

Artigo

Nanomateriais Aplicados como Eletrocatalisadores na Reação de Oxidação de Etanol

Granja, D. S. S.;* Silva, L. M. S; Rodrigues, I. A.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (5), 1635-1650. Data de publicação na Web: 11 de julho de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Nanomaterials Applied as Electrocatalysts in the Oxidation Reaction of Ethanol

Abstract: Electrocatalyst containing platinum supported on high surface area carbon Vulcan XC-72 were synthesized by the method of reduction by alcohol and tested in comparison to ethanol oxidation reaction in acidic medium. The materials studied were Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C and Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, using as a standard for comparison the commercial catalyst Pt/C 20% E-TEK. Physical characterization was performed using energy dispersive (EDX), X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and electron microscopy X-ray scanning by high resolution field emission ("Field emission electron gun") (FEG-SEM). The EDX analysis showed that the theoretical compositions for synthesis are very close to the experimental values. From the results obtained by X-ray diffraction it was possible to calculate the average crystallite size and the lattice parameter of the samples studied. All materials showed a crystalline structure characteristic of face-centered cubic structure of platinum with the lattice parameter changes as a function of added metal. The analysis of SEM and TEM-EGF provided the particle size and the distribution and dispersion in the carbon support. The electrochemical results showed that the addition of different metals to platinum increased the catalytic activity of the electrocatalyst and among the evaluated materials the ternary one showed the best response under the conditions studied.

Keywords: Electrocatalysts; ethanol; nanomaterials; electrooxidation.

Resumo

Eletrocatalisadores contendo platina, suportados em carbono de alta área superficial Vulcan XC-72, foram sintetizados pelo método de redução por álcool e testados frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido. Os materiais estudados foram Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, utilizando-se como padrão para comparação o catalisador comercial Pt/C 20% E-TEK. A caracterização física foi realizada utilizando Energia dispersiva de raios-X (EDX), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de varredura de alta resolução por emissão de campo ("Field emission electron gun") (MEV-FEG). As análises de EDX mostraram que as composições teóricas para síntese são bem próximas dos valores experimentais. A partir dos resultados obtidos por difração de raios-X foi possível calcular o tamanho médio do cristalito e o parâmetro de rede das amostras estudadas. Todos os materiais apresentaram uma estrutura cristalina característica da estrutura cúbica de face centrada da platina com modificações do parâmetro de rede em função do metal adicionado. As análises de MET e MEV-FEG forneceram o tamanho de partícula bem como a distribuição e dispersão no suporte de carbono. Os resultados eletroquímicos mostraram que a adição de diferentes metais à platina aumentou a atividade catalítica dos eletrocatalisadores e dentre os materiais estudados o ternário mostrou melhor resposta nas condições analisadas.

Palavras-chave: Eletrocatalisadores; etanol; nanomateriais; eletro-oxidação.

* Universidade Federal do Maranhão, Campos universitário do Bacanga, Centro de ciências Exatas e Tecnologia, Av. dos Portugueses, s/n, CEP 65085-580, São Luís-MA, Brasil.

✉ cindy.g.f@hotmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20150092](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150092)

Nanomateriais Aplicados como Eletrocatalisadores na Reação de Oxidação de Etanol

Deracilde S. S. Granja,* Leila Maria S. da Silva, Isaide A. Rodrigues

Universidade Federal do Maranhão, Campos universitário do Bacanga, Centro de ciências Exatas e Tecnologia, Av. dos Portugêses, s/n, CEP 65085-580, São Luís-MA, Brasil.

* cindy.g.f@hotmail.com

Recebido em 8 de abril de 2014. Aceito para publicação em 11 de julho de 2015

1. Introdução

2. Metodologia

2.1. Soluções e reagentes

2.2. Síntese e caracterização física das nanopartículas

2.3. Experimentos eletroquímicos

3. Resultados e discussão

3.1. Energia dispersiva de raios-X (EDX)

3.2. Difração de raios-X – DRX

3.3. Microscopia eletrônica de transmissão – MET

3.4. Microscopia de varredura de alta resolução (MEV - FEG)

3.5. Voltametria cíclica

3.6. Voltametria cíclica para a oxidação de etanol

3.7. Cronoamperometria

4. Conclusões

1. Introdução

A necessidade de desenvolver processos que ofereçam conversão de energia mais eficiente e com a menor liberação de gases poluentes impulsionam a busca por sistemas capazes de suprir a demanda energética além de contribuir para não escassez dos combustíveis fósseis. A ideia principal para a minimização de riscos ao meio ambiente seria a produção de energia com um menor custo e menos poluição. Diversos processos

já têm sido estudados com esta finalidade. Dentre estes, a célula a combustível tem sido foco de atenção por parte dos grupos de pesquisa mundiais.¹ No entanto para que esta tecnologia seja comercializada alguns desafios precisam ser superados, como o uso de nanomateriais, eletrocatalisadores anódicos que sejam eficientes para oxidação de etanol em células a combustível de etanol direto (Direct Ethanol Fuel Cell). Estas células têm recebido especial atenção pelo fato do etanol ser um álcool proveniente de fontes renováveis e já possuir uma infraestrutura

própria para a comercialização deste combustível no país.

As nanopartículas metálicas à base de platina ainda são os catalisadores mais estudados para a oxidação de álcoois.²⁻⁴ Com a utilização destes eletrocatalisadores, a susceptibilidade dos sítios de platina ao intermediário CO é diminuída, pois o segundo metal ligado à platina pode promover a formação de espécies oxigenadas a baixos potenciais, onde as mesmas oxidam o CO_{ads} a CO₂ através do mecanismo bifuncional⁵ ou efeito eletrônico.⁶ Vários trabalhos são desenvolvidos com o objetivo de encontrar um material anódico catalítico, que oxide estes álcoois em baixos sobrepotenciais com correntes significativas. Neste sentido, diversos metais junto à platina (Pt) tem sido testados no intuito de melhorar a resposta eletrocatalítica frente a reação de oxidação de etanol, como rutênio (Ru),⁷ estanho (Sn),⁸ irídio (Ir),⁹ molibdênio (Mo),¹⁰ tungstênio (W),¹¹ etc. O propósito do trabalho é desenvolver um nanomaterial capaz de oxidar etanol em potenciais aceitáveis tecnologicamente para o uso em células a combustível de etanol direto com menor custo e maior eficiência catalítica. Metais como Sn, Ir e W acrescidos à platina diminuirão a quantidade de platina e podem melhorar a atividade catalítica do eletrocatalisador, tornando-o mais tolerante ao envenenamento por CO.

