Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Atividade eletrocatalítica de pós-ultrafinos de
 $\text{Pt}_{(1-y)}\text{Sn}_y\text{O}_z$ preparados pelo processo Pechini para
oxidação de etanol**

Fernando Carmona Simões

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras Ribeirão Preto, como parte das exigências para obtenção do **Título de Mestre em Ciências, área: Química.**

**Ribeirão Preto - SP
2006**

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Atividade eletrocatalítica de pós-ultrafinos de
 $\text{Pt}_{(1-y)}\text{Sn}_y\text{O}_z$ preparados pelo processo Pechini para
oxidação de etanol**

Fernando Carmona Simões Lucio

Orientador: Prof. Dr. Paulo Olivi

**Ribeirão Preto - SP
2006**

Índice

Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tabelas.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix

Capítulo I

Introdução.....	1
1.1 Célula a Combustível.....	1
1.2 Etanol como combustível para as células a combustível.....	7
1.3 Eletrodos de Difusão de Gás e Métodos de preparação dos eletrocatalisadores.....	8
1.4 Mecanismo de Oxidação do Etanol.....	14

Capítulo II

Objetivo.....	18
---------------	----

Capítulo III

Parte Experimental.....	19
3.1) Preparação e padronização da resina precursora de estanho.....	19
3.1.1 Síntese do Citrato de Estanho.....	19
3.1.2 Preparação e padronização da resina precursora de Estanho.....	19
3.2.3 Preparação e padronização da solução precursora de Platina.....	20
3.2 Tratamento térmico do carbono.....	20
3.3 Preparação de pós-ultrafinos Pt-SnO ₂ /C.....	21
3.4 Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia Dispersiva e Raios-x (EDX).....	21
3.5 Equipamentos.....	22
3.6 Preparação dos eletrodos de Pt-SnO ₂ /C/Au.....	22
3.7 Caracterização eletroquímica.....	23
3.7.1 Estudo da atividade eletrocatalítica.....	23

3.7.2 Eletrólise.....	24
3.7.3 Testes em Célula a Combustível.....	24
 Capítulo IV	
Resultados e Discussão.....	26
4 Caracterização <i>ex situ</i> de eletrocatalisadores de PtSn/C.....	26
4.1.1 Difração de Raios X (DRX).....	26
4.1.2 Energia dispersiva e raios X (EDX) e microscopia eletrônica de Transmissão (MET).....	30
4.2 Caracterização <i>in situ</i> de eletrocatalisadores de PtSn/C.....	35
4.2.1 Tratamento térmico do carbono.....	35
4.2.2 Caracterização eletroquímica dos pós PtSnO ₂ /C.....	36
4.2.3 Cronoamperometria.....	41
4.2.4 Eletrólise.....	44
4.2.5 Testes em célula a combustível.....	49
 Capítulo V	
Conclusão.....	56
 Capítulo VI	
Referências.....	58

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema representativo da eletrooxidação da molécula de etanol, mecanismo bifuncional	14
Figura 2: Difrátogramas dos eletrocatalisadores com 40% de metal (mol) / 60% carbono (massa).	28
Figura 3: Difrátograma do eletrocatalisador Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C (—) com 30% de metal na composição, com indicadores de fichas cristalográficas para Pt (—), Pt ₃ Sn (—) e SnO ₂ (—).	29
Figura 4: Difrátograma do eletrocatalisador Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C (—) com 30% de metal na composição, com indicadores de fichas cristalográficas para Pt (—) e SnO ₂ (—).	29
Figura 5: Microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores Pt ₉₀ Sn ₁₀ (A), Pt ₅₀ Sn ₅₀ (B), Pt ₇₀ Sn ₃₀ (C) com 40 % de metal e Pt ₇₀ Sn ₃₀ (D), Pt ₈₀ Sn ₂₀ (E), Pt ₆₀ Sn ₄₀ (F) com 30 % de metal.	32
Figura 6: Histogramas de distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores PtSn/C em diferentes relações atômicas.	34
Figura 7: Voltamograma cíclico dos eletrodos com pós de carbono em 0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ , com e sem o tratamento térmico.	36
Figura 8: Voltamogramas cíclicos a 10 mV s ⁻¹ em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol dm ⁻³ , para eletrocatalisadores com 30 % de metal na composição.	37
Figura 9: Voltamogramas cíclicos a 10 mV s ⁻¹ em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol dm ⁻³ , para eletrocatalisadores com 40 % de metal na composição.	37
Figura 10: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs ⁻¹ em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol dm ⁻³ com solução de etanol 1,0 mol dm ⁻³ .	39
Figura 11: Eletrooxidação do etanol nos eletrocatalisadores de PtSnO ₂ /C. Efeito da composição (A) 40% metal / 60% carbono, (B) 30% metal / 70% carbono; 0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ + 0,2 mol dm ⁻³ etanol a 20mV s ⁻¹ .	40
Figura 12: Cronoamperograma a 500 mV com duração de 2 horas, na oxidação de 0,2 mol dm ⁻³ de etanol, normalizado pela massa de eletrocatalisador.	43
Figura 14: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtSnO ₂ /C a 20 mV s ⁻¹	45

em solução de (—) $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, e em solução de (—) $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ etanol}$. (A) $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/\text{C}$ 40% de metal e (B) $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/\text{C}$ 30% de metal.

Figura 15: Consumo de etanol produzido pelo eletrodo $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}$ com 40% de metal e 60% de carbono na composição. 46

Figura 16: Esquema geral para a reação de oxidação de etanol sobre eletrodos de Pt- SnO_2 . 48

Figura 17: Tensão da Célula versus densidade de corrente em uma DEFC utilizando diferentes catalisadores com 40% de metal em 90°C . Composição de Pt-Sn: (■) 90:10, (●) 80:20, (▲) 70:30, (▼) 60:40, (◆) 50:50. 50

Figura 18: Densidade de potência versus densidade de corrente registrados para uma DEFC usando diferentes catalisadores em 90°C . Composição de Pt-Sn: (■) 90:10, (●) 80:20, (▲) 70:30, (▼) 60:40, (◆) 50:50. 51

Figura 19: Tensão de célula unitária versus densidade de corrente, registrado em uma DEFC unitária com o anodo $\text{Pt}_{90}\text{Sn}_{10}$ (30% metal) com uma membrana de Nafion 117, com eletrodo de área superficial de 5 cm^2 . 50

Figura 20: Densidade de potência versus densidade de corrente registrado para uma DEFC unitária com o anodo $\text{Pt}_{90}\text{Sn}_{10}$ (30% metal) com uma membrana de Nafion 117, com eletrodo de área superficial de 5 cm^2 . 52

Figura 21: Potencial e Densidade de potência versus densidade de corrente em função da concentração de etanol para a DEFC para o catalisador $\text{Pt}_{60}\text{Sn}_{40}$ em 90°C . 54

Índice de Tabelas

Tabela 1: Características dos diferentes tipos de célula a combustível	6
Tabela 2: Tamanhos de cristalitos dos eletrocatalisadores de PtSnO ₂ /C	28
Tabela 3: Tamanho das partículas dos eletrocatalisadores com 40% e 30% de metal na composição	31
Tabela 4: Porcentagens atômicas dos eletrocatalisadores com 40% e 30% de metal obtido por EDX	35
Tabela 5: Distribuição dos produtos de reação determinados por HPLC durante a oxidação de 0,2 mol dm ⁻³ de etanol a 500 mV vs ERH para eletrocatalisadores com 30% de metal	46
Tabela 6: Resultado das condições de operação da DEFC em 90 °C para eletrocatalisadores com 40% de metal na composição, etanol = 1 mol dm ⁻³ L ⁻¹	53
Tabela 7: Resultado das condições de operação da DEFC unitária a 110 °C para eletrocatalisadores com 30% de metal na composição	53

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um método de preparação de eletrocatalisadores de Platina e Estanho suportados em carbono para a oxidação de etanol. Este método utiliza a decomposição térmica de precursores poliméricos, conhecido como método Pechini, para a produção de pós com tamanho de partículas da ordem de nanômetros. Foram preparados diversos catalisadores variando-se a proporção entre platina e estanho, e a proporção entre metal e carbono. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX), Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados mostram que o método utilizado produziu catalisadores com composição nominal próxima da composição real, que os tamanhos de cristalitos estão na ordem de 5 nm e os tamanhos de partículas apresentados estão na ordem de 5 nm. As atividades eletrocatalíticas dos catalisadores foram investigadas utilizando-se técnicas eletroquímicas convencionais (voltametria cíclica e cronoamperometria) assim como através de testes em célula a combustível a etanol direto. Após os testes de cronoamperometria foram analisadas as concentrações de etanol e dos produtos formados através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Os voltamogramas cíclicos na presença de etanol apresentaram correntes de oxidação de etanol próximos de 0,2 V vs. ERH e os resultados de cronoamperometria mostraram que há grandes diferenças de desempenho entre os eletrocatalisadores. Os resultados de eletrólise mostraram que o produto principal é o acetaldeído, e que a quebra da ligação C-C do etanol ocorreu em pequenas proporções.

O melhor desempenho nos testes de célula a combustível foi encontrado utilizando-se PtSnO₂/C com uma proporção de estanho de 10 % /platina 90 % (mol) e com uma porcentagem

de 30 % (massa) de metal em relação ao carbono. A densidade de potência obtida neste caso foi de aproximadamente 72 mW cm^{-2} .

Abstract

In this work, a method for the preparation of eletrocatalysts containing platinum and tin supported on carbon was developed aiming at the ethanol oxidation. This method uses the thermal decomposition of polymeric precursors, known as the Pechini method, for the production of powders with particle size lying in the range of nanometers. Several catalysts were prepared by varying the platinum and tin ratio, as well as the metal and carbon proportion. The eletrocatalysts were characterized by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (DRX) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

Our results showed that the method employed in the study produced catalysts with compositions close to the nominal one, with particle size in the order of 5 nm. The electrocatalytic activities of the catalysts were investigated by conventional electrochemistry techniques (cyclic voltammetry and chronoamperometry) and by tests in direct ethanol fuel cells. After the chronoamperometric tests, the ethanol and the products were analyzed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC).

Results obtained by cyclic voltammetry in the presence of ethanol showed that currents of ethanol oxidation at approximately 0.2 V vs. RHE were achieved and the chronoamperometry results gave evidence of large differences in the electroactivity of the eletrocatalysts. The electrolysis results showed that the main product was acetaldehyde, and that the break of the C-C bond of the ethanol occured in small proportions. The best result in the cell tests was found by using the catalyst PtSnO₂/C with a tin / platinum molar ratio of 1:9 and 30% (mass) metal loading in relation to carbon. The power density obtained in this case was approximately 72 mW cm⁻².

Capítulo I

Introdução

1.1– Células a Combustível

O aumento no consumo de energia em nível mundial e o aumento da poluição do meio ambiente, fazem com que as pesquisas sobre novas tecnologias não poluentes e de maior eficiência na utilização de fontes energéticas sejam uma necessidade atual. Sob estas condições, uma das alternativas para a geração de energia, de modo eficiente e limpo, são as células a combustível. Estas representam atualmente uma das alternativas mais promissoras para aplicações como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários e móveis [1].

