

Catalisadores de Pt-Sn/C para a Oxidação Eletroquímica de Etanol: efeito da adição do precursor

F.E. LÓPEZ-SUÁREZ¹, C. V. S ALMEIDA¹, A. BUENO-LÓPEZ², K. I. B. EGUILUZ¹, G. R. SALAZAR-BANDA¹

¹ Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa / Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia.

² Universidad de Alicante, Departamento de Química Inorgánica / MCMA
E-mail para contato: franzedwin@gmail.com

RESUMO – Uma série de catalisadores de Pt-Sn/C foram sintetizados, sem o uso de surfactantes, por um processo de deposição usando NaBH₄ como agente redutor e variando a ordem de adição dos precursores. Os materiais preparados foram usados como eletrocatalisadores para a oxidação de etanol em meio ácido. A ordem de adição dos precursores tem uma forte influência nas propriedades físico-químicas dos catalisadores e também nas atividades eletrocatalíticas dos mesmos. O catalisador sintetizado por co-precipitação dos dois metais (Pt e Sn) mostrou o melhor desempenho para potenciais menores de 0,5 V, enquanto que, a potenciais maiores, o catalisador preparado por deposição sequencial de Sn e Pt foi o mais ativo. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e voltametria cíclica. Os estudos de oxidação eletroquímica de etanol foram realizados em solução aquosa 0,5 M de etanol.

1. INTRODUÇÃO

As principais fontes de energia são os combustíveis fósseis. Estes combustíveis não são renováveis, além de produzirem quantidades consideráveis de poluentes como o CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e materiais particulados, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenômenos como o efeito estufa e a chuva ácida. Rotas alternativas de produção de energia são de interesse crescente devido à alta demanda por recursos energéticos atuais. Como foi mostrado por Antolini (2007), as células de combustível são consideradas uma fonte de conversão de energia limpa e eficiente devido à baixa geração de resíduos que utilizam podem usar combustível gerado de fontes renováveis, como o etanol.

Os catalisadores de platina são vastamente utilizados como electrocatalisadores nas células de combustível, porém a platina pura, além de agregar alto valor comercial, não possui efeitos satisfatórios devido ao seu envenenamento por espécies adsorvidas produzidas da adsorção dissociativa do álcool, inibindo os sítios ativos. Tais problemas foram sanados com a adição de outros metais agindo como um co-catalisador como tem sido mostrado (Antolini e Gonzalez, 2011)

Pt-Sn nanopartículas bimetálicas têm importantes aplicações em uma variedade de processos catalíticos heterogêneos. Além disso, como um dos melhores materiais catalíticos para reformar as reações e as reações eletroquímicas como tem sido mostrado (Wang *et al.*, 2012). Catalisadores binários contendo Pt-Sn suportados sob carbono tem sido descritos como os mais eficientes para a oxidação eletroquímica de etanol, quando são comparados com outros catalisadores binários como tem sido mostrado (Antolini, 2007 e Zhou *et al.*, 2003). Diferentes resultados em relação ao efeito de Sn na estrutura de Pt sobre a atividade de oxidação de etanol foram relatados por Zhou *et al.* (2003) de acordo com as características dos materiais (composição de superfície, o tamanho da partícula e distribuição do tamanho das partículas, interações de óxido e liga), e as condições externas (densidade de corrente, temperatura, tipo de medição).

Em tanto, o objetivo do trabalho foi sintetizar uma série de catalisadores de Pt-Sn/C por um processo de deposição usando NaBH_4 como agente redutor variando a ordem de adição dos precursores sem o uso de surfactantes estudando a influência nas propriedades físico-químicas dos catalisadores e sua relação com as atividades eletrocatalíticas na oxidação eletroquímica de etanol.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação e Caracterização dos eletrocatalisadores Pt-Sn/C.

Os catalisadores foram sintetizados por um processo de deposição usando NaBH_4 como agente redutor como tem sido mostrado por Kaplan *et al.* (2011), variando a ordem de adição dos precursores, com 20 % em massa de metais no catalisador e uma proporção Pt: Sn de 3:1. Como suporte foi usado um preto de carbono com referência N330 (*Alfa Aesar*).

- i) Pt3@Sn1: Deposição redutiva sequencial, adição primeiro de Sn após Pt.
- ii) Pt3@Sn1-In: O mesmo procedimento que o anterior, mas o material foi secado após a adição do Sn.
- iii) Pt3-Sn1: Co-precipitação dos dois metais (Pt e Sn).
- iv) Pt/C: Sintetizado da mesma forma em ausência de Sn, usado como material de referência.

