Anais 2022
24ª Semana de Pesquisa da Universidade Tiradentes
"Bicentenário da Independência: ESG e ODS como pilares para o desenvolvimento científico e transformação social"
08 a 11 de novembro de 2022
ISSN: 1807-2518

SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES DO TIPO CASCA-NÚCLEO PtRu@PbPd/C PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE METANOL EM MEIO ÁCIDO

Luane Beatriz Oliveira dos Santos[1,2] (PROBIC/ Unit);
Dara Silva Santos [2,3], Katlin Ivon Barrios Eguiluz [2,3], Giancarlo Richard Salazar Banda[2,3](Orientador)
luane.beatriz@souunit.com.br

[1] Universidade Tiradentes/Engenharia Química/Aracaju/SE
[2] Instituto de Tecnologia e Pesquisa/Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia/Aracaju/SE
[3] Universidade Tiradentes/Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos/Aracaju/SE

1.06.00.00-0 – Química; 1.06.03.02-6 – Eletroquímica

RESUMO

Introdução: As células a combustível de metanol direto são dispositivos eletroquímicos capazes de converter a energia química, proveniente da oxidação das moléculas de metanol sobre a superfície dos eletrocatalisadores, em energia elétrica e térmica[1]. O metanol vem sendo amplamente investigado em função da sua elevada densidade energética e pela facilidade do seu transporte e armazenamento dentro dos dispositivos[1]. A formação de ligas metálicas e a adoção de morfologias diferentes são abordagens que proporcionam melhorias às propriedades catalíticas dos eletrocatalisadores, tornando-os materiais mais eficientes na oxidação das moléculas[2]. Metais como o Ru, o Pb e o Pd quando incorporados junto à Pt na composição, bem como a formação da morfologia casca-núcleo, tendem a potencialiazar a ação dos efeitos eletrônicos e geométricos nas propriedades catalíticas dos materiais, os quais resultam em desempenhos catalíticos satisfatórios ao longo das reações[2]. **Objetivos:** Sintetizar eletrocatalisadores do tipo casca-núcleo PtRu@PbPd/C variando as proporções molares do Pb e do Pd na relação Pt:Ru:Pb:Pd,visando estudar o desempenho dos mesmos frente a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido. **Metodologia:** Os eletrocatalisadores foram sintetizadas adotando razões molares Pt:Ru:Pb:Pd (3:1:0,25:0,75; 3:1:0,5:0,5; 3:1:0,75:0,25 e 3:1:1:0), a partir do método de redução química dos precursores metálicos por ácido fórmico. Os desempenhos catalíticos dos materiais frente a oxidação do álcool foram investigados a partir de voltametrias cíclicas, curvas de polarização, diagramas de Tafel, testes cronoamperométricos e voltametrias de dessorção oxidaiva de CO. **Resultados:** Os eletrocatalisadores $Pt_3Ru_1@Pb_{0,75}Pd_{0,25}/C$, $Pt_3Ru_1@Pb_{0,5}Pd_{0,5}/C$, $Pt_3Ru_1@Pb_{0,25}Pd_{0,75}/C$, $Pt_3Ru_1@Pb_1$ e Pt/C comercial apresentaram valores de potencial de início de oxidação do CO entre ~0,44 V e ~0,55 V *vs.* EHMS, sendo o $Pt_3Ru_1@Pb_1/C$ aquele que apresentou o melhor desempenho, iniciando a oxidação da espécie em ~0,44 V *vs.* EHMS. A Pt/C comercial iniciou a oxidação do CO em poteciais maiores aos dos catalisadores sintetizados neste estudo, em ~0,55 V. Por meio das voltametrias cíclicas na presença do álcool e dos diagramas de Tafel observou-se que o eletrocatalisador Pt3Ru1@Pb0,75Pd0,25/C apresentou o menor potencial de início de oxidação, em ~0,47 V vs. EHMS, cerca de ~0,08 V menor do que o Pt/C comerial. Além disso, nas técnicas cronoamperométricas, o $Pt_3Ru_1@Pb_{0,75}Pd_{0,25}/C$ apresentou maior tolerância à inativação, causada pelos intermediários da reação, dos sítios ativos. Os melhores desempenhos por parte do $Pt_3Ru_1@Pb_{0,75}Pd_{0,25}/C$ podem estar associados à maior proporção de átomos de Pb no núcleo, os quais podem ter provocado tensões expansivas mais acentuadas na estrutura cristalina da Pt e interações mais sinérgicas com os átomos dos outros metais, resultando em propriedades catalíticas mais aprimoradas[2]. **Conclusão:** A possível formação da morfologia casca-núcleo e a presença da liga PbPd no núcleo aprimoraram as propriedades catalíticas. Os eletrocatalisadores $Pt_3Ru_1@Pb_{0,75}Pd_{0,25}/C$ e $Pt_3Ru_1@Pb_{0,25}Pd_{0,75}/C$ apresentaram os melhores desempenhos

catalíticos frente a oxidação do álcool. Dentre eles, a superfície do $Pt_3Ru_1@Pb_{0,75}Pd_{0,25}/C$ foi a que se mostrou mais ativa para oxidação das moléculas e mais tolerante à inativação, resultando possivelmente de modificações mais efetivas, por parte das interações atômicas e das tensões de expansão, na estrutura da Pt.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrocatalisadores multimetálicos, estrutura casca-núcleo, eletro-oxidação de metanol.