2. Metodologia

2.1. Soluções e reagentes

O preparo das soluções e lavagem dos materiais foi realizado com água destilada em um destilador FANEM modelo 724 e purificada ($18,2\text{m}\Omega\text{cm}^{-1}$) em um sistema Milli-Q Academic (Millipore S.A). Todos os reagentes utilizados no preparo das soluções foram de grau analítico. Ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Merck), cloreto de irídio

trihidratado ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Merck), ácido fosfotúngstico $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Merck), ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Merck), etileno glicol (Merck), etanol (Merck) e Náfion® 5% (Aldrich). Para os estudos das propriedades superficiais dos eletrodos de trabalho e para a reação de oxidação de etanol, as soluções eletrolíticas foram saturadas com gás nitrogênio do tipo 4.6 gases especiais, adquiridos da empresa White Martins S.A, para eliminação da interferência do oxigênio nas curvas de corrente – potencial.

2.2. Síntese e caracterização física das nanopartículas

Os catalisadores de Pt/C, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, com uma carga de platina de 20%, suportados em carbono Vulcan XC-72, foram preparados pelo método de redução por álcool,¹²⁻¹⁴ utilizando ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de irídio trihidratado ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como fonte de metais e o carbono Vulcan XC-72, tratado com HNO_3 5 mol L⁻¹, como suporte. Os sais foram adicionados nas proporções desejadas, juntamente com o carbono tratado a uma solução de etileno glicol / água (75/25, v/v) e a mistura resultante foi submetida a um sistema de refluxo por 2h a uma temperatura controlada entre 70 °C e 80 °C. Ao final do processo, o sólido resultante foi lavado, filtrado e seco em estufa a 70 °C por 24h, triturado e armazenado. A utilização do $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em etileno glicol, facilitou a formação de partículas pequenas e sua dispersão sobre o suporte de carbono Vulcan, porém é aceito que o tamanho das partículas é determinado pela taxa de redução do metal precursor.⁴

A caracterização física dos eletrocatalisadores em relação ao tamanho e composição das partículas metálicas ocorreu através de análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), utilizando um

microscópio modelo CM-200 da Philips operando com 200 KV, para obtenção de informações acerca da morfologia, do diâmetro médio e da distribuição do tamanho das partículas. Cerca de 200 partículas diferentes foram observadas para cada catalisador e empregadas para estimar a variação média entre seus tamanhos. As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas usando um difratômetro Rigaku modelo D Max2500 PC, com velocidades de varredura de 2°/min., com uma fonte de radiação Cu K α ($k = 1.5406 \text{ \AA}$), variando $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$. O tamanho médio de cristalito foi estimado através dos difratogramas de raios X utilizando a equação de Scherrer.^{15,16} A composição atômica dos eletrocatalisadores também foi analisada por energia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução "Field emission electron gun" (MEV-FEG).

2.3. Experimentos Eletroquímicos

Os estudos eletroquímicos foram realizados através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.¹⁷⁻¹⁹ Para os testes eletroquímicos, os catalisadores foram homogeneizados em ultrassom por aproximadamente 20 min. Em seguida, foram depositados 20,0 μL desta suspensão sobre o substrato de carbono vítreo (CV) na superfície do eletrodo, na forma de gotejamento utilizando uma micropipeta. O eletrodo já com a solução, foi colocado no dessecador por 20 min. para completar a evaporação do solvente. A suspensão catalítica gotejada na superfície do carbono Vítreo (CV), foi preparada pesando-se 5,0 mg de pó do catalisador em um bécher, adicionando-se 1,4 mL de água deionizada, 1,0 mL metanol e 100 μL de Náfion (solução em isopropanol a 5,0%) e mantendo-se a mistura sob ultrassom por 25 min até a total homogeneização da suspensão.

As análises posteriores foram realizadas

em um potenciostato CV 50W. Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina. Os experimentos foram realizados em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com nitrogênio e com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Escolheu-se trabalhar com os materiais em eletrólito ácido, visto que foi realizado um estudo do comportamento redox em diferentes eletrólitos, onde o melhor sinal redox encontrado foi em meio ácido. Os estudos da eletro-oxidação de etanol foram realizados em soluções 0,5 mol L^{-1} de etanol em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 . A concentração de 0,5 mol L^{-1} foi utilizada com base em estudos experimentais de variação de concentração que demonstrou que nessa concentração os resultados de potencial estão mais próximos do zero, significando que o fornecimento de energia é menor para que a reação ocorra. Nestes experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em amperes e normalizados por grama de platina (AgPt^{-1}). A quantidade de platina foi calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina. O eletrocatalisador Pt/C E-TEK 20% massa de metais foi utilizado para comparação por ser considerado como referência em termos de desempenho na oxidação direta de etanol.²⁰

3. Resultados e discussão

Os catalisadores de Pt/C, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₂₀/C foram caracterizados fisicamente por técnicas de EDX, DRX, MET e MEV-FEG, com a finalidade de conhecermos as propriedades intrínsecas dos materiais, isto se faz necessário, pois os processos eletrocatalíticos, apesar de serem governados por fenômenos de superfície, são influenciados por propriedades dos núcleos dos materiais.⁴

3.1. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A composição atômica dos catalisadores preparados foi caracterizada por Energia Dispersiva de Raios X (EDX). Esta técnica permite determinar quantitativamente as proporções atômicas médias dos elementos presentes nos eletrocatalisadores e assim verificar se as proporções entre os metais sintetizados estão conforme aquelas desejadas. Foram realizadas medidas em três pontos distintos na amostra a fim de se verificar a homogeneidade dos eletrocatalisadores. Na Tabela 1 constam os resultados obtidos por EDX.

Pode-se observar que os valores médios de composição atômica determinado por EDX mostraram-se próximos aos das composições nominais (Tabela 1). A análise em diferentes microrregiões mostrou que os catalisadores possuem composição com boa formação e distribuição elementar homogênea.

