

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE Pt-Sn-Ni PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO DEFC

E. L. da Silva¹, P. S. Correa¹, E. L. de Oliveira¹, A. S. Takimi¹, C. Radtke², C. F. Malfatti^{1*}.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de Metalurgia (PPGEM) – Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) - Av. Bento Gonçalves – 9500 – prédio 75 - Porto Alegre - RS – Brasil - CEP 91501-970.

* celia.malfatti@ufrgs.br

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química

RESUMO

Células a combustível de etanol direto (DEFCs) têm sido o foco de recentes pesquisas devido a sua aplicação em fontes móveis de energia. A fim de obter a máxima eficiência destes sistemas, é necessária a oxidação total de etanol, o que implica na quebra da ligação C-C da molécula. Diferentes catalisadores descritos na literatura têm sido empregados com esse intuito. Este trabalho consiste em estudar a síntese e caracterização de catalisadores de PtSnNi suportados em carbono Vulcan XC72R, para aplicação em células a combustível de etanol direto. Utilizou-se o processo de impregnação/redução, variando-se as proporções entre Pt, Sn e Ni. As ligas obtidas foram caracterizadas por Difração de Raios-X, Voltametria Cíclica e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Os resultados preliminares mostram que a estrutura predominante nos nanocatalisadores obtidos é a da platina cúbica de face centrada, e que as densidades de corrente são dependentes da quantidade de Pt.

Palavras-chave: catalisadores, PtSnNi, nanopartículas, etanol, oxidação, células a combustível.

1. INTRODUÇÃO

Células a combustível são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica, através de reações de oxirredução. As DEFCs (células a combustível de etanol direto) têm surgido como uma alternativa ambientalmente correta na obtenção de energia elétrica, pois são abastecidas com etanol (fonte renovável de energia), não tóxico, que produz níveis consideravelmente mais baixos de dióxido de carbono ⁽¹⁾.

As DEFC são sistemas que operam à baixa temperatura, o que torna as reações de oxidação e redução mais lentas, sendo necessário o uso de eletrocatalisadores, capazes de acelerar estas reações. Estes catalisadores são constituídos basicamente por ligas de platina suportadas em carbono. A platina pura não é eficiente para DEFCs; na realidade, a eletro-oxidação da maior parte das moléculas orgânicas oxigenadas, tais como alcoóis primários, apenas pode ser realizada na presença de eletrocatalisadores multifuncionais. A platina pura é rapidamente envenenada na sua superfície pela forte adsorção de espécies provenientes da adsorção dissociativa do etanol. Para evitar o envenenamento, cocatalisadores, particularmente de estanho e rutênio, têm sido adicionados à platina ⁽²⁾. Analisando a reação de oxidação do etanol (EOR), o melhoramento mais pronunciado tem sido observado para o caso de eletrocatalisadores de Pt-Sn ⁽²⁾. Entretanto, sua atividade para a oxidação do etanol ainda é baixa, o que faz necessário desenvolver novos catalisadores mais ativos capazes de quebrar a ligação C-C de maneira mais eficiente, por exemplo, adicionando um terceiro metal aos catalisadores. Spinacé et al ⁽³⁾ estudaram a eletro-oxidação de etanol em um eletrocatalisador ternário PtSnNi/C e verificaram que a substituição de pequena quantidade de estanho por Ni aumenta consideravelmente os valores de corrente em relação a um eletrocatalisador de PtSn/C. Este trabalho tem por objetivo estudar a obtenção de nanocatalisadores de PtSnNi suportados em Carbono Vulcan XC72R, a partir do método de impregnação/redução utilizando etileno glicol como agente redutor. No presente trabalho, foram obtidos e caracterizados os nanocatalisadores Pt-Sn-Ni 75:15:10 e Pt-Sn-Ni 50:15:25.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação dos Eletrocatalisadores

Para a obtenção de ligas de PtSnNi suportadas em carbono, utilizou-se o processo de impregnação/redução ⁽⁴⁾. Etilenoglicol foi empregado como agente

reductor e carbono Vulcan XC72R como suporte. Inicialmente, preparou-se uma solução com os sais $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ e $NiCl_2$ (onde a carga metálica foi 40% em massa) em etilenoglicol e água (75/25 v/v), em seguida foi adicionado carbono. A composição da liga suportada em carbono foi modificada, variando-se a proporção atômica entre Pt, Sn e Ni (Tab 1). O pH da solução foi ajustado na faixa alcalina (em torno de pH 12) e a suspensão foi mantida à 130°C por 3 horas para promover a redução dos metais. Os nanocatalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), voltametria cíclica (VC) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Tab. 1. Composições das ligas sintetizadas.