O princípio de funcionamento da célula a combustível foi descoberto pelo cientista alemão Christian Friedrich Schönbein em 1838 [2]. Baseado neste trabalho, a primeira célula combustível foi desenvolvida pelo cientista William Robert Grove em 1843. A célula que ele desenvolveu usou materiais semelhantes, aos que são usados na célula de ácido fosfórico de hoje [3].

Até 1959 as pesquisas não prosperaram, quando o engenheiro britânico Francis Thomas Bacon desenvolveu uma célula estacionária de 5 kW. No mesmo ano, um grupo de pesquisadores conduzido por Harry Ihrig construiu 15 células a combustível de 5 kW para Allis-Chalmers que foram demonstradas em feiras por todo o Estados Unidos. Estas células eram feitas de hidróxido de potássio como eletrólito de suporte e como reagentes hidrogênio e oxigênio comprimido. Depois, Bacon e seus colaboradores demonstraram uma unidade de 5 kW, capaz de fornecer

energia a uma máquina de soldar, que conduziu nos anos 60 para as patentes de Bacon. Onde os conceitos eram usados no programa espacial norte-americano para prover eletricidade (hidrogênio e oxigênio que estavam prontamente disponíveis nos tanques da astronave) [2-3].

A classificação das células a combustível pode ser feita, de forma geral, em função do eletrólito que utilizam, mas elas também podem ser classificadas segundo a temperatura de operação.

Célula de ácido fosfórico (PAFC)

As células a combustível de ácido fosfórico (PAFC), começaram a ser desenvolvidas no final dos anos 60 pela empresa United Technology Corporation, fato que representou um importante avanço tecnológico. O eletrólito dessas células é o ácido fosfórico concentrado (90-100% m/m) e operam a temperaturas entre 160 e 220°C.

Comparadas com outros tipos, a célula a combustível de ácido fosfórico é a que se encontra em estado mais avançado de desenvolvimento. Atualmente, são as únicas disponíveis comercialmente. Esta tecnologia vem sendo testada há muito tempo e possui muitas unidades funcionando, com potência nominal da ordem de 0,2 MW (térmico) a um custo de US\$ 600.000,00/unidade, a eficiência elétrica é da ordem de 40%.

Todavia, estas células ainda são muito caras, dificultando o crescimento das vendas e é encontrando no mercado apenas em projetos de demonstração e de aplicações sem interrupção do fornecimento de energia, como por exemplo, instalações militares, centros computacionais de bancos de dados [4].

Células alcalinas (AFC)

A célula a combustível alcalina (AFC), utiliza-se como eletrólito uma solução de KOH (30-50% m/m). Essa célula opera em temperaturas próximas de 80°C. No estado atual de desenvolvimento, as células a combustível alcalinas são as que apresentam os melhores desempenhos. O hidrogênio, utilizado como combustível, e o agente oxidante devem possuir elevada pureza. São afetados pela contaminação do CO₂ atmosférico, que reage com o eletrólito formando carbonato.

Na Europa existem muitas unidades de até 20 kW, onde tem sido testada para diversos fins, como operações militares, industriais e veículos elétricos. Essas células são demasiadamente custosas, não sendo viável a sua utilização para aplicações terrestres [4-7].

Célula de eletrólito polimérico sólido (PEFC)

Nestas células a combustível de eletrólito polimérico sólido (PEFC), o eletrólito é uma membrana polimérica, como por exemplo, Nafion®. A membrana de Nafion® é um polímero fluorado que contém grupos sulfônicos fixados na cadeia polimérica. É quimicamente inerte em meios oxidantes ou redutores e a alta condutividade que apresenta está associada ao transporte de prótons.

As PEFC geralmente operam a temperaturas entre 85°C e 105°C. Para evitar o envenenamento dos eletrodos, deve-se utilizar hidrogênio com teor de CO menor do que 2 ppm como combustível, porém, o ar atmosférico pode ser perfeitamente utilizado como agente oxidante. No início da década de 90 foi demonstrado que o sistema pode operar com eletrodos

contendo baixas cargas de catalisador (Pt), em níveis de $0,2 \text{ mgPt/cm}^2$. Em função desse fato houve um aumento acentuado do interesse pela tecnologia sendo que atualmente várias centenas de grupos têm realizados pesquisas neste sistema. Entretanto, nos últimos anos têm sido realizados inúmeros trabalhos em que as possibilidades de aplicação em situações estacionárias são consideradas, em particular para fins residenciais [4-7].

Célula de óxido sólido (SOFC)

Nas denominadas células a combustível de óxido sólido (SOFC), o eletrólito é um óxido refratário que exhibe, mesmo no estado sólido, uma considerável condutividade iônica em temperaturas acima de 900°C , os ânodos são de NiO e os cátodos de LaSrMnO₃. A vantagem desta célula é que seus próprios eletrodos podem atuar como reformadores de outros combustíveis, gerando o hidrogênio necessário para a alimentação. As SOFC operam a temperaturas da ordem de 800°C a 1.000°C . A Westinghouse, hoje Siemens/ Westinghouse, desenvolve, desde os anos 70, o conceito de SOFC. Está previsto tanto aplicações para geração de calor, como industriais para estas instalações. Espera-se em um futuro próximo, alcançar eficiência total de 70% com a operação sob pressão e acoplamento a turbina de gases para o aproveitamento do gás do anodo [4-7].

Célula de carbonato fundido (MCFC)

A chamada célula a combustível de carbonatos fundidos (MCFC), opera a altas temperaturas (entre 600°C e 800°C). O eletrólito é uma mistura de carbonatos de sódio, lítio e potássio e utilizam como eletrodos ligas de Ni (Ni-Al ou Ni-Cr) como ânodos e NiO como

catodo. Células do tipo MCFC apresentam vantagens, tais como: CO e CO₂ são reagentes combustíveis; a alta temperatura de operação dispensa o uso de catalisadores nobres para as reações eletródicas; a temperatura de operação permite que a reforma de combustível seja feita dentro da célula. Uma das principais desvantagens deste tipo de célula é a alta temperatura de operação e a baixa estabilidade dos materiais que constituem as células [4-7].

Célula de álcool direto (DAFC)

Embora o principal combustível seja o hidrogênio, os problemas relativos ao armazenamento e distribuição do mesmo têm levado à procura de combustíveis alternativos que facilitem a utilização das células.

Vários combustíveis podem ser em princípio, oxidados no anodo, mas o metanol e etanol são atualmente as opções mais atrativas, porque podem ser produzido a partir de gás natural ou de recursos renováveis, como a biomassa, e também porque se considera que é possível adaptar a infra-estrutura existente para os combustíveis derivados do petróleo para armazenar e distribuir os álcoois. A denominada célula a combustível de álcool direto, constitui uma exceção à classificação das células baseada no eletrólito que utiliza. Nesse caso, a denominação da célula deve-se ao fato de que o combustível utilizado é o álcool, que é introduzido diretamente no anodo. As células a combustível de álcool direto são células baseadas na tecnologia das PEFC, ou seja, o eletrólito que usa é uma membrana e operam a temperaturas baixas (entre 60 e 120°C) [4-7].

A Tabela 1 mostra as características dos diferentes tipos de células a combustível. A natureza dos materiais que constituem os eletrodos das células a combustível é um detalhe importante, porque é na superfície dos eletrodos que as reações eletroquímicas ocorrem. Portanto

esses materiais devem apresentar uma alta atividade eletrocatalítica, ou seja, devem favorecer a cinética das reações eletroquímicas parciais. Também é necessário que sejam estáveis nas condições práticas de operação. Os materiais utilizados dependem do tipo de célula.

Tabela 1: Características dos diferentes tipos de célula a combustível [8]

Tipo de célula	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Ácido fosfórico (PAFC)*	H ₃ PO ₄ (H ₃ O ⁺)	160-220	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Estacionárias - Congregação eletricidade/calor
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	<100	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ - Gases ultra puros, sem reforma de combustíveis.	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana polimérica (PEFC-DAFC)	Membrana de Nafion® (H ₃ O ⁺)	60-120	- Alta densidade de potência - Operação flexível	- Custo da membrana - Contaminação do catalisador com CO	Transporte e sistemas portáteis
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	600-800	- Tolerância a CO/CO ₂ - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂	- Estacionárias - Cogeração eletricidade/calor
Óxidos sólidos (SOFC)	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ (O ²⁻)	800-1000	- Alta eficiência - Reforma do combustível na própria célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

* disponível comercialmente

1.2 Etanol como combustível para as células a combustível

O estudo da eletrooxidação de álcoois tem direta aplicação nas células a combustível como combustível alternativo, que requerem materiais eletródicos de elevada atividade eletrocatalítica, tanto para a oxidação do combustível, quanto para a redução do oxigênio. A utilização de hidrogênio gasoso como combustível para a operação da célula apresenta algumas desvantagens quanto à praticidade, ou seja, há dificuldades em se armazenar grandes quantidades de hidrogênio gasoso, principalmente, pelo fato de ser explosivo e também apresenta problemas na sua distribuição o que dificulta o uso em larga escala [9]. A utilização de combustíveis líquidos como álcoois de baixa massa molar, facilita o armazenamento e o transporte em comparação com combustíveis gasosos [10].

Dentre as substâncias que podem substituir o hidrogênio gasoso, o metanol é uma substância excelente, embora seja tóxico [11]. Entretanto, as pesquisas sobre a eletrooxidação do metanol utilizando eletrodos a base de Pt têm sido realizadas há mais de 20-30 anos. Mesmo sendo assim a eletrooxidação do etanol necessita de melhoramentos nos eletrocatalisadores utilizados para oxidação.

Como combustível alternativo ao metanol, o etanol é mais seguro e possui maior densidade de energia $8,01 \text{ kWh kg}^{-1}$ versus $6,09 \text{ kWh kg}^{-1}$, sendo renovável e produzido facilmente em grandes quantidades por fermentação do açúcar, é um combustível líquido muito atrativo para esse tipo de sistema, é o biocombustível com maior biomassa, e os seus produtos de oxidação são menos tóxicos que outros álcoois [12].

Um dos motivos do etanol ser mais interessante que o metanol para a DAFC é a menor temperatura de operação [13], os experimentos mostraram que o etanol é um combustível

promissor para a PEFC devido a sua menor permeabilidade através da membrana do eletrólito polimérica quando comparado ao metanol [14-17].

Mas, a molécula de etanol contém uma ligação entre carbonos. Então, para encontrar a energia elétrica teórica máxima, é necessário a quebra da ligação C-C e formar CO₂ como produto da reação. A oxidação completa do etanol a dióxido de carbono envolve a participação de 12 elétrons, segundo a reação:

Sabe-se que a oxidação do etanol em eletrodos de platina leva a formação de acetaldeído e ácido acético. Para formar esses produtos de reação, é necessária a transferência de dois ou quatro elétrons, respectivamente, , a qual obviamente leva a uma queda na eficiência total da célula a combustível de etanol direto. Então, é muito importante identificar os intermediários e os produtos para formular a melhor composição catalítica e estrutura dos eletrocatalisadores [18].