3.2. Difração de Raios X – DRX

A técnica de DRX é de fundamental importância na determinação da natureza

dos materiais obtidos. Na determinação do tamanho médio dos cristalitos para materiais suportados em carbono, geralmente é utilizada a reflexão referente ao plano (220) da platina, visto que no intervalo de 2θ em que ele ocorre (entre 65° e 75°) a contribuição do padrão de difração devido ao suporte (carbono Vulcan) é minimizada. Por outro lado, pode-se argumentar que o plano (220) não seria o mais adequado para a determinação, visto que não é o mais intenso. Mesmo assim, tendo em vista as considerações aqui expostas, foram utilizados para a determinação do tamanho médio do cristalito, os planos (220) aplicados à equação de Scherrer, para se conhecer a ordem de grandeza do tamanho médio dos cristalitos. Aplicando essa equação ao valor da largura à meia altura do plano (220) para Pt/C, que possui a menor interferência do substrato de carbono Vulcan, encontra-se o valor de aproximadamente 3,3 nm (Tabela 1). Este valor fornece informações aproximadas, mas serve como estimativa, se considerarmos que o alargamento instrumental seria desprezível frente ao alargamento devido ao tamanho do cristal. A Figura 1 mostra todos os difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores avaliados.

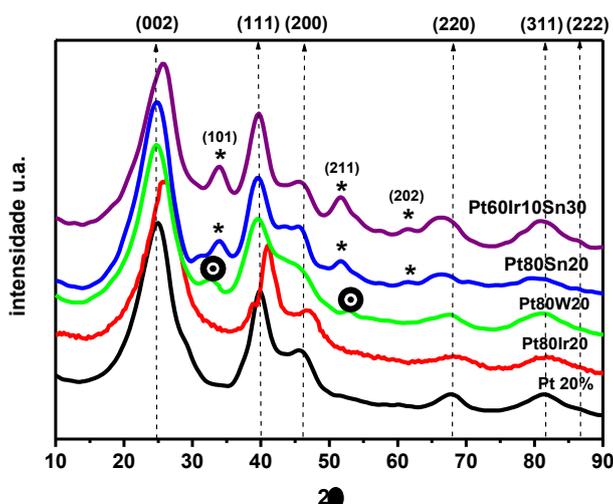


Figura 1: Difratogramas dos eletrocatalisadores avaliados por DRX

◆ **Pt/C:** Pode-se notar no difratograma as contribuições de ambas as fases do material (Pt e C). As quatro principais reflexões, referentes aos planos da Pt (111), (200), (220), (311) correspondem a 40, 48, 68 e 82° respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina, além de um pico bem definido em 25°, característico do plano (002) de reflexão da estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC-72. Os quatro picos das principais reflexões do material suportado concordam com os picos do padrão de Pt policristalina (JCPDS 04-802). O parâmetro de rede calculado para a fase Pt/C foi de 3,9117Å (Tabela 1), que está em concordância com o valor da literatura 3,9231Å,²¹ no entanto um pouco menor, sendo um indício de contração da rede cristalina devidos ao caráter nanométrico que em virtude das tensões superficiais geralmente apresentam esse efeito.

◆ **PtIr/C:** Irídio e platina são isomórficos, apresentando raio atômico semelhante, o que explica o deslocamento do ângulo 2θ para valores maiores quando comparados com o da platina, uma vez que o Ir possuindo raio atômico menor e de acordo com a lei de Bragg o valor do ângulo θ está inversamente relacionado à distância interplanar, ou seja, seus ângulos apresentam-se em valores mais positivos do que o da Pt. De acordo com a lei de Vergard, ocorre contração da rede cristalina se o material formar uma solução sólida com átomos de menor raio atômico, interpretou-se que o deslocamento dos picos para maiores valores de 2θ foi causado pela incorporação de Ir na estrutura cfc da Pt, evidenciando a formação de uma possível liga. Este catalisador apresenta todos os picos característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina os quais estão associados aos planos (111), (200), (220) e (311). Os valores dos parâmetros de rede estão apresentados na Tabela 1. Os resultados aqui apresentados assemelham-se ao encontrado por J. TAYAL e colaboradores (2011).²²

◆ **PtW/C:** Para o catalisador PtW/C observa-se os picos que estão associados aos planos (111), (200), (220) e (311), característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina, cujos resultados se assemelham ao trabalho de Anjos *et al.*²³ Houve uma pequena variação no pico em aproximadamente 46°, ou seja, no plano (200), que foi diminuído, mostrando que houve uma mudança significativa na formação deste plano devido à inserção do W. Por outro lado, houve o aparecimento de um pico muito próximo do pico do carbono em 32° referente ao plano (101) e outro bem discreto em 52° associado ao plano (211), característico do WO₃.

◆ **PtSn/C:** No difratograma de raios-X para PtSn/C observou-se além do pico relativo ao suporte em 25° plano (002), os quatro picos associados à estrutura cristalina cfc da Pt. Foi também observada a existência de dois picos de SnO₂ próximo a 34°, referente ao plano (101) e 51°, associado ao plano (211) e outro em aproximadamente 62,3° atribuído à fase PtSn plano (202) de acordo com o arquivo PDF (powder diffraction file) n.41-1445 do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-250614) provenientes da adição do Sn ao catalisador.^{14,22,24} Observou-se ainda que o pico de Pt (220) mudou ligeiramente para uma posição inferior a 2θ com a adição de estanho ao catalisador. Esses resultados, sugerem a incorporação do Sn na estrutura cfc de Pt. O cálculo do parâmetro de rede para o catalisador PtSn/C foi avaliado a partir do pico associado ao plano (220) exposto na Tabela 1. Foi observado também um aumento no valor do parâmetro de rede do catalisador com a adição de Sn, o que sugere, que a inserção do Sn é capaz de modificar o plano de reflexão da Pt, indicando provável formação de ligas. Neste mesmo sentido, autores como Almeida *et al.*⁸ e Stevanović *et al.*,² trabalhando com catalisadores contendo Sn, também encontraram variações crescentes nos parâmetros de rede com a adição deste metal.

♦ **PtIrSn/C:** Pode-se observar todos os picos de difração referentes à Pt suportada, todos os θ referentes aos planos apresentados no difratograma deste catalisador são de contribuição predominante ao Sn que está associado ao material ternário em maior composição que o Ir. Observa-se a presença de dois picos em aproximadamente 34° e 52° os quais foram identificados como provenientes de óxidos de SnO_2 . Nota-se ainda um pico característico do plano (202) em aproximadamente em $62,3^\circ$, atribuído a fase metálica de PtSn. A presença desse óxido é de extrema importância, pois estes poderiam facilitar a oxidação de intermediários fortemente adsorvidos sobre a superfície de platina,

resultando numa melhor atividade do catalisador, além do início da oxidação do combustível em menores potenciais quando comparado com a platina pura. A adição de Ir ao sistema ternário leva a uma diminuição do tamanho médio do cristalito em relação ao sistema binário.

