



Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C utilizando borohidreto como agente redutor e ácido cítrico como agente estabilizante para a eletro-oxidação de etanol

Michele Brandalise, Marcelo Marques Tusi, Marcelo Linardi, Estevam Vitorio Spinacé, Almir Oliveira Neto

Centro de Células a Combustível e Hidrogênio, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP), Av. Lineu Prestes, 2242 – CEP 05508-000, São Paulo – SP, Brasil.

Resumo-Abstract

Os eletrocatalisadores (20% em massa de metais) PtSn/C (razão atômica Pt:Sn de 90:10) e PtSnNi/C (razão atômica Pt:Sn:Ni de 80:10:10) foram preparados através da redução de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $SnCl_2 \cdot H_2O$ e $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ em água/2-propanol utilizando borohidreto de sódio como agente redutor na presença de ácido cítrico como agente estabilizante e Vulcan XC72 como suporte de carbono. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por análise por energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raio X (XRD) e voltametria cíclica. Os catalisadores foram testados frente a eletro-oxidação do etanol em meio ácido através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados de EDX mostraram que as razões atômicas obtidas são similares as razões nominais de partida, enquanto que o tamanho médio de cristalito obtido através da equação de Scherrer encontra-se na faixa de 3–4nm. O eletrocatalisador PtSnNi/C (80:10:10) com razão molar metais/ácido cítrico de 1:1 apresentou o melhor desempenho para a eletro-oxidação do etanol em relação aos demais eletrocatalisadores preparados.

PtSn/C (Pt:Sn atomic ratio of 90:10) and PtSnNi/C (Pt:Sn:Ni atomic ratio of 80:10:10) electrocatalysts were prepared (20 wt% metal loading) by reduction of $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $SnCl_2 \cdot H_2O$ e $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ in water/2-propanol using sodium borohydride as reducing agent in the presence of citric acid as stabilizing agent and carbon Vulcan XC72 as support.. The electrocatalysts were characterized by energy dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD) and cyclic voltammetry. The electrocatalysts were tested for ethanol oxidation in acid medium using cyclic voltammetry and chronoamperometry. The atomic ratios of the obtained electrocatalysts were similar to the nominal atomic ratios used in the preparations and the average crystallite sizes determined using Scherrer equation were in the range of 3–4 nm. The PtSnNi/C (80:10:10) prepared with metal: citric acid molar ratio of 1:1 showed the best performance for ethanol electro-oxidation compared to the others catalysts.

Introdução

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletro-tração. Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária é a do tipo membrana (PEMFC–*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Estas células, que utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, consistem de um ânodo, onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio do ar produz apenas

água e calor como produtos da reação. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha assim formada produz trabalho elétrico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se platina como catalisador. No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura, o que dificulta o seu uso [1-5]. Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustíveis vem despertando bastante interesse. O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores

resultados, sendo os eletrocatalisadores PtRu/C os mais ativos [5]. Nos últimos anos o etanol vem sendo considerado como uma alternativa ao metanol para os estudos em células a combustível, pois o etanol é menos tóxico que o metanol e este pode ser produzido através de uma fonte renovável. 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. Por outro lado, a oxidação completa do etanol a CO_2 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 [6,7]. Assim, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para esta aplicação é necessário para que se obtenha uma completa oxidação do etanol a CO_2 . Alguns estudos recentes têm mostrado que os eletrocatalisadores PtSn/C são mais ativos que PtRu/C na eletro-oxidação do etanol. No entanto, a eletro-oxidação do etanol ainda é incompleta, ou seja, acetaldeído e ácido acético são os principais produtos formados atestando a necessidade e o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores binários e ternários para esta reação.

Recentemente, mostramos que o eletrocatalisador PtSn/C (razão atômica Pt:Sn de 50:50) preparado pelo método da redução por álcool apresentou boa atividade na eletro-oxidação de etanol e que a adição de uma pequena quantidade de níquel a estes eletrocatalisadores, ou seja, eletrocatalisador PtSnNi/C (50:40:10), leva a um aumento na atividade catalítica [6]. A atividade dos eletrocatalisadores PtSn/C mostrou-se também bastante dependente do método de preparação [8]. Dessa forma, quando se utiliza borohidreto como agente redutor o eletrocatalisador PtSn/C (90:10) apresentou melhor desempenho na eletro-oxidação do etanol que o eletrocatalisador PtSn/C (50:50).