1.3 Eletrodos de Difusão de Gás

É fundamental a escolha de eletrocatalisadores adequados para que a reação ocorra com a eficiência, ou seja, com alta atividade catalítica. Esta atividade pode ser alcançada utilizando-se materiais com alta condutividade e, além disso, é necessário que o material seja estável química e estruturalmente na presença de solução ácida, ou seja, resistentes a processos de corrosão.

Os materiais que apresentam essas características são principalmente os metais nobres como, por exemplo, Pt e Pd, entre outros [18]. Estão sendo desenvolvidos catalisadores com alta atividade eletrocatalítica para a oxidação do etanol, Pesquisas mostraram que os catalisadores de

Pt-Sn apresentaram atividade catalítica mais elevada para a oxidação do etanol do que catalisadores de Pt-Ru [10].

Por outro lado, recentes desenvolvimentos de membrana trocadora de prótons para células combustíveis (PEMFC) deram um impulso nos estudos sobre células combustíveis a álcool direto (DAFC) usando célula com membrana trocadora de prótons com eletrólito sólido [19].

A estrutura e a natureza do material do eletrodo é a chave para a adsorção e a eletrooxidação da maior parte dos combustíveis orgânicos, particularmente álcoois alifáticos. Embora muitos estudos para desenvolver outros catalisadores tenham sido realizados, tal como tungstênio, apenas a platina parece adsorver álcoois e quebrar as ligações C—H [20]. Embora a Pt seja um metal excelente para a confecção de eletrocatalisadores, seu uso já se mostrou ser pouco eficiente devido à perda de atividade do eletrodo por envenenamento com CO, formado a partir da dissociação de substância orgânica, que fica fortemente adsorvido sobre a Pt.

Muitos trabalhos têm mostrado que o envenenamento por CO é menor sobre Pt altamente dispersa do que sobre Pt lisa e que decresce quando aumenta o fator de rugosidade. Assim vários materiais baseados em platina estão sendo estudados, como os eletrocatalisadores bi ou trimetálicos, que são materiais conhecidamente mais ativos quando comparados à platina pura e exibem um menor sobrepotencial para a reação de oxidação da molécula orgânica.

Dentre os muitos metais que foram considerados para modificar a Pt estão Ru, Sn, Rh, Os e Ir. O metal preferido é o rutênio que aumenta muito a razão de oxidação de muitos álcoois nas superfícies de Pt, particularmente do metanol [21].

Platina é um dos materiais mais caros para a fabricação de componentes para células a combustível, mas para a eletrooxidação do etanol, algumas gramas desse material são necessárias. Portanto, é necessário desenvolver mais catalisadores ativos para DAFC com viabilidade econômica [22].

Outra possibilidade de aumentar a atividade da platina é adicionar estanho a liga metálica, sendo que a vantagem de usar esse metal é o baixo potencial em que as espécies OH são adsorvidas. A eletrooxidação do etanol necessita da presença de OH adsorvido a fim de ser transformado em dióxido de carbono. O OH deve se adsorver preferencialmente em potenciais baixos para que se obtenha uma maior potência na célula.

A liga metálica Pt/Sn não se mostrou eficiente na eletrooxidação do metanol, mas para oxidação de outros álcoois, os melhores catalisadores não são necessariamente ligas Pt/Ru sendo que outras ligas, como Pt/Ru/Sn e Pt/Sn são eletrocatalisadores muito eficientes para oxidação de etanol [23]. Catalisadores usados em células a combustível são preparados por diversas metodologias, mas não existe consenso sobre qual é a melhor. O método influencia nas características físicas do catalisador, como tamanho de partícula, relação atômica, estrutura cristalina, e sobre o desempenho eletroquímico do material. Alguns métodos utilizam tratamentos térmicos como parte do procedimento.

Jiang et al. [24] prepararam catalisadores de Pt-Sn usando quantidades conhecidas de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e carbono que foram adicionadas à mistura com água deionizada, com agitação homogênea para dar forma de pasta. A pasta foi aquecida 130 °C e mantida nesta temperatura em um banho de óleo por 3 horas. Então a amostra preta foi filtrada, lavada e secada a 80 °C por 10 horas em um forno de vácuo. O carregamento nominal da Pt nos catalisadores era de 20% em massa. O catalisador preparado foi tratado a 600 °C em H_2/Ar (10% H_2) por 2 horas, e denotou-se como PtSn/C- H_2 .

Os tamanhos das partículas calculados pela equação de Scherrer foram de aproximadamente de 5,7 nm. As imagens de TEM e os histogramas correspondentes da distribuição de tamanho da partícula, indicaram que o catalisador PtSn/C- H_2 consiste de

partículas uniformes, com tamanho médio de partículas após o tratamento térmico de 3.9 nm [24].

Ligas metálicas de platina e rutênio podem ser preparadas por redução pelo método de ácido fórmico (MAF). O MAF consiste em adicionar soluções de H_2PtCl_6 e RuCl_3 em carbono de alta área superficial previamente dispersado em solução de ácido fórmico [25]. O MAF mostrou que as composições nominais da liga metálica estavam de acordo com a composição atômica determinada por EDX, com tamanho de partícula médio menor que 5 nm e parâmetros de rede (a_{fcc}) na ordem de 3,9 Å. Os picos mostrados pela difração de Raios-X segundo W.H.Lizcano-Valbuena et al. estão de acordo com a estrutura típica da Pt. Os eletrocatalisadores preparados pelo método MAF apresentaram melhores rendimentos do que eletrocatalisadores comerciais e de Pt/C. Os resultados mostram também que células a combustíveis construídas pelo processo MAF podem ter estabilidade razoável [25].

S.Q. Song *et al.* [26] prepararam catalisadores de PtSn/C sintetizado pela decoração direta de Pt/C comercial com Sn como o eletrocatalisador no ânodo da célula combustível a etanol direto (DEFC). As técnicas de voltametria cíclica, curva de polarização do ânodo e testes de DEFC foram aplicadas para comparar a atividade da Pt na oxidação do etanol. A cromatografia gasosa foi usada para analisar a formação do produto da oxidação do etanol sobre PtSn/C e PtRu/C durante o processo constante de tensão da pilha.

S.Q. Song *et al.* [26] prepararam uma solução de etilenoglicol contendo o precursor de Sn que foi misturada com uma pasta de Pt/C, e aquecida a 130°C por uma hora, depois o valor do pH foi ajustado para 13. As misturas reduzidas foram acidificadas novamente a temperatura ambiente, então as pasta foram filtradas e lavadas com água destilada, os eletrocatalisadores foram obtidos depois de serem filtrados a vácuo com temperatura em torno de 80°C por 12 horas.

Os catalisadores foram caracterizados por DRX, e apresentaram tamanho de partícula de 2,6 nm, 1,8 nm, 2,3nm para Pt/C, PtSn/C e PtRu/C respectivamente. Os parâmetros de rede foram 3,9Å, 3,8Å, 3,0Å para Pt/C, PtSn/C e PtRu/C, respectivamente. Em experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica, pode-se ver claramente na escala de potencial investigada, que há dois picos da oxidação durante o processo para a varredura em ambos os eletrocatalisadores de PtSn/C e PtRu/C e estes dois picos da oxidação do etanol o eletrocatalisador de PtSn/C são mais elevados do que os picos de PtRu/C. Isso significa que a densidade de corrente do eletrocatalisador de PtSn/C é mais alta para a oxidação do etanol em comparação com a corrente de oxidação do eletrocatalisador de PtRu/C [26].

Vigier *et al.* [27] prepararam pós-catalíticos usando o método de coimpregnação redução, o suporte de carbono foi aquecido por 4 horas a 400°C sob atmosfera de nitrogênio puro, foi oxidado em contanto com a solução de $1/3 \text{ HNO}_3 + 1/3 \text{ HCl} + 1/3 \text{ H}_2\text{O}$ por 5 minutos para formar uma superfície com grupos funcionais o qual pode ser usado para dispersar metais por trocas de prótons com os complexos metálicos de Pt e Sn. O carbono em pó foi adicionado numa solução aquosa de H_2PtCl_6 e com SnCl_4 , e o pH foi ajustado até 1. Depois de 24 horas os sais dos metais foram depositados no substrato de carbono e a mistura foi secada a 70 °C, o pó resultante foi calcinado no ar por 4 horas a 300°C e reduzido em atmosfera de hidrogênio puro por 4 horas a 300 °C. Pós catalíticos de PtSn/C com razão atômica de 100:20 (numero de átomos) foram preparados dessa maneira com uma proporção em massa de 30% de metal.

A eletrooxidação de etanol foi investigada em eletrodos de baseados em platina: Pt, Pt/Sn, Pt/Re que foram dispersos em pó de carbono de alta área superficial. A composição atômica dos catalisadores bimetálicos foi variada e os melhores resultados obtidos foram com a composição atômica Pt:X de 100:20 (numero de átomos). A atividade eletrocatalítica da Pt, Pt/Sn e Pt/Re foram comparadas usando voltametria cíclica (VC) e eletrólises com potencial constante. Os

melhores resultados na oxidação do etanol usando a técnica de VC e em testes de célula combustível de etanol direto simples foram os eletrocatalisadores de Pt/Sn, durante o processo de eletrólise, o etanol foi oxidado acetaldeído, ácido acético, CO₂ [28].

Um dos métodos que tem sido utilizado para obtenção de eletrocatalisadores de alta área superficial é o da decomposição de precursores poliméricos, chamado processo Pechini [29]. Este método baseia-se na utilização de uma solução contendo ácidos orgânicos hidrocarboxílicos, álcool polihidroxilado e um composto orgânico do metal de interesse.

Assim, durante uma etapa posterior de aquecimento, em temperaturas acima de 400 °C para sua calcinação, todo material orgânico é eliminado na forma de CO₂ e H₂O. Este método de preparação permite a obtenção de eletrocatalisadores na forma de pós-ultrafinos e por ser um método químico, permite o controle da estequiometria do pó.

Neste método, a obtenção de materiais com altas áreas superficiais está intimamente ligada aos precursores e os parâmetros experimentais utilizados, como temperatura, tempo de calcinação, fluxo de O₂ etc. Esse método foi empregado por nosso grupo para obtenção de catalisadores na forma de pós-ultrafinos para células a combustível a metanol direto Pt/Ru/C [18,30]. Os resultados obtidos pelo grupo foram interessantes. Testes de célula a combustível mostraram que o catalisador Pt₆₀Ru₄₀ apresentou uma densidade de potência de 33 mW cm⁻² a 90 °C e densidade de corrente de 200 mA cm⁻².

1.4 Mecanismo de Oxidação do Etanol

A reação de eletrooxidação do etanol pode ser considerada como uma reação modelo de reação eletroquímica para compostos orgânicos com dois ou mais carbonos. Por este motivo e também devido a potencialidade de aplicação desta substância em células a combustíveis, um grande número de trabalhos tem se dedicado a estudar o mecanismo envolvido [31]. Recentemente foram empregadas várias técnicas para identificar os intermediários adsorvidos no eletrodo visando à elucidação do mecanismo da reação; dentre elas estão a espectroscopia eletroquímica diferencial de massa (DEMS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier in-situ (FTIRS) e espectroscopia de massa de dessorção térmica eletroquímica (ECTDMS)[16,32-37,42].