Os valores de tamanho dos cristalitos estão muito próximos, para os diferentes catalisadores e não ultrapassaram a faixa de 4,0 nm. Estes dados mostram uma semelhança com os avaliados por Almeida *et al.*⁸ e Spinacé *et al.*²⁰ que, utilizando também o método por redução de álcool, encontraram cristalitos na faixa de 2,0-3,0 nm.

Tabela 1. Valores referentes às análises de EDX, DRX e MET para os eletrocatalisadores avaliados

Eletrocatalisador	Composição Experimental (EDX)	Parâmetro de rede (Å) (DRX)	Tamanho do cristalito (nm) (DRX)	Diâmetro de partícula MET (nm)
Pt 20%	-	3,9117 Å	3,3 nm	3,5 nm
Pt ₈₀ Ir ₂₀	Pt ₇₉ Ir ₂₁	3,9034 Å	3,0 nm	2,9 nm
Pt ₈₀ W ₂₀	Pt ₇₈ W ₂₂	3,9146 Å	3,2 nm	3,2 nm
Pt ₈₀ Sn ₂₀	Pt ₂₁ Sn ₁₉	3,9924 Å	2,9 nm	2,6 nm
Pt ₆₀ Ir ₁₀ Sn ₃₀	Pt ₆₀ Ir ₁₂ Sn ₂₈	4,0353 Å	2,7 nm	2,4 nm

3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

A Figura 2 apresenta as micrografias dos catalisadores Pt/C, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, e seus respectivos histogramas. As imagens foram feitas em diferentes regiões das amostras e apresentaram dispersões uniformes das partículas metálicas aparentemente esféricas na superfície do carbono. Com a ajuda dos histogramas, pode-se observar que todos os catalisadores possuem diâmetros médios inferiores a 4,0 nm exceto para Pt que apresentou partículas de maiores diâmetros (Tabela 1). A distribuição de partículas para o catalisador Pt/C apresenta-se relativamente

pequena e com boa homogeneidade. Ao se comparar com os demais catalisadores, observa-se que os outros materiais se apresentam com partículas bem distribuídas e homogêneas, alguns aglomerados foram formados em todos eles, exceto para o Pt/C, os quais são pouco visíveis nas imagens de MET, no entanto comprovado pelas imagens de MEV-FEG. Isto provavelmente ocorreu devido ao diâmetro das partículas serem muito pequenos e possuem uma maior facilidade de aglomeração. Estas diferenças são observadas claramente nos histogramas onde os catalisadores binários e ternários apresentam partículas com diâmetros bem inferiores quando comparados com o de Pt/C, caracterizando assim uma forte influência dos outros metais sobre o

diâmetro das partículas. Dentre os catalisadores sintetizados neste trabalho, o que apresentou uma melhor distribuição com uma estreita variação nos diâmetros das partículas (2-3 nm) foi o de PtIrSn/C, que concordam com Tayal *et al.*,²² mostrando que precursores utilizados na síntese com etileno

glicol, além de facilitar a formação de partículas menores e mais uniformes, permitiu uma boa dispersão e distribuição sobre o suporte de carbono. O diâmetro médio das partículas para todos os materiais estão apresentados na Tabela 1.

