



VIII Encontro Regional de Catalise

VIII ERCat2008 / GRCat3 - SBCat

16 a 17 de maio de 2008 – Campinas/Paulínia-SP



PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRuNi/C PELO MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL PARA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DIRETA DE METANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Vilmária A. Ribeiro, Almir Oliveira Neto, Marcelo Linardi e Estevam V. Spinacé

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP, e-mail: vilmariaap@gmail.com, espinace@ipen.br

Introdução

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem os geradores de energia estacionários e portáteis e a eletrotração. Ultimamente, as células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustível (Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC) vêm despertando bastante interesse. O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados sendo os eletrocatalisadores PtRu/C (nanopartículas PtRu suportadas em carbono) os mais ativos. Diversos estudos têm mostrado que a atividade dos eletrocatalisadores PtRu é bastante influenciada pelo método de preparação e que a adição de uma pequena quantidade de níquel a estes eletrocatalisadores os torna mais ativos na eletro-oxidação do metanol (Liu *et al.*, 2006). Neste trabalho, estudamos a preparação de eletrocatalisadores PtRuNi/C pelo método da redução por álcool (Spinacé *et al.*, 2003) e testamos na eletro-oxidação de metanol visando aplicação em células a combustível tipo DMFC.

Experimental

Preparação dos eletrocatalisadores PtRuNi/C pelo método da redução por álcool

Foram utilizados $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich), $RuCl_3 \cdot 1,5H_2O$ (Aldrich) e $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ como fonte de metais, etileno glicol (Merck) como solvente e agente redutor e Carbon Vulcan XC72R como suporte. Os sais metálicos e o suporte de carbono foram adicionados a uma mistura de etileno glicol/água de 3/1 (v/v) e a mistura resultante foi tratada em banho de ultra-som por 5 min e após isso submetida a refluxo por 3 h. A seguir, o sólido foi filtrado, lavado com água e seco. Para o catalisador preparado na presença de KOH foi utilizado uma solução 1 mol L^{-1} e razão atômica KOH/metais igual a 8.

Estudo da eletro-oxidação do metanol

A eletro-oxidação de metanol foi estudada por voltametria cíclica usando a técnica de eletrodo de camada fina porosa. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQP01 e utilizando uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os estudos da eletro-oxidação de metanol foram realizados a temperatura ambiente utilizando solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Resultados e Discussão

Os eletrocatalisadores PtRuNi/C (razão atômica Pt:Ru:Ni de 50:40:10) foram preparados pela co-redução dos íons Pt(IV), Ru(III) e Ni(II) usando etileno glicol como solvente e agente redutor na presença do suporte de carbono (Tabela 1). A análise por EDX mostra que apenas o catalisador PtRuNi/C preparado na presença de KOH apresentou uma razão atômica Pt:Ru:Ni similar a razão nominal. Para o material preparado na ausência de KOH a análise qualitativa do meio reacional após a separação do eletrocatalisador indicou a presença de íons Ni(II) em solução. Isto pode ser devido ao alto potencial de redução do Ni(II) quando comparado aos íons de metais nobres como Pt(IV) e Ru(III). No entanto, foi observado (Hedge *et al.* 1997) que nanopartículas de Ni com estrutura cúbica de face centrada (CFC) podem ser formadas a partir de $Ni(OH)_2$ em etileno glicol usando Pd ou Pt como agentes nucleantes. Estas condições são bastante similares às

utilizadas em nossa metodologia em meio alcalino. Os difratogramas de raios-X são mostrados na Figura 1a, onde se observa um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ o qual é associado ao suporte de carbono. Os electrocatalisadores PtRuNi/C apresentam quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina.

Tabela 1. Razão atômica, tamanho de cristalito e % metal dos electrocatalisadores PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool (20% massa, razão atômica Pt:Ru:Ni de 50:40:10).

electrocatalisador	Razão molar KOH/metais	Razão atômica Pt:Ru:Ni - EDX	Tamanho médio de cristalito (nm)	% massa de metais - TGA
PtRuNi/C	--	53:44:3	2,3	20
PtRuNi/C	8	48:40:12	<2	10

Observa-se para o electrocatalisador PtRuNi/C preparado na presença de KOH (Fig. 1a) um deslocamento dos picos relativos a fase CFC para ângulos maiores o que pode indicar a formação de liga entre a Pt, o Ru e o Ni. No entanto, observa-se para este material (Tabela 1) que somente 10% em massa de metais foi depositada no suporte de carbono.

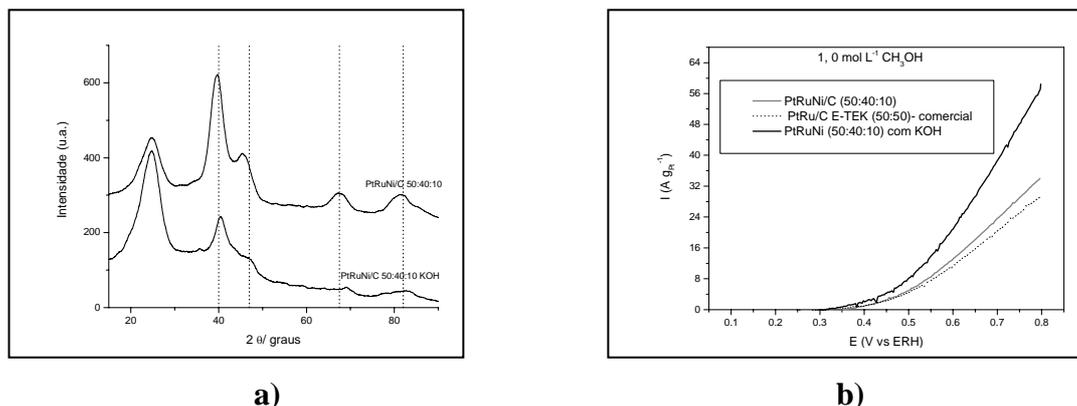


Figura 1 – a) Difratogramas dos electrocatalisadores e b) avaliação electrocatalítica dos electrocatalisadores PtRuNi/C.

O electrocatalisador PtRuNi/C preparado na presença de KOH (Fig.1b) apresentou maiores valores de corrente (amperes por grama de Pt) na eletro-oxidação de metanol que o electrocatalisador PtRuNi/C preparado na ausência de KOH e o catalisador comercial PtRu/C E-TEK em toda faixa de potencial estudada.

Conclusões:

A síntese deve ser realizada em meio alcalino para que ocorra a redução e a incorporação do níquel nas nanopartículas metálicas. Os electrocatalisador PtRuNi/C preparado nesta condição apresentou uma boa atividade para a eletro-oxidação do metanol, no entanto, modificações no procedimento de síntese devem ser efetuadas (razão KOH/metais) para que ocorra a deposição total das nanopartículas metálicas no suporte de carbono.

Agradecimentos: CNPq, FAPESP e MCT-FINEP ProH₂ pelo apoio financeiro.

Referências

- Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang J., Wang H. and Wilkinson, D.P. *J. Power Sources*, 155, p.95- 110, 2006.
- Spinacé, E.V., Neto, A.O., Vasconcelos, T.R.R and Linardi, M., Patente BR200304121-A
- Hedge, M.S., Larcher, D., Dupont, L., Beaudoin, B., Tekaiia-Elhsissen, K. and Tarascon, J.M., *Solid State Ionics*, 93, p.33-50, 1997.