O desenvolvimento de um catalisador que oxide o etanol eficientemente em potenciais baixos possui interesse elevado, sendo as ligas de Pt materiais promissores para esta finalidade. Entre os metais usados na ligas de Pt, o Sn apresentou resultados interessantes, embora alguns resultados contraditórios podem ser encontrados na literatura. Jiang *et al.* [10] demonstraram que o estado da oxidação do Sn tem um papel importante, na atividade da Pt e na estabilidade do eletrodo. De acordo com os autores, estados mais elevados da oxidação podem favorecer a eletrooxidação do etanol. O Sn ou seus óxidos podem fornecer a espécie contendo oxigênio na superfície para a remoção oxidativa da espécie de CO adsorvida fortemente em locais ativos adjacentes aos sítios da Pt, que é chamado de mecanismo bifuncional. Este mecanismo é geralmente aceito nas literaturas e está ilustrado na Fig. 1.

Figura 1: Esquema representativo da eletrooxidação da molécula de etanol, mecanismo bifuncional [11].

Medidas de cromatografia e espectroeletroquímica [31,37,38] mostram que a eletrooxidação do etanol leva a formação de CO_2 , CH_3CHO e CH_3COOH . Resultados *'in situ'* de FTIR também mostram a formação de CO_2 e CH_3COOH durante a eletrooxidação de CH_3CHO em meio ácido [37]. A formação de $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ads}}$ foi proposta por Shin *et al.* [39], também com base em estudo de FTIR.

O mecanismo bifuncional tem sido proposto para explicar o efeito da adição de Sn na eletrooxidação de etanol. Baseados em resultados como os de Vigier *et al.* [27], é sugerido que a adsorção e decomposição do etanol e seus intermediários acontecem nos sítios ativos da Pt, enquanto a adsorção dissociativa da água ocorre nos sítios do Sn para formar espécies OH adsorvidas na superfície. As espécies OH adsorvidas auxiliam na oxidação dos intermediários da

reação como Pt-CO-CH₃ para CH₃COOH e Pt-CO para CO₂, de acordo com o mecanismo proposto [11]. Isso explica também a formação do ácido acético com a participação do OH sobre o Sn. A maioria dos produtos de oxidação são substâncias que contêm ligações C-C.

Estudos recentes de espectroscopia de refletância *in situ* em eletrocatalisadores preparados pelo processo Pechini [29] mostraram que na oxidação de etanol utilizando eletrodos de PtSn, observa-se a formação de bandas de carbonila que são atribuídas a -COOH ou -CHO e ao C-O da molécula CH₃COO⁻ adsorvida. Para todas as amostras analisadas o CO adsorvido aparece em potenciais mais baixos. A presença da banda de CO adsorvido indica que a adsorção do etanol é dissociativa. Além disso, a diminuição progressiva da banda CO mostra que ocorre a oxidação a CO₂. Este comportamento pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional que ocorre na superfície do Pt-Sn em potenciais mais baixo do que aqueles com apenas a Pt [40].

No mecanismo citado a oxidação do CO em ligas de Pt é descrita como uma reação tipo reação de Langmuir-Hinshelwood. Pode-se considerar nesse caso, onde o Sn é o componente do eletrocatalisador que a água é adsorvida, está ativado baixos potenciais [40].

Para explicar o que está acontecendo na superfície do eletrodo, é necessário pensar no mecanismo da eletrooxidação do etanol. A formação de CO₂ pode ocorrer através de diferentes caminhos ou seja, pode ocorrer a quebra da ligação C-C do etanol e cada intermediário formado geraria duas moléculas de CO₂. Outra possibilidade é que o etanol pode oxidar-se para acetaldeído e este se oxidar a CO₂, e o acetaldeído formado pode também oxidar-se a ácido acético [10, 26,31]. Na literatura a oxidação de etanol, usando catalisadores de Pt, Pt-Sn e Pt-Re verificou-se que a atividade depende da natureza do catalisador [41].

A procura por eletrocatalisadores que oxidem seletivamente o CO₂ é uma das principais atividades da pesquisa sobre etanol hoje. Entretanto, nenhuma investigação quantitativa e sistemática do efeito da concentração do etanol nas reações paralelas foi relatada até agora,

embora se saiba que a quantidade relativa de produtos depende da concentração do etanol conforme descrito em trabalhos encontrados na literatura [27,28,35,36,42,43].

Capítulo II

Objetivo

Esse trabalho propõe a utilização do método Pechini para a obtenção de eletrocatalisadores de Pt/Sn, na forma de pós-ultrafinos para a eletrooxidação de etanol e a sua utilização em células a combustíveis a etanol direto.

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparação e padronização das soluções precursoras

3.1.1 Síntese do Citrato de Estanho

O citrato de estanho, foi obtido partindo-se do ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ – Merk) e cloreto de estanho ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ – Merk) na proporção em mol de 1:2. A massa de cloreto foi dissolvida na solução do ácido sob agitação constante e, em seguida, foi adicionado NH_4OH $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ gota a gota, com agitação e controle de pH até valores próximos de 3, havendo a formação de um precipitado branco. Atingindo o pH desejado, a mistura foi centrifugada obtendo-se o citrato de estanho como precipitado, o qual foi lavado diversas vezes com água deionizada para retirar todo o excesso de cloreto. Em seguida, o citrato de estanho foi mantido em estufa a $70^\circ C$ por 24 horas para a secagem completa do sal.

3.1.2 Preparação e padronização da resina de Estanho

A resina precursora de estanho foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol (Merk) em proporção de 3:10 em mol a $65^\circ C$. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada aproximadamente a $95^\circ C$ para que o citrato de estanho fosse adicionado

em uma proporção com o ácido cítrico de 1:3 em mol. E para que todo o citrato de estanho fosse dissolvido adicionou-se HNO_3 (Merk) concentrado gota a gota, até a dissolução completa do sal obtendo-se, assim a resina precursora de estanho. A padronização da resina foi feita por gravimetria.

3.1.3 Preparação e padronização da resina precursora de Platina.

Cinco gramas de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 - Aldrich), foram dissolvidos em uma solução de HCl 1:1 em volume e transferida para um balão volumétrico de 50 mL. A resina precursora de platina foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol (MERCK) na proporção de 4:16 em mol a 65 °C. Após a dissolução do ácido cítrico, a temperatura foi elevada a aproximadamente 85 °C para que a solução de Pt fosse adicionada na proporção 1:4 em mol com o ácido cítrico. Após a completa dissolução da solução de ácido hexacloroplatínico em HCl 1:1, o volume foi reduzido e resfriado até atingir a temperatura ambiente.

A determinação da concentração de Pt na solução precursora foi feita por espectrofotometria de chama (absorção atômica), utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu mod. 680.

3.2 Tratamento térmico do carbono

O carbono em pó Vulcan XC 72 sofreu um tratamento térmico para a purificação e ativação. Esse tratamento foi conduzido em um forno tubular com a seguinte condição: atmosfera de argônio com uma temperatura de aquecimento de 850°C por 5 horas, com uma rampa de

aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para saber se o tratamento foi eficiente, experimentos de voltametria cíclica foram realizados, comparando o pó de carbono antes e após o tratamento térmico [46].

3.3 Preparação de pós-ultrafinos Pt-SnO₂/C.

Foram preparadas amostras de Pt-SnO₂/C variando-se a proporção em mol de Pt e Sn (50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10) e a proporção carbono/metálico em massa, as amostras continham (20%, 30% e 40% de metal em relação ao carbono). Para tal quantidade conhecidas da resina de estanho e platina foram adicionadas ao cadinho e, em seguida, uma quantidade conhecida do carbono em pó previamente tratado.

Foi aplicada uma rampa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 250°C , que foi mantida por uma hora. Em seguida foi aplicada outra rampa de 15°C/min até 300°C mantido por meia hora. Então, a mufla foi programada para temperatura de 400°C com uma rampa de aquecimento de 30°C/min e mantida por durante duas horas, formando assim o eletrocatalisador.

3.4 Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX).

Os eletrocatalisadores na forma de pó foram caracterizados por Difração de Raios X, utilizando um aparelho D5005 Siemens com radiação CuK α de $\gamma = 1,5406 \text{ \AA}$. As medidas foram feitas sob ângulo rasante ($1,5^{\circ}$), intervalo de medida $2\theta = 20^{\circ}$ a 70° , passo = $0,03^{\circ}$, tempo de passo 5 s, temperatura 25°C , tempo total de cada análise 1,5 horas.

Os tamanhos de cristalitos foram calculados, utilizando a equação de Scherrer:

$$t = 0,9 \lambda / B \cos \theta_B \quad (2)$$

onde t é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento da onda da radiação (1,5406 Å), B é a largura do pico, em radianos, onde o valor da intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo onde a intensidade é máxima.

A morfologia da superfície e a composição foram analisadas por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).

As análises de MET e EDX foram realizadas sobre uma superfície de cobre, usando o microscópio eletrônico de transmissão Leica-Zeiss LEO modelo 440 MET acoplado a um analisador Oxford modelo 7060.

3.5 Equipamentos

Todos os experimentos eletroquímicos realizados utilizaram como eletrólito de suporte uma solução de H_2SO_4 0,5 mol dm^{-3} (Merck) empregando-se um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research Modelo 273 interfaceado a um microcomputador.

3.6 Preparação dos eletrodos de Pt-SnO₂/C/Au

Foi utilizado como suporte para o eletrodo de trabalho nos estudos eletroquímicos um eletrodo de ouro com área superficial igual a 0,2 cm^2 . A superfície do eletrodo de ouro era polida com alumina e tratada com solução sulfonítrica antes de se fazer o depósito dos eletrocatalisadores.

Uma massa de 2,0 mg do eletrocatalisador era dispersa em 95 μL de isopropanol e 5 μL de uma solução de Nafion® 5% (Aldrich) e levado ao ultra-som durante 10 minutos.

Os eletrocatalisadores de Pt-SnO₂/C foram depositados utilizando uma pipeta de Pasteur para depositar o eletrocatalisador na superfície do eletrodo de ouro até que a totalidade do eletrocatalisador fosse depositada. O contra eletrodo utilizado foi um fio de platina com 0,5 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento e o eletrodo reversível de hidrogênio colocado dentro de um compartimento do tipo Luggin foi utilizado como eletrodo de referência.

3.7 Caracterização eletroquímica

3.7.1 Estudo da atividade eletrocatalítica

A primeira etapa nos estudos com os eletrocatalisadores de Pt-SnO₂/C foi verificar a estabilidade do sistema durante o registro do voltamograma cíclico (VC) em várias velocidades de varredura. Essa avaliação consiste em fazer vários voltamogramas cíclicos (100 ciclos) e acompanhar a evolução das cargas anódicas e catódicas. Para isso foi utilizado ácido sulfúrico 0,5 mol dm⁻³ como eletrólito de suporte e velocidades de varredura de 5, 10 e 50 mV s⁻¹ entre 0,05 e 1,4V *vs.* ERH. Esta técnica também foi utilizada para avaliar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a reação de eletrooxidação de etanol, em uma solução contendo o eletrólito de suporte com 0,2 mol dm⁻³ de etanol, também a 10 mV s⁻¹.