Liga	Composição
PtSnNi/C – 4	Pt-Sn-Ni 75:15:10
PtSnNi/C – 5	Pt-Sn-Ni 50:15:25

2.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de raios X foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, operando com radiação Cu-K α .

2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Através das imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão, foi possível analisar a morfologia das nanopartículas e determinar o tamanho de suas partículas das mesmas com o auxílio do *software* Image J.

2.4 Voltametria Cíclica (VC)

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PAR 273A, com velocidade de varredura de 50 mV/s, na faixa de potencial de -0,2 a 1,2 V. Utilizou-se para isso uma célula de três eletrodos constituída por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e como eletrodo de trabalho um eletrodo de grafite com área de 0,25 cm², o qual foi coberto por uma mistura de aproximadamente 5 mg de eletrocatalisador em Nafion® (5% em peso, Aldrich). Os experimentos foram realizados em uma solução de etanol 1M e H₂SO₄ 0,5M a 25 °C em meio desarejado. Os experimentos foram conduzidos até cinco ciclos na mesma amostra para verificar possíveis alterações na atividade catalítica dos eletrocatalisadores.

Neste trabalho foi observada a normalização proposta por Spinacé et al⁽⁴⁾, dividindo as correntes pela massa de platina presente nos eletrocatalisadores, considerando que a reação de eletro-oxidação somente ocorre nos sítios ativos de platina. As correntes também foram divididas pela área do eletrodo de trabalho.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X das ligas descritas na Tab. 1 estão mostrados na Fig. 1.

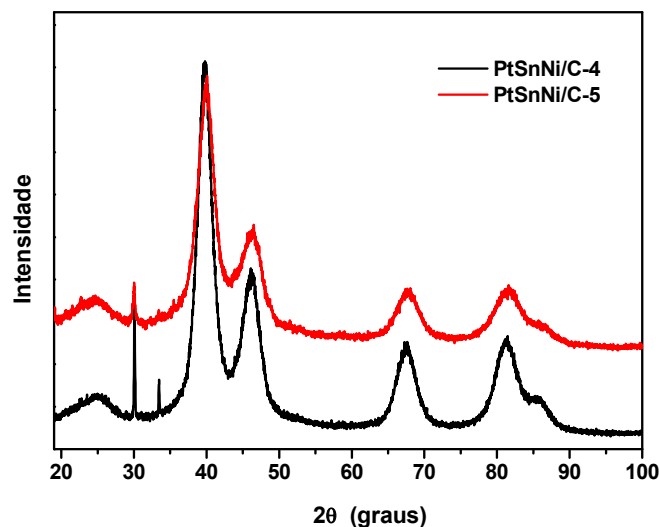


Fig. 1. Difratograma dos eletrocatalisadores de PtSnNi/C.

A partir da análise de difração de raios-X (Fig. 1) foram observados picos em torno de $2\theta = 40^\circ$, 47° , 68° , 82° , que são picos característicos de platina com estrutura cúbica de face centrada (CFC). O pico observado em $2\theta = 25^\circ$ pertence ao suporte de carbono. Zhou et al⁽⁵⁾ atribuíram o pico entre $20\text{-}25^\circ$ ao plano (0 0 2) da estrutura hexagonal do Carbono Vulcan XC72, e os picos de difração em 39° , 46° , 68° e 81° devem-se aos planos (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1) da platina, que representa uma estrutura típica da platina cristalina cúbica de face centrada. Kim et al⁽⁶⁾ fizeram análises de difração de raios-X em ligas de PtSn/C e foi verificado que não há picos de estanho puro, indicando um bom grau de ligação entre Pt e Sn, apesar de que óxido de estanho amorfo pode estar envolvido. No presente trabalho, foi também foram observados apenas os picos característicos da Pt. Spinacé et al⁽³⁾ reportaram para catalisadores de PtSn/C e PtSnNi/C catalisadores picos em torno

de $2\theta = 34^\circ$ e 52° , que são consistentes com a fase cassiterita, SnO_2 . Estes picos não foram identificados nas análises apresentadas no presente trabalho (Fig. 1), indicando que a fase cassiterita não está presente nos catalisadores sintetizados.

Com as análises de difração de raios-X foi possível determinar o tamanho de partícula dos eletrocatalisadores sintetizados. Para isso, utilizou-se o *software* WinFit 1.0. A função para modelar o perfil dos picos foi uma função split Pearson VII, e o método das variâncias de Toth⁽⁷⁾ e Arkai e Toth⁽⁸⁾ foi empregada para o cálculo do tamanho médio. A correção para alargamento instrumental foi realizada com um padrão linha pura de Si. Os dados estão mostrados na Tab. 2.

