



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

SÍNTESE DE NANOFIOS DE Pt e Pt-Rh SUPORTADOS EM CARBONO MODIFICADO COM SnO₂ PARA O ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL EM MEIO ÁCIDO

VALÉRIO NETO E S^{1,2}, SALAZAR-BANDA G R^{1,2} e EGUILUZ K I B^{1,2}

¹ Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes

² Laboratório de Eletroquímica de Nanotecnologia, Instituto de Tecnologia e Pesquisa.

E-mail para contato: esvneto@hotmail.com

RESUMO – *O objetivo principal deste trabalho foi a síntese de catalisadores de platina e platina-ródio suportados em pó de carbono modificado com SnO₂, via redução química por ácido fórmico para a eletro-oxidação de etanol em meio ácido. Os catalisadores foram obtidos com 40% de catalisador metálico em massa em relação ao suporte e foram comparados com o catalisador comercial Pt/C Alfa Aesar. Foram preparados os catalisadores: Pt/SnO₂/C e Pt₂Rh₂/SnO₂/C. A reação de oxidação de etanol foi estudada por voltametria cíclica, curvas de polarização e cronoamperometrias a 0,6 V. A caracterização físico-química dos catalisadores foi feita por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os difratogramas de raios X confirmaram a formação da liga Pt-Rh e a microscopia eletrônica de transmissão apresentou catalisadores com morfologia de nanofios. Os catalisadores se mostraram bastante eficientes frente à eletro-oxidação de etanol em meio ácido.*

1. INTRODUÇÃO

O etanol é um composto atrativo para ser utilizado como combustível em sistemas de células a combustível abastecidos diretamente com álcool, já que além de ser pouco tóxico, é o principal produto obtido a partir da fermentação da biomassa. Dessa maneira, a célula a combustível de etanol direto (DEFC: *Direct Ethanol Fuel Cell*) está atraindo cada vez mais interesse pois apresenta diversas vantagens, dentre as quais pode-se citar: (i) baixa permeabilidade de etanol através da membrana trocadora de prótons e (ii) maior densidade de energia do etanol (7,44 kWh kg⁻¹) em comparação com o metanol (6 kWh kg⁻¹) (Salazar-Banda *et al.*, 2009).

Atualmente, o maior desafio tecnológico é o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes frente a quebra da ligação C–C do etanol e consigam oxidá-lo totalmente a CO₂ em baixos potenciais. Assim, os catalisadores anódicos de Pt e Pt–Rh (suportados em carbono) estão sendo amplamente utilizados, já que o Rh pode aumentar a clivagem da ligação C–C do etanol e o rendimento da produção de CO₂ (Valério Neto *et al.*, 2017). Catalisadores com morfologia 1D (nanofios ou nanotubos) tem atraído cada vez mais interesse, devido a sua estrutura anisotrópica única, boas propriedades superficiais e excelente atividade eletrocatalítica (Sun *et al.*, 2010). Além dos nanofios, catalisadores com morfologia de casca-núcleo também aparecem como uma alternativa interessante, pois combinam alta estabilidade



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

(Pupo *et al.*, 2014) com elevada atividade eletrocatalítica. Combinar essas duas morfologias pode ser uma boa alternativa para se obter catalisadores com excelentes propriedades.

Assim, neste trabalho foi utilizada a metodologia de redução química dos precursores para obter catalisadores de Pt e Pt–Rh com morfologia híbrida entre nanofios e casca-núcleo. Os mesmos foram suportados em pó de carbono previamente modificado com SnO₂ através do método sol–gel e foram utilizados para estudar a reação de oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido. A caracterização física dos catalisadores foi realizada por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão. Já a caracterização e oxidação eletroquímica foram realizadas por voltametria cíclica e por curvas de polarização (diagrama de Tafel) em estado quase estacionário.

2. METODOLOGIA

Os catalisadores de Pt e de Pt–Rh foram sintetizados pela rota livre de surfactante, usando ácido fórmico como agente redutor (Sun *et al.*, 2011) e foram obtidos com 40% de catalisador em massa de metal em relação ao suporte. Os catalisadores foram suportados em pó de carbono Vulcan XC-72, previamente modificado com SnO₂ (C₁₀H₁₄O₄Sn, Sigma Aldrich[®]) pelo método sol–gel conforme descrito por Salazar-Banda *et al.* (2009). Resumidamente, o carbono foi adicionado à uma solução contendo Rh (RhCl₃.xH₂O, Sigma Aldrich[®]) e então foi adicionado o ácido fórmico, deixado sob agitação por 15 min e colocada em repouso por 72 h. Após essa etapa, os catalisadores foram filtrados e secos (60 °C) e, então, foram colocados em uma solução contendo Pt (H₂PtCl₆.6H₂O, Sigma Aldrich[®]) + ácido fórmico e deixado sob agitação por mais 6 h, para então serem filtrados e secados novamente.