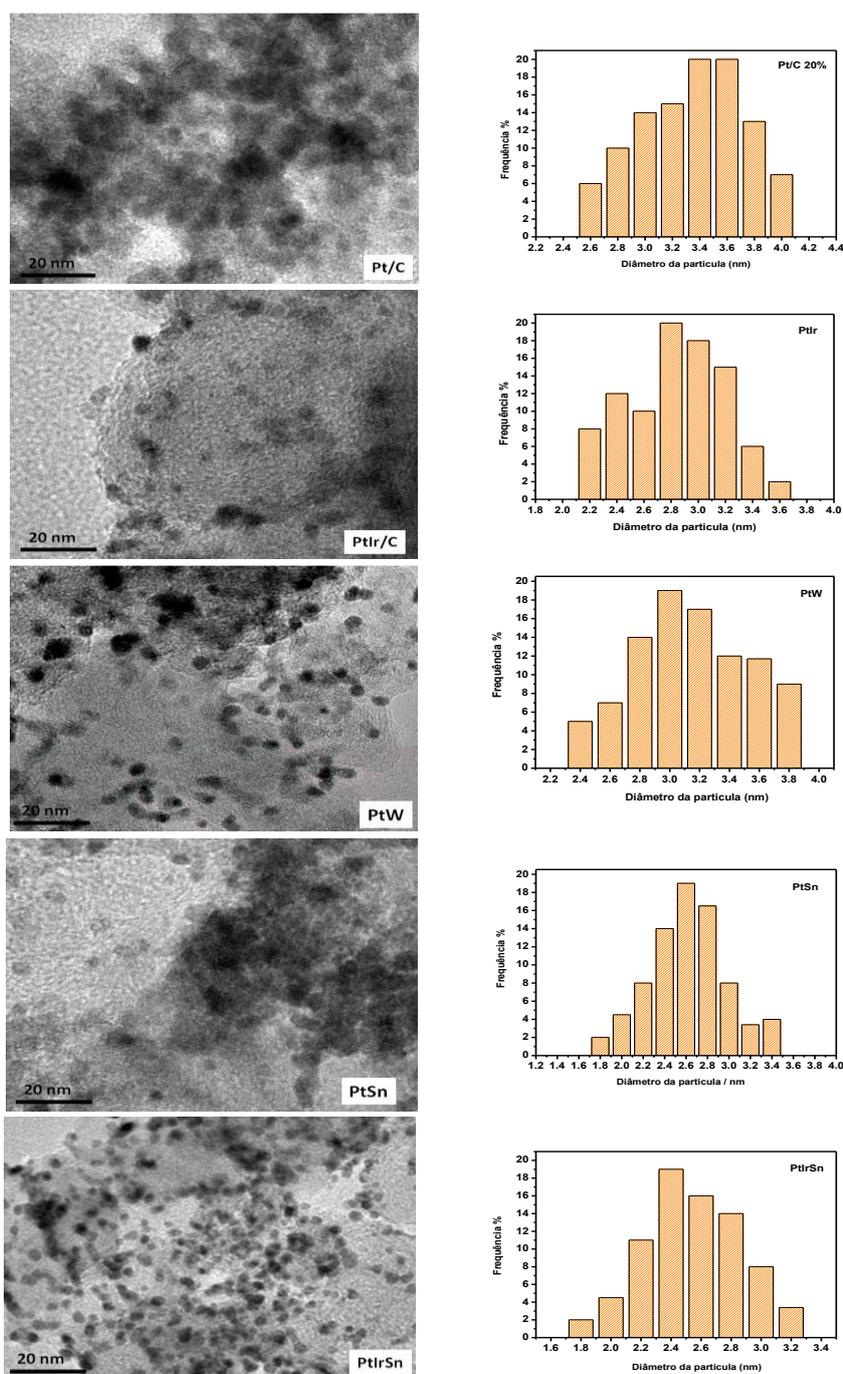


Figura 2. Microscopias de transmissão eletrônica para os eletrocatalisadores Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, respectivamente

3.4. Microscopia de varredura de alta resolução (MEV - FEG)

A Figura 3 mostra a superfície de cada catalisador sintetizado. A técnica de MEV-FEG, microscopia de alta resolução por emissão de campo ("Field emission electron gun") analisa os materiais em ordem nanométrica (> 10.000X que o MEV tradicional). As análises descrevem os componentes de cada catalisador, bem como os aglomerados existentes.

Os pontos claros presentes na imagem indicam a presença dos metais na síntese, já

a parte mais escura é característica do suporte de carbono. Podemos observar através desta técnica boa dispersão, distribuição e pequenos aglomerados formados pelos óxidos presentes em cada catalisador. Observando as figuras podemos notar que o catalisador que melhor apresentou as características descritas anteriormente foi o ternário, com maior quantidade e menor tamanho de partículas na superfície. Essas características afetam significativamente nos resultados eletroquímicos, como descritos posteriormente com o estudo do comportamento dos eletrocatalisadores.

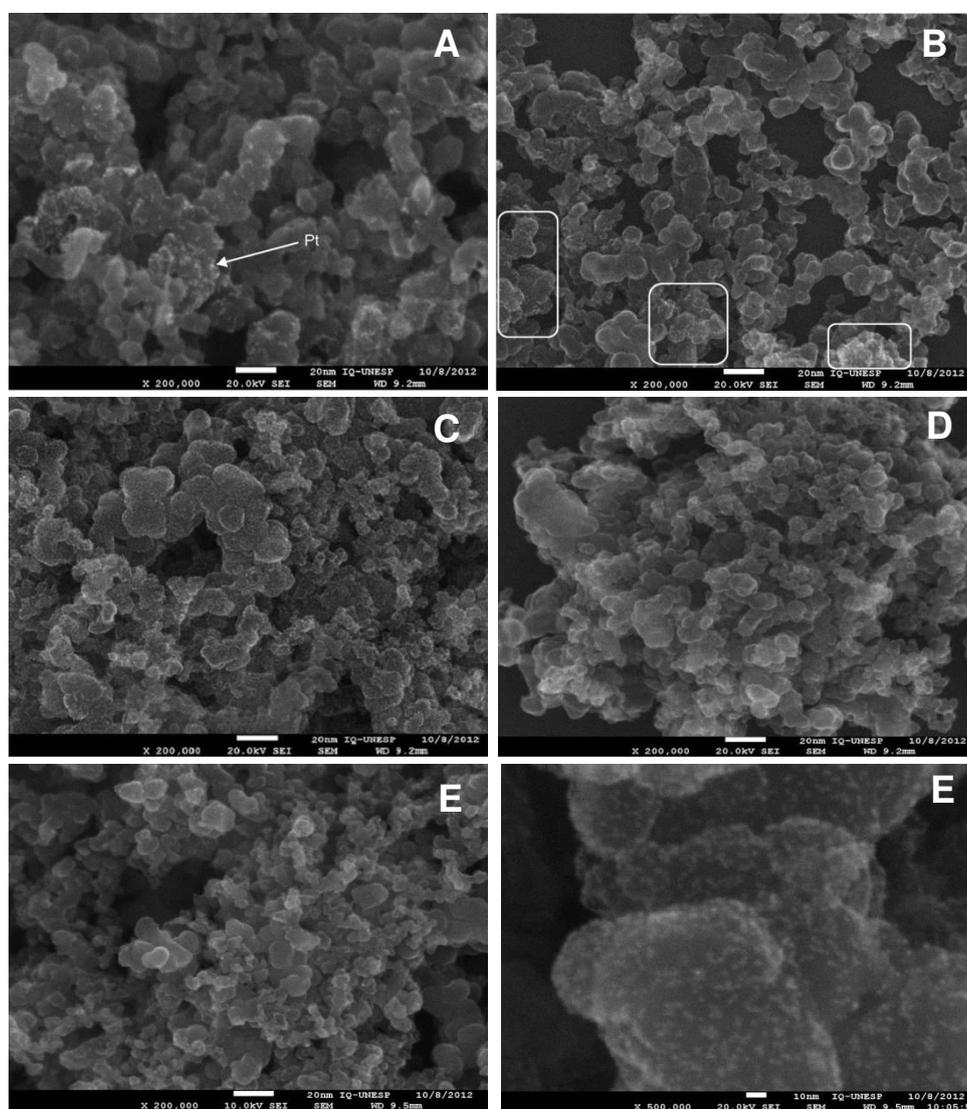


Figura 3. MEV-FEG para os eletrocatalisadores (A) Pt/C 20%, (B) Pt₈₀Ir₂₀/C, (C) Pt₈₀W₂₀/C, (D) Pt₈₀Sn₂₀/C e (E) Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, respectivamente

Um estudo comparativo das propriedades eletrocatalíticas do catalisador comercial Pt/C 20% (E-TEK, EUA) com Pt/C, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C foi realizado e avaliado frente à reação de oxidação de etanol pelas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica na presença e ausência de etanol, além de cronoamperometria. Nestes experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em ampere (A) e normalizados por grama de platina (gPt⁻¹). A quantidade de platina foi calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina.

