

MECANISMO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL EM PtSn/C NA FORMA DE LIGA OU SEGREGADO: FTIR “*IN SITU*”

Júlio César M. da Silva¹, Luanna S. Parreira¹, Rodrigo F.B. de Souza¹, Marcelo L. Calegari², Estevan V. Spinacé³, Almir O. Neto³ e Mauro C. dos Santos¹.

¹LEMN - Centro de Ciências Naturais e Humanas - UFABC, Santo André – S.P - Brasil; ²Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos – S.P – Brasil. ³Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, CNEN/SP, São Paulo - SP, Brasil. mauro.santos@ufabc.edu.br

RESUMO: Eletrocatalisadores de PtSn/C na forma de liga e segregado foram preparados, caracterizados e suas respectivas atividades eletrocatalíticas para a reação de oxidação de etanol foram medidas e estudadas espectroeletronicamente com FTIR “*in situ*” para obter informações dos produtos de reação na oxidação do etanol. Utilizando o material segregado (PtSnO₂/C) foi medida uma maior formação de CO₂ em relação aos dois outros principais produtos formados: ácido acético e acetaldeído, contudo, sua atividade eletrocatalítica foi baixa quando comparada com a liga de (Pt₃Sn/C), com a qual foram medidas uma maior quantidade de ácido acético na oxidação de etanol em relação ao CO₂ e acetaldeído. A maior atividade da liga de Pt₃Sn/C pode ser atribuída à cinética rápida para a formação de ácido acético, enquanto que para o material segregado embora a formação de CO₂ tenha sido maior, a atividade eletrocatalítica foi baixa indicando que a cinética para esta reação é lenta.

Palavras-chave: ATR-FTIR “*in situ*”, Etanol, PtSn/C, ligas, materiais segregados.

INTRODUÇÃO

Células a Combustível de Etanol Direto (DEFC) têm despertado grande interesse como alternativa para geração de energia nos últimos anos. Estudos indicam PtSn/C como o melhor eletrocatalisador binário para a reação de oxidação de etanol (ROE) em comparação com outros materiais binários contendo Pt [1]. Contudo, o efeito do Sn na atividade catalítica da Pt têm sido controverso. Há trabalhos que focam na formação de liga entre o Sn e a Pt [2-3], e outros na formação de material segregado de Pt e SnO₂ [4-5]. Neste estudo, o efeito do eletrocatalisador na fase de liga e segregado sobre as densidades de corrente medidas, e a distribuição dos produtos gerados na oxidação do etanol em meio ácido, foram avaliados espectroeletronicamente com a técnica de FTIR “*in situ*” utilizando a liga de Pt₃Sn/C e o material segregado PtSnO₂/C.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os eletrocatalisadores de Pt-Sn com razão em massa de (3Pt:1Sn) e 20% em massa de metal sobre Carbono XC-72, foram preparados utilizando duas diferentes metodologias. A liga de Pt₃Sn/C foi preparada pelo método de precursores poliméricos (MPP) como descrito por De Souza *et al.* [6], enquanto o material segregado PtSnO₂/C foi preparado pelo método de sol gel (MSG) como descrito por Silva *et al.* [1]. Os materiais foram caracterizados estruturalmente por análises de difração de raios X (DRX) e morfológicamente por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os experimentos de cronoamperometria e voltametria cíclica foram realizados em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e etanol 1,0 mol L⁻¹. Os experimentos de FTIR “*in situ*” foram realizados usando um acessório ATR em uma célula especial. Para este experimento foi utilizado HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ contendo etanol nas concentrações 0,5; 1,0 e 2,0 mol L⁻¹. Os espectros foram coletados a cada 100 mV a partir de 0,2 V, foram coletados 128 interferogramas por espectro entre 3000 cm⁻¹ e 800 cm⁻¹ com resolução de 4cm⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores de PtSn/C encontram-se dispostos na Figura 1a. Para um padrão de referência, as posições dos picos de Pt foram inseridos. Os padrões de DRX indicam que ambos os materiais apresentam picos característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da platina cristalina, com deslocamento na posição dos picos para valores menores em 2θ causado pela mudança nos parâmetros de rede da Pt, devido à incorporação dos átomos de Sn. No material preparado pelo MSG, pequenos picos de difração são atribuídos para o SnO₂ (JCPDF # 41-1445) e podem ser vistos nos valores de 2θ em torno de 33° e 51°. Nas Figuras 1b e 1c estão dispostas as imagens obtidas por Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) dos eletrocatalisadores MPP e MSG respectivamente.

