

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50) PELO MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL

Jamil M. S. Ayoub, Rudy Crisafulli, Estevam V. Spinacé, Almir Oliveira Neto

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

RESUMO: Os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSn/C-SbO₅.SnO₂ foram preparados pelo método da redução por álcool usando H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich) e SnCl₂.2H₂O (Aldrich) como fonte de metais, 85% Vulcan XC72 - 15% SbO₅.SnO₂ como suporte e etileno glicol como agente redutor. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados fisicamente por difração de raios-X e Microscopia eletrônica de transmissão. Os estudos para a oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido foram realizados utilizando a técnica de cronoamperometria em uma solução 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 1,0 mol L⁻¹ de C₂H₅OH. O eletrocatalisador PtSn/C-SbO₅.SnO₂ apresentou maiores valores de corrente em relação ao eletrocatalisador PtSn/C para os estudos realizados após 30 minutos de operação no potencial de 0,5 V.

Palavras-chave: PtSn/C, PtSn/C-SbO₅.SnO₂, método da redução por álcool, eletro-oxidação do etanol, células a combustível

INTRODUÇÃO

As células a combustível empregando álcool diretamente como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cells* – DAFC) são atrativas fontes de energia para aplicações portáteis, móveis e estacionárias. A utilização de um combustível líquido evita os problemas relacionados à produção, armazenamento e distribuição do hidrogênio. O etanol pode ser considerado um dos candidatos mais promissores para DAFCs, porque ele é menos tóxico do que metanol, além de possuir uma maior densidade energética (8,01 kWh kg⁻¹) [1]. Os eletrocatalisadores PtSn/C são mais efetivos para a eletro-oxidação do etanol [1], 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 CO₂, ou melhorem a cinética da reação. Recentemente, Kowal e colaboradores [2] prepararam o eletrocatalisador PtRhSnO₂ depositando PtRh sobre SnO₂ suportado em carbono. Os estudos da oxidação eletroquímica do etanol mostraram que o material é bastante promissor para a oxidação completa do etanol a CO₂. Lee e colaboradores [3] estudaram a eletro-oxidação do metanol e etanol em eletrocatalisadores de platina suportados em Sb₂O₅.SnO₂ (ATO). O suporte ATO consiste de óxidos de estanho dopado com antimônio. A adição de antimônio ao óxido de estanho tem como finalidade melhorar a condutividade eletrônica, visto que os óxidos de estanho costumam apresentar uma baixa condutividade elétrica. Os eletrocatalisadores suportados em ATO também apresentaram maior atividade catalítica para a oxidação do metanol e etanol em relação ao sistema Pt/C, esta melhora de atividade foi atribuída a melhor dispersão das nano partículas de platina no suporte de ATO. O método da redução por álcool desenvolvido no IPEN-CNEN/SP tem se mostrado bastante eficiente para obtenção de eletrocatalisadores PtSn/C ativos para a eletro-oxidação do etanol. O catalisador PtSn/C obtido por esta metodologia (preparado em uma única etapa) apresenta como fases Pt metálica com estrutura cúbica de face-centrada (fcc) e o Sn na forma de SnO₂ suportados em carbono [4]. A adição de Sb₂O₅ ou Sb₂O₅.SnO₂ (ATO) aos sistemas PtSn/C poderia proporcionar uma maior atividade e estabilidade destes catalisadores nos estudos para a eletro-oxidação do etanol em relação aos sistemas PtSn/C. Neste trabalho foram preparados eletrocatalisadores PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50) pelo método da redução por álcool e este eletrocatalisador também foi empregado nos estudos para a oxidação eletroquímica do etanol e sua atividade foi comparada com a do catalisador PtSn/C (50:50) preparado pela mesma metodologia.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50) (20% em massa de metais) foram preparados pelo método da redução por álcool [4] utilizando como sais de precursores metálicos H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich) e SnCl₂.2H₂O (Aldrich), 85% Vulcan XC72 - 15% Sb₂O₅.SnO₂ (ATO) como suporte. Nesta metodologia os sais metálicos na proporção desejada e o suporte são adicionados a uma solução de 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. Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X e Microscopia eletrônica de transmissão. Os estudos eletroquímicos com os materiais preparados foram feitos usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [4], o eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio e o contra-eletrodo foi uma placa de platina. As medidas de cronoamperometria foram realizadas em um potenciostato/

galvanostato Microquímica (modelo MQPG01) em uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ durante 30 minutos de operação no potencial de $0,5 \text{ V}$ na presença de N_2 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50) preparados pelo método da redução por álcool são ilustrados na Figura 1, enquanto que a figura 2 ilustra as micrografias dos eletrocatalisadores obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

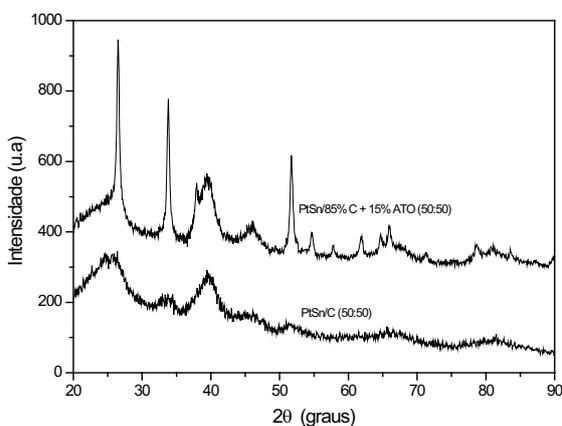


Figura 1: Difratogramas de Raios X para os difrentes eletrocatalisadores

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° , 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. Estes eletrocatalisadores também mostraram a presença de dois picos em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° os quais foram identificados como uma fase de SnO₂ (cassiterita). O tamanho médio de cristalito obtido através dos difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores preparados estão na faixa entre 2 e 3 nm.