Para fixação dos catalisadores sobre o eletrodo de trabalho, 0,0029 g dos catalisadores foram adicionadas a 1000 µL de álcool iso-propílico (Aldrich[®], 99,8 % de pureza) e 30 µL de Náfion[®]. Esse sistema foi posteriormente submetido ao ultrassom de ponteira por 20 minutos, para uma completa dissolução e homogeneização do sistema. Após essa etapa, 5 µL da solução resultante foram transferidos para a superfície do eletrodo de carbono vítreo, e posteriormente, o eletrodo foi deixado para secagem a temperatura ambiente por ~10 minutos. Após esse processo, o eletrodo estava pronto para a realização das medidas eletroquímicas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 pode-se observar os difratogramas de raios X para os catalisadores Pt/SnO₂/C, Rh/SnO₂/C e Pt₂Rh₂/SnO₂/C. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do JCPDS. As fichas cristalográficas dos materiais encontrados nos catalisadores foram as seguintes: C (001-0646), SnO₂ (001-0625), Pt (04-0802) e Rh (05-0685). Os catalisadores Pt/SnO₂/C e Pt₂Rh₂/SnO₂/C apresentaram os picos característicos da Pt policristalina de estrutura FCC nos ângulos 2θ = 40,0°, 46,4°, 67,8°, 81,6° e 86,1° que correspondem aos planos de reflexão (111), (200), (220), (311) e (222). No catalisador Pt₂Rh₂/SnO₂/C não se encontram picos provenientes de Rh, indicando a formação da liga Pt–Rh. Além disso, todos os catalisadores apresentaram picos de SnO₂ indicando que o suporte de carbono foi modificado com sucesso através do método sol–gel. A microscopia de eletrônica de transmissão (Figura 2) apresentou estruturas com morfologia típica de nanofios com formato de estrela, aglomeradas sobre o suporte, com 10 nm de comprimento e 5 nm de diâmetro.

Na Figura 3(A) observa-se os voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol para os mesmos catalisadores. O maior valor de densidade de corrente foi apresentado pelo catalisador $\text{Pt}_2\text{Rh}_2/\text{SnO}_2/\text{C}$ com um valor igual a $9,1 \text{ A cm}^{-2}$. Os catalisadores $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_2\text{Rh}_2/\text{SnO}_2/\text{C}$ iniciaram o processo de oxidação em potenciais menores que o catalisador comercial, o que pode ser devido a um efeito sinérgico entre o carbono e o SnO_2 utilizado no suporte (Valério Neto *et al.*, 2017), além da morfologia de nanofios. Além disso, a razão i_f/i_b para os catalisadores Pt/C , $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_2\text{Rh}_2/\text{SnO}_2/\text{C}$ foi 0,85, 0,89 e 1,05, respectivamente, indicando maior resistência ao envenenamento por espécies intermediárias para o catalisador $\text{Pt}_2\text{Rh}_2/\text{SnO}_2/\text{C}$.

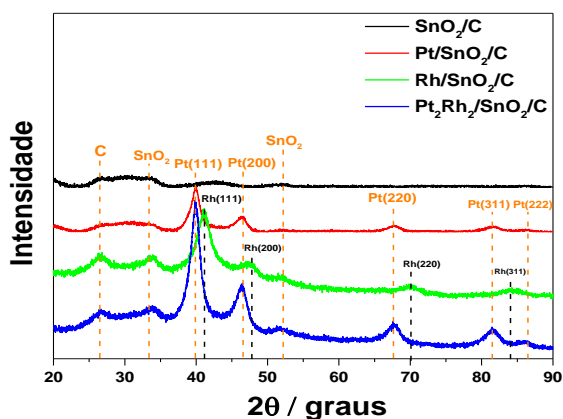


Figura 1 – Padrões de DRX dos catalisadores $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{C}$, $\text{Rh}/\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_2\text{Rh}_2/\text{SnO}_2/\text{C}$.



Figura 2 – Microscopia eletrônica de transmissão obtida para o catalisador $\text{Pt}_2\text{Rh}_2/\text{SnO}_2/\text{C}$.

A Figura 3(B) apresenta as curvas cronoamperométricas obtidas ao final de 900 s de experimento com os eletrodos polarizados a 0,5 V. Os valores de densidades de corrente ao final do experimento foram $0,09 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,11 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,16 \text{ mA cm}^{-2}$, para os catalisadores Pt/C Alfa Aesar, $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_2\text{Rh}_2/\text{SnO}_2/\text{C}$, respectivamente, confirmando a maior resistência ao envenenamento para o catalisador $\text{Pt}_2\text{Rh}_2/\text{SnO}_2/\text{C}$. A inserção na Figura 3 (B) apresenta os diagramas de Tafel para os mesmos catalisadores.

