

SÍNTESE DE CATALISADORES Pt@Sb/C PARA O OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE METANOL EM MEIO ÁCIDO

M. A. SANTOS¹, L. S. R. SILVA¹, K. I. B. EGUILUZ², G. R. SALAZAR-BANDA²

¹ Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa.

² Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Departamento de Engenharia de Processos.
mychelliandrade@gmail.com

RESUMO – Nas células a combustível de metanol direto o uso de nanocatalisadores do tipo casca-núcleo é uma alternativa promissora à Pt pura. Assim, foram sintetizados catalisadores casca-núcleo de Pt@Sb/C nas proporções 3:1 e 2:1 utilizando o boridreto de sódio como agente redutor. Esses catalisadores foram submetidos à caracterização eletroquímica, e mostram-se condizentes com a estrutura casca-núcleo, devido à similaridade dos seus perfis com o comportamento típico da Pt policristalina em meio ácido (relacionado às regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio e a formação de óxidos de Pt). Além disso, nas reações de oxidação do metanol os catalisadores casca-núcleo apresentaram altas densidades de corrente, com potenciais de início de oxidação entre 0,56 V e 0,59 V (3:1 e 2:1, respectivamente). O Pt/C obteve uma atividade eletrocatalítica 62 % inferior na oxidação de metanol comparado ao PtSb (3:1), tornando este último promissor para aplicações futuras em células a combustível.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda de energia e o alto índice de poluição, provocado pelo uso de combustíveis fósseis, principalmente em veículos automotores, desperta a atenção da comunidade científica para a busca por fontes energéticas renováveis de baixo impacto ambiental e que estejam de acordo com a necessidade da manutenção dos recursos naturais (Debe, 2012; Falin *et al.*, 2007).

Uma alternativa altamente promissora de elevada eficiência e principalmente ecologicamente correta são as células a combustível. Célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte continuamente energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e térmica, de maneira mais ecológica e eficiente (Scachetti, 2007).

Estudos a respeito da oxidação de combustíveis orgânicos com o uso de eletrocatalisadores nanométricos vêm demonstrando excelentes resultados e merecem maior aprofundamento pela possibilidade de impetrar viabilidade técnica ao funcionamento de dispositivos eletroquímicos, geradores de energia. Desta forma, uma célula a combustível que utiliza um álcool diretamente como combustível - DAFC (do inglês: - *Direct Alcohol Fuel Cell*) tem despertado bastante

interesse, particularmente aquelas que são alimentadas pelos combustíveis, metanol, etanol e principalmente glicerol (Roquet *et al.*, 1994).

A célula a combustível de metanol direto (DMFC) é uma variação da PEMFC (do inglês: - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) na qual o metanol é aplicado diretamente no eletrodo da célula sem a necessidade de reforma do combustível para se ter hidrogênio puro, não requerendo um reformador externo. Além disso, o metanol é uma opção atrativa de combustível porque pode ser produzido a partir do gás natural ou de fontes renováveis como a biomassa (Antoniassi, 2006).

Os metais M (Mn, Sb e Sn) constituem fases intermetálicas estáveis com a platina (Moffatt, 1976; Massalski, 1990), por gerarem espécies oxigenadas na superfície eletródica em soluções ácidas a potenciais menos positivos do que a platina pura e, por apresentarem um bom desempenho para a oxidação de álcoois em meio ácido quando depositados sobre superfície de Pt.