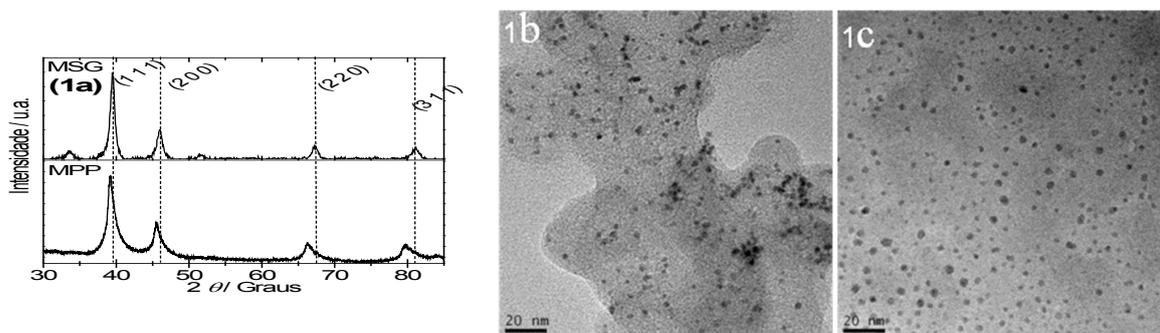


Figura 1: Difratoograma de raios-X e imagens obtidas por MET dos eletrocatalisadores de PtSn/C.

Os parâmetros de rede calculados para os eletrocatalisadores tendo como base o pico de Pt (220) são 3.994 Å e 3.920 Å, para o material MPP e MSG, respectivamente. Estes resultados mostram que no primeiro caso a estrutura em liga de Pt₃Sn/C foi obtida. O grau de liga de ambos os catalisadores foi calculado usando o método descrito por De Souza *et al.* [6] e os valores obtidos foram 91% para o MPP (Pt₃Sn/C) e 6% para o MSG (PtSnO₂/C). Os tamanhos médios de cristalito estimados utilizando a equação de Scherrer foram de 5 nm para o material MPP e 4,2 nm para o material MSG. Nas imagens 1b e 1c obtidas por MET é possível observar que ambos catalisadores estão bem dispersos no suporte de carbono. A partir de um conjunto de imagens de MET dos catalisadores também foi realizado tratamento estatístico para se obter o tamanho médio das partículas. O tamanho médio de partículas foi de 4,8 nm para o MSG e 5,1 nm para MPP, sendo que para ambos os catalisadores 100% das partículas estão entre 2 nm e 10 nm.

As curvas cronoamperométricas para eletro-oxidação de etanol utilizando-se os eletrocatalisadores PtSn/C estão dispostas na Figura 2. O experimento foi realizado no potencial de 0,5 V por 30 min.

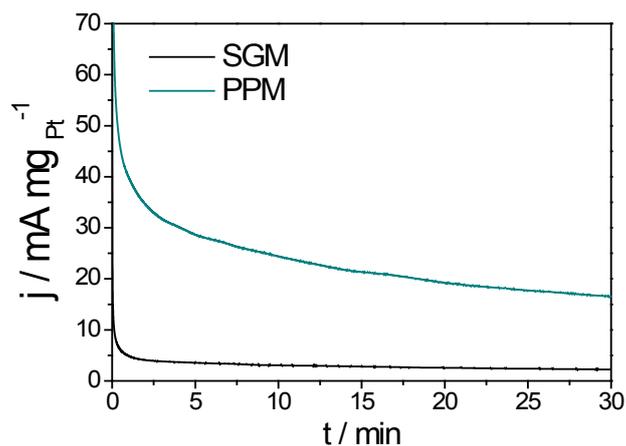


Figura 2: Curvas de cronoamperometria em meio de (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol (1,0 mol L⁻¹) E = 0,5 V, tempo = 30 min. T = 25° C. Eletrocatalisadores de PtSn/C 20 wt.%.