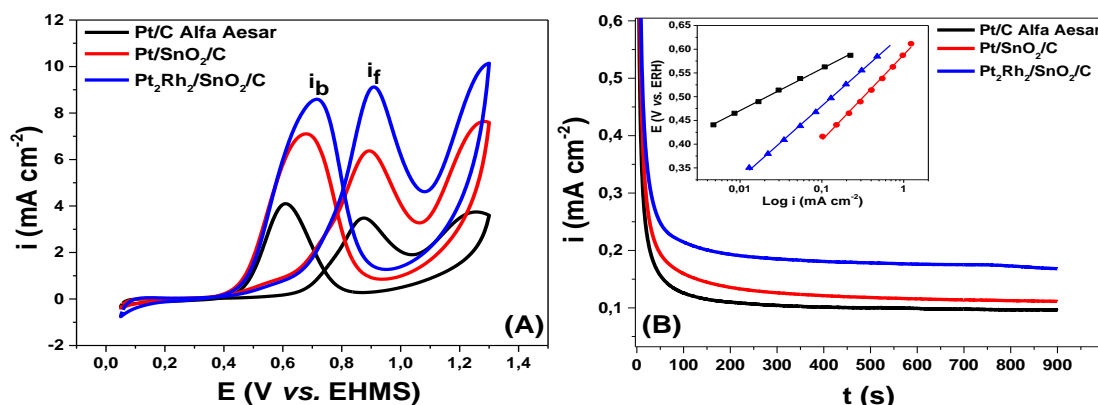


Figura 3 - (A) Voltametrias cíclicas da eletro-oxidação de etanol sobre os catalisadores sintetizados, obtidas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . (B) Curvas cronoamperométricas dos catalisadores sintetizados obtidas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodos polarizados a 0,5 V e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. **Inserção:** Diagramas de Tafel dos mesmos catalisadores.



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

As curvas de Tafel apontam que os potenciais de início de oxidação foram 0,44 V, 0,41 V e 0,34 V com valores de coeficientes iguais a 88,8 mV dec⁻¹, 180,0 mV dec⁻¹ e 152,7 mV dec⁻¹ para os catalisadores Pt/C Alfa Aesar, Pt/SnO₂/C e Pt₂Rh₂/SnO₂/C, respectivamente. Estes resultados sugerem mecanismos reacionais diferentes para o catalisador comercial Pt/C Alfa Aesar e os catalisadores Pt/SnO₂/C e Pt₂Rh₂/SnO₂/C. No catalisador Pt/C Alfa Aesar a etapa determinante da reação é a adsorção do etanol sobre a superfície do catalisador e nos catalisadores Pt/SnO₂/C e Pt₂Rh₂/SnO₂/C, a etapa determinante da reação é a transferência do primeiro elétron (Tapan e Prakash, 2005).

4. CONCLUSÃO

Nanofios de Pt/SnO₂/C e Pt₂Rh₂/SnO₂/C foram sintetizados com sucesso e se mostraram bastante eficientes frente a oxidação de etanol em meio ácido. Os testes eletroquímicos mostraram que os catalisadores sintetizados foram mais ativos na atividade de oxidação, mais estáveis e mais tolerantes ao envenenamento por espécies intermediárias, em comparação com o catalisador comercial Pt/C Alfa Aesar, devido principalmente ao efeito sinérgico entre o Rh e o SnO₂ utilizado para modificar o suporte de carbono. A formação da liga Pt–Rh (difratometria de raios X) modificou as propriedades da Pt, fazendo com que os nanofios fossem mais ativos na quebra da ligação C–C e iniciassem o processo de oxidação em potenciais menores. Além disso, a microscopia eletrônica de transmissão indicou o sucesso e a viabilidade do método utilizado, já que foram obtidos nanofios em formato de estrela, com 10 nm de comprimento e 5 nm de diâmetro, levemente aglomerados sobre o suporte de carbono e SnO₂.

5. REFERÊNCIAS

PUPO MMS, LÓPEZ-SUÁREZ FE, BUENO-LÓPEZ A, MENESES CT, EGUILUZ K.I.B, SALAZAR-BANDA GR, Sn@Pt and Rh@Pt core-shell nanoparticles synthesis for glycerol oxidation, *J. App. Electrochem.*, v. 45, n. 2, p. 139–150, 2014.

SALAZAR-BANDA GR, SUFFREDINI HB, AVACA LA, MACHADO SAS, Methanol and ethanol electro-oxidation on Pt-SnO₂ and Pt-Ta₂O₅ sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces, *Mater. Chem. Phys.*, v. 117, n. 2–3, p. 434–442, 2009.

SUN S, ZHANG G, GENG D, CHEN Y, BANIS MN, LI R, CAI M, SUN X, Direct growth of single-crystal Pt nanowires on Sn@CNT nanocable: 3D electrodes for highly active electrocatalysts, *Chem. Europ. J.*, v. 16, n. 3, p. 829–835, 2010.

SUN S, ZHANG G, GENG D, CHEN Y, LI R, CAI M, SUN X, A highly durable platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells: Multiarmed starlike nanowire single crystal, *Angew. Chem. Int. Edit.*, v. 50, n. 2, p. 422–426, 2011.

TAPAN NA, PRAKASH J, Determination of the Methanol Decomposition Mechanism on a Polycrystalline Platinum Electrode, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, v. 29, p. 95–103, 2005.

VALÉRIO NETO ES, GOMES MA, SALAZAR-BANDA GR, EGUILUZ KIB, Pt and Pt-Rh nanowires supported on carbon and SnO₂:Sb nanoparticles for ethanol electrochemical oxidation in acidic media, *Int. J. Hydrogen Energ.*, p. 1–11, 2017.