhos de cristalito para os eletrocatalisadores PtSn/C preparados utilizando ácido cítrico ou citrato de sódio como agente redutor foram semelhantes e encontram-se na faixa de 13 a 14 nm, enquanto que para o eletrocatalisador PtSn/C preparado com uma razão $\text{KOH/PtSn} = 5$ e ácido cítrico como agente redutor observa-se uma diminuição no tamanho de cristalito (8 nm).

Os resultados da eletro-oxidação do etanol são mostrados na Figura 2. Neste caso, para todos os eletrocatalisadores os valores de corrente na ausência de etanol (corrente de fundo) foram subtraídos dos valores de corrente na presença de etanol e o resultado foi normalizado por grama de platina [11,12].

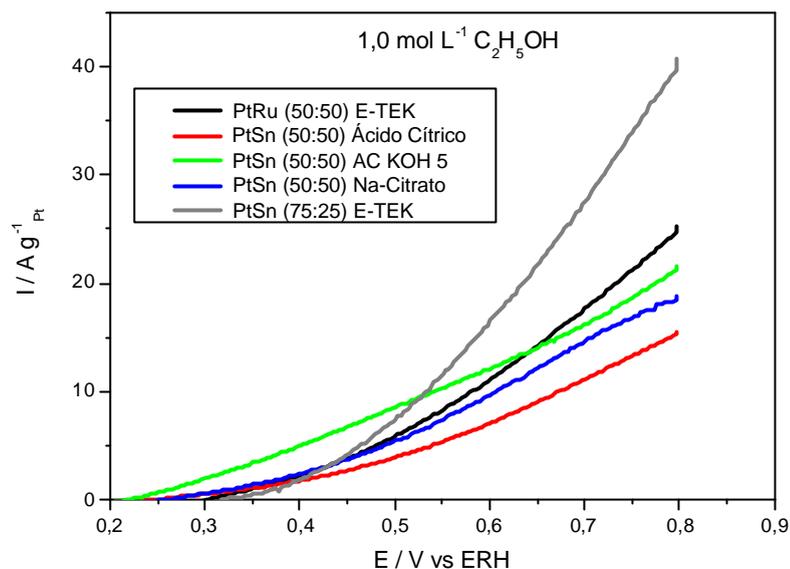


Figura 2: Varredura linear de potencial para os catalisadores PtSn/C preparados pelo método da redução via ácido cítrico e via citrato de sódio e utilizando KOH como agente estabilizante, PtRu/C (50:50) Etek, PtSn/C (75:25) E-tek em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nas condições estudadas o sistema PtSn/C preparado via redução por ácido cítrico e utilizando KOH como agente estabilizante, apresentou melhor atividade na região de interesse de aplicações tecnológicas (0,2 a 0,5V) com relação aos outros electrocatalisadores preparados e com relação aos catalisadores comerciais PtSn/C (75:25) e PtRu/C (50:50) da E-tek.

CONCLUSÕES

O método da redução via ácido cítrico mostrou-se efetivo para a obtenção de electrocatalisadores PtSn/C ativos para a eletro-oxidação de etanol. Alguns estudos em células a combustíveis unitárias são necessários visando confirmar o desempenho observado para os sistemas PtSn/C por voltametria cíclica, além de estudos variando a razão atômica Pt:Sn destes electrocatalisadores.

AGRADECIMENTOS: FAPESP, CAPES e CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *J. Power Sources* 105 (2002) 283.
- [2] T. Iwasita, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.
- [3] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 439.
- [4] H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Carins, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1795.
- [5] A. Oliveira Neto, M. Linardi, E.R. Gonzalez, *Ecl. Quim.* 28 2 (2003) 55.
- [6] F. Colmati Jr., W.H. Lizcano-Valbuena, G.A. Câmara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 474.
- [7] A. Oliveira Neto, M.J. Giz, J. Perez, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A272.
- [8] E.V. Spinacé, A. Oliveira Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, *J. Power Sources* 137 (2004) 17.
- [9] E.V. Spinacé, M. Linardi, A. Oliveira Neto, *Electrochem. Comm.* 7 (2005) 365-369.
- [10] W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Pouliaitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* 131 (2004) 217.
- [11] C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3901.
- [12] J.-M. Léger, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3123.

e-mail dos autores:

r_willyan@yahoo.com.br, espinace@ipen.br, aolivei@ipen.br.