A atividade eletrocatalítica também foi avaliada pela técnica de cronoamperometria. Para isso foi utilizada uma solução contendo 0,2 mol dm⁻³ de etanol, em eletrólito de suporte. As medidas foram realizadas nos potenciais de 500 mV *vs.* ERH, por um tempo de 2 horas.

3.7.2 Eletrólise

A análise dos produtos durante a eletrólise foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com um equipamento Shimadzu, composto por uma central controladora, uma bomba acoplada a uma válvula controladora de fluxo, um forno de coluna e dois detectores dispostos em série: um detector UV-visível (210 nm) e um refratômetro digital. Foi utilizada como fase móvel uma solução de H_2SO_4 $3,33 \text{ mmol dm}^{-3}$ com um fluxo de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e uma coluna da Bio Rad HPX-87H. A concentração do etanol no início da eletrólise foi de $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$.

Os gases formados durante a eletrólise foram coletados em um frasco contendo NaOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Desta forma se houvesse formação de CO_2 durante a eletrólise, ele seria convertido em CO_3^{2-} , permitindo que fosse quantificado por CLAE.

O acetaldeído formado e perdido por volatilização foi capturado usando um recipiente contendo uma solução 0,2% de 2-4 dinitrofenildrazina em HCl $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Finalmente a concentração da hidrazona formada foi quantificada, após filtração e solubilização, com acetato de etila usando uma coluna $\text{NH}_2\text{P}-50$ (Asanhipak série NH_2P); as condições foram: eluição isocrática usando uma fase móvel consistindo de acetonitrila/ H_2O (40:60 V/V); fluxo $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e detector de UV-Vis (360 nm).

3.7.3 Testes em Célula a Combustível

Testes utilizando uma célula a combustível unitária para a oxidação direta de etanol (DEFC) com eletrodos de 5 cm² de área geométrica foram realizados utilizando-se uma estação de bancada Globe Tech. Os dados de tensão de célula vs. corrente foram obtidas através de um potenciostato Wenking model HP 88 interfaciado a um computador para aplicar as seqüências de correntes e armazenar os resultados obtidos.

Os eletrodos de difusão de gás com 5 cm² foram preparados utilizando um feltro de carbono da E-TEK e uma tinta catalítica. Esta consistia do catalisador suportado em uma solução de Nafion[®] (27,5 mg do catalisador, 500 µL de água MQ e 100 µL de Nafion[®] 5% em massa Aldrich). O catalisador foi depositado por gotejamento sobre a camada de difusão (C + PTFE 30% peso.). A quantidade de metal catalítico no ânodo foi mantida em 2 mg cm⁻², com catalisador de 30 e 40% Pt_(1-x)Sn_x/C e 1 mg cm⁻² com catalisador de 20% de Pt_(1-x)Sn_x/C. O sistema membrana/eletrodo (ME) foi preparado por prensagem (35 kg cm⁻²) à temperatura de 130 °C por 180 segundos da membrana de Nafion[®] 117, previamente recoberta com o ânodo de um lado e o cátodo do outro.

Utilizou-se de um cátodo comercial E-TEK 40 % Pt/C contendo 2 mg cm⁻² de platina para a redução de oxigênio. As condições de operação da célula eram: temperatura: 90°C ou 110 °C, 1 ou 3 bar O₂ (fluxo 280 mL min⁻¹) e [EtOH] = 1 - 4 mol L⁻¹, P_{EtOH} = 1 ou 2 bars (fluxo 1.6 mL min⁻¹).

Capítulo IV

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização *ex situ* de eletrocatalisadores de PtSn/C

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

As estruturas cristalinas dos eletrocatalisadores foram analisadas pela técnica de difração de raios X. A Figura 2 apresenta os resultados típicos obtidos para os pós contendo os catalisadores dispersos sobre carbono. Os picos encontrados em valores de $2\theta = 40^\circ, 46^\circ, 68^\circ$ estão respectivamente associados aos planos (111), (200) e (220), da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina. Foram observados também picos relativos ao óxido de estanho na forma de SnO_2 com estrutura típica de cassiterita nas amostras que contem maiores quantidades de estanho na sua composição. Esta estrutura apresenta picos de difração em $2\theta = 26^\circ, 34^\circ$ e 52° referentes aos planos (110), (101) e (220).

Nas Figuras 3 e 4, são mostrados difratogramas dos eletrocatalisadores de $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}/\text{C}$ com 30% de metal na composição. Os traços na vertical indicam os valores de 2θ de acordo com os padrões de difração JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standard*) para Pt [JCPDS 65-2868], Pt_3Sn [JCPDS 65-0958] e SnO_2 [JCPDS 88-0287]. Não foram observados picos referentes à liga metálica Pt_3Sn (—) para nenhuma composição investigada e, além disso, os picos referentes à platina não sofreram deslocamento que poderiam indicar a formação de liga. Como em todos os difratogramas obtidos não foram encontrados picos referentes à formação de espécies de óxidos de platina pode-se dizer que a platina deve se encontrar principalmente na

forma metálica e que provavelmente não há formação de ligas. Temperaturas de calcinação acima de 200 °C favoreceram a formação de Pt no estado metálico em vez de seu óxido [47]. Na figura 3, podemos observar com maior clareza a presença de SnO₂ na estrutura do catalisador.

Os tamanhos de cristalitos foram calculados, utilizando a equação de Scherrer:

$$t = 0,9 \lambda / B \cos \theta_B \quad (2)$$

onde t é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento da onda da radiação (1,5406 Å), B é a largura do pico, em radianos, onde o valor da intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo onde a intensidade é máxima. Os valores de t foram calculados utilizando o plano (200) da platina e os valores obtidos encontram-se reunidos na Tabela 2, para as diferentes condições empregadas na preparação destes óxidos. Pode-se observar que os valores obtidos estão abaixo de 10 nm em todos os casos analisados. Deve-se salientar que os tamanhos de partícula obtidos por DRX são qualitativos uma vez que não se conhece exatamente o formato das partículas e as comparações com catalisadores obtidos por outros métodos devem ser feitas com muita precaução. Além disso, os tamanhos de cristalitos obtidos pela equação de Scherrer representam uma média e não fornecem informações a respeito da distribuição.

Tabela 2: Tamanhos de cristalitos dos eletrocatalisadores de PtSnO_2/C

Carbono/Metal	Composição da amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)
60:40	$\text{Pt}_{90}\text{Sn}_{10}$	6,3
60:40	$\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}$	5,4
60:40	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}$	4,2
60:40	$\text{Pt}_{60}\text{Sn}_{40}$	6,3
60:40	$\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}$	6,0
70:30	$\text{Pt}_{90}\text{Sn}_{10}$	7,2
70:30	$\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}$	3,7
70:30	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}$	6,3
70:30	$\text{Pt}_{60}\text{Sn}_{40}$	4,2
70:30	$\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}$	5,6
80:20	$\text{Pt}_{90}\text{Sn}_{10}$	7,3
80:20	$\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}$	5,3
80:20	$\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}$	5,6
80:20	$\text{Pt}_{60}\text{Sn}_{40}$	5,0
80:20	$\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}$	4,6

Figura 2: Difratomogramas dos eletrocatalisadores com 40% de metal (mol) / 60% carbono (massa).

Figura 3: Difratograma do eletrocatalisador Pt₅₀Sn₅₀/C (—) com 30% de metal na composição, com indicadores de fichas cristalográficas para Pt (—), Pt₃Sn (—) e SnO₂ (—).

Figura 4: Difratograma do eletrocatalisador Pt₅₀Sn₅₀/C com 30% de metal na composição, com indicadores de fichas cristalográficas para Pt (—) e SnO₂ (—).

4.1.2 Energia Dispersiva e Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia dos eletrocatalisadores e a sua composição foram analisadas por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).

As micrografias obtidas mostram que há a formação de pequenas partículas esféricas dispersas sobre o carbono e também a formação de aglomerados destas partículas. A Figura 5 mostra algumas das micrografias obtidas. A observação das figuras mostra que as partículas dos eletrocatalisadores contendo 40% de metal possuem tamanhos próximos de 5 nm e os eletrocatalisadores com 30% de metal possuem partículas com tamanhos próximos de 3 nm.

A existência de aglomerados é indesejada nestes casos pois é conhecido que uma das maiores causas da perda de atividade catalítica da célula a combustível em eletrocatalise é a aglomeração de partículas [44,45], uma vez que isso acarreta em uma perda de área ativa. Além das partículas observadas nas figuras apresentadas, foram encontradas algumas poucas partículas de tamanhos muito maiores e que não foram contabilizadas devido à diferença de tamanho e a sua pouca reprodutibilidade.

A Tabela 3 apresenta os valores de tamanho médio das partículas para os catalisadores preparados em diferentes condições e na Figura 6 são apresentados histogramas com a distribuição de tamanho de partículas determinados a partir da análise das micrografias obtidas por MET.

Tabela 3: Tamanho das partículas dos eletrocatalisadores com 40% e 30% de metal na composição

Composição da amostra	40 % de metal	30% de metal
Pt ₅₀ Sn ₅₀	4,7 nm	3,0 nm
Pt ₆₀ Sn ₄₀	4,7 nm	3,0 nm
Pt ₇₀ Sn ₃₀	3,5 nm	3,5 nm
Pt ₈₀ Sn ₂₀	3,7 nm	3,0 nm
Pt ₉₀ Sn ₁₀	4,5 nm	3,5 nm

Figura 5: Microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores $Pt_{90}Sn_{10}$ (A), $Pt_{50}Sn_{50}$ (B), $Pt_{70}Sn_{30}$ (C) com 40% de metal e $Pt_{70}Sn_{30}$ (D), $Pt_{80}Sn_{20}$ (E), $Pt_{60}Sn_{40}$ (F) com 30% de metal.

Os histogramas de tamanho de partículas mostrados na Figura 6, que correspondem aos catalisadores que possuem 40% de metal, são largos e centrados entre 2,0 e 4,0 nm. Já os catalisadores contendo 30% de metal, mostrados na figura 7, apresentaram um perfil mais estreito porém menos simétricos. Em ambos os casos não foi possível observar qualquer dependência do tamanho de partícula com a variação do conteúdo de estanho. Comparando estes resultados com os valores de tamanho de cristalitos obtidos por difração de raios X nota-se uma discrepância entre eles, uma vez que partículas menores foram observadas por MET. No entanto, é necessário notar também que os histogramas são assimétricos e que são observadas algumas partículas com tamanhos superiores a 5 nm. Assim sendo, os valores observados por DRX podem ser atribuídos a presença destas partículas as quais são responsáveis pelos sinais intensos observados e pelos valores de tamanho de cristalito obtidos. Vale lembrar também que os valores obtidos correspondem a uma média e que a equação de Scherer é uma aproximação.

