

TC  
M...  
OK

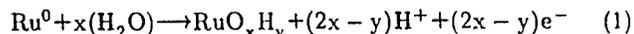
# Eleto-oxidação do metanol sobre eletrocatalisadores Pt-Ru/C preparados pelo método de deposição espontânea

Almir Oliveira Neto, E. G. Franco, E.V. Spinacé e M. Linardi  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (São Paulo)

A reação de eletro-oxidação do metanol foi estudada sobre eletrocatalisadores de platina dispersa e ligas de platina rutênio. Estes sistemas foram preparados pelo método de deposição espontânea. O desempenho dos catalisadores para a oxidação do metanol foi estudado através de perfis voltamétrico.

## 1. Introdução

Um grande esforço vem sendo realizado nos últimos anos para desenvolver um eletrocatalisador que apresente uma alta atividade e uma quantidade reduzida de metal nobre para aplicações em células a combustível de baixa temperatura de operação. Recentemente, Adzic et. al.<sup>1,2,3</sup> utilizaram o método da deposição espontânea para preparar o eletrocatalisador Pt-Ru, reduzindo consideravelmente a quantidade de platina. Segundo os autores somente um quarto de uma monocamada de platina sobre as nanopartículas de rutênio resulta em um eletrocatalisador com maior atividade e tolerância ao envenenamento pelo monóxido de carbono, para oxidações de misturas H<sub>2</sub>/CO, comparativamente aos eletrocatalisadores comerciais contendo ligas Pt-Ru. Ainda não existe um consenso sobre o mecanismo da deposição espontânea de um metal nobre sobre outro. A deposição pode ser atribuída a uma reação química com o hidrogênio adsorvido ou a um mecanismo envolvendo a formação de espécies M-OH na superfície. Neste caso, a interação do rutênio com as moléculas de água pode ser intensificada na presença de eletrólitos contendo espécies oxidantes, como íons de metais nobres, os quais podem promover a oxidação do rutênio, segundo as equações 1 e 2.



Wieckowski et. al.<sup>4,5</sup> prepararam eletrocatalisadores através da deposição espontânea de rutênio sobre nanopartículas de platina (platinum black) e testaram na eletro-oxidação do metanol em potenciais de interesse para células a combustíveis. Os eletrocatalisadores obtidos foram duas vezes mais ativos, em termos de densidade de corrente por área superficial de platina, que os catalisadores comerciais. Neste trabalho são apresentados os resultados preliminares da eletro-oxidação de metanol sobre eletrocatalisadores Pt-Ru/C, preparados através da deposição espontânea de platina sobre nanopartículas de rutênio suportadas em carbono de alta área superficial sem a aplicação de um potencial externo. Utilizou-se, neste estudo, a técnica de eletrodo de camada fina porosa, visando aplicação em células a combustível a membrana polimérica trocadora de prótons.

## 2. Parte Experimental

A fim de obter eletrocatalisadores contendo 10% e 20% em massa de rutênio o carbono Vulcan XC-72 foi impregnado com uma solução de cloreto de rutênio (III) em etanol/H<sub>2</sub>O (50%, v/v). Após a mistura, processou-se uma secagem a 373 K por 2 h. O sólido obtido foi aquecido a 673 K (1 K·min<sup>-1</sup>) sob atmosfera de argônio e reduzido, nesta temperatura, sob atmosfera de hidrogênio por 2 h. Posteriormente, foi resfriado à temperatura ambiente e imerso em uma solução contendo 0.01 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob argônio. A mistura resultante permaneceu sob agitação por diferentes tempos. Em seguida, o sólido foi filtrado, lavado com excesso de água e seco em estufa a 373 K por 2 h.

O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela mistura de 20 mg do catalisador com 3 gotas de solução de Teflon em um becker com 50 mL de água sob agitação em um sistema de ultra-som por 10 minutos. Posteriormente esta mistura foi filtrada em um filtro HAWP01700. A mistura ainda úmida foi então retirada do filtro com auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo, sob leve pressão, procurando deixar a superfície o mais homogênea possível. O bom desempenho do eletrodo de camada fina porosa foi estabelecido através de voltamogramas cíclicos obtidos numa solução de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada com nitrogênio.

Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os experimentos foram realizados em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, utilizando-se um eletrodo de camada fina porosa e uma velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>.

## 3. Resultados e discussão

Na figura 1 são mostrados os voltamogramas cíclicos a 10 mV s<sup>-1</sup> na ausência de metanol em solução para os diferentes eletrocatalisadores preparados.

