

# PREPARAÇÃO DO ELETROCATALISADOR PtSn/C POR REDUÇÃO SUCESSIVA PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL

Vilmária A. Ribeiro, Almir Oliveira Neto, Marcelo Linardi e Estevam V. Spinacé

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo – SP.  
[vilmariaap@gmail.com](mailto:vilmariaap@gmail.com), [espinace@ipen.br](mailto:espinace@ipen.br)

**RESUMO:** Os eletrocatalisadores PtSn/C foram preparados em duas etapas: i) inicialmente o  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi reduzido sobre o suporte de carbono utilizando boroidreto de sódio como agente redutor. Na segunda etapa o Sn/C obtido na primeira etapa foi utilizado como suporte e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi reduzido utilizando o método da redução por álcool. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por difração de raios X e voltametria cíclica. A oxidação eletroquímica do etanol foi estudada por cronoamperometria. O eletrocatalisador comercial PtSn/C BASF (PtSn na forma de liga metálica) foi utilizado para comparação. Os resultados mostraram que o eletrocatalisador Pt-Sn/C preparado por redução sucessiva apresentou-se mais ativo na oxidação eletroquímica do etanol que o eletrocatalisador comercial PtSn/C BASF.

**Palavras-chave:** PtSn/C, oxidação eletroquímica, etanol.

## INTRODUÇÃO

As células a combustível que utilizam alcoóis diretamente como combustível (Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC) vêm despertando bastante interesse, sendo o metanol o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados [1-2]. Para o Brasil o etanol é uma alternativa mais interessante, pois ele é produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis além de ser menos tóxico que o metanol. Por outro lado, a oxidação completa do etanol a  $\text{CO}_2$  é mais difícil que a do metanol devido à dificuldade de quebra da ligação C-C e da formação de CO como intermediário que desativa o catalisador de platina [3]. Para a oxidação eletroquímica do etanol os eletrocatalisadores a base de PtSn tem apresentado os melhores resultados, no entanto, diversos estudos tem mostrado que a atividade destes eletrocatalisadores é bastante influenciada pelo método de preparação [2-10]. Além disso, eletrocatalisadores PtSn onde, o Sn encontra-se reduzido na forma de liga com a Pt [5-8], bem como, eletrocatalisadores onde fases de Pt e  $\text{SnO}_2$  coexistem [4, 9, 10], tem apresentado boa atividade para a oxidação eletroquímica do etanol.

Neste trabalho, o eletrocatalisador PtSn/C foi preparado através da redução sucessiva dos íons metálicos onde inicialmente os íons  $\text{Sn}^{+2}$  foram reduzidos sobre o suporte de carbono utilizando boroidreto de sódio como agente redutor e na etapa seguinte os íons  $\text{Pt}^{+4}$  foram reduzidos pelo método da redução por álcool sobre o Sn/C preparado na primeira etapa.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### Preparação e Caracterização do Eletrocatalisador Pt-Sn/C por redução sucessiva

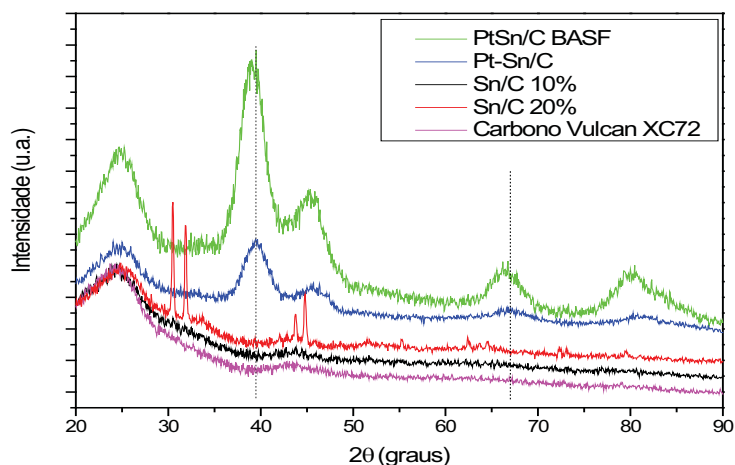
Os eletrocatalisadores PtSn/C foram preparados em duas etapas: i) inicialmente foi preparado o material Sn/C (10% massa de Sn) onde o  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) foi dissolvido em etanol, o suporte de carbono Vulcan XC72 foi adicionado e a mistura resultante foi submetida ao ultrassom por 5 min. Uma solução de boroidreto de sódio (razão  $\text{BH}_4^-:\text{Sn} = 5$ ) foi então adicionada de uma só vez a mistura, a qual permaneceu sob agitação por 30 min. A mistura foi filtrada, lavada com água e seca, ii) O  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvido em uma solução etileno glicol/água (3/1, v/v) e o Sn/C, preparado na primeira etapa, foi adicionado a esta solução. A mistura resultante foi submetida ao ultrassom por 5 min e após permaneceu sob refluxo por 2h. O eletrocatalisador Pt-Sn/C obtido foi preparado com 12,5% em massa de Pt e caracterizado por difração de raios X e voltametria cíclica.

