

# ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DO METANOL SOBRE ELETROCATALISADORES Pt TERRAS RARAS PREPARADOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL

Marcelo M. Tusi, André Y. Watanabe, Michele Brandalise, Christina A.L.G.O. Forbicini, Marcelo Linardi, Almir Oliveira Neto e Estevam V. Spinacé

Programa Célula a Combustível – IPEN/CNEN, São Paulo - SP - Brasil

*RESUMO: Eletrocatalisadores PtM/C (M = La, Ce, Nd, Sm e Ho) foram preparados pelo método de redução por álcool usando etileno glicol como solvente e agente redutor, ácido cloroplátinico como fonte de platina, sais de terras raras como fonte dos demais metais e Carbone Vulcan XC72 como suporte. Os materiais obtidos foram caracterizados por EDX e a avaliação da atividade catalítica frente a eletro-oxidação do metanol foi realizada através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. O sistema PtLa/C apresentou melhor atividade na região de interesse para aplicações tecnológicas (0,3 a 0,6V) com relação aos outros eletrocatalisadores preparados.*

*Palavras-Chaves: terras raras, eletrocatalisadores, eletro-oxidação do metanol, célula a combustível.*

## INTRODUÇÃO

Células a combustível empregando diretamente álcoois como combustível *Direct Alcohol Fuel Cell* – *DAFC*) são extremamente atrativas como alternativas de fonte de energia para aplicações portáteis, móveis e estacionárias. O álcool é injetado diretamente na célula a combustível, sem qualquer modificação química ou purificação prévia, sendo oxidado no ânodo, enquanto oxigênio é reduzido no cátodo. Isto evita problemas relacionados à produção, purificação e armazenamento do hidrogênio [1,2].

O metanol tem sido considerado o álcool mais promissor, pois é mais eficientemente oxidado que outros álcoois devido a baixa complexidade de sua estrutura molecular. Platina é o eletrocatalisador mais ativo para oxidação do metanol, porém a reação resulta na formação da espécie intermediária CO que adsorve-se nos sítios catalíticos e inibe a reação de oxidação. Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de ligas ou nanocompósitos baseados em platina misturada com outros elementos. A platina envenenada por CO pode ser regenerada via reação do CO superficial com espécies oxigenadas, associadas a um elemento oxofílico, para formar CO<sub>2</sub>. Alta atividade, estabilidade e tolerância a CO de eletrocatalisadores baseados em platina em meio ácido são características adequadas para eletro-oxidação de muitas moléculas orgânicas pequenas tal como o metanol [3,4].

Muitos estudos tem sido realizados para o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para a oxidação de moléculas orgânicas pequenas para células a combustível, particularmente metanol. Sabe-se que a performance de eletrocatalisadores a base de platina na oxidação do metanol melhora na presença de elementos que formam óxidos a baixos potenciais. O estado de oxidação mais estável dos elementos terras raras é o trivalente, sendo que estes elementos formam óxido na presença de oxigênio [5].

Neste trabalho, eletrocatalisadores PtM/C (M = La, Ce, Nd, Sm e Ho) foram preparados pelo processo de redução por álcool [6] e os eletrocatalisadores obtidos tiveram suas atividades frente à eletro-oxidação do metanol testadas visando a aplicação em células a combustível.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os eletrocatalisadores PtM/C foram preparados pelo processo de redução por álcool [6] usando H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O (Aldrich), sais de terras raras (Aldrich) como fontes de metal, etileno glicol (Merck) e Carbone Vulcan XR72 como suporte. As fontes de metal e o suporte de carbono foram adicionados a uma mistura de etileno glicol/água (75/25, v/v). Após foi feita a adição de uma solução de KOH 1 mol L<sup>-1</sup> (razão KOH/PtM = 8). A mistura resultante foi então submetida a refluxo por 3 h. O sólido foi filtrado, lavado com água e seco. A carga nominal de metais nos eletrocatalisadores foi de 20% em massa e a razão atômica Pt:M de 50:50.

As razões atômicas Pt:M foram obtidas por análises de EDX usando um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe eletrônico de 20 keV com micro-analisador EDAX DX-4.