A estrutura cristalina foi determinada por Difração de Raios X (DRX) operando em um difratômetro *Seifert powder* com a radiação CuK_α ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$). Os difratogramas foram registrados em ângulos 2θ desde 20 até 80 °, com um tamanho de passo de 0.02 ° em um tempo de 3 segundos. Informação sobre a morfologia, diâmetro médio e distribuição do tamanho das partículas foi achada por análises das microfotografias obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) usando um microscópio JEOL (JEM-2010) operando a 200 kV.

2.2. Caracterização e oxidação eletroquímica do etanol.

A caracterização e oxidação eletroquímica do etanol foi realizada numa célula com três eletrodos conectada a um potenciostato/galvanostato, modelo (Autolab PGSTAT302N).

O eletrodo de trabalho usado esta composto de uma mistura de boro dopado com diamante. Os catalisadores ($3.6 \mu\text{g}_{\text{metal}}/\text{cm}^2$) foram depositados o eletrodo por meio de uma suspensão aquosa produzida por dispersão de 0,008 g do material em solução de Nafion[®] 0,5 % (Aldrich) mais 1000 μL de água ultrapura, seguida de agitação em ultrassom de banho por 30 min secado na estufa a 60 °C por 10 min. Como contra-eletrodo uma placa de Pt de 0,5 cm^2 foi utilizada e como eletrodo de referência utilizou-se o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) que se encontra imerso em um capilar de Luggin.

A atividade eletroquímica foi realizada na ausência, caracterização eletroquímica, e na presença de etanol, oxidação eletroquímica, em soluções de 0,5 M H_2SO_4 e 0,5 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, respectivamente. A voltametria cíclica foi utilizada para avaliar o comportamento de cada catalisador em uma janela entre 0,0 and 1,3 V (vs. EHMS) aplicando uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Experimentos foram realizados para obter as curvas de polarização em um intervalo entre 0,2 e 0,8 V (vs. EHMS) a cada 20 mV durante polarização por 200 segundos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização dos eletrocatalisadores Pt-Sn/C

Na Figura 1 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt3@Sn1, Pt3@Sn1-In, Pt3-Sn1 e Pt/C. Na Figura 1, observa-se que os picos no $2\Theta = 26^\circ$ e 44° são associados com os planos (002) e (100) da estrutura cristalina do carbono usado como suporte. Para os catalisadores Pt-Sn/C observa-se os quatro picos de difração em aproximadamente $2\Theta = 39.9^\circ$, 46.5° e 67.8° os quais são associados aos planos (111), (200), e (220), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e suas ligas (Referencia JCPDS 04-0802 na Figura 1). A presença de fases de Sn ou óxidos de estanho não foi possível avaliar a partir dos resultados obtidos pelo DRX, no entanto, sua presença em quantidades menores ou forma amorfa pode ser descartada.

Para o catalisador Pt3-Sn1 observa-se os mesmos picos, no entanto, estes se encontram deslocados para ângulos menores mostrando a formação de liga Pt-Sn para este material. As reflexões do plano (220) foram usadas para calcular o tamanho médio do cristalito através da equação de Scherrer e os valores encontrados foram; 6,2 para o Pt3@Sn1; 5,0 para o Pt3@Sn1-In; 5,3 para o Pt3-Sn1 e 7, 2 para o catalisador Pt/C.