Os dados de EDX mostraram uma composição próxima da composição nominal, conforme se observa na Tabela 4. Esta análise pode ser considerada como representativa da composição global, uma vez que foram realizadas cinco medidas para cada eletrocatalisador e os valores apresentados são as médias dos valores obtidos.

Figura 6: Histogramas de distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores PtSn/C em diferentes relações atômicas. (A) Pt₉₀Sn₁₀ com 40% de metal, (B) Pt₆₀Sn₄₀ com 30% de metal.

Tabela 4: Porcentagens atômicas dos eletrocatalisadores com 40% e 30% de metal obtido por EDX

Composição da amostra	% nominal (Pt:Sn)	% experimental (Pt:Sn) 40 % metal	% experimental (Pt:Sn) 30 % metal
Pt ₅₀ Sn ₅₀	50:50	48:52	55:45
Pt ₆₀ Sn ₄₀	60:40	64:36	69:31
Pt ₇₀ Sn ₃₀	70:30	68:32	75:25
Pt ₈₀ Sn ₂₀	80:20	74:26	78:22
Pt ₉₀ Sn ₁₀	90:10	84:16	83:17

4.2 Caracterização *in situ* de eletrocatalisadores de PtSn/C

4.2.1 Tratamento térmico do carbono

O carbono em pó sofreu um tratamento térmico para ser purificado e ativado [46]. Esse tratamento foi conduzido em um forno tubular com a seguinte condição: atmosfera de Argônio com uma temperatura de aquecimento de 850°C por 5 horas, com uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Para avaliar o tratamento, experimentos de voltametria cíclica foram realizados, comparando-se os pós de carbono com e sem o tratamento térmico. Pode ser observado na Figura 7 que o pó de carbono que sofreu o tratamento térmico teve um aumento da corrente capacitiva e esse efeito se deve a eliminação de impurezas da superfície pelo tratamento térmico.

Figura 7: Voltamograma Cíclico a 50 mV s^{-1} dos eletrodos com pós de carbono em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, com e sem o tratamento térmico.

4.2.2 Caracterização eletroquímica dos pós PtSnO_2/C

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de eletrólito suporte ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4) em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,2 V (ERH). Antes da realização dos estudos voltamétricos, os eletrodos foram submetidos a 100 ciclos de varredura em solução de eletrólito de suporte a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} , com a finalidade de hidratar os sítios superficiais.

Nas Figuras 8 e 9 encontram-se os voltamogramas cíclicos obtidos a 10 mV s^{-1} para os eletrodos na presença do eletrólito de suporte. Na Figura 10 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos na presença do eletrólito de suporte e solução de etanol $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 8: Voltamogramas cíclicos a 10 mV s^{-1} em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, para eletrocatalisadores com 30% de metal / 70% de carbono na composição após 100 ciclos.

Figura 9: Voltamogramas cíclicos a 10 mV s^{-1} em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, para eletrocatalisadores com 40% de metal na composição após 100 ciclos.

Nas Figuras 8 e 9, observa-se que os voltamogramas cíclicos, assemelham-se ao comportamento voltamétrico do eletrodo de platina metálica policristalina, embora estes voltamogramas não apresentem os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio bem definidos. Percebe-se que durante a varredura catódica na região que antecede o desprendimento de

hidrogênio, as porções inferiores dos voltamogramas correspondem à adsorção de hidrogênio atômico formado a partir da redução do H^+ ; os picos da parte superior correspondem à oxidação do hidrogênio atômico adsorvido, formado na etapa anterior. Pode-se observar também a sobreposição dos picos relativos à platina com os picos devido ao carbono utilizado como suporte. Os principais picos correspondentes ao carbono encontram-se em 0,7 V durante a varredura anódica e 0,5 durante a varredura catódica.

Na presença da solução de etanol $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ os voltamogramas cíclicos, (Figura 10), foram obtidos em um intervalo de potencial 0,05 a 1,1 V vs ERH a 20 mV s^{-1} , com a finalidade de determinar o potencial em que se inicia a oxidação de etanol. Observou-se que em torno de 0,2 V vs ERH a oxidação se inicia, sendo que, o mesmo comportamento foi observado para todas as composições.

Segundo Vigier *et al.* [28], a eletrooxidação do etanol utilizando eletrodos de Pt se inicia em 0,3 V vs. ERH mas, com a adição de Sn, o processo de oxidação começa em 0,2 V vs. ERH, o que mostra que a adição de Sn nos eletrocatalisadores é benéfica para a oxidação do etanol. Estudos contendo apenas platina na composição dos eletrocatalisadores foram realizados e comparados aos estudos dos eletrocatalisadores contendo platina e estanho (Figura 10). Pode-se observar que, na presença de etanol, a corrente de oxidação inicia em potenciais mais baixos quando há a presença de estanho na composição, em um valor de aproximadamente em 0,2 V vs ERH.

Figura 10: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ com solução de etanol $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

O comportamento da densidade da corrente de pico de oxidação de etanol em relação à composição eletródica, normalizado pela quantidade de eletrocatalisador no eletrodo, foi analisado na Figura 11 e mostra uma grande dispersão, sendo que, as composições que contêm 60% e 70 % de platina apresentaram maior corrente de oxidação do etanol para as composições com 40% de metal; os melhores desempenhos com os eletrocatalisadores com 30% de metal foram 80 e 70% de platina.

Figura 11: Eletrooxidação do etanol nos eletrocatalisadores de PtSnO₂/C. Efeito da composição (A) 40% metal / 60% carbono, (B) 30% metal / 70% carbono; 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 0,2 mol dm⁻³ ethanol; a 20 mV s⁻¹.

Pode-se ver durante a varredura anódica a influência da presença do Sn na composição do catalisador. Como indicado por diversos artigos na literatura, a presença de um metal da transição tal como o Sn pode promover a oxidação do etanol por um efeito eletrônico induzido por um

segundo metal sobre a Pt [45, 48-50] ou pela ativação das moléculas de água na interface, o que é necessário para que a oxidação ocorra em potenciais mais baixos. A presença deste segundo elemento, ou óxido, deve levar a formação de espécies OH adsorvidas que podem interagir com o CO adsorvido levando a formação de CO₂ [49].

Pode ser observado na Figura 11 que o eletrocatalisador Pt₇₀Sn₃₀/C para os materiais com 40% de metal na composição e Pt₈₀Sn₂₀/C com 30% de metal na composição, são os materiais que apresentam as melhores atividades para a oxidação do etanol. Sabe-se que um teor de mais de 50% de Sn inibe o eletrooxidação dos álcoois [51]. Assim sendo, os resultados indicam que os eletrocatalisadores com 20 a 30% de Sn parecem ser as melhores composições para remover da superfície do eletrodo os resíduos adsorvidos durante a adsorção do etanol.

4.2.3 Cronoamperometria

Experimentos de oxidação de etanol utilizando a técnica de cronoamperometria foram realizados com o objetivo de se verificar quais os eletrocatalisadores seriam mais ativos em menores potenciais e estáveis em altos tempos de eletrólise.

Nas Figura 12 e 13 são ilustrados os resultados obtidos por cronoamperometria para as composições com 90, 80, 70, 60 e 50% de Pt, com carga de metal de 40% a 30%, normalizadas pela massa de eletrocatalisador depositada no eletrodo. Os experimentos foram realizados em solução de eletrólito de suporte com a presença da solução de etanol 0,2 mol dm⁻³ em temperatura ambiente, aplicando-se um valor constante de 500 mV durante um período de 2 horas.

Com os experimentos de cronoamperometria realizados no potencial citado, pode-se observar que para os eletrocatalisadores contendo 40 % de metal o melhor resultado foi obtido para os catalisadores contendo 60 % de Pt e 40 % de Sn. Este resultado não está de acordo com o

observado através da voltametria cíclica e uma investigação mais aprofundada é necessária para se poder entender esta diferença. Os eletrocatalisadores contendo 30 % de metal apresentaram melhor resultado através da técnica de cronoamperometria para a composição de 80 % de Pt e 20 % de estanho, que está de acordo com os resultados de voltametria cíclica.

Comparando-se os resultados obtidos entre as duas quantidades de metal, não há grandes diferenças quando se compara as máximas correntes obtidas, embora às composições individualmente apresentem variações. Uma corrente um pouco mais elevada foi observada para os catalisadores contendo 30 % de metal, o que pode ser explicado por uma melhor dispersão do catalisador sobre o suporte de carbono. De forma geral, observa-se que a oxidação do etanol apresenta uma queda de corrente inicial acentuada e que tende a estabilizar-se com cerca de 10 minutos de experimento, apresentando uma queda mais suave. Para algumas composições observa-se um aumento da corrente a diferentes valores de tempo seguida de um novo decaimento. Este comportamento mostra que há uma ativação de sítios do catalisador que pode estar ligada a diferentes processos superficiais como diferença de energia de adsorção provocada pela presença de diferentes espécies adsorvidas com o passar do tempo ou ainda uma reconstrução dos cristais levando a modificação das faces, ou a proporção entre elas, na superfície do catalisador. O decaimento contínuo observado pode estar ligado também a diferentes fatos, como dissolução, reconstrução da superfície ou mesmo a adsorção de íons acetato que podem bloquear os sítios catalíticos.

Durante os experimentos de cronoamperometria, foram retiradas alíquotas que foram analisadas por CLAE, conforme descrito na parte experimental.

Figura 12: Cronoamperograma obtido a 500 mV, em solução de $0,2\ mol\ dm^{-3}$ de etanol, normalizado pela massa de eletrocatalisador.

Figura 13: Cronoamperograma obtido a 500 mV, em solução de $0,2\ mol\ dm^{-3}$ de etanol, normalizado pela massa de eletrocatalisador.

4.2.4 Eletrólises

Para verificar a eficiência eletrocatalítica dos eletrodos para a oxidação do etanol, foram realizados experimentos de eletrólise por um período de duas horas a um potencial constante de 500 mV. Durante esse período foram retiradas alíquotas para análise do consumo de etanol e dos produtos de oxidação, realizado por meio de CLAE. Antes das eletrólises foram realizados experimentos de voltametria cíclica em meio de 0,5 mol dm⁻³ de H₂SO₄ com etanol na concentração utilizada nas eletrólises. O volume de solução utilizada na célula eletroquímica foi de 25 mL por eletrólise. A técnica de voltametria cíclica permitiu verificar a reatividade do eletrodo e em qual potencial se iniciava a oxidação do etanol. Na Figura 14 encontram-se alguns voltamogramas dos eletrodos utilizados na eletrólise.

Figura 14: Voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} dos eletrodos utilizados na eletrólise.

Na Figura 15 são apresentados os dados do consumo de etanol em função do tempo de eletrólise para a concentração da solução de etanol $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados das análises dos produtos formados e do etanol consumido nos experimentos de eletrólise. Os electrocatalisadores apresentaram um comportamento semelhante para o consumo de etanol. Entretanto, pode-se observar que há uma pequena formação de ácido acético e que o produto principal foi o acetaldeído. O ácido fórmico

que poderia ser um dos produtos de oxidação não foi detectado em nenhum dos experimentos realizados. A concentração de CO_2 formado foi muito inferior à dos outros produtos.

