

EPB25

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

Vilmária A. Ribeiro, Olandir V. Correa, 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, Tel. 55 11 38169445, Fax: 55 11 38169440,
e-mail: vilmariaap@gmail.com, espinaace@ipen.br

Resumo

Os eletrocatalisadores PtRu/C (razão atômica Pt:Ru de 50:50) e PtRuNi/C (razão atômica Pt:Ru:Ni de 50:40:10) foram preparados pelo método da redução por álcool utilizando etileno glicol como solvente e agente redutor. Os materiais obtidos foram caracterizados por EDX, XRD e TGA. A eletro-oxidação de metanol foi estudada por cronoamperometria utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. O eletrocatalisador PtRuNi/C apresentou um melhor desempenho na eletro-oxidação do metanol a temperatura ambiente que o eletrocatalisador PtRu/C 50:50.

Palavras-chaves: eletrocatalisadores PtRuNi/C, redução por álcool, metanol, células a combustível

Abstract

PtRu/C electrocatalyst (Pt:Ru atomic ratio of 50:50) and PtRuNi/C electrocatalyst (Pt:Ru:Ni atomic ratio of 50:40:10) were prepared by the alcohol-reduction process using ethylene glycol as solvent and reducing agent. The obtained materials were characterized by EDX, XRD and TGA. The electro-oxidation of methanol was studied by chronoamperometry using the thin porous coating technique. PtRuNi/C electrocatalyst showed superior performance for methanol electro-oxidation at room temperature compared to PtRu/C electrocatalyst.

Keywords: PtRuNi/C electrocatalyst, alcohol-reduction process, methanol, fuel cell

Introdução

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários, portáteis e a eletrotração.

Dentre os diversos tipos de células a combustível uma das mais promissoras é a do tipo eletrólito polimérico sólido (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Esta célula utiliza uma membrana condutora de prótons como eletrólito a qual separa o ânodo, onde combustível é oxidado, do cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio do ar produz água como único produto da reação, ou seja, não há produção de poluentes. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha assim formada produz trabalho elétrico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se platina como catalisador. Por outro lado, o uso de hidrogênio como combustível apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura, como por exemplo, seu armazenamento, o que dificulta o seu uso para certas aplicações como a utilização em veículos e em equipamentos portáteis. 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 os mais ativos [1-5].

Diversos estudos têm mostrado que a atividade dos eletrocatalisadores PtRu é bastante influenciada pelo método de preparação [2,6] e que a adição de um terceiro ou quarto elemento a estes eletrocatalisadores os tornam mais ativos na eletro-oxidação do metanol [7,8]. Choi et al. [9] prepararam nanopartículas PtRuNi (razão atômica de 5:4:1) na forma de liga pelo método de redução com borohidreto e mostraram que este material apresentou-se mais ativo na oxidação de metanol que as nanopartículas PtRu (razão atômica de 1:1). Wang et al. [10] utilizaram como eletrocatalisador PtRuNi/C, o qual foi preparado com razão atômica 60:30:10 utilizando borohidreto como agente redutor, e também observaram uma melhora no desempenho em relação ao catalisador PtRu/C. Martinez-Huerta et al. [11] prepararam eletrocatalisadores PtRuNi/C pelos métodos coloidal e de microemulsão e também verificaram que a presença de níquel modificou o comportamento dos eletrocatalisadores PtRu/C na eletro-oxidação de metanol. Resultados similares foram descritos por Zhang et al. [12] para nanopartículas PtRuNi preparadas por microemulsão.

Recentemente, mostramos que os eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool, desenvolvido no IPEN/CNEN-SP, mostraram-se bastante ativos na eletro-oxidação de álcoois [13,14]. Neste trabalho, estudamos a preparação de eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C pelo método da redução por álcool e testamos na eletro-oxidação de metanol visando aplicação em células a combustível tipo DMFC.

Experimental

Preparação e Caracterização dos Eletrocatalisadores PtRuNi/C

Os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C foram preparados pelo método da redução por álcool [13,14]. 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. Após, o sólido será filtrado, lavado com água e seco a $70^\circ C$ por 2 h. Os eletrocatalisadores PtRu/C (razão atômica Pt:Ru de 50:50) e PtRuNi/C (razão atômica Pt:Ru:Ni de 50:40:10) foram

preparados com 20% de metais em massa. As sínteses foram também realizadas utilizando uma razão molar KOH/metais de 8.

As razões atômica Pt:Ru:Ni foram determinadas por análise de raios-X por energia dispersiva (EDX) usando um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe de elétrons de 20 KeV e equipado com um microanalisador EDAX DX-4.

As análises por difração de raios-X (XRD) foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Multiflex usando uma fonte radiação CuK α . O tamanho médio de partículas foi calculado utilizando-se a equação de Scherrer [15].

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu D-50. As amostras foram aquecidas em um cadinho de platina de 25 a 1000°C (5°C min⁻¹) sob atmosfera de oxigênio. A carga metálica determinada dessa forma [16] foi utilizada para a normalização dos valores de corrente por grama de Platina.