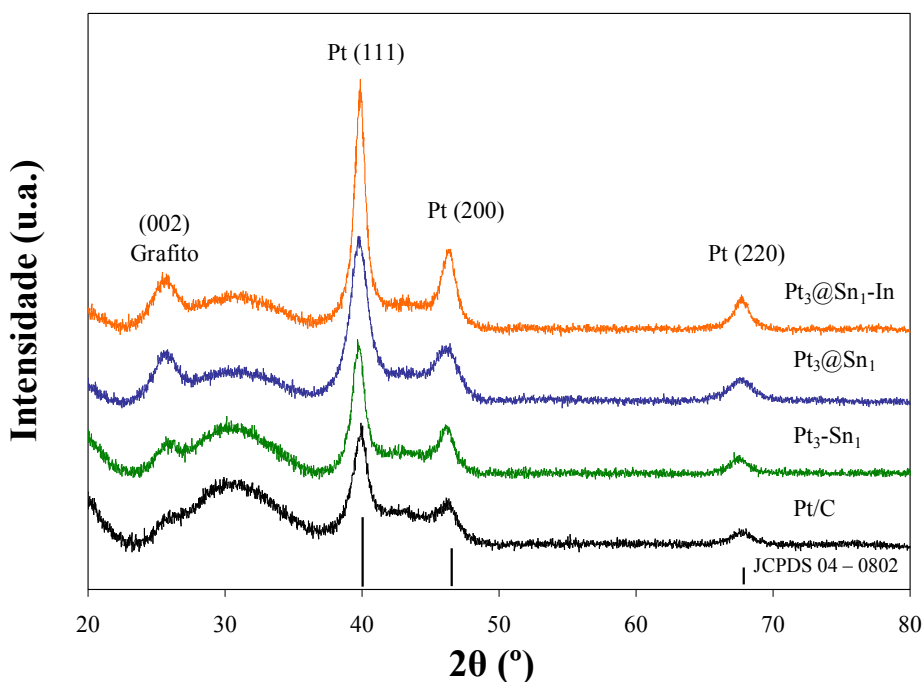
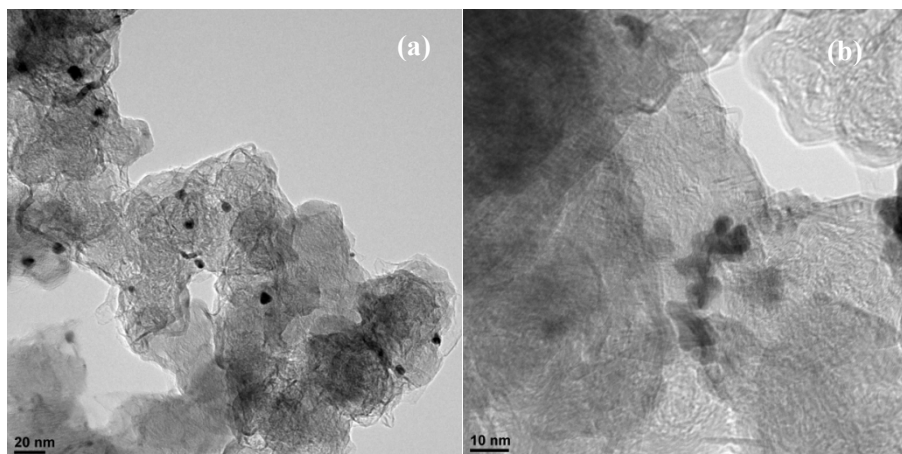


Figura 1 - Difratoigramas de raios X dos eletrocatalisadores sintetizados.

Os dados obtidos para meio do MET podem ser vistos na Figura 2 a–d para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{@Sn}_1$, $\text{Pt}_3\text{@Sn}_1\text{-In}$, $\text{Pt}_3\text{-Sn}_1$ e Pt/C , respectivamente. Na Figura 2, observa-se que pequenas partículas negras de Pt se encontram dispersas sobre o suporte do carbono e alguns são também distinguidos. A formação de tais agregados é favorecida pela adição de Sn, uma vez que não são observados na referência do catalisador Pt/C . Os tamanhos médios das partículas obtidas por MET foram 5,4 para o $\text{Pt}_3\text{@Sn}_1$; 6,7 para o $\text{Pt}_3\text{@Sn}_1\text{-In}$; 6,0 para o $\text{Pt}_3\text{-Sn}_1$ e 8,5 para o catalisador Pt/C , os quais está em boa concordância com os valores calculados a partir de padrões de DRX.