Embora os eletrodos de metais nobres apresentem uma limitação econômica para o emprego em escala industrial, ainda parecem ser os mais indicados quando empregados juntamente com metais não nobres para o estudo introdutório de problemas relacionados à oxidação de álcoois. Assim, a fim de se desenvolver um eletrocatalisador eficiente diminuindo a quantidade de Pt (metal nobre) utilizada, efetua-se a adição de outros metais juntamente com a platina, formando ligas, co-depósitos e estruturas casca-núcleo (García-Contreras *et al.*, 2008; Lee e Doo, 2009). Esse tipo de estrutura, denominada casca-núcleo são nanopartículas que possuem átomos de catalisador somente do lado de fora (Zhang *et al.*, 2005). As partículas são normalmente sintetizadas num processo de dois passos. Em primeiro lugar, o núcleo (Sb neste caso) é sintetizado utilizando estabilizantes contendo funcionalidades que se ligam a um segundo metal. Deste modo, uma segunda solução precursora onde contém o metal (normalmente a Pt) é adicionada, que sintetiza a casca, ou seja, que recobre o núcleo.

Desta forma, a proposta do presente trabalho de pesquisa consistiu no estudo de duas diferentes composições de catalisadores casca-núcleo com metais nobres (Pt e Sb) ao suporte de carbono, visando criar novas estruturas de catalisadores para ânodos de DAFC's e acima de tudo, que sejam capazes de oxidar álcoois primários e até mesmo secundários com rápida cinética e desativação tolerável. Portanto, neste trabalho foi feito o estudo da eletro-oxidação de metanol sobre a superfície de nanopartículas casca-núcleo, preparadas pelo método de redução de sucessiva, na tentativa de desenvolver materiais altamente ativos e estáveis, almejando em um futuro próximo, aplicá-los em células a combustível alimentadas diretamente com metanol.

2. OBJETIVO

Sintetizar catalisadores casca-núcleo $Pt_x@Sb_y$ suportados em carbono, e analisar a influência das condições de síntese e da composição do catalisador na atividade eletrocatalítica frente as reações de oxidação de metanol em meio ácido, visando desenvolver catalisadores para

uso em ânodos de células a combustível de álcool direto.

3. METODOLOGIA

3.1. Síntese dos eletrocatalisadores nanoestruturados

O método de síntese do eletrocatalisador tem uma influência importante na eficiência eletrocatalítica do mesmo, pois afeta a composição final, assim como a estrutura da superfície dos catalisadores, o qual pode alterar a atividade catalítica. Todos os catalisadores sintetizados neste trabalho foram obtidos com 20 % em massa de metal em relação ao carbono Vulcan XC72. As amostras casca-núcleo foram identificadas, como: $Pt_3@Sb/C$ e $Pt_2@Sb/C$. Os eletrocatalisadores casca-núcleo $Pt@Sb/C$ com razão atômica (2:1) e (3:1) foram sintetizados pelo método de redução sucessiva, tanto para produção da casca de Pt como para a preparação de nanopartículas de antimônio que compõem o núcleo. O método de síntese utilizado no trabalho utilizou o boridreto de sódio como agente redutor. As nanopartículas de Sb e Pt foram reduzidas e estabilizadas por dissolução dos precursores metálicos $SbCl_3$ e $H_2PtCl_6.6H_2O$.

Inicialmente o $SbCl_3$ foi dissolvido em fase líquida aquosa de HCl a 5 mol L^{-1} , e esta submetida a agitação durante 25 min para dissolução dos íons metálicos. Em seguida adicionou-se 33 gotas de NH_4OH para ajustar o pH da solução entre 9 e 10. O boridreto foi adicionado à solução convertendo o precursor metálico (em estado iônico) em átomos metálicos, que se agregaram formando as nanopartículas de Sb. A solução núcleo foi submetida à agitação de 100 rpm durante 1 h. O $H_2PtCl_6.6H_2O$ foi dissolvido em solução de HCl 5 mol L^{-1} separadamente e adicionado à solução do núcleo de forma rápida. Em seguida adicionou-se 97 gotas de NH_4OH para ajustar o pH da solução. Num segundo estágio o boridreto foi adicionado para redução dos íons de Pt sobre as nanopartículas de Sb formadas em etapa prévia. A solução casca-núcleo esteve sujeita à agitação de 100 rpm durante 1 h ou até a solução tornar-se límpida, garantindo ausência do íon cloreto, e consequente formação das nanopartículas metálicas em suspensão de pó de carbono. A solução foi mantida em agitação final por 24 h para o ancoramento das nanopartículas no carbono. Em seguida, a suspensão foi centrifugada a 3000 rpm por 20 min e posteriormente lavada e filtrada a vácuo e mantida em estufa a 70°C por 3 h para evaporação do solvente.