### Oxidação eletroquímica do etanol

A eletro-oxidação de etanol foi estudado por cronoamperometria usando a técnica de eletrodo de camada fina porosa [4]. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente utilizando solução 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  de etanol em 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturada com  $\text{N}_2$ . Nestes experimentos os valores de corrente (I) são expressos em Amperes e normalizados por grama de platina ( $\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ). Para efeito de comparação foi utilizado o catalisador comercial PtSn/C BASF (20% em massa de metais, razão atômica Pt:Sn 75:25, 16,6% em massa de Pt), o qual encontra na forma de liga PtSn segundo o fabricante.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C BASF, Pt-Sn/C, Sn/C e Carbono Vulcan XC72.

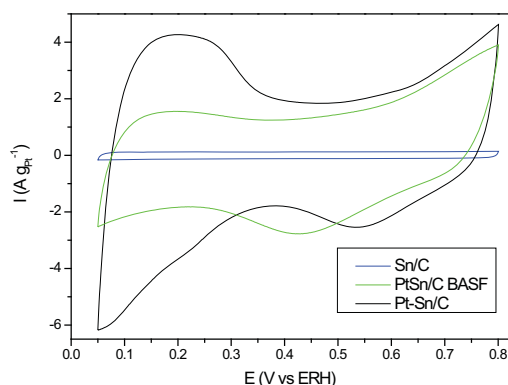


**Figura 1:** Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C BASF, Pt-Sn/C, Sn/C e Carbono Vulcan XC 72 .

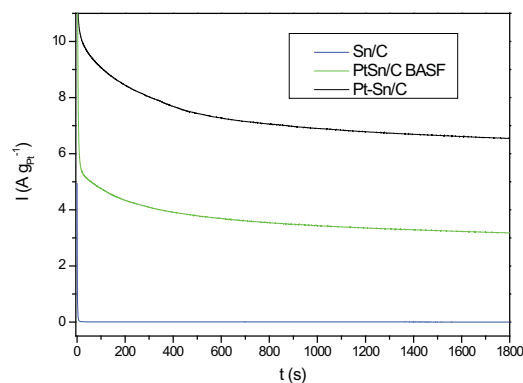
Na Fig. 1 observa-se em todos os difratogramas um pico largo em aproximadamente  $2\theta = 25^\circ$  o qual é associado ao suporte de carbono Vulcan XC72. Para o material Sn/C (10% em massa) o difratograma apresenta-se bastante similar ao do Vulcan XC72. Assim, não foi possível avaliar a presença de fases de Sn, no entanto, as análises por EDX confirmaram a presença de Sn neste material. Preparamos, então, este material utilizando o mesmo procedimento, porém, com uma concentração maior de Sn (20% em massa) e, neste caso, observou-se no difratograma diversos picos os quais correspondem a forma de Sn metálico [11]. Para o material Pt-Sn/C observa-se os quatro picos de difração em aproximadamente  $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$  e  $82^\circ$  os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e suas ligas [4]. Para o PtSn/C BASF observa-se também os mesmos quatro picos, no entanto, estes encontram-se deslocados para ângulos menores mostrando a formação de liga PtSn neste material. As reflexões do plano (220) da estrutura cristalina da Pt(CFC) foram utilizadas para calcular o tamanho médio de cristalito através da equação de Scherrer e os valores encontrados foram 2 nm para o Pt-Sn/C e 2,5 nm para o PtSn/C BASF.