Estudos têm mostrado que a adição de ácido cítrico como agente estabilizante na síntese de catalisadores PtRu/C resultaram em catalisadores mais ativos para a eletro-oxidação do metanol em relação ao catalisador comercial PtRu/C E-tek e catalisadores de PtRu/C sintetizadas na sua ausência [9-10].

Neste trabalho foi estudada a preparação de eletrocatalisadores PtSn/C (90:10) e PtSnNi/C (80:10:10) utilizando o borohidreto de sódio como agente redutor e ácido cítrico como agente estabilizante.

Experimental

Os eletrocatalisadores (20% em massa de metais) PtSn/C (razão atômica Pt:Sn de 90:10) e PtSnNi/C (razão atômica Pt:Sn:Ni de 80:10:10) foram preparados por meio da dissolução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) em uma mistura água/2-propanol (50/50, v/v). O ácido cítrico foi então adicionado na proporção desejada (razão metais (M):ácido cítrico (AC) de 1:1 e 1:5) bem como o suporte de carbono Vulcan XC72. A mistura resultante permaneceu sob agitação e uma solução de borohidreto

de sódio foi adicionada de uma única vez a temperatura ambiente. A mistura resultante permaneceu sob agitação por 30 min. Após foi filtrada, e o sólido obtido foi lavado com excesso de água e seco em estufa a 70°C por 2h.

A composição química dos eletrocatalisadores foi obtida através das análises de EDX utilizando o microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL 30 com um feixe de elétrons de 20 keV e equipado com um microanalisador EDAX DX-4. Para cada experimento uma fina camada de pó do eletrocatalisador foi compactada e colada por fita dupla face sobre um porta-amostra de alumínio e introduzido no microscópio eletrônico de varredura. As medidas foram feitas em quatro pontos distintos e aleatórios da amostra e o resultado final apresentado corresponde a uma média destes pontos.

As análises de difração de raios X foram realizadas usando um difratômetro modelo Rigaku Miniflex II com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), sendo que os difratogramas de raios X foram obtidos a $0,05^\circ$ com o tempo de contagem de 2 segundos em cada etapa e varredura em 2θ de 20° à 90° .

Os estudos eletroquímicos foram realizados através da técnica do eletrodo de camada fina porosa [8], sendo estas 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 trabalho, um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina. Os experimentos na ausência de etanol foram realizados em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com nitrogênio a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Os estudos frente a eletro-oxidação de etanol foram realizados em soluções de 1,0 mol L^{-1} de etanol em presença de 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 . Os experimentos cronoamperométricos foram realizados na presença do eletrólito de 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 + 1 mol L^{-1} de etanol. Para estes experimentos o potencial foi fixado em 500 mV vs ERH durante 1800 s. Nestes experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em amperes e normalizados por grama de platina levando em consideração a área geométrica do eletrodo ($A_{\text{gPt}}^{-1}\text{cm}^{-2}$).

Resultados e Discussão

As análises por EDX (Tabela 1) mostraram que as razões atômicas obtidas são similares às composições nominais de partida. No cálculo do tamanho médio de cristalito foi utilizada a equação de Scherrer e para estes cálculos foram selecionados os planos cristalinos de difração correspondente ao plano (220) dos diferentes eletrocatalisadores (Figura 1). Isto foi feito a fim de evitar a interferência do suporte de carbono, o qual não apresenta picos ao redor deste ângulo. Os tamanhos médios de cristalito estão na faixa de 3,0 a 4,0 nm indicando que esta metodologia é bastante promissora

para a preparação destes catalisadores para os estudos frente a eletro-oxidação do etanol.

Tabela 1. Razões atômicas, tamanho médio de cristalito para os diferentes electrocatalisadores

Electrocatalisador	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Tamanho médio de cristalito (nm) ^x
PtSn/C	90:10	91:09	4
PtSn/C M:Ac 1:1	90:10	87:13	4
PtSn/C M:Ac 1:5	90:10	89:11	4
PtSnNi/C	80:10:10	80:08:12	3
PtSnNi/C M:Ac 1:1	80:10:10	78:11:11	4
PtSnNi/C M:Ac 1:5	80:10:10	70:14:16	3

Em todos os difratogramas de raios X observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, o qual é associado ao suporte de carbono, e cinco picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ, 82^\circ$ e 87° os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311) e (222), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina [7].