3.2. Preparação do eletrodo de trabalho

Os eletrodos de trabalho estavam compostos pelas nanopartículas metálicas na forma de uma camada fina sobreposta a uma placa de diamante dopado com boro (DDB). Para a preparação da camada catalítica para cada eletrocatalisador, uma suspensão aquosa foi produzida por dispersão de 0,008 g do compósito metal/C em solução de Nafion[®] 0,5 % (Aldrich[®], solução a 5% em álcoois alifáticos) mais 1000 μL de água ultrapura (sistema MILLI-Q), seguida de agitação em ultrassom de banho UNIQUE 1450 com um mínimo de duração de 40 min, até a formação de uma espécie de “tinta preta homogênea”. Posteriormente, uma alíquota de 30 μL desta suspensão foi transferida para a superfície do eletrodo de DDB, de forma a recobrir toda a

sua área superficial. Finalmente o eletrodo foi colocado em estufa (SOLAB) a 60 °C, para evaporação dos solventes, por aproximadamente 20 min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização eletroquímica

4.1.1. Voltametria Cíclica

Inicialmente na caracterização eletroquímica, foram realizados experimentos para a obtenção dos perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores Sb/C e da Pt/C preparados por redução sucessiva com o objetivo de realizar uma comparação das suas propriedades eletroquímicas com os catalisadores casca-núcleo Pt₂@Sb/C e Pt₃@Sb/C.

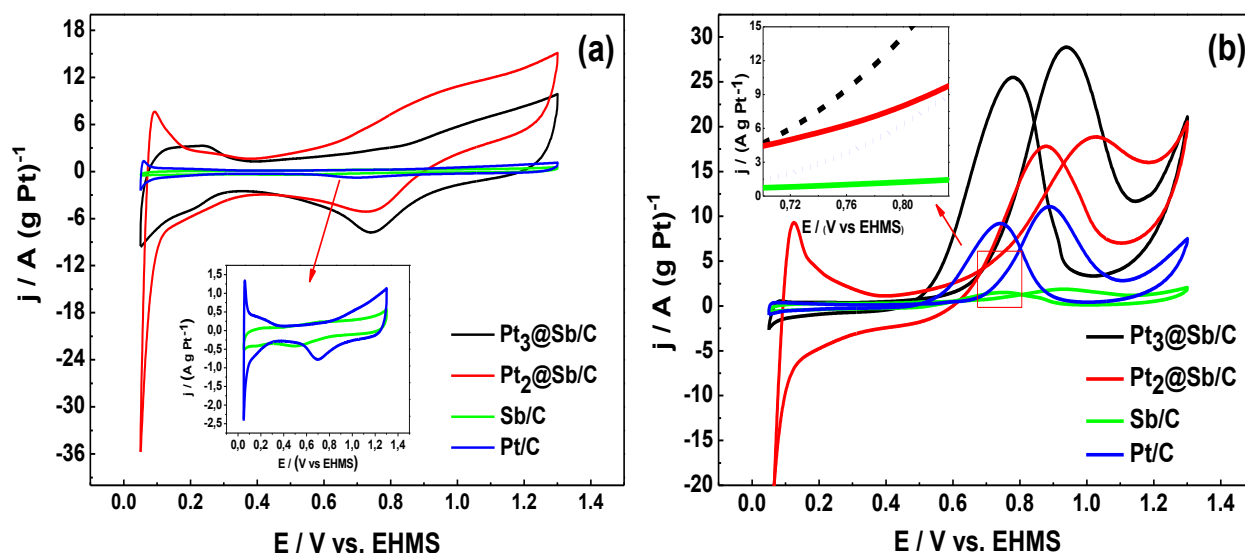


Figura 1 (a) - Perfis voltamétricos para os eletrocatalisadores Pt₃@Sb/C, Pt₂@Sb/C, Sb/C e Pt/C em solução de 5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e (b) Perfis voltamétricos para os eletrocatalisadores Pt₃@Sb/C, Pt₂@Sb/C, Sb/C e Pt/C em solução de 5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 5 mol L⁻¹ de metanol.