Figura 15: Consumo de etanol produzido pelos eletrodos 30% de metal e 70% de carbono na composição.

Tabela 5: Distribuição dos produtos de reação determinados por HPLC durante a oxidação de $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ de etanol a 500 mV vs ERH para eletrocatalisadores com 30% de metal.

Eletrocatalisador PtSn/C	Etanol consumido (mM)	Acido Acético (mM)	Acetaldeído (mM)	CO_2 (mM)	Balanco de massa (%)
90:10	14,0	0,22	7,80	0,024	57,0
80:20	3,0	0,22	1,53	0	58,0
70:30	4,0	0,21	1,53	0,3	51,0
60:40	10,0	0,21	5,70	0,21	61,2
50:50	10,0	0,21	5,92	0,49	59,2

Paralelamente aos estudos aqui apresentados, foi realizado um trabalho recente utilizando estes catalisadores em presença de solução de etanol e foram realizados experimentos de

Espectroscopia no Infra-Vermelho por Transformada de Fourier *in situ* [40]. Nestas análises foram detectadas as presenças de CO adsorvido na forma linear além de acetaldeído, ácido acético e dióxido de carbono. Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados neste trabalho através de técnicas cromatográficas durante a oxidação de etanol em eletrocatalisadores com PtSn. Baseando-se nestes dados, um esquema reacional pode ser proposto e que explica os resultados encontrados como (vide Figura 16).

Primeiramente, pode-se assumir que o etanol se adsorve na superfície da Pt pela dissociação do C-H , levando a formação de acetaldeído, de acordo com os passos 1 e 2, o qual deve desadsorver-se e ir para a solução. Desta maneira, esta seria a etapa reacional mais simples o que justifica a quantidade mais elevada de acetaldeído encontrada nas eletrólises.

O acetaldeído pode ser readsorvido de acordo com o passo 3 e o intermediário adsorvido formado pode interagir com o OH adsorvido e gerar ácido acético como indicado no passo 4. Essas observações estão de acordo com o resultado de eletrólise, na qual o ácido acético é encontrado em concentrações moderadas. No passo 4 ocorre a oxidação do acetaldeído pode ser considerado como um mecanismo bifuncional e é prejudicial para o processo total pois à formação do ácido acético evita a oxidação total do etanol a CO_2 .

O ácido acético pode ser formado também através das etapas 5 e 6 mas é aparentemente menos provável. Os resultados de FTIR [40] mostram que o CO é produzido em baixos potenciais e pode-se considerar que sua formação ocorre com a dissociação da ligação do C-C de espécies adsorvidas [49]. A presença de CO adsorvido pode ser explicada por duas seqüências distintas, no passo 7 e 8 ou nos passos 9 e 10. A primeira hipótese implica que o etanol precisa ser adsorvido com a ruptura da ligação C-H em ambos os átomos de carbono e com o subsequente passo da quebra da ligação C-C. A segunda hipótese implica na ruptura da ligação C-H do intermediário formado depois da adsorção do acetaldeído formado. Independente das etapas

envolvidas na formação do CO, as espécies COads pode reagir com OH adsorvido para formar CO₂ através de um mecanismo bifuncional.

Figura 16: Esquema geral para a reação de oxidação de etanol sobre eletrodos de Pt-SnO₂.

4.2.5 Testes em célula a combustível

Para os experimentos em condições operacionais usou-se uma célula a combustível que opera com etanol em fase líquida, conforme descrito na parte experimental. Os primeiros resultados foram obtidos com os eletrocatalisadores com 40% de metal na sua composição.

As Figuras 17 e 18 mostram as curvas de potencial versus densidade de corrente e densidade de potência versus densidade de corrente da célula para a oxidação do etanol em DEFC obtidos em 90 ° C com diferentes catalisadores, todos com carga de metal igual a 40%. A maior densidade de potência máxima de 42,7 mWcm⁻² foi obtida para a composição de Pt₆₀Sn₄₀/C.

Comparando-se os valores obtidos com valores relatados na literatura para catalisadores de Pt-Sn suportados em C, verifica-se que os catalisadores preparados pelo processo térmico apresentaram, para a oxidação de etanol, desempenho igual ou superior a catalisadores ricos em platina (90:10) [48]. É bastante difícil comparar o desempenho de diferentes materiais catalíticos, principalmente considerando-se que estes materiais são preparados por rotas diferentes e isto leva às mudanças nas composições superficiais e tamanhos de partículas que irão influenciar na atividade catalítica global do material.

Devemos salientar que a comparação destes resultados deve levar em conta que os trabalhos da literatura empregaram metodologias diferentes da utilizada neste estudo sendo os catalisadores preparados pelo método de Bonnemann [53] ou pelo método de co-impregnação e redução [54,55].

Figura 17: Tensão da Célula versus densidade de corrente em uma DEFC utilizando diferentes catalisadores com 40% de metal em 90 °C. Composição de Pt-Sn: (■) 90:10, (●) 80:20, (▲) 70:30, (▼) 60:40, (◆) 50:50.

Figura 18: Densidade de potência versus densidade de corrente para eletrocatalisadores com 40% de metal registrados para uma DEFC usando diferentes catalisadores em 90 °C. Composição de Pt-Sn: (■) 90:10, (●) 80:20, (▲) 70:30, (▼) 60:40, (◆) 50:50.

A tensão de célula e densidade de potência para os eletrocatalisadores com 30% de metal na composição, estão demonstrados nas Figuras 19 e 20. Foi identificado que o eletrocatalisador $\text{Pt}_{90}\text{Sn}_{10}/\text{C}$ mostrou a maior atividade que as outras razões molares de PtSn . Sendo que o aumento da pressão de etanol e da pressão de oxigênio para esse eletrocatalisador aumenta a densidade de potência da célula a combustível. Para temperaturas acima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ o aumento da pressão de etanol na célula faz com que a densidade de potencia aumente. O aumento da pressão de etanol na temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, se fez necessária para evitar a perda de eficiência da célula por volatilização e formação de bolha da solução de etanol.

Figura 19: Tensão de célula unitária versus densidade de corrente, registrado em uma DEFC unitária com o anodo $\text{Pt}_{90}\text{Sn}_{10}$ (30% metal) com uma membrana de Nafion 117, com eletrodo de área superficial de 5 cm^2 .

Figura 20: Densidade de potência versus densidade de corrente registrado para uma DEFC unitária com o anodo $Pt_{90}Sn_{10}$ (30% metal) com uma membrana de Nafion 117, com eletrodo de área superficial de $5\ cm^2$.

A Tabela 6 mostra um resumo dos valores experimentais obtidos em uma DEFC unitária utilizando eletrocatalisadores com 40% de metal para diferentes composições em comparação com valores apresentados na literatura.

O valor médio obtido para todos os eletrocatalisadores $PtSn/C$ com 30% de metal é de $54\ mW\ cm^{-2}$ (Tabela 7). Vale ressaltar notificar que o eletrocatalisador $Pt_{90}Sn_{10}/C$ exibe a maior densidade de potencia para células a combustível ($71,8\ mW\ cm^{-2}$).

Tabela 6: Resultado das condições de operação da DEFC em 90 °C para eletrocatalisadores com 40% de metal na composição, etanol = 1 mol dm⁻³ L⁻¹.

Catalisador	Potencial de circuito aberto (V)	Densidade de Corrente mA/cm ⁻²					Densidade de potência máxima mW cm ⁻²
		0,7V	0,6 V	0,5 V	0,4 V	0,3 V	
90-10	0,693	0	3,6	21,2	52,1	93,9	28,3
80-10	0,676	0	3,0	16,9	42,5	76,8	23,2
70-30	0,717	0,3	8,9	31,3	69,2	110,9	33,4
60-40	0,746	3	27,0	60,7	100,1	142,1	42,7
50-50	0,741	3	21,2	53,7	93,7	142,0	40,8
PtSn • 100:20	-	10	40	63	100	120	35

- [28]

Pode ser observado na Tabela 6 que a máxima densidade de potência obtida para o catalisador preparado por decomposição térmica foi para a composição Pt₆₀Sn₄₀ seguida da composição Pt₅₀Sn₅₀.

O potencial de circuito aberto para as células a combustíveis utilizando PtSn/C com 40% de metal esta representado na Tabela 6 para eletrocatalisadores com 30% de metal na Tabela 7.

Tabela 7: Resultado das condições de operação da DEFC unitária a 90 °C para eletrocatalisadores com 30% de metal na composição e Nafion 117

Catalisador	Potencial de circuito aberto (V)	Densidade de Corrente mA/cm ⁻²	Densidade de potência máxima mW cm ⁻²
90-10	0,810	160,11	71,8
80-10	0,790	120,00	51,8
70-30	0,810	180,08	55,7
60-40	0,770	159,92	49,0
50-50	0,76	140,55	42,3

Na Figura 21, tem-se o efeito da concentração na operação da DEFC. Pode ser observado que na temperatura de 90°C o aumento da concentração de etanol não promove mudanças significativas nas condições de operação da célula.

Figura 21: Potencial e densidade de potência versus densidade de corrente em função da concentração de etanol para a DEFC para o catalisador $\text{Pt}_{60}\text{Sn}_{40}$ em 90 °C com 40% de metal na composição.

Os resultados da DEFC mostram que os eletrocatalisadores com 30% de metal na composição, apresentaram os melhores desempenhos quando comparado aos eletrocatalisadores com 40% de metal. Uma das causas prováveis dessa diferença é o tamanho dos cristais, enquanto os eletrocatalisadores com 30% de metal apresentaram tamanho de partículas na ordem de 3,0 nm nanômetros e tamanho médio de cristalitos de 5,5 nm, os eletrocatalisadores com 40% de metal apresentam tamanhos de partículas de 5 nm e tamanho médio de cristalito de 5,6 nm.

Outro ponto importante é que o desempenho dos eletrocatalisadores com 30% de metal, é diferente, conforme muda à quantidade de Sn na composição (mol). Os melhores desempenhos apresentados são os eletrocatalisadores com menor quantidade de estanho, o que está de acordo com Liu *et al* [51].

Capítulo V

Conclusões

O método utilizado na preparação dos eletrocatalisadores de PtSnO₂/C se mostrou bastante eficiente tendo permitido a obtenção de catalisadores na forma de pós com tamanhos de partículas da ordem de nanômetros, com boa estabilidade eletroquímica e composição homogênea. Os eletrocatalisadores de PtSn/C apresentaram tamanho médio de partícula da ordem de 4 nm e as análises de EDX indicaram que a composição nominal está de acordo com a composição real do catalisador, o que prova o controle estequiométrico do método. Nos experimentos de difração de raios X verificou-se que há a formação de SnO₂ e Pt metálica, mas não foi observada a formação de ligas metálicas do tipo Pt₃Sn.

Nos experimentos de voltametria cíclica, as correntes de oxidação do etanol iniciaram-se em potenciais próximos a 0,2 V vs ERH, abaixo dos potenciais encontrados para eletrocatalisadores sem a adição de Sn, provando que a adição de Sn na composição dos eletrocatalisadores é benéfica.