A Fig. 2 mostra as curvas de voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Sn/C, Pt-Sn/C e PtSn/C BASF, obtidos em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Observa-se para os eletrocatalisadores Pt-Sn/C e PtSn/C BASF que a região de adsorção-dessorção de hidrogênio ( $0,0 - 0,4 \text{ V}$ ) apresenta-se pouco definida e também observa-se um aumento dos valores de corrente na região de dupla camada elétrica ( $0,4-0,8\text{V}$ ) quando comparado ao eletrocatalisador Pt/C [4]. No entanto, o voltamograma cíclico do eletrocatalisador Pt-Sn/C apresenta a região adsorção-dessorção de hidrogênio um pouco melhor definida que a do eletrocatalisador PtSn/C BASF, o que sugere que este material pode apresentar uma superfície mais rica em Pt. Isto provavelmente deve estar relacionado ao método de preparação onde para o eletrocatalisador Pt-Sn/C, os íons  $\text{Pt}^{+4}$  foram reduzidos e depositados sobre o Sn levando a formação de um material com estruturas do tipo *core-shell* [12] ou de camadas de Pt depositadas sobre o Sn [13].

Na Fig. 3 são apresentadas as curvas cronoamperométricas para os eletrocatalisadores Sn/C, Pt-Sn/C e PtSn/C BASF.



**Figura 2:** Voltamogramas Cíclicos obtidos em solução 0,5mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para os electrocatalisadores Sn/C, Pt-Sn/C e PtSn/C BASF.



**Figura 3:** Comparação das curvas cronoamperométricas para os electrocatalisadores Sn/C, Pt-Sn/C e PtSn/C BASF com potencial fixo de 500 mV por 30 min.

Os resultados foram normalizados por grama de Pt considerando que a adsorção e a desidrogenação do etanol ocorre somente nos sítios de Pt a temperatura ambiente [4]. Observa-se que o electrocatalisador Pt-Sn/C preparado apresentou um melhor desempenho para a eletro-oxidação do etanol que o electrocatalisador comercial PtSn/C BASF.

## CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o electrocatalisador Pt-Sn/C preparado por redução sucessiva dos metais apresentou-se mais ativo para a eletro-oxidação do etanol que o electrocatalisador comercial, o qual apresenta-se na forma de liga PtSn. Nas condições em que o electrocatalisador Pt-Sn/C foi preparado, provavelmente este material encontra-se na forma de estruturas do tipo *core-shell* ou de camadas de Pt depositadas sobre o Sn. O material está sendo avaliado por diferentes técnicas de caracterização de superfície a fim de determinar a estrutura formada.

**AGRADECIMENTOS:** CNPQ, FINEP-PROH<sub>2</sub> E FAPESP.

## REFERÊNCIAS

- [1] H. Wendt, E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, *Quim. Nova* 28 (2005) 1066–1075.
- [2] E. Antolini, *J. Power Sources* 170 (2007) 1–12.
- [3] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.-M. Léger, *J. Power Sources* 158 (2006) 18–24.
- [4] A.O. Neto, R.R. Dias, M.M. Tusi, M. Linardi, E.V. Spinacé, *J. Power Sources* 166(2007) 87–91
- [5] M. Zhu, G. Suna, Q. Xin, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1511–1518.
- [6] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5496.
- [7] R.F.B. De Souza, L.S. Parreira, D.C. Rascio, J.C.M. Silva, E. Teixeira-Neto, M.L.Calegario, E.V. Spinacé, A.O. Neto, M.C. Santos, *J. Power Sources* 195 (2010) 1589–1593.
- [8] D.R.M. Godoi, J. Perez, H.M. Villullas, *J. Power Sources* 195 (2010) 3394–3401.
- [9] J. Mann, N. Yao, A.B. Bocarsly, *Langmuir* 22 (2006) 10432–10436.
- [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, *Nat. Mater.* 8 (2009) 325–330.
- [11] Y.Yu, Q. Yang, D. Teng, X. Yang, S. Ryu, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1187–1190.
- [12] H.A.Esfahani, L.Wang, Y. Nemoto, Y. Yamauchi, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6310–6318.
- [13] K-S. Lee, S.J. Yoo, D.Ahn, T-Y. Jeon, K.H. Choi, I-S. Park, Y-E. Sung, *Langmuir* (2011) 3128–3137.