3.5. Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica dos catalisadores foi feita através de voltametrias cíclicas (VC's) para elucidar as propriedades superficiais dos materiais e determinar a área eletroquimicamente ativa. A região correspondente à faixa de potencial de 0,03 a 0,4 V versus ERH é classicamente denominada de região de hidrogênio, pois é originada por processos que antecedem o desprendimento de H₂. A porção inferior do voltamograma (varredura catódica) corresponde à adsorção de hidrogênio atômico formado a partir da redução de H⁺, ao passo que a porção superior (varredura anódica) corresponde à oxidação de hidrogênio atômico adsorvido, formado na etapa anterior. O processo aqui envolvido é reversível, os picos observados estão relacionados com o fato de que várias orientações cristalográficas da platina são expostas ao meio reacional e cada qual apresenta uma energia de adsorção de hidrogênio distinta. Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C apresentaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio, porém

com picos não tão bem definidos como os de Pt/C¹⁸. Todas as análises aqui apresentadas, passaram por processos de otimização do estudo, com análises em triplicata e caracterizações eletroanalíticas que comprovam a reprodutibilidade do estudo proposto. Como citado anteriormente na parte experimental do artigo, foram analisados qual melhor meio, bem como a concentração dos analitos, a velocidade de varredura das análises, quantidade de deposição dos eletrocatalisadores sintetizados. Após toda a otimização do método, partimos para a caracterização eletroquímica.

Os eletrocatalisadores Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C mostraram um aumento nas correntes para a região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V VS ERH) em relação à Pt/C comercial e Pt/C síntese, que pode ser atribuído à formação de espécies oxigenadas provenientes da presença de metais adicionados à platina na composição do catalisador.²⁵ Uma análise da varredura negativa de potenciais também mostrou um aumento nas correntes na região da dupla camada elétrica associado com a redução de óxidos formados durante a varredura positiva de potenciais para os eletrocatalisadores preparados. O eletrocatalisador Pt₈₀W₂₀/C mostrou uma região de adsorção/dessorção bastante reduzida. Isto afeta significativamente a resposta eletrocatalítica, pois o mesmo, comprovado pelas caracterizações físicas, foi o que menos apresentou uma estrutura cristalina, demonstrado por DRX, e menos partículas recobertas sobre o suporte de carbono, descrito pelas técnicas de MET e MEV-FEG. Este comportamento também poderia estar relacionado ao recobrimento dos sítios de platina pelo tungstênio, pois, provavelmente, a redução da platina ocorre a uma maior velocidade do que a do tungstênio. A Figura 4 mostra os perfis voltamétricos normalizados pela área ativa de Pt.

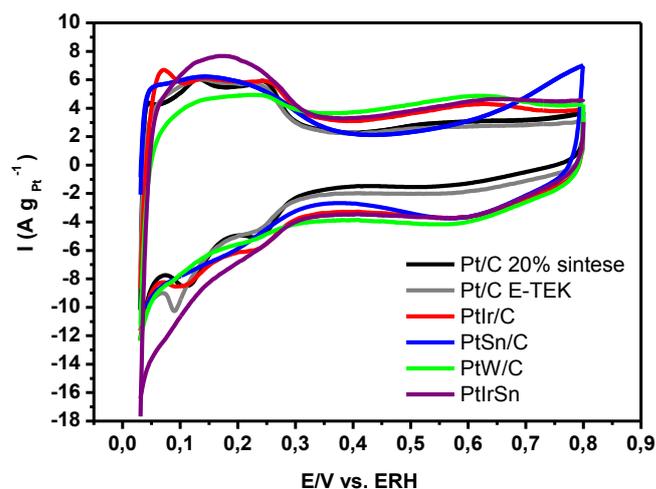


Figura 4. Voltametria cíclica sobre os eletrodos Pt/C 20% E-TEK, Pt/C Síntese, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C, Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, realizados em soluções aquosas H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, deaeradas com N₂. v = 10 mV/s

3.6. Voltametria cíclica para a oxidação de etanol

Na Figura 5, observa-se que as varreduras anódica da oxidação de etanol na presença deste álcool para os catalisadores avaliados

apresentaram menores potenciais iniciais de oxidação de etanol em comparação ao comercial (Pt/C E-TEK), demonstrando maior atividade catalítica destes catalisadores. Por outro lado, o catalisador binário contendo W foi o que apresentou menor densidade de corrente dentre os catalisadores sintetizados.

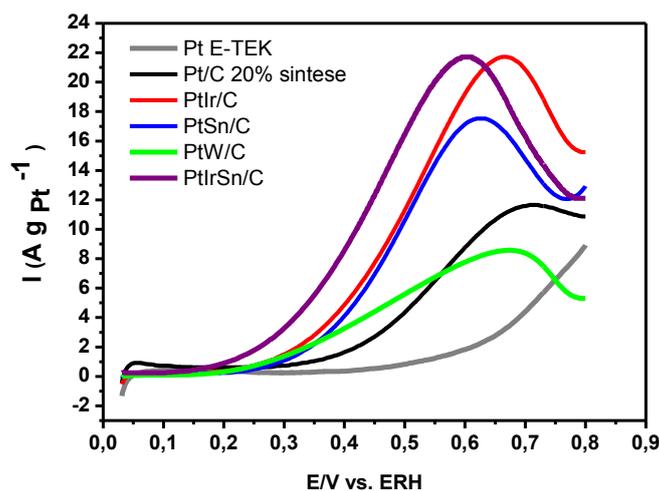


Figura 5. Varredura positiva das VC's em soluções aquosas H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ contendo EtOH 0,5 mol L⁻¹ sobre os eletrodos Pt/C 20% E-TEK, Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀, Pt₈₀W₂₀, Pt₈₀Sn₂₀, Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀, deaeradas com N₂. v = 10 mV/s

Ainda na Figura 5, é possível observar que o catalisador que apresentou um melhor desempenho foi o ternário, por ser mais cataliticamente ativo em baixos potenciais e apresentar maior densidade de corrente. Além de utilizar menos quantidade de Pt em sua síntese. A maior atividade catalítica deste catalisador em relação aos demais eletrocatalisadores evidencia o fato de que a

presença de espécies oxigenadas em sua composição, bem como o menor tamanho de partícula comprovado pelas técnicas de caracterização física são de extrema importância para a eletro-oxidação de etanol. Todos os valores de início de reação de oxidação e densidades de corrente estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores para reação de oxidação EtOH 0,5 mol L⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄

Eletrocatalisador	Início de oxidação (I AgPt ⁻¹)	Potencial para densidades de correntes máxima (I AgPt ⁻¹)
Pt/C 20% E-TEK	0,45V	0,8V (8,95 Ag Pt ⁻¹)
Pt/C síntese	0,35V	0,7V (11,7 Ag Pt ⁻¹)
Pt80Ir20/C	0,23V	0,65V (21,65 Ag Pt ⁻¹)
Pt80W20/C	0,23V	0,67V (8,53 Ag Pt ⁻¹)
Pt80Sn20/C	0,22V	0,62V (17,47 Ag Pt ⁻¹)
Pt60Ir10Sn30/C	0,19V	0,59V (21,75 Ag Pt ⁻¹)

Esta tendência do aumento da atividade catalítica de eletrodos ternários à base de Pt, Ir e Sn é coerente com os resultados encontrados por autores como Tayal *et al.*,²² os quais destacaram que o aumento de corrente, neste caso, denota uma melhor tolerância às espécies fortemente adsorvidas, como o CO, formadas no processo de oxidação do etanol, indicando que estes catalisadores apresentam uma alta atividade na eliminação destes compostos. Segundo Ramos *et al.*,⁹ o catalisador mais aceitável tecnologicamente foi aquele que apresentou o menor potencial de oxidação possível, embora não apresente o melhor desempenho na corrente de oxidação em potenciais mais elevados. Os resultados quanto aos metais Ir e W mostrados neste trabalho evidenciaram o que já foi descrito por alguns autores em relação à adição desses metais como catalisadores frente à reação de oxidação de etanol. Todavia,

catalisadores com Ir e W ainda não haviam sido sintetizados pelo método de redução por álcool, já o Sn é muito estudado por todas os métodos de síntese.

Spinacé *et al.*²⁰ estudaram a reação de oxidação de etanol com o catalisador binário PtSn (50-50) e conseguiram potenciais iniciais de oxidação de EtOH 1,0 mol L⁻¹ próximos a 0,3 V enquanto neste trabalho foram conseguidos potenciais próximos a 0,2 V e densidade de corrente mais elevadas com 0,5 mol L⁻¹ de EtOH (Figura 5). Todos os catalisadores sintetizados apresentam melhores atividades frente à reação de oxidação de etanol quando comparados a Pt/C 20% comercial E-TEK.

3.7. Cronoamperometria

Pela técnica de cronoamperometria, foram avaliadas as estabilidades dos catalisadores e observado seu comportamento em função do tempo de operação em um determinado potencial de interesse tecnológico. A importância desta técnica está no fato de que alguns catalisadores apresentam desempenhos satisfatórios nos estudos de voltametria, porém sofrem desativação quando submetidos a maiores tempos de operação. As curvas cronoamperométricas dos catalisadores Pt/C 20% E-TEK, Pt/C 20% síntese, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C, Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C em condições estacionárias foram obtidas em solução de etanol, e são mostradas na Figura 6. Os gráficos

apresentaram um decaimento abrupto seguido de um decaimento lento nos primeiros minutos, provavelmente devido à eliminação de impurezas superficiais resultantes da oxidação incompleta do etanol e alcançando uma estabilidade acentuada no decorrer dos minutos seguintes. Os eletrodos avaliados mantiveram-se neste estado durante todo o intervalo de 1800 segundos, mostrando-se ativos na eliminação dos contaminantes superficiais. Comparando o desempenho dos electrocatalisadores sintetizados e Pt/C comercial, foi possível observar que os mesmos apresentaram um rendimento bem superior ao comercial. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por autores como Spinacé *et al.*²⁰ em que os catalisadores bimetálicos e trimetálico também apresentaram alta atividade na reação de oxidação do etanol.

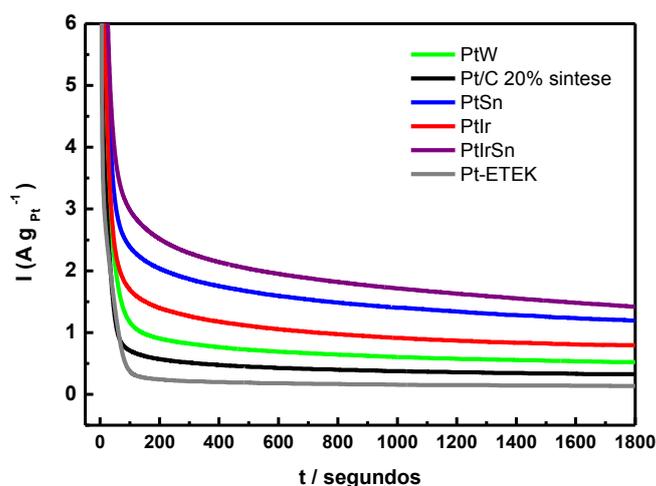


Figura 6. Curvas corrente vs. tempo para eletro-oxidação de 0,5 mol L⁻¹ EtOH em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ sobre os eletrodos de Pt/C 20% E-TEK, Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C, Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C em 0,4 V vs. ERH, deaeradas com N₂

Os resultados corroboram os experimentos de voltametria cíclica e indicam que o electrocatalisador trimetálico exibe uma densidade de corrente para a oxidação do etanol maior do que Pt/C E-TEK a 0,4 V. Mais uma vez, tal como discutido por experimentos de voltametria cíclica, um aumento da área da superfície de Pt ou uma modificação do material na banda "d" podem ser sugeridos como possíveis explicações

para o melhor desempenho da atividade electrocatalítica para oxidação de etanol. Neste ponto, é importante salientar as diferentes vantagens do sistema sintetizado: (i) usando esse material, há uma diminuição na quantidade de Pt sobre o electrocatalisador, o que reduz os custos, e (ii) apresenta atividade electrocatalítica para a oxidação do etanol melhor que electrocatalisadores Pt/C E-TEK comercial.

Estas vantagens sugerem que sistemas bimetálicos ou trimetálicos podem ser materiais promissores para células a combustível de etanol direto.