Em relação aos estudos de oxidação de etanol realizados em meia célula pode-se concluir que, para aplicações práticas, os eletrocatalisadores contendo em suas composições menores quantidades de Sn possuem menor potencial de eletrooxidação das moléculas orgânicas comparados aos eletrocatalisadores com altas quantidades de Sn.

A análise dos produtos da eletrólise do etanol em potencial constante mostrou a formação de acetaldeído, ácido acético e CO₂. Foi sugerido um esquema reacional para explicar os resultados obtidos. Neste esquema é proposto que o mecanismo bifuncional é responsável pela formação de ácido acético e CO₂. O CO₂ é formado por mais de uma etapa de reação que

envolvem a quebra da ligação C-C. A formação preferencial de acetaldeído e ácido acético e não de CO₂ prejudicam o desempenho da célula a combustível, pois a quantidade de elétrons produzida na reação é menor.

Os testes em célula a combustível mostraram que os eletrocatalisadores com 30 % de metal na composição tiveram os melhores desempenhos quando comparados aos eletrocatalisadores contendo 40 % de metal. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que os eletrocatalisadores com maiores quantidades de metal apresentaram maior aglomeração, o que está de acordo com a literatura.

O método utilizado na preparação do catalisador permitiu a síntese de materiais possíveis de serem utilizados em sistemas tais como células a combustível. Porém necessita-se de algumas melhoras para promover a quebra da ligação C-C do etanol na reação de oxidação, formação de partículas menores e mais dispersas podendo assim aumentar o desempenho e eficiência da célula a combustível.

Capítulo VI

Referências

- [1] **C. D., Keeling, T. P. Whorf, The Carbon Dioxide Research Group**, “Atmospheric CO₂ concentrations (ppmv) derived from in situ air samples collected at Mauna Loa Observatory”, Hawaii. Scripps Institution of Oceanography (SIO). University of California, La Jolla, California USA 2093-0444. Disponível em 13 de junho de 2002.
em: <http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/ndp001/maunaloa.co2>. Acesso em: 02/09/2006.
- [2] Site da internet http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_Cell Acesso em 20/09/2006.
- [3] **C. H. Brian Steele, A. Heinzl**, “Materials for fuel-cell technologies.” Nature 414 (2001) 345.
- [4] **H. Wendt, M. Linardi, E. M. Aricó**, “Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias.” Química Nova 25 (2002) 470-476.
- [5] **E. Ticianelli, E. R. Gonzalez**, “Célula combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade.” Química Nova, 12 (1989) 268.
- [6] **K. Kordesh, G. Simader**, “Fuel Cells and their applications.” Ed. VCH: Weinheim, Alemanha (196) 375.
- [7] **H. Went, M. Götz, M. Linardi**, “Tecnologia de célula a combustível.” Química Nova, 23 (2000) 538.
- [8] **H. Mercedes Villullas, E. A. Ticianelli, E. R. González**, “Célula combustível: Energia Limpa a partir de fontes renováveis.” Química Nova na Escola, 15 (2002) 28-34.
- [9] **EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation**, “Fuel Cell Handbook.” (Fifth Edition), Outubro de 2000.
- [10] **W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin**, “Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells.” App. Catalysis B: Environmental 46 (2003) 273.
- [11] **L. Jiang, Z. Zhou, W. Li, W. Zhou, S. Song, H. Li, G. Sun, Q. Xin**, “Effects of Treatment in Different Atmosphere on Pt₃Sn/C Electrocatalysts for Ethanol Electro-oxidation.” Energy & Fuel 18 (2004) 866.

- [12] **X. Ren, M. S. Wilson, S. Gottesfeld**, “High Performance Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cells.” *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L12.
- [13] **R. Ianniello, V. M. Schmidt, J. L. Rodrigues, E. Pastor**, “Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu.” *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 167.
- [14] **J. Willsau, J. Heitbaum**, “Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labelling.” *J. Electroanal. Chem.* 194 (1985) 27.
- [15] **X.H. Xia, H.-D. Liess, T. Iwasita**, “Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes.” *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 233.
- [16] **P. Gao, S.-C. Chang, Z. Zhou, M.J. Weaver**, “Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy.” *J. Electroanal. Chem.* 272 (1989) 161.
- [17] **V.M. Schmidt, R. Ianniello, E. Pastor, S.R. Gonzalez**, “Electrochemical Reactivity of Ethanol on Porous Pt and PtRu: Oxidation/Reduction Reactions in 1 M HClO₄.” *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17901.
- [18] **L. P. R. Profeti**, Tese de Doutorado apresentada na FFCLRP em 28/07/2004, “*Estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos a base de Pt, Ru e Sn preparados pelo processo Pechini na oxidação de pequenas moléculas orgânicas*” Proc. Fapesp 00/02656-0
- [19] **E. V. Spinacé, A. O. Neto, M. Linardi**, “Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles.” *J. Power Sources* 129 (2004) 121.
- [20] **C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Deline, C. Coutanceau, J. M. Léger**, “Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC).” *J. Power Sources* 105 (2002) 283.
- [21] **T. Iwasita**, “Electrocatalysis of methanol oxidation.” *Electrochim. Acta.* 47 (2000) 3663.
- [22] **S. S. Gupta, J. Datta**, “An investigation into the electro-oxidation of ethanol and 2-propanol for application in direct alcohol fuel cells (DAFCs).” *J. Chem. Sci.* 117 (2005) 337.
- [23] **A.Oliveira, M. J. Giz, J. Perez, E. A Ticianelli, E. R. Gonzalez**, “The Electro-oxidation of Ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo Particles Supported on High-Surface-Area Carbon” *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A 272.
- [24] **L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou, Q. Xin**, “Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell.” *Catalysis Today* 93–95 (2004) 665.

- [25] W. H. Lizcano-Valbuena, Valdecir A. Paganin, E. R. Gonzalez, “Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts.” *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3715.
- [26] S.Q. Song, W.J. Zhou, Z.H. Zhou, L. H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou, P. Tsiakaras, “Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes.” *Int. J. Hydrog. Energy* 30 (2005) 995.
- [27] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E. M. Belgsir, C. Lamy, “On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies.” *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 81.
- [28] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, “Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell.” *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 439.
- [29] P. Olivi, E. C. Pereira, E. Longo, J. A. Varela e L. O. S. Bulhões, “Preparation and characterization of a dip-coated tin dioxide film for transparent electrodes for transmissive electrochromic devices.” *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) L81.
- [30] L.P.R. Profeti, F.C. Simões, P. Olivi, K.B. Kokoh, C. Coutanceau, J.-M. Léger, C. Lamy, “Application of Pt + RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC.” *Journal of Power Sources* 158 (2006) 1195.
- [31] G.A. Camara, T. Iwasita. “Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration.” *J. Electroanal. Chem.*, 578 (2005) 315–321.
- [32] N. Fujiwara, K. A. Friedrich, U. Stimming, “Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry.” *J. Electroanal. Chemistry*, 471 (1999) 120.
- [33] H.Wang, Z.Jusys, R. J.Behm, “Ethanol electro- oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt3Sn catalysts: A quantitative DEMS study.” *Journal of Power Sources*, 154 (2006) 351.
- [34] T. Iwasita, E. Pastor, “A dems and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum.” *Electrochim. Acta* 39 (1994) 531.
- [35] J.P.I. de Souza, J.B. Rabelo, I.R. de Moraes, F.C. Nart, “Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy.” *J. Electroanal. Chem.* 420 (1997) 17.
- [36] J.P.I. de Souza, S.L. Queiroz, K. Bergamaski, E.R. Gonzalez, F.C. Nart, “Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques”. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9825.
- [37] G.A. Camara, R.B. de Lima, and T. Iwasita, “Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst compo.” *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 812.

- [38] **M.H. Shao., R.R Adzic**, “Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study.” *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2415.
- [39] **J. Shin, J. T. C. Korzeniewski, C. S. Hoaglund**, “Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes.” *Surf. Sci.*, 1996. 364(2) 122.
- [40] **F. C. Simões, D. M. dos Anjos, F. Vigier, J.-M. Léger, F. Hahn, C. Coutanceau, E. R. Gonzalez. G. Tremiliosi-Filho, A. R. de Andrade, P. Olivi, K. B. Kokoh**, “Electroactivity of tin modified platinum electrodes in the ethanol electrooxidation.” *J. Power Sources* (artigo em elaboração).
- [41] **K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe, H. Matsumoto**, “Sonochemical Preparation and Catalytic Behavior of Highly Dispersed Palladium Nanoparticles on Alumina” *Chem. Mater.* 12 (2002) 3006.
- [42] **L.-W.H. Leung, S.-C. Chang, M.J. Weaver**, “Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe : Electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt (111) surfaces.” *J. Electroanal. Chem.* 266 (1989) 317.
- [43] **C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Contanceau, J.M. Leger**, “Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts.” *Electrochim. Acta* 22–23 (2004) 3901.
- [44] **E. Antonili**. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. *J. Mater. Sci.* **38** (2003) 2995.
- [45] **T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W.F. Lin, W. Vielstich**, “Methanol Oxidation on PtRu Electrodes. Influence of Surface Structure and Pt-Ru Atom Distribution.” *Langmuir* 16 (2000) 522.
- [46] **A. L. N. Pinheiro, A. Oliveira-Neto, E. C. de Souza, J. Perez, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, E. Gonzalez**. “Electrocatalysis on Nobel Metal and Noble Metal Alloys Disperse don High Surface Área Carbon.” *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, 6 (2003) 1.
- [47] **Ch. Comninellis e G. P. Vercesi**, “Problems in DSA[®] coating deposition by thermal decomposition.” *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 335.
- [48] **E.A Batista, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, T. Iwasita**, “New mechanistic aspects of methanol oxidation.” *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 273.
- [49] **J.M. Léger**, “Preparation and activity of mono or bi-metallic nanoparticles for electrocatalytic reactions.” *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3123.

- [50] **M. B. Oliveira, L. P.R. Profeti, P. Olivi**, “Electrooxidation of methanol on PtM_yO_x ($M = \text{Sn, Mo, Os or W}$) electrodes.” *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 703.
- [51] **Z. Liu, B. Guo, L. Hong, T.H. Lim**, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 2453.
- [52] **M. Arenz, V. Stamenkovic, B. Blizanac, K. Mayrhofer, N. Markovic, P. Ross**. “Carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H_2 , CO, and H_2/CO mixtures.: Part II: The structure–activity relationship.” *J. Catal.*, 232 (2005) 402.
- [53] **H. Bonnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jousen, B. Korall**, “Formation of Colloidal Transition Metals in Organic Phases and Their Application in Catalysis.” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1312.
- [54] **C.L. Pieck, P. Marecot and J. Barbier**, “Effect of Pt-Re interaction on sulfur adsorption and coke deposition.” *Appl. Catal. A: General* 145 (1996) 323.
- [55] **C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amoros, H. Yamashita, S. de Miguel and O.A. Scelza**, “XAFS Study of Dried and Reduced PtSn/C Catalysts: Nature and Structure of the Catalytically Active Phase.” *Langmuir* 16 (2000) 1123.