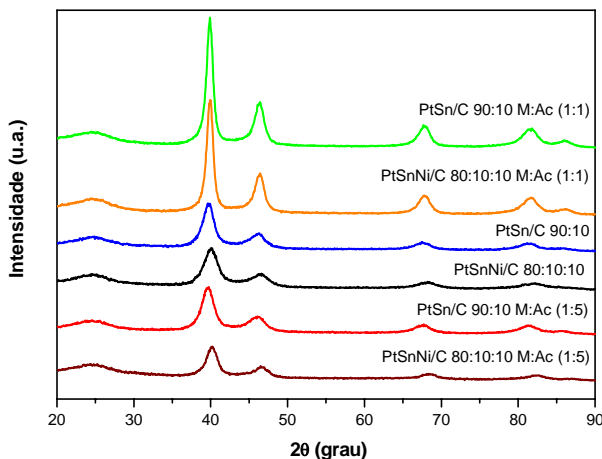


Figura 1. Difratogramas de raios X dos diferentes electrocatalisadores.

A Figura 2 ilustra os voltamogramas cíclicos para os electrocatalisadores PtSn/C (90:10), PtSn/C (90:10) razão metal/ácido cítrico 1:1, PtSnNi/C (80:10:10) e PtSnNi/C (80:10:10) metal/ácido cítrico 1:1 em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} para uma melhor visualização do efeito da adição do ácido cítrico na síntese dos electrocatalisadores os resultados para PtSn/C (90:10) razão metal/ácido cítrico

1:5 e PtSnNi/C (80:10:10) metal/ácido cítrico 1:5 não foram apresentados.

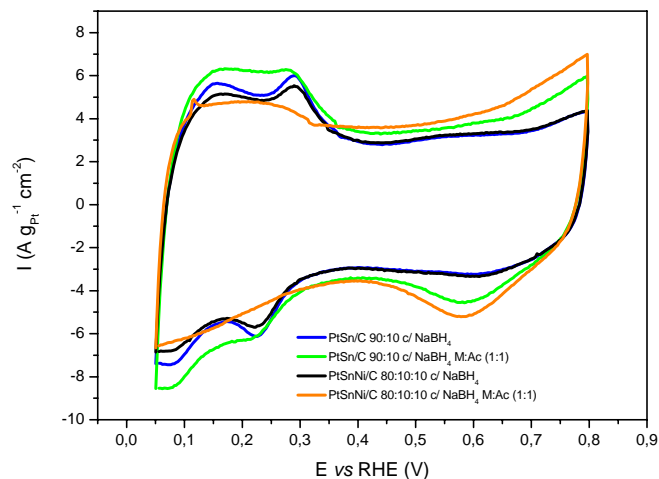


Figura 2. Voltamogramas cíclicos para os electrocatalisadores PtSn/C (90:10), PtSn/C (90:10) razão metal/ácido cítrico 1:1, PtSnNi/C (80:10:10) e PtSnNi/C (80:10:10) metal/ácido cítrico 1:1 em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores PtSn/C (90:10), PtSn/C (90:10) razão metal/ácido cítrico 1:1, PtSnNi/C (80:10:10) e PtSnNi/C (80:10:10) metal/ácido cítrico 1:1 presentes na figura 2 apresentaram a região de adsorção-dessorção de hidrogênio ($0,05\text{-}0,4 \text{ V}$) pouco definida, este comportamento é característico de ligas de platina. Observou-se também nos voltamogramas um aumento da corrente na região de dupla camada elétrica ($0,4 \text{ a } 0,8 \text{ V}$) para os electrocatalisadores PtSn/C (90:10) razão metal/ácido cítrico e PtSnNi/C (80:10:10) metal/ácido cítrico 1:1, este efeito tem sido atribuído a presença de espécies oxigenadas nestes electrocatalisadores. Na varredura catódica também foi observado um pico de redução em torno de $0,6 \text{ V}$ relativo à redução dos óxidos de Sn e Ni formados durante a varredura anódica. O electrocatalisador PtSnNi/C (80:10:10) metal/ácido cítrico 1:1 apresentou um maior numero de espécies oxigenadas em relação aos demais catalisadores preparados conforme observado em sua varredura catódica. A presença das espécies oxigenadas é de extrema importância para a oxidação do CO a CO_2 [6], o qual é um intermediário presente na eletro-oxidação do etanol, o monóxido de carbono tem uma interação muito forte com os sítios ativos de platina levando a uma desativação do catalisador.