4. Conclusões

O método de redução por álcool mostrou-se efetivo para a produção dos eletrocatalisadores Pt/C, PtIr/C, PtW/C, PtSn/C e PtIrSn/C ativos para a eletro-oxidação do etanol. Os resultados de EDX para os eletrocatalisadores sintetizados por este método mostraram que os valores das razões atômicas são similares aos valores nominais. De acordo com as técnicas de DRX, MET e MEV-FEG, houve a formação de óxidos para os catalisadores contendo o segundo e terceiro metais, com exceção do irídio como catalisador bimetálico que não apresentou a formação de óxidos, mas uma modificação no plano cristalográfico da estrutura cfc da Pt, mostrando uma eficácia do método de redução por álcool na preparação de catalisadores suportados em carbono de alta área superficial. A existência de uma fase de SnO₂ observada nos eletrocatalisadores de PtSn e PtIrSn mostrou um aumento na eficiência destes catalisadores diante da oxidação de etanol e conseqüentemente, a eficácia eletrocatalítica dos mesmos. Todos os materiais sintetizados neste trabalho foram ativos em baixos potenciais para eletro-oxidação de etanol, ou seja, potenciais dentro da faixa aceitável para aplicação tecnológica. Todavia, convém destacar também que o catalisador PtIrSn/C apresentou maior atividade catalítica, com o valor de corrente acima dos demais em todos os potenciais estudados, evidenciando que não houve uma competição entre os metais formadores do catalisador ternário, pelo contrário, coexistiram e somaram seus efeitos catalíticos, permitindo que o catalisador ternário se sobressaísse, apresentando rendimento superior aos demais, podendo ser recomendado para aplicação prática em células unitárias.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFMA, ao CNPq pelo apoio financeiro e aos laboratórios de UNESP- Araraquara e USP- São Carlos pelas análises de DRX, EDX, MET e MEV(FEG).

Referências Bibliográficas

- ¹ Fernandes, V. C.; da Cunha, E. F.; Bonifácio, R. N.; Dresch, M. A.; Doubek, G.; Santiago, E. I.; Linardi, M. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC. *Química Nova* **2012**, *35*, 775. [CrossRef]
- ² Stevanović, S.; Tripković, D.; Rogan, J.; Popović, K.; Lović, J.; Tripković, A.; Jovanović, V. M. Microwave-assisted polyol synthesis of carbon-supported platinum-based bimetallic catalysts for ethanol oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2012**, *16*, 3147. [CrossRef]
- ³ Giddey, S.; Badwal, S. P. S.; Kulkarni, A.; Munnings, C. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, *38*, 360. [CrossRef]
- ⁴ 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* **2003**, *28*, 77. [CrossRef]
- ⁵ Watanabe, M.; Motoo, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Parte II. Enhancement of oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1975**, *60*, 267. [CrossRef]
- ⁶ Roth, C.; Benker, N.; Theissmann, R.; Nichols, R. J.; Schiffrin, D. J. Bifunctional Electrocatalysis in Pt-Ru Nanoparticle Systems. *Langmuir* **2008**, *24*, 2191. [CrossRef] [PubMed]

- ⁷ Palma, L. M.; Almeida, T. S.; de Andrade, A. R. Development of plurimetallic electrocatalysts prepared by decomposition of polymeric precursors for EtOH/O₂ fuel cell. *Journal of the Brazilian Chemistry Society* **2012**, *23*, 555. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Almeida, T. S.; Palma, L. M.; Leonello, P. H.; Morais, C.; Kokoh, K. B.; de Andrade, A. R. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. *Journal of Power Sources* **2012**, *215*, 53. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Ramos, S. G.; Calafiore, A.; Bonesi, A. R.; Triaca, W. E.; Castro Luna, A. M.; Moreno, M. S.; Zampieri, G.; Bengio, S. Supported catalysts for alcohol oxidation synthesis and analysis of their catalytic activity. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 14849. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Surisetty, V. R.; Dalai, A. K.; Kozinski, J. Influence of porous characteristics of the carbon support on alkali-modified trimetallic Co-Rh-Mo sulfided catalysts for higher alcohols synthesis from synthesis gas. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *393*, 50. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Liu D.; Liu L.; Li ,G.; Liu, C. Synthesis, characterization and hydrodesulfurization activity of silica-dispersed NiMoW trimetallic catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2010**, *19*, 530. [[CrossRef](#)]
- ¹² Tsiakaras, P. E. PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance. *Journal of Power Sources* **2007**, *171*, 107. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Carmo, M.; Brandalise, M.; Neto, A. O.; Spinacé, E. V.; Taylor, A. D.; Linardi, M.; Poço, J. G. R. Enhanced activity observed for sulfuric acid and chlorosulfuric acid functionalized carbon black as PtRu and PtSn electrocatalyst support for DMFC and DEFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 14659. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Su, B.-J.; Wang, K.-W., W.; Cheng, T.-C.; Tseng, C.-J. Preparation of PtSn/C electrocatalysts with improved activity and durability toward oxygen reduction reaction by alcohol-reduction process. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *135*, 395. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ West, A. R.; *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley e Sons: New York, 1984.
- ¹⁶ Gasteiger, H. A.; Markovic N.; Ross Jr., P. N.; Cairns, E. J. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141*, 1795. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Oliveira Neto, A.; Dias, R. R.; Ribeiro, V. A.; Spinacé, E. V.; Linardi, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. *Eclética Química* **2006**, *31*, 81. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Colmati Jr., F.; Lizcano-Valbuena, W. H.; Camara, G. A.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. Carbon Monoxide Oxidation on Pt-Ru Electrocatalysts Supported on High Surface Area Carbon. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2002**, *13*, 474. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Oliveira Neto, A.; Giz, M. J.; Perez, J.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. The Electro-oxidation of Ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo Particles Supported on High-Surface-Area Carbon. *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, *149*, A272. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Spinacé, E. V.; Oliveira Neto, A.; Franco, E. G.; Linardi, M.; Gonzalez, E. R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova* **2004**, *27*, 648. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Silva, J. C. M.; de Souza, R. F. B.; Parreira, L. S.; Teixeira Neto E.; Calegari, M. L.; Santos, M. C. Ethanol oxidation reactions using SnO₂@Pt/C as an electrocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *99*, 265. [[CrossRef](#)]
- ²² Tayal, J.; Rawat, B.; Basu, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 14884. [[CrossRef](#)]
- ²³ dos Anjos, D. M.; Hahn F.; Léger, J.-M.; Kokoh, K. B.; Tremiliosi-Filho, G. Ethanol Electrooxidation on Pt-Sn and Pt-Sn-W Bulk Alloys. *Journal of the Brazilian Chemistry Society* **2008**, *19*, 795. [[CrossRef](#)]

- ²⁴ Lim, D.-H.; Choi, D.-H.; Lee, W.-D.; Lee, H.-I. A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *89*, 484. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Léger, J.-M. Preparation and activity of mono- or bi-metallic nanoparticles for electrocatalytic reactions. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 3123. [[CrossRef](#)]