Eletro-oxidação de metanol

A eletro-oxidação de metanol foi estudada por cronoamperometria usando a técnica de eletrodo de camada fina porosa [17]. O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela adição de 20 mg do catalisador e 3 gotas de solução de Teflon em 50 mL de água. A mistura resultante foi colocada em um sistema de ultra-som por 10 min sob agitação. Após este período a mistura foi filtrada em um filtro Millipore HAWP04700. A mistura ainda úmida foi então retirada do filtro com auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo (0,30 mm de profundidade e 0,36 cm² de área), sob leve pressão, procurando deixar a superfície o mais homogênea possível. A quantidade de eletrocatalisador no eletrodo de trabalho foi determinada com precisão de 0,0001 g. As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado utilizando um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQP01. Os estudos da eletro-oxidação de metanol foram realizados a temperatura ambiente utilizando solução 1,0 mol L⁻¹ de metanol em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Nestes experimentos os valores de corrente (I) são expressos em Amperes e normalizados por grama de platina (A g_{Pt}⁻¹). A quantidade platina foi calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina.

Resultados e Discussão

Os eletrocatalisadores PtRu/C (razão atômica Pt:Ru de 50:50) e 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).

Tabela 1. Razão atômica e tamanho de partículas dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool.

eletrocatalisador	Razão molar KOH/metais	Razão atômica Pt:Ru:Ni - nominal	Razão atômica Pt:Ru:Ni - EDX	Tamanho médio de cristalito (nm)	Massa de Metais – TGA (%)
PtRu/C	--	50:50	51:49	2,2	20
PtRu/C	8	50:50	50:50	< 2	8
PtRuNi/C	--	50:40:10	53:44:3	2,3	20

Para o eletrocatalisador PtRu/C a análise por EDX mostrou que a razão atômica Pt:Ru é bastante similar a composição nominal (50:50). A análise por EDX do eletrocatalisador Pt:Ru:Ni/C apresentou uma razão atômica Pt:Ru:Ni de 54:44:3, sugerindo que a maior parte do níquel não foi incorporado neste material nas condições de síntese. 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 potencial de redução mais negativo dos íons Ni(II) quando comparado aos íons de metais nobre como Pt(IV) e Ru(III) [18]. As sínteses foram então realizadas em meio básico através da adição de uma solução de KOH ao meio reacional (razão molar KOH/metais = 8). Dessa forma, o pH do meio reacional encontra-se na faixa de 11-12, o que, a princípio, permite depositar os íons Ni(II) na forma de óxido e/ou hidróxido, enquanto que, os íons Pt(IV) e Ru(III) continuam a ser reduzidos pelo etileno glicol a forma metálica nestas condições [19]. Assim, como mostrado na Tabela 1, as razões atômicas obtidas por EDX para os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C preparados na presença de KOH são bastante próximas as razões nominais. Os tamanhos médio de cristalito para os materiais preparados na ausência de KOH no meio reacional são maiores que 2 nm, enquanto que, para os eletrocatalisadores preparados na presença de KOH são menores que 2 nm. O menor tamanho médio de cristalito pode ser atribuído a estabilização eletrostática dos íons OH⁻ adsorvidos nas superfícies das nanopartículas metálicas inibindo seu crescimento [18]. As quantidades de metais depositadas no suporte de carbono foram determinadas por TGA (Tabela 1). Para os eletrocatalisadores preparados na ausência de KOH as quantidades depositadas foram bastante semelhantes às quantidades nominais (20% em massa), entretanto, para os eletrocatalisadores preparados na presença de KOH, as quantidades de metais depositadas foram apenas cerca de 10%.

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C são mostrados na Figura 1.

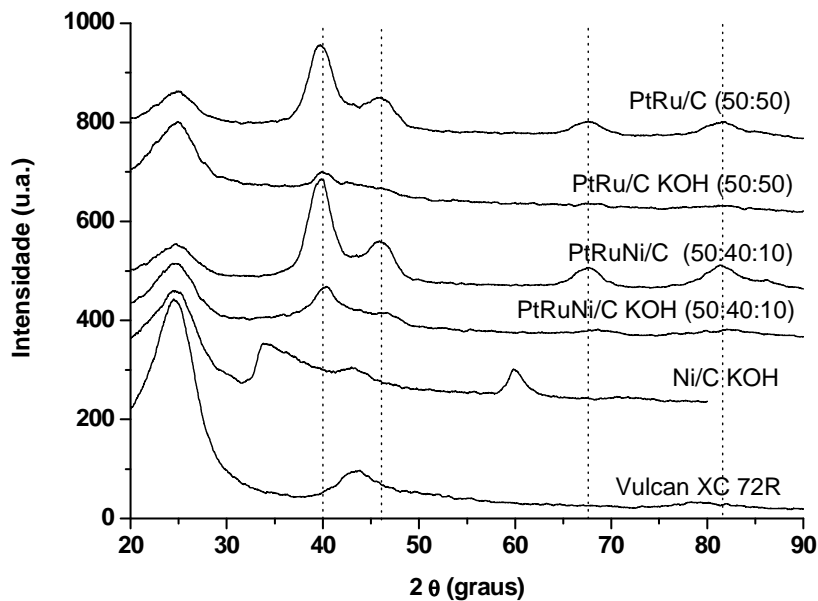