3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As ligas sintetizadas neste trabalho foram analisadas quanto à morfologia por microscopia eletrônica de transmissão, e estão mostradas na Figura 2.

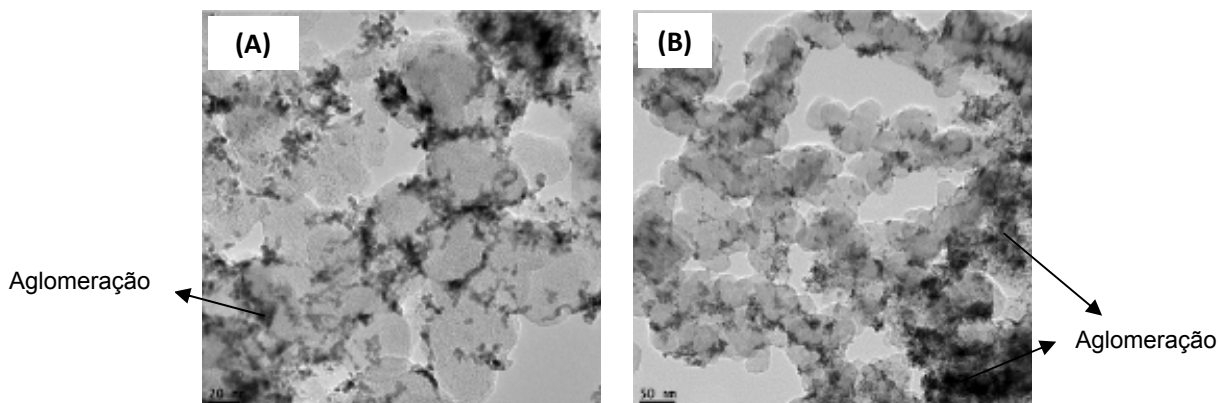


Fig. 2. Microscopia eletrônica de transmissão: (A) PtSnNi/C - 4 e (B) PtSnNi/C - 5

Pode-se observar que os nanocatalisadores obtidos apresentam uma boa dispersão sobre o suporte de carbono, porém, é possível observar regiões de aglomeração de partículas. A partir destas imagens, e com o auxílio do *software* Image J, foi possível determinar o tamanho das partículas e comparar com os resultados obtidos por difração de raios-X (Tab. 2).

Tab. 2. Tamanhos de partículas obtidos por DRX e MET.

Liga	Tamanho de Partícula	
	DRX (nm)	MET (nm)
PtSnNi/C – 4	2,9	$3,75 \pm 0,72$
PtSnNi/C – 5	2,4	$3,47 \pm 0,71$

A partir dos dados apresentados na Tab. 2, verifica-se que existe uma boa correlação entre os tamanhos de partícula obtidos por DRX e MET.

3.4 Voltametria Cíclica (VC)

As ligas sintetizadas foram caracterizadas eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica e estão mostradas na Fig. 3.

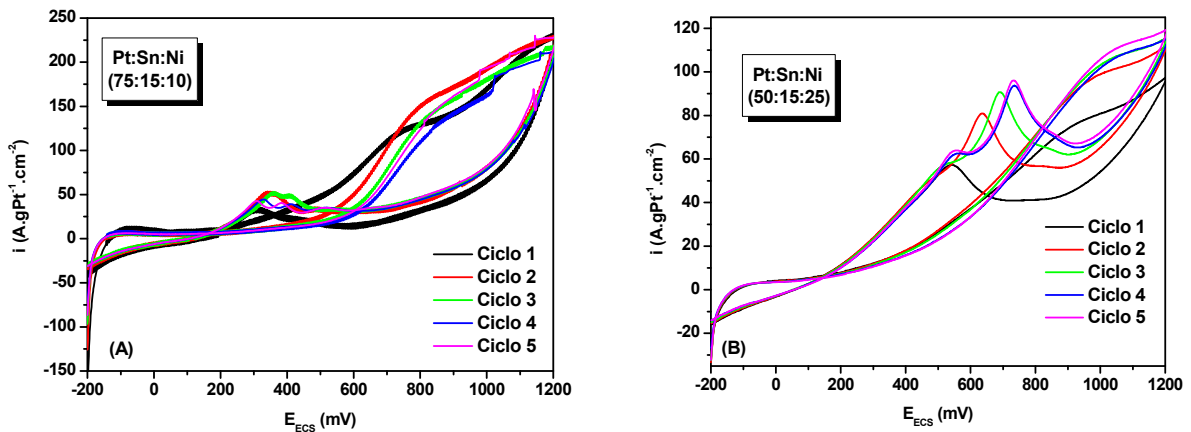


Fig. 3. Voltamogramas dos eletrocatalisadores de PtSnNi/C obtidos em uma solução de 1,0 M etanol e 0,5 M H₂SO₄.