AGRADECIMENTOS: Agradecemos ao CNPq e a CAPES pela bolsa e pelo auxílio financeiro para realizar este projeto.

ABSTRACT

Introduction: Direct methanol fuel cells are electrochemical devices capable of converting chemical energy, from the oxidation of methanol molecules on electrocatalyst surfaces, into electrical and thermal energy[1]. Methanol has been extensively investigated due to its high energy density and ease of transport and storage in devices[1]. The formation of metallic alloys and the adoption of diverse morphologies are approaches that provide improvements to the catalytic properties of electrocatalysts, making them more efficient materials in the oxidation of this molecule[2]. Metals such as Ru, Pb, and Pd when incorporated into Pt in the composition, as well as the adoption of the core-shell morphology, tend to potentiate the action of electronic and geometric effects on the catalytic properties of materials. These strategies result in catalytic performances more satisfying in oxidation reactions[2]. **Objectives:** To synthesize PbPd@PtRu/C core-shell electrocatalysts varying the molar proportions of Pb and Pd in the Pt:Ru:Pb:Pd ratio aiming to study their performance toward the electrochemical oxidation of methanol in acidic media. **Methodology:** The electrocatalysts were synthesized by adopting Pt:Ru:Pb:Pd molar ratios (3:1:0.25:0.75, 3:1:0.5:0.5, 3:1:0.75:0,25, 3:1:1:0), using the chemical reduction method of metallic precursors by formic acid. The catalytic performance of materials toward alcohol oxidation was investigated using cyclic voltammetry, polarization curves, Tafel diagrams, chronoamperometric tests, and CO stripping. **Results:** The $Pb_{0.75}Pd_{0.25}@Pt_3Ru_1/C$, $Pb_{0.5}Pd_{0.5}@Pt_3Ru_1/C$, $Pb_{0.25}Pd_{0.75}@Pt_3Ru_1/C$, $Pb_1@Pt_3Ru_1/C$, and commercial Pt/C electrocatalysts presented oxidation onset potentials toward CO electro-oxidation between ~0,44 V and 0,55 V vs. RHE, being $Pb_1@Pt_3Ru_1C$ the one that presented the best performance, starting the oxidation of the specie at ~0.44 V vs. RHE. All synthesized electrocatalysts achieved better performances than those achieved by commercial Pt/C, which had an onset potential of ~0,55 V. By means of cyclic voltammetry in the presence of alcohol and Tafel diagrams, it was observed that the $Pb_{0.75}@Pt_3Ru_1/C$ electrocatalyst displays the lowest oxidation onset potential, at ~0.47 V vs. EHMS, about ~0.08 V lower than the commercial Pt/C. The best performances of the $Pb_{0.75}Pd_{0.25}@Pt_3Ru_1/C$ may be associated with a higher proportion of Pb atoms in the nucleus. This higher proportion may have caused enhanced expansive stresses in the Pt crystal structure and more synergistic interactions with the Pt atoms, resulting in improved catalytic properties[2]. **Conclusion:** The possible formation of the core-shell morphology and the presence of the PbPd alloy in the core promoted improvements in the catalytic properties. The $Pb_{0.75}Pd_{0.25}@Pt_3Ru_1/C$ and $Pb_{0.25}Pd_{0.75}@Pt_3Ru_1/C$ electrocatalysts exhibited the best catalytic performance toward the alcohol oxidation. Among them, the surface of $Pb_{0.75}Pd_{0.25}@Pt_3Ru_1/C$ was the most active for the oxidation of methanol molecules and more tolerant to inactivation, possibly resulting from more effective modifications, by atomic interactions and expansion stresses, in the structure of Pt.

KEYWORDS: Multimetallic electrocatalysts, core-shell structure, methanol electro-oxidation.

ACKNOWLEDGEMENTS: We thank CAPES and CNPq for this project's scholarship and financial support.

REFERÊNCIAS/REFERENCES:

[1] ONG, B.C.; KAMARUDIN, S.K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, p. 10142–10157, 2017.

[2] SANTOS, D. S.; ALMEIDA, C. V. S.; TREMILIOSI-FILHO, G.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Improved carbon dioxide selectivity during ethanol electrooxidation in acid media by Pb@Pt/C and Pb@PtSn/C electrocatalysts. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 879, p. 114741, 2020.