Os estudos eletroquímicos com os materiais preparados foram feitos usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [7]. Uma quantidade de 20 mg do material foi adicionado a solução de 50 mL de água e 3 gotas de uma suspensão 6% de politetrafluoroetileno (PTFE). A mistura resultante foi tratada em um banho ultra-som por 10 minutos, filtrado e transferido para a cavidade do suporte do eletrodo de trabalho (profundidade de 0,4 mm e área de 0,47 cm<sup>2</sup>). Nos experimentos de voltametria cíclica os valores de corrente foram expressos em amperes e

normalizados por grama de platina ( $A_{grPt^{-1}}$ ). A quantidade de platina foi calculada considerando a massa do material presente no eletrodo de referência multiplicada por sua porcentagem de platina. O eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e o contra-eletrodo foi uma placa de platina. As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG01, Brasil) interfaciados em um PC e usando o software Microquímica. As voltametrias cíclicas foram obtidas na ausência e presença de metanol em solução. Os estudos frente a eletro-oxidação do metanol foram realizados na presença de eletrólito suporte ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol na presença de  $\text{N}_2$ . Para as medidas de cronoamperometria o estudo foi realizado no potencial de 500 mV na presença do eletrólito suporte +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol. Utilizou-se como referência o catalisador comercial da E-TEK Pt/C (lote: C0740621), com carga metálica de 20% em massa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

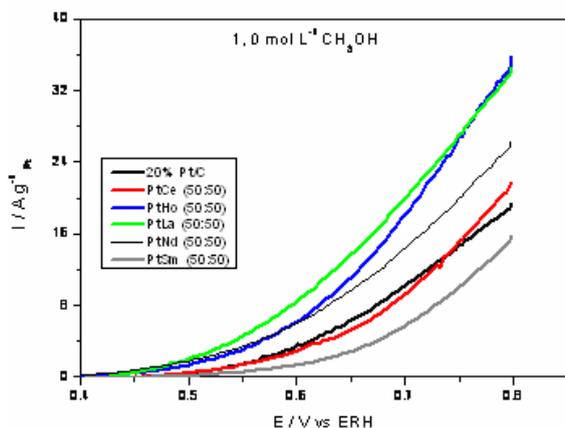
Devido ao potencial de redução dos íons de terras raras ser cerca de 3,5 V mais negativo que o dos íons Pt [5], não é possível reduzir os íons de terras raras nas condições utilizadas. Assim, os eletrocatalisadores PtM/C foram preparados em meio alcalino a fim de depositar os íons de terras raras no suporte de carbono como óxidos e/ou hidróxidos e os íons Pt(IV), os quais são reduzidos pelo etileno glicol nas condições usadas, como Platina metálica. A Tabela 1 ilustra os resultados de EDX para os eletrocatalisadores PtM/C preparados pelo método da redução por álcool. As análises de EDX mostram que a razões atômicas Pt:M obtidas são similares às composições nominais de partida.

**Tabela 1:** Razões atômicas Pt:M dos eletrocatalisadores.

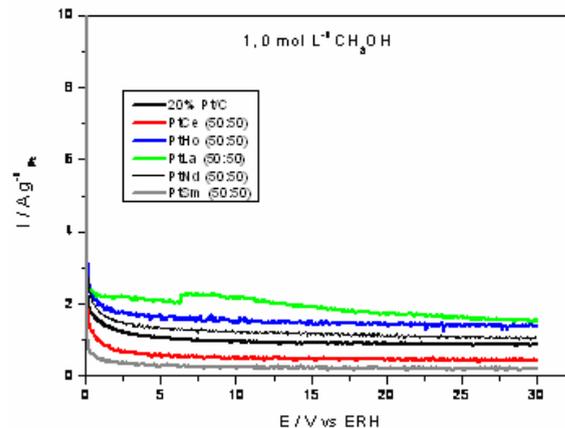
Eletrocatalisadores	Razão Atômica - EDX
	Pt:M
PtLa/C	60:40
PtCe/C	59:41
PtNd/C	62:38
PtSm/C	55:45
PtHo/C	64:36

A Figura 1 ilustra as varreduras anódicas frente a eletro-oxidação do metanol para os eletrocatalisadores PtLa/C, PtCe/C, PtNd/C, PtSm/C e PtHo/C preparados pelo método da redução por álcool em comparação com o catalisador comercial da E-TEK (20%Pt/C). Considerando a região de interesse tecnológica, potenciais de 0,3 a 0,6V, os eletrocatalisadores PtLa/C, PtNd/C e PtHo/C apresentam-se mais ativos que o eletrocatalisador comercial da E-TEK indicando que estas formulações são bastante promissoras para os estudos frente a eletro-oxidação do metanol e para o emprego em células a combustível alimentadas diretamente por metanol (DMFC). Já as formulações PtCe/C e PtSm/C apresentam um desempenho similar a Pt/C nesta faixa de potencial estudada, os quais não são interessante para os estudos em células a combustível alimentadas diretamente por metanol. Considerando os potenciais acima de 0,5 V o sistema PtLa/C apresenta um melhor desempenho com relação as demais formulações preparadas e o catalisador comercial da E-TEK. Em acordo com este trabalho Tang e Lu [4] encontraram que o sistema Pt-terras raras são mais efetivos para a eletro-oxidação do metanol com relação aos eletrocatalisadores Pt/C.