Pode-se observar na Figura 1(a) que os perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores Pt₃@Sb/C e Pt₂@Sb/C mostraram-se condizentes com estruturas casca-núcleo, especialmente o Pt₃@Sb/C, isto devido à similaridade do seu perfil com o comportamento típico da Pt policristalina em meio ácido (aumento nas regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio e a formação de óxidos). Foi claramente observável que não houve nenhum tipo de deslocamento do pico de redução de oxigênio para potenciais mais negativos na amostra casca-núcleo, mostrando que não há Sb em contato com a solução, pois a redução de oxigênio se dá em potenciais menos positivos neste material (curva verde).

Para todas as combinações casca-núcleo estudadas, foi observado que o voltamograma obtido para amostra $\text{Pt}_3@\text{Sb}/\text{C}$ apresentou picos anódicos e catódicos mais pronunciados na região compreendida entre 0,05 e 0,35 V vs. EHMS (eletrodo de hidrogênio preparado com a mesma solução) em comparação com a composição de $\text{Pt}_2@\text{Sb}/\text{C}$. Atribui-se que picos bem definidos nesta região resultam da dessorção de átomos de hidrogênio provenientes de sítios de Pt com rede cristalina bem definida, e partículas com tamanhos menores (Tamizhmani *et al.*, 1996; Salgado e Gonzalez, 2003).

Analisando-se os perfis voltamétricos na Figura 1 (b) podemos observar que o processo da reação do metanol tanto para os eletrocatalisadores Pt/C e Sb/C como para os eletrocatalisadores casca-núcleo $\text{Pt}_3@\text{Sb}/\text{C}$ e $\text{Pt}_2@\text{Sb}/\text{C}$ apresentaram picos bem definidos tanto na varredura positiva como na varredura negativa. Pode-se observar um deslocamento para valores menos positivos do potencial de início de oxidação entre 0,7 V e 0,74 V para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_3@\text{Sb}/\text{C}$ e $\text{Pt}_2@\text{Sb}/\text{C}$, respectivamente, em relação ao eletrocatalisador Pt/C 0,79 V, fato que sugere uma menor energia necessária para a oxidação do combustível. Também pode ser observado uma pseudo-densidade de corrente de pico superior $28,87 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ e $18,84 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_3@\text{Sb}/\text{C}$ e $\text{Pt}_2@\text{Sb}/\text{C}$ em relação aos eletrocatalisadores Sb/C $1,85 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ e Pt/C $11,08 \text{ A (g Pt)}^{-1}$, demonstrando uma maior atividade eletrocatalítica deste materiais para a oxidação do metanol e também um menor envenenamento da superfície dos intermetálicos pelos intermediários e produtos da reação de oxidação desse combustível comparado a Pt policristalina. Este melhor desempenho pode ser atribuído ao metal Sb que por apresentar característica oxofílica, pode estar formando mais facilmente espécies OH que promovem a oxidação de intermediários fortemente adsorvidos nos sítios ativos da superfície eletródica (Scachetti, 2007) e também uma alteração na configuração estrutural dos sítios superficiais e da densidade eletrônica superficial devido à distância aumentada dos sítios de Pt que pode vir a enfraquecer a adsorção da molécula de CO e influenciar na adsorção das moléculas de combustível sobre a superfície metálica dos catalisadores.

4.1.2. Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica de estado estacionário que mede a corrente elétrica em função do tempo quando se aplica um potencial. No presente caso, a atividade eletrocatalítica dos catalisadores dispersos foi estudada por cronoamperogramas, onde se aplicou um potencial de 0,6 V vs. EHMS. Os resultados com a técnica de cronoamperometria foram obtidos em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol, durante 600 segundos.