Nestas imagens três picos são observados, dois picos de oxidação na varredura anódica, e um pico de oxidação na varredura catódica. De acordo com Jiang et al.⁽⁹⁾ o primeiro pico na varredura anódica está relacionado com a oxidação do etanol. Após o pico máximo, a corrente começa a decair devido à formação de óxido de platina na superfície, diminuindo os sítios ativos para a oxidação do etanol. Aumentando o potencial, observa-se novamente o aumento da corrente, gerando outro pico de oxidação anódica, decorrente da oxidação do etanol sobre óxidos de platina em mais altos potenciais. Na varredura catódica, os óxidos de platina começam a sofrer um processo de redução, recobrando a superfície de sítios ativos para ocorrer novamente a oxidação do etanol sobre a platina. Kim et al.⁽⁶⁾ concordam que o primeiro pico da varredura anódica deve-se à oxidação do etanol, entretanto, afirmam que o pico da varredura negativa está associado com a oxidação de produtos carbonáceos intermediários da oxidação incompleta do etanol.

Observa-se que com o aumento de platina e diminuição de níquel, mantendo a quantidade de estanho constante, as densidades de corrente aumentaram, indicando que a oxidação do etanol é dependente do aumento da quantidade de platina ou diminuição de níquel. Além disso, ocorre um aumento do pico de oxidação na varredura negativa após alguns ciclos. Este fenômeno poderia estar atribuído à ação dos cocatalisadores Sn e Ni sobre oxidação dos produtos carbonáceos como o CO, por exemplo, que se adsorveu nos sítios ativos de platina ao longo dos ciclos de varredura.

4. CONCLUSÕES

Os resultados de difração de raios-X mostraram que a estrutura predominante dos eletrocatalisadores de PtSnNi é a da platina cúbica de face centrada (CFC).

De acordo com as imagens de MET, observa-se que as ligas são nanopartículas e que estas apresentam uma boa dispersão sobre o suporte de carbono com tamanhos de partícula na ordem de 3 nm.

A partir dos ensaios eletroquímicos verificou-se que o nanocatalisador PtSnNi – 4, foi aquele que apresentou maiores valores de densidade de corrente de eletro-oxidação do etanol. Entretanto, o nanocatalisador PtSnNi – 5 favoreceu a oxidação dos produtos carbonáceos adsorvidos nos sítios ativos de platina, diminuindo dessa forma o envenenamento do catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq e ao Institut Carnot CIRIMAT da Université Paul Sabatier (Toulouse/França), pelas análises de MET.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J. C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4915 – 4935, 2008.
2. ANTOLINI, E. Review Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170 p.1–12, april 2007.
3. SPINACÉ E.V., LINARDI M., NETO A.O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, v. 7, p. 365–369, 2005.

4. JIUJUN, Z. **PEM Fuel Cell, Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Application**, Springer, 2008.
5. ZHOU W., ZHOU Z., SONG S., LI W., SUN G., TSIKARAS P., XIN Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, p. 273–285, 2003.
6. KIM J. H.; CHOI S. M.; NAM S. H.; SEO M. H.; CHOI S. H. KIM W. B.; Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p. 89–102, 2008.
7. TOTH M.N. X-Ray Variance Method to Determine the Domain Size and Lattice Distortion of Ground Kaolinite Samples; *Acta Miner. Petrogr. Szeged*, v. 24, p. 115-119; 1979.
8. ARKAI P., TOTH M.N. Illite Crystallinity: Combined Effects of Domain Size and Lattice Distortion, *Acta Geol. Hung.*,v. 26, p. 341-358, 1983.
9. JIANG L., ZANG H., SUN G., XIN Q.; Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 27, p. 15-19, 2006

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Pt-Sn-Ni ALLOYS TO APPLICATION AS CATALYSTS FOR DIRECT ETHANOL FUEL CELLS

ABSTRACT

Direct ethanol fuel cells (DEFCs) have been the focus of recent research due its application in mobile energy sources. In order to obtain the maximum efficiency from these systems, it is necessary the total ethanol oxidation, which implies in C-C bond break. Different catalysts described in literature are employed with this intent. This work consists in studying PtSnNi catalysts supported on carbon Vulcan XC72R, to application in DEFCs. Thus, it was used the impregnation/reduction method, varying the atomic proportion among Pt, Sn and Ni. The alloys were characterized by X-Ray Diffraction, Cyclic Voltammetry and Transmission Microscopy. Preliminary results show that predominant structure on the catalysts is the face centered cubic platinum and the densities currents are dependent on the platinum amount.

Keywords: catalysts, PtSnNi, nanoparticles, ethanol, oxidation, fuel cells.