A Figura 2 ilustra os resultados de cronoamperometria em 500 mV para os eletrocatalisadores PtLa/C, PtCe/C, PtNd/C, PtSm/C e PtHo/C preparados pelo método da redução por álcool em comparação com o catalisador comercial da E-TEK (20%Pt/C) frente a eletro-oxidação do metanol. Estes estudos têm como objetivo verificar se os eletrocatalisadores mantêm um melhor desempenho com relação ao sistema Pt/C após 30 minutos de operação. Os resultados com a técnica de cronoamperometria confirmam os resultados de voltametria cíclica, ou seja, os sistemas PtLa/C, PtHo/C e PtNd/C são mais efetivos que os sistemas Pt/C frente a eletro-oxidação do metanol. Observa-se que após 30 minutos de operação os eletrocatalisadores PtCe/C e PtSm/C apresentam um pior desempenho com relação ao catalisador comercial da E-TEK. Os resultados de cronoamperometria mostraram que os eletrocatalisadores PtLa/C e Pt Ho/C são alternativas bastante promissoras para os estudos em células a combustíveis alimentadas diretamente por metanol. Estes também poderiam ser utilizados na formulação de catalisadores ternários tomando como base o sistema PtRu/C.



**Figura 1:** Varredura anódica para os eletrocatalisadores PtLa/C, PtCe/C, PtNd/C, PtSm/C e PtHo/C preparados pelo método da redução por álcool em comparação com o catalisador comercial da E-TEK (20%Pt/C) frente a eletro-oxidação do metanol a 25°C a uma velocidade de varredura de 10mVs<sup>-1</sup>.



**Figura 2:** Resultados de Cronoamperometria em 500mV para PtLa/C, PtCe/C, PtNd/C, PtSm/C e PtHo/C preparados pelo método da redução por álcool em comparação com o catalisador comercial da ETEK (20%Pt/C) frente a eletro-oxidação do metanol a 25°C.

## CONCLUSÕES

A superior atividade do eletrocatalisador PtLa/C com relação ao catalisador comercial ETEK pode ser atribuída ao mecanismo bifuncional, ou seja, a adsorção do metanol ocorre sobre os sítios de platina enquanto que os sítios de lantânio fornecem as espécies oxigenadas em menores potenciais com relação ao catalisador que contém apenas platina facilitando a oxidação do CO a CO<sub>2</sub>. Um trabalho adicional precisa ser realizado a fim de verificar se estes sistemas também são efetivos em células a combustível alimentadas diretamente por metanol.

**AGRADECIMENTOS:** FAPESP, CNPq e CAPES.

## REFERÊNCIAS

- [1] SPINACÉ E.V., LINARDI, M., NETO A.O. "Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts", *Electrochem. Commun.* 7(4): 365-369, 2005.
- [2] WENDT H., GÖTZ M., LINARDI M. "Tecnologia de células a combustível", *Química Nova* 23(4): 538-546, 2000.
- [3] LIU H., SONG C., ZHANG L., ZHANG J., WANG H., WILKINSON D.P. "A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell", *J. Power Sources* 155(2): 95-110, 2006.
- [4] TANG Z., LU G. "High performance rare earth oxides LnO<sub>x</sub> (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr and Nd) modified Pt/C electrocatalysts for methanol electrooxidation", *J. Power Sources*, 2006, in press.
- [5] LUX K.W., CAIRNS E.J. "Lanthanide-Platinum Intermetallic Compounds as Anode Electrocatalysts for Direct Ethanol PEM Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.* 155(6): 1132-1138, 2006.
- [6] SPINACÉ E.V., NETO A.O., LINARDI M., FRANCO, E.G., LINARDI M., GONZALEZ E.R. "Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons", *Química Nova* 27(4): 648-654, 2004.
- [7] GONZALEZ E.R. "Eletrocatalise e poluição ambiental" *Química Nova* 23(2): 262-266, 2000.

**e-mail dos autores:**

[mmtusi@yahoo.com.br](mailto:mmtusi@yahoo.com.br), [espinae@ipen.br](mailto:espinae@ipen.br), [aolivei@ipen.br](mailto:aolivei@ipen.br).