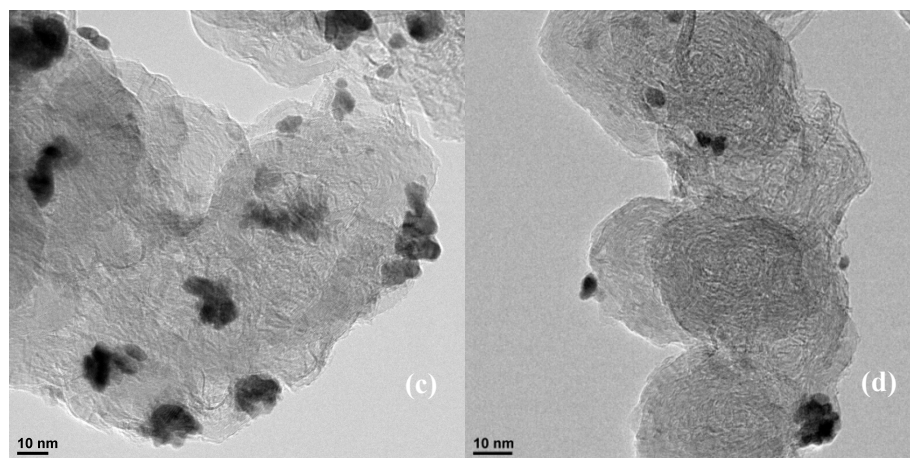


Figura 2 - Imagens de MET: (a) Pt/C, (b) Pt3-Sn1, (c) Pt3@Sn1 e (d) Pt3@Sn1-In

3.2. Caracterização e oxidação eletroquímica do etanol dos eletrocatalisadores.

A Figura 3 mostra as curvas de voltametria cíclica dos eletrocatalisadores, obtidos em uma solução de 0,5 M H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Os catalisadores apresentam um comportamento típico em relação às regiões de adsorção-dessorção de hidrogênio e óxido de Pt de materiais em soluções ácidas como tem sido mostrado por Stevens e Dahn (2011). A adsorção-dessorção de hidrogênio entre 0,05-0,4 V (vs. EHMS) é exibido para todo o catalisador. No entanto, esta zona tem pouca definição.

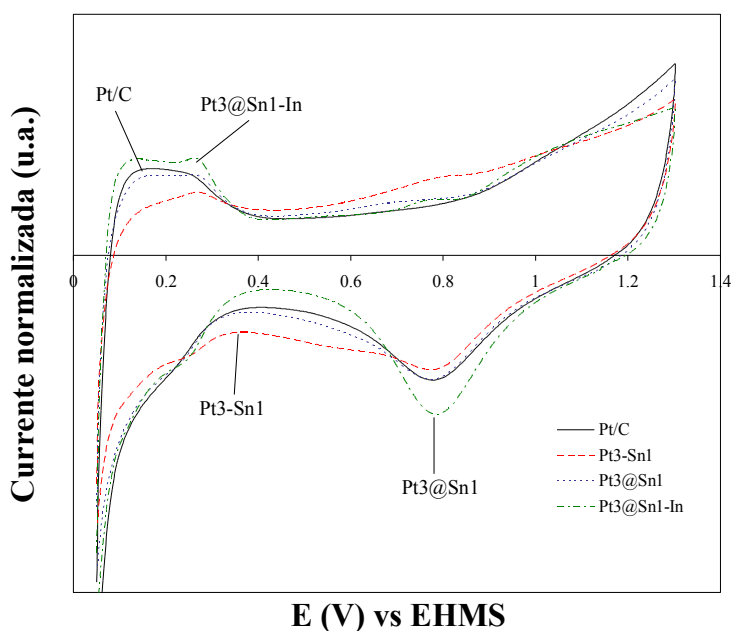


Figura 3. Voltamogramas Cíclicos obtidos em solução de 0,5 M H_2SO_4 .

A região adsorção-dessorção para o catalisador $\text{Pt}_3\text{-Sn}_1$ é modificada em comparação com a região de $\text{Pt}_3@\text{Sn}_1$, $\text{Pt}_3@\text{Sn}_1\text{-In}$ e Pt/C , o que poderia indicar que existem menos espécies de Pt na superfície deste catalisador. Com base na informação obtida, a estrutura dos picos observada nos perfis eletroquímicos parece depender predominantemente do método de preparação.

Na Figura 4 são apresentadas as curvas de polarização anódicas para os eletrocatalisadores. O potencial de início da eletrooxidação de etanol sobre $\text{Pt}_3\text{-Sn}_1$ é deslocada negativamente cerca de 0,2 V em comparação com o que mais de Pt/C , e 0,1 V para $\text{Pt}_3@\text{Sn}_1$ e $\text{Pt}_3@\text{Sn}_1\text{-In}$. Abaixo de 0,5 V, $\text{Pt}_3\text{-Sn}_1$ mostra a densidade de corrente mais elevada, enquanto a 0,5 V e acima deste valor, o catalisador $\text{Pt}_3@\text{Sn}_1\text{-In}$ tem a atividade mais elevada.