PRODUÇÃO TECNICO CIENTÍFICA  
DO IPEN  
DEVOLVER NO BALCÃO DE  
EMPRESTIMO

9274

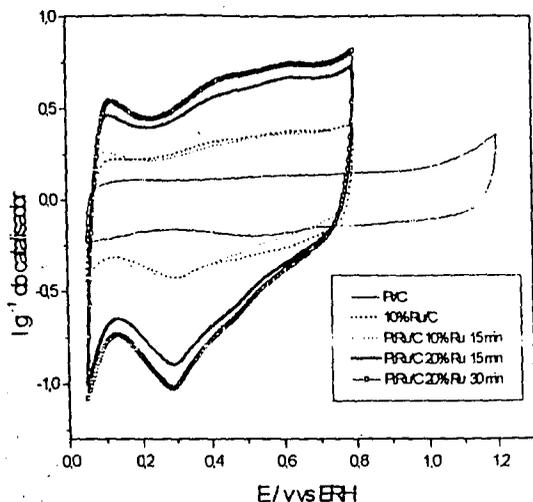


Figura 1. Voltamogramas cíclicos a 10 mV/s na ausência de metanol em solução em atmosfera de  $N_2$ .

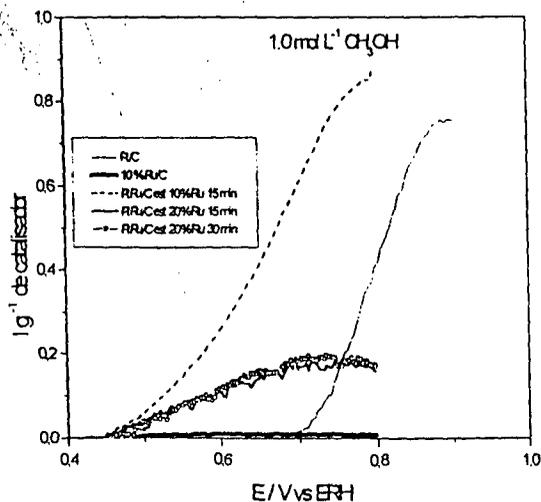


Figura 2. Eletooxidação do metanol para os diferentes eletrocatalisadores, considerando-se a varredura anódica.

O eletrocatalisador de platina apresenta a região de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definida. Este fato está relacionado, provavelmente, à baixa quantidade de platina presente no eletrocatalisador. Os sistemas

Pt-Ru/C apresentam um pico em torno de 0,25 V que pode estar associado à redução de óxidos de rutênio. Observa-se um aumento na espessura da curva voltamétrica com o aumento do teor de rutênio de 10 para 20%. Este comportamento indica, provavelmente, um maior número de espécies oxigenadas, que poderiam auxiliar na oxidação do COads para  $CO_2$ . Na figura 2 é representada a eleto-oxidação do metanol ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), considerando-se apenas a varredura anódica.

Na figura 2 pode-se observar que em torno de 0,5 V, potencial de interesse em aplicações tecnológicas de células a combustível, o catalisador de Pt-Ru/C de 15 min de tempo de deposição, com 10 % Ru, apresenta maiores valores de intensidade de corrente, com relação aos demais eletrocatalisadores, indicando ser este um sistema promissor para futuros testes em células a combustível de metanol direto. Os sistemas de Pt-Ru/C apresentam um melhor desempenho com relação a Pt/C nos potenciais de interesse. Estes resultados ilustram o efeito benéfico da adição de co-catalisadores à platina.

#### 4. Conclusões

O método de preparação por deposição espontânea permitiu a obtenção de materiais eletroativos para a eleto-oxidação do metanol. Este método se mostra uma rota alternativa mais viável economicamente visando aplicações em células a combustível de baixa temperatura de operação.

#### 5. Agradecimentos

A Fapesp e ao CNPq pelo apoio financeiro.

#### 6. Referências

- [1] S.R. Brankovic, J. McBreen and R.R. Adzic. Spontaneous deposition of Pt on the Ru(0001) surface. *J. Electroanal. Chem.*, 503 (2001) 99-104.
- [2] S.R. Brankovic, J.X. Wang and R.R. Adzic. Pt Submonolayers on Ru Nanoparticles: a novel low Pt loading, high Co tolerance fuel cell electrocatalyst. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4-12 (2001) A217-A220.
- [3] S.R. Brankovic, J.X. Wang and R.R. Adzic. New methods of controlled monolayer-to-multilayer deposition of Pt for designing electrocatalysts at an atomic level. *J. Serb. Chem. Soc.*, 66-1-12 (2001) 887-898.
- [4] P. Waszczuk, J. Solla-Gullon, H.S. Kim, Y.Y. Tong, V. Montie, A. Aldaz and A. Wieckowski. Methanol electrooxidation on Platinum/Ruthenium Nanoparticle Catalysts. *J. Catal.*, 203 (2001) 1-6.
- [5] W. Chrzanowski and A. Wieckowski. Ultrafine Films of Ruthenium on Low Index Platinum Single Crystal Surfaces: An Electrochemical Study. *Langmuir*, 13 (1997) 5974-5978.



# ANAIS DO XIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA



CULTURA  
ACADÊMICA  
*E. d. l. o. n. a.*

**01 A 05 DE DEZEMBRO DE 2002**  
**UNESP Câmpus de Araraquara**