A densidade de corrente medida para oxidação de etanol utilizando o material MPP foi maior que quando utilizando o material MSG. Este resultado está em concordância com o reportado por Godoi *et al.* [2], no qual é descrito que a melhor atividade para ROE em PtSn/C foi obtida com os materiais com alto grau de liga. A ROE é mais rápida em ligas de PtSn/C do que no material segregado PtSnO₂/C, segundo reportado por Zhu *et al.* [3]. No entanto, para entender as diferenças na cinética da oxidação de etanol na liga ou no material segregado é necessário o conhecimento do mecanismo de reação.

Para um melhor entendimento da oxidação de etanol nos eletrocatalisadores estudados foram realizados experimentos usando ATR-FTIR “*in situ*”. Nas Figuras 3a e 3b são mostrados dois conjuntos de espectros medidos na oxidação de etanol com os eletrocatalisadores Pt₃Sn/C e PtSnO₂/C. Para avaliar a relação comparativa entre os eletrocatalisadores estudados, a razão das intensidades integradas de bandas CO₂/ácido acético foram examinadas e seus resultados estão dispostos na Figura 3c.

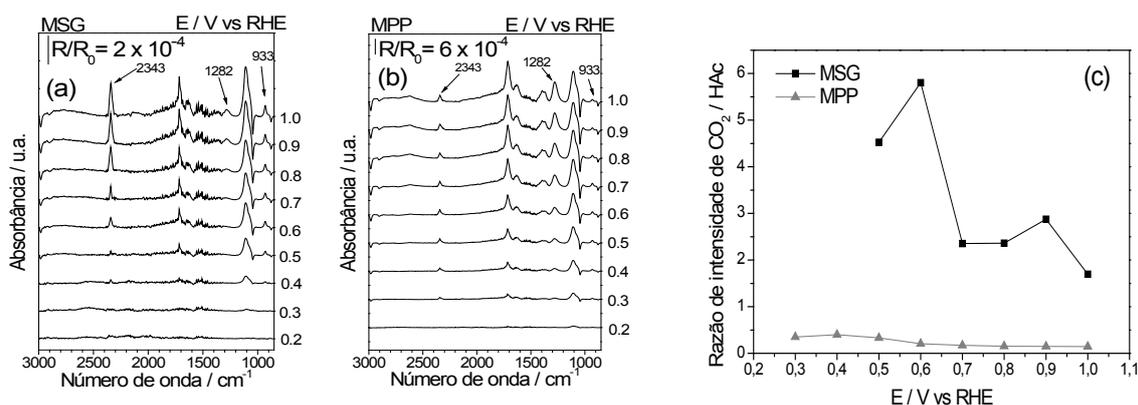


Figura 3: (a e b) Espectros de ATR-FTIR “*in situ*” coletados nos potenciais de 0,2 a 1,0 V (ERH), em meio de HClO₄ 0,1 Mol L⁻¹ + etanol 1,0 Mol L⁻¹ em PtSn/C MSG e MPP. Brancos. (c) Razão CO₂/ácido acético para intensidades integradas de bandas dos produtos da ROE nos materiais PtSn/C em função do potencial.

Para associar a variação das principais bandas durante a ROE, todas as bandas foram deconvoluídas por funções Lorentzianas. Assim a intensidade de cada banda foi analisada individualmente. Por um lado, os resultados mostram que para a ROE no material MSG uma maior razão CO₂/ácido acético é obtida em todas as regiões de potenciais, indicando uma alta conversão de etanol para CO₂. Como sugerido por Lima e Gonzalez [7] neste caso, a reação se processa preferencialmente pela via de 12 elétrons. Por outro lado, para o material MPP, a razão CO₂/ácido acético é menor, indicando que o etanol é convertido principalmente para ácido acético (reação ocorre preferencialmente pela via de 4 elétrons). Contudo, a cinética da ROE é mais rápida no MPP do que no MSG, como observado no experimento de cronoamperometria já que a densidade de corrente é maior. A diminuição na razão CO₂/ácido acético usando o catalisador MPP é diretamente relacionada com a estrutura do eletrocatalisador. Quando a Pt está na fase de liga com o Sn, a distância interatômica Pt-Pt é aumentada, e a habilidade da Pt em dissociar a ligação C-H de moléculas de etanol adsorvidas é inibida como descrito por Gupta *et al.* [8]. Quando a quebra da ligação C-H se torna mais difícil de ocorrer, a produção de ácido acético é facilitada. Neste ponto, pode ser descrito que a cinética da reação de oxidação de etanol para ácido acético é importante. Zhu *et al.* [3] reportaram que a cinética da ROE é mais rápida em eletrocatalisadores de PtSn/C com alto grau de liga. Em nosso estudo determinamos que o ácido acético é formado em maior quantidade no PtSn/C MPP em todas as regiões de potenciais medidas. Adicionalmente, os experimentos eletroquímicos mostraram que a densidade de corrente da ROE usando a liga de Pt₃Sn/C foi maior que quando usado o material segregado PtSnO₂/C, o qual, levou a uma conversão mais acentuada do etanol à CO₂. O material segregado PtSnO₂/C oxida etanol para CO₂, mas a cinética é lenta, resultando em uma baixa densidade de corrente.