A mudança de potencial negativo no início da oxidação do etanol sobre o catalisador $\text{Pt}_3\text{-Sn}_1$ podem ser atribuídas tanto o papel sinérgico de Sn e Pt (mecanismo promotor) quanto a modificação estrutural da Pt devido a dopagem do Sn (mecanismo intrínseco). Os resultados no potencial mais elevado ($> 0,6$ V) mostram que o melhor catalisador é $\text{Pt}_3@\text{Sn}_1\text{-In}$, devido à interação eletrônica na estrutura Pt e Sn. Para o catalisador $\text{Pt}_3@\text{Sn}_1$, uma possível razão para a baixa atividade poderia ser a formação de partículas isoladas Pt e Sn e/ou bloqueio de sítios ativos da Pt (é necessário maior tempo de redução para as partículas de Sn, que para as partículas de Pt) que não permitem um efeito cooperativo entre as partículas de Pt e Sn.

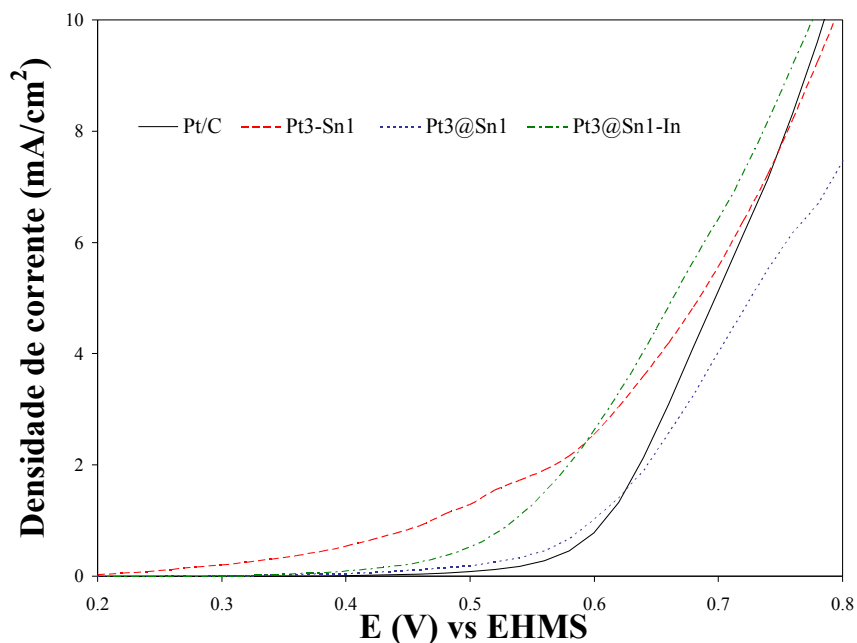


Figura 4. Curvas de polarização em estado quase estacionário obtidas em solução 0,5 M de H_2SO_4 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores dão os agradecimentos pela ajuda financeira do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico- CNPq (projectos: 303630/2012-4, 402243/2012-9 e 310282/2013-6).

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que a alteração da ordem de adição dos precursores metálicos influenciam as propriedades físico-químicas dos catalisadores de Pt-Sn e também nas atividades eletrocatalíticas dos mesmos. O catalisador sintetizado por co-precipitação dos dois metais (Pt e Sn) mostrou o melhor desempenho para potenciais menores de 0,5 V, enquanto que, a potenciais maiores, o catalisador preparado por deposição sequencial de Sn e Pt foi o mais ativo.

6. REFERÊNCIAS

ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, v. 170. p. 1-12. 2007.

ANTOLINI, E. AND GONZALEZ E. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt-Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. *Catal. Today*, v. 160, p. 28-38. 2011.

KAPLAN, D.; ALON, M.; BURSTEIN, L.; ROSENBERG, YU.; PELED, E. Study of core-shell platinum-based catalyst for methanol and ethylene glycol oxidation. *J. Power Sources*, v. 196. p. 1078-1083, 2011.

STEVENS, D. AND DAHN, J. J. Electrochemical Characterization of the Active Surface in Carbon-Supported Platinum Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. *J. Electrochem Soc.*, v.150, p. A770-A775. 2011.

WANG, X.; ALTMANN L.; STÖVER, J.; ZIELASEK, V.; BÄUMER, M.; AL-SHAMERY, K.; BORCHERT, HOLGER.; PARISI, J.; KOLNY-OLESIK, J. Pt/Sn Intermetallic, Core/Shell and Alloy Nanoparticles: Colloidal Synthesis and Structural Control. *Chem. Mater.*, v. 25, p. 1400-1407, 2012.

ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Appl. Catal. B- Environ.*, v. 46, p. 273-285, 2003.