Na Figura 2 uma diminuição da corrente com o tempo é observada para todas as amostras. Logo após a aplicação do potencial, a corrente decresce rapidamente devido ao carregamento da dupla camada e a outros processos na superfície do eletrodo. Este comportamento esta de acordo com o comportamento já observado para oxidação de metanol em eletrodos casca-núcleo baseados em Pt. Os valores de pseudodensidades de corrente estacionária ao fim de 600 s, para os eletrodos de $\text{Pt}_3@\text{Sb}/\text{C}$, $\text{Pt}_2@\text{Sb}/\text{C}$, Sb/C e Pt/C polarizado em 0,6 V vs. EHMS foram: $9,020 \text{ A (g Pt)}^{-1}$, $0,1218 \text{ A (g Pt)}^{-1}$, $0,020 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ e $0,042 \text{ A (g Pt)}^{-1}$, respectivamente. O aumento da

atividade para eletro-oxidação de metanol da amostra $Pt_3@Sb/C$, pode ser resultante da satisfatória formação de uma estrutura casca-núcleo, e esta pode ser atribuída aos mecanismos geométrico e eletrônico, de forma a promover a oxidação de monóxido de carbono ou outros intermediários na superfície da platina.

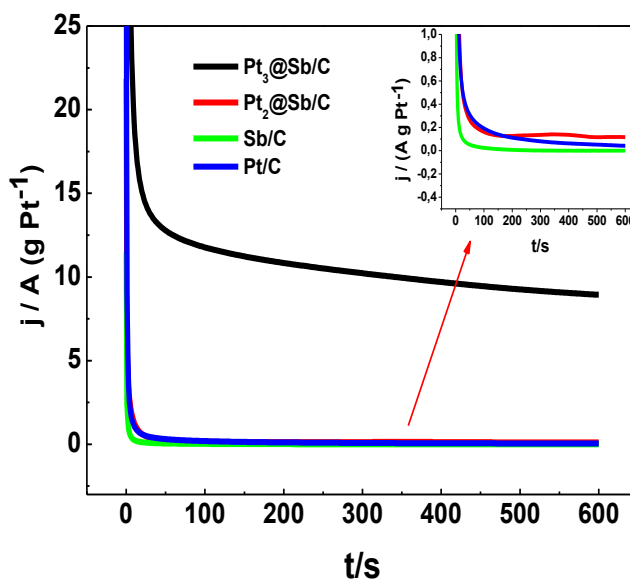


Figura 2 - Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores $Pt_3@Sb/C$, $Pt_2@Sb/C$, Sb/C e Pt/C em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol. Eletrodos polarizados a 0,6 V.

4.1.3. Curvas de polarização

Para um melhor entendimento do desempenho catalítico de todos os materiais estudados para oxidação de metanol até o momento, foram realizadas curvas de polarização em estado quase estacionário, onde ocorre a diminuição de processos capacitivos e obtêm-se respostas apenas de correntes faradáicas nas condições apresentadas na Figura 3.

Pode-se observar na Figura 3 que os eletrocatalisadores $Pt_3@Sb/C$ e $Pt_2@Sb/C$ apresentaram uma melhor atividade catalítica para reação de eletro-oxidação de metanol tanto a elevados valores de potencial quanto a baixos potenciais ($< 0,55 \text{ V vs. EHMS}$). Comprovando assim que os materiais casca-núcleo apresentaram uma maior eficiência durante a atividade de oxidação do metanol quando comparado ao Sb/C e a Pt/C .