Resultados similares ao observados na Figura 3c foram obtidos para as outras concentrações de etanol estudadas. Testes em célula unitária de etanol direto utilizando no ânodo a liga de Pt₃Sn/C similar à produzida neste trabalho foram realizados por De Souza *et al.* [6], em seu estudo, o melhor desempenho foi medido quando utilizada a liga de Pt₃Sn/C. Zhu *et al.* [3] reportaram recentemente resultados obtidos em célula unitária de etanol direto usando liga de PtSn/C e material segregado PtSnO₂/C e o pior desempenho foi obtido utilizando-se o material segregado PtSnO₂/C. Pode-se sugerir que a maior densidade de corrente obtida nos experimentos cronoamperométricos foi devido à produção de ácido acético.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, encontrou-se que materiais com a mesma composição química e tamanhos de partícula similares, mostraram diferentes atividades para ROE, dependendo do tipo de fase usada (liga ou segregado). Diferentes atividades são associadas com o mecanismo intrínseco e o fator cinético para cada material. No material segregado a quebra da ligação C-C é favorecida e uma alta conversão de etanol à CO₂ é obtida. Contudo, a cinética é lenta. Na liga a formação de ácido acético é a rota preferencial, porém a cinética é rápida.

AGRADECIMENTOS: FAPESP (05/59992-6, 09/09145-6, 10/07831-7, 10/16511-6), CAPES, CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] Godoi D.R.M., Perez J., Villullas H.M., “Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation”. *J. Power Sources*. 195, 3394-3401, 2010.

- [2] Zheng L., Xiong L., Sun J., Li J., Yang S., Xia J., "Capping agent free synthesis of PtSn bimetallic nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity and lifetime over methanol oxidation", *Catal. Communications*. 9, 624-629, 2008.
- [3] Lim D.-H., Choi D.-H., Lee W.-D., Lee H.-I., "A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability" *App. Catal. B: Environmental*. 89, 484-493, 2009.
- [4] Souza R.F.B., Parreira L.S., Rascio D.C., Silva J.C.M., Neto E.T., Calegari M.L., Spinace E.V, Neto A.O., Santos M.C., "Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on Pt₃Sn/C anode catalysts prepared by a polymeric precursor method under controlled synthesis conditions", *J. Power Sources*. 195, 1589-1593 2010.
- [5] Silva J.C.M., De Souza R.F.B., Parreira L.S., Neto E.T., Calegari M.L., Santos M.C., "Ethanol oxidation reactions using SnO₂@Pt/C as an electrocatalyst", *App. Catal. B: Environmental* 99, 265-271, 2010.
- [6] Zhu M., Sun G., Xin Q., "Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation", *Electrochim. Acta*. 54, 511-1518, 2009.
- [7] Lima F.H.B., Gonzalez E.R., "Ethanol Electro-Oxidation on Carbon-Supported Pt-Ru", *Electrochim. Acta*. 53,2963-2971 (2008).
- [8] Sen Gupta S., Singh S., Datta J., "Temperature effect on the electrode kinetics of ethanol electro-oxidation on Sn modified Pt catalyst through voltammetry and impedance spectroscopy", *Mat. Chemistry and Physics*. 120, 682-690, 2010.