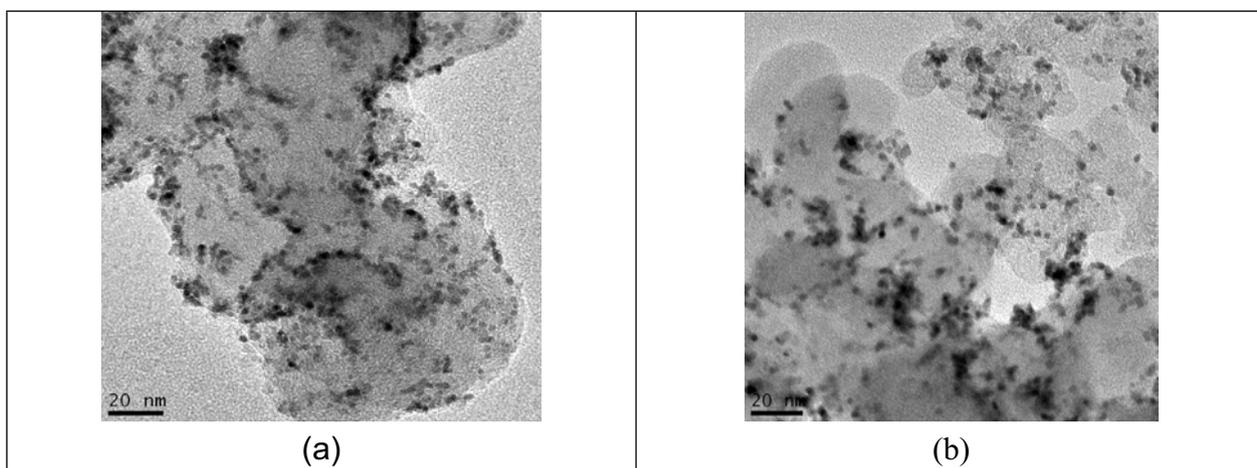


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura dos eletrocatalisadores (a) PtSn/C (50:50) e (b) e PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50).

Os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50) apresentaram no geral uma boa distribuição das nano partículas no suporte com tamanhos de partícula de $2,0 \pm 1,0 \text{ nm}$ para PtSn/C (50:50) e $3,0 \pm 1,0 \text{ nm}$ para PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50). Estes resultados estão em acordo aos resultados de difração de raios X.

A Figura 3 ilustra os resultados de cronoamperometria para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50) preparados pelo método da redução por álcool na presença de $0,5 \text{ H}_2\text{SO}_4$ + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ para o potencial de 500 mV considerando 30 minutos de operação.

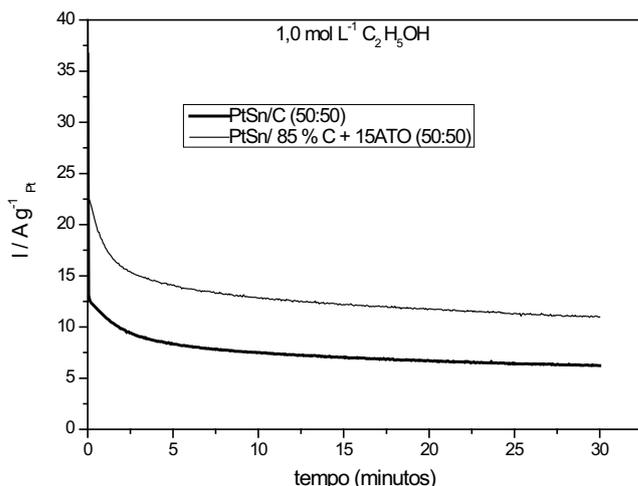


Figura 3. Curvas corrente x tempo para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50) na presença de 1,0 mol L⁻¹ de C₂H₅OH no potencial de 500 mV por 30 minutos de operação.

O eletrocatalisador PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50) apresentou um melhor desempenho para a eletro-oxidação de etanol em relação ao catalisador PtSn/C (50:50). Estes resultados indicaram o efeito benéfico da adição de SbO₅.SnO₂ ao suporte de carbono este efeito poderia ser atribuído as interações induzidas por cada um dos constituintes presentes na composição do eletrocatalisador PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50), além de uma possível melhora da condutividade elétrica proporcionada pela presença do ATO.

CONCLUSÕES

O método da redução por álcool mostrou-se efetivo para a síntese de eletrocatalisadores PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50) para a eletro-oxidação de etanol. Os difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores mostraram a estrutura típica cúbica de face centrada da platina e fases de óxidos de estanho. Os resultados de difração de raios X estão em acordo aos resultados de microscopia eletrônica de transmissão. O estudo da oxidação eletroquímica do etanol com a técnica de cronoamperometria mostrou que o eletrocatalisador PtSn/C-SbO₅.SnO₂ (50:50) teve um melhor desempenho em relação ao eletrocatalisador PtSn/C (50:50), a qual poderia ser atribuído as interações induzidas por cada um dos constituintes presentes na composição deste eletrocatalisador, ou uma possível melhora da condutividade elétrica proporcionada pela presença do ATO.

AGRADECIMENTOS: MCT-FINEP PRO-H₂, CNPQ E FAPESP.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Wendt, M. Linardi, E.M. Arico, *Quim. Nova.* 538, 25 (2002).
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4] A. Oliveira Neto, M. Linardi, D. M. dos Anjos, G. Tremiliosi-Filho, E V. Spinacé. *J Appl Electrochem.* 1153, 39 (2009).