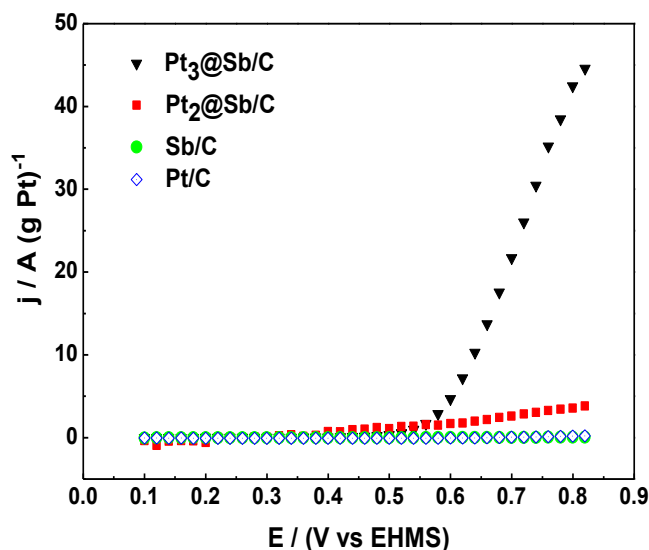


Figura 3- Curvas de polarização dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{@Sb/C}$, $\text{Pt}_2\text{@Sb/C}$, Sb/C e Pt/C em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho indicam a viabilidade da proposta inicial, que é desenvolvimento de uma rota de síntese de nanocatalisadores casca-núcleo contendo platina e antimônio com atividades eletrocatalíticas satisfatórias para a oxidação de metanol em meio ácido. A metodologia proposta para a síntese dos nanomateriais $\text{Pt}_x\text{@Sb}_y\text{/C}$ mostrou-se eficiente. O método de redução sucessiva adaptado neste trabalho corresponde ao primeiro exemplo de síntese de nanoestruturas do tipo casca-núcleo contendo Pt e Sb.

6. REFERÊNCIAS

ANTONIASSI, B.S., Estudo da eletrocatalise das reações de oxidação de ácido fórmico e metanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn). 2006. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2006.

DEBE, M. K. Review: Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature*, 486, p. 43–53, 2012.

FALIN, C.; SHYI-MIN, L.; YI-LIN, C. Renewable Energy in Taiwan: Its developing status and strategy, *Energy*, 32, p. 1634–1646, 2007.

GARCÍA-CONTRERAS, M. A.; FERNÁNDEZ-VALVERDE, S. M.; VARGAS-GARCÍA, J. R.; CORTÉS-JÁCOME, M. A.; TOLEDO-ANTONIO, J. A.; ÁNGELES-CHAVEZ, C. Pt, PtCo

and PtNi electrocatalysts prepared by mechanical alloying for the oxygen reduction reaction in 0.5 M H₂SO₄, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 33, p. 6672–6680, 2008.

LEE, M. H.; DOO, J. S., Kinetics of oxygen reduction reaction on Corich Core-Ptrich Shell/C electrocatalysts, *J. Power Sources*, v. 188, p. 353-358, 2009.

MASSALSKI, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. The Materials Information Society. Ohio: ASM International: v. 03, 2 ed. 1990.

MOFFATT, W.G. Binary Phase Diagrams Handbook. New York: General Electric Co. 1976.

ROQUET, L., BELGSIR, E. M., LÉGER, J.-M., LAMY, C., Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects, *Electrochim. Acta*, v. 39, p. 2387–2394, 1994.

SALGADO, J. R. C. GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos, *Eclética Química*, v. 28, p. 77–85, 2003.

SCACHETTI, T. P. Estudo da Eletrocatalise da Reação de Oxidação de Etanol sobre Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn). 2007.100 f. Dissertacao (Programa de Pos-Graduacao em Ciencia e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2007.

TAMIZHMANI, G.; DODELET, J. P.; GUAY, D. Crystallite Size Effects of Carbon - Supported Platinum on Oxygen Reduction in Liquid Acids, *J. Electrochem. Soc.*, v. 143, p.18–23, 1996.

ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; ADZIC, R. R. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O-2 reduction, *J. Phys. Chem. B*, v. 109, p. 22701–22704, 2005.