A Figura 3 ilustra os voltamogramas cíclicos frente a eletro-oxidação do etanol para os diferentes electrocatalisadores preparados.

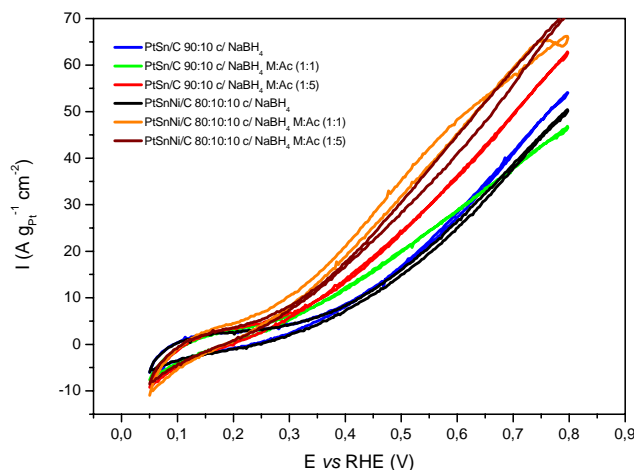


Figura 3. Voltamogramas cíclicos para os diferentes eletrocatalisadores na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

De um modo geral, para todos os eletrocatalisadores observa-se nos voltamogramas cíclicos (VC) que a região de adsorção/dessorção ($0,05 - 0,40\text{V}$) apresenta-se suprimida (menores valores de corrente) quando comparada aos VC obtidos na ausência do etanol. Este efeito está relacionado ao processo de adsorção das moléculas de etanol na superfície do catalisador nos sítios de platina. A adsorção de moléculas de etanol e as suas futuras reações de oxidações passam por múltiplas etapas e levam à formação de intermediários que podem estar fracamente ou fortemente adsorvidos na superfície do catalisador, a presença destes intermediários causa a desativação do catalisador [3]. Para os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C preparados na ausência de ácido cítrico a eletro-oxidação do etanol inicia-se em torno $0,35-0,40\text{V}$ e os valores de corrente em toda a faixa de potencial são menores que os obtidos para os eletrocatalisadores preparados na presença de ácido cítrico. Observa-se também que para os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C preparados na presença de ácido cítrico a eletro-oxidação inicia-se a um potencial menor ($0,25-0,30\text{V}$). O melhor desempenho observado para os catalisadores preparados na presença de ácido cítrico pode estar relacionado à presença de espécies oxigenadas na superfície destes catalisadores, as quais puderam ser observadas nos voltamogramas cíclicos na ausência de etanol (Fig. 2). Assim, o provável mecanismo da oxidação do etanol nestes catalisadores pode estar ocorrendo via mecanismo bi-funcional onde o álcool adsorve-se sobre os sítios ativos de platina resultando na formação de intermediários fortemente adsorvidos (CO), enquanto que o estanho ou o níquel fornecem as espécies oxigenadas necessárias para a oxidação do CO a CO_2 [6]. Observa-se também pela técnica de voltametria cíclica que os melhores

desempenhos são observados para os eletrocatalisadores PtSnNi/C preparados na presença de ácido cítrico, indicando o efeito benéfico da adição de níquel ao sistema PtSn/C. Assim, o efeito eletrônico não pode ser descartado, ou seja, a presença do níquel no eletrocatalisador poderia provocar mudanças estruturais nos sítios de platina, sendo que estas mudanças podem acarretar no enfraquecimento da ligação Pt-CO e numa menor desativação do catalisador [6].

Uma avaliação da atividade dos diferentes eletrocatalisadores preparados também foi realizada através da técnica de cronoamperometria, onde foram avaliados o desempenho e a estabilidade do catalisador em função do tempo de operação, em um determinado potencial de interesse tecnológico. A importância desta técnica está no fato de que alguns catalisadores podem apresentar desempenhos satisfatórios nos estudos de voltametria cíclica, mas estes sofrem uma acentuada desativação quando submetidos a maiores tempo de operação. A figura 4 ilustra os resultados de cronoamperometria para os eletrocatalisadores preparados via borohidreto de sódio na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ para o potencial de 500 mV considerando 30 minutos de operação.

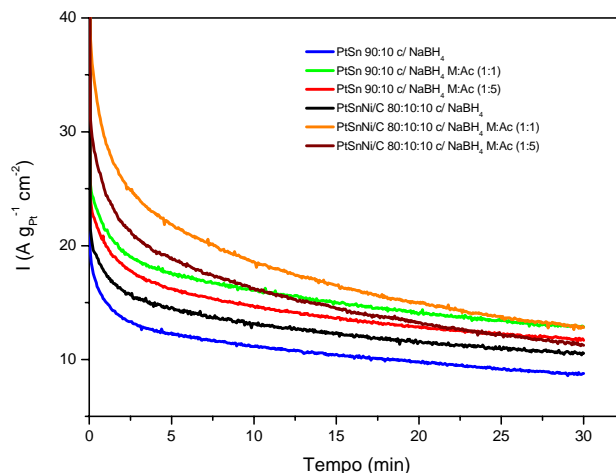


Figura 4. Curvas corrente x tempo para os diferentes eletrocatalisadores na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ no potencial de 500 mV por 30 minutos de operação.

Para todos os eletrocatalisadores observa-se um decaimento acentuado nos primeiros minutos seguido por um lento decaimento ao longo do tempo. O rápido decaimento está associado ao envenenamento dos sítios ativos devido à adsorção das moléculas de etanol e a formação de intermediários, enquanto que o lento decaimento está associado ao consumo de etanol, o qual não é repostado, durante o período de operação. De um modo geral as atividades catalíticas obtidas por cronoamperometria confirmam os resultados obtidos pela técnica de voltametria cíclica, no entanto, os resultados obtidos por cronoamperometria mostram que os

eletrocatalisadores PtSn/C possuem aparentemente estabilidades um pouco superior a dos eletrocatalisadores PtSnNi/C.

Conclusões

O método da redução via borohidreto de sódio na presença ou ausência do ácido cítrico mostrou-se efetivo para a obtenção de eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C ativos para a eletro-oxidação de etanol. As razões atômicas obtidas por EDX foram similares às razões atômicas nominais. Os difratogramas de raios-X destes eletrocatalisadores mostraram a estrutura típica cúbica de face centrada da platina e ligas de platina e um tamanho médio de cristalito entre 3 e 4 nm. Os estudos da eletro-oxidação de etanol por técnica eletroquímicas mostraram que os eletrocatalisadores PtSnNi/C (80:10:10) mostraram um melhor desempenho que os eletrocatalisadores PtSn/C (90:10) e que a adição de ácido cítrico na preparação leva a um incremento na atividade catalítica. Os eletrocatalisadores terão que ser investigados por outras técnicas de superfícies com o objetivo de melhor explicar as diferentes atividades destes materiais, bem como, serem testados em condições reais de operação, ou seja, testes em células a combustível unitárias alimentadas diretamente por etanol.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processo 03/03127-0) e ao CNPq (Processo471288/2004-7) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1] H. Wendt, M. Linardi, E.M. Arico, *Quim. Nova* **2002**, 25, 538.
- [2] E.R. Gonzalez, *Quim. Nova*, **2000**, 23, 262.
- [3] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells*, **2001**, 1,5.
- [4] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature*, **2001**, 414,345.
- [5] L. Shlapbach, A. Züttel, *Nature*, **2001**, 414, 353.
- [6] E.V. Spinacé, M. Linardi, A. Oliveira Neto, *Electrochem. Commun.*, **2005**, 7, 365.
- [7] E.V. Spinacé, L.A.I. do Vale, R.R. Dias, A.Oliveira Neto, M. Linardi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2006**, 162, 617.
- [8] R. M. Piasentin, Michele Brandalise, M. M. Tusi, L.A. Farias, M. Linardi, E.V. Spinacé and A.O.Neto *Anais do 18º Congresso Ibero Americano de Eletroquímica, Medellín-Colômbia, 2008, Vol. 1, EPB15.*
- [9] J.W. Guo, T.S. Zhao, J. Prabhuram, R. Chen, C.W. Wong, *Electrochimica Acta*, **2005**, 51, 754.
- [10] Y. Shimazaki, Y. Kobayashi, S. Yamada, T. Miwa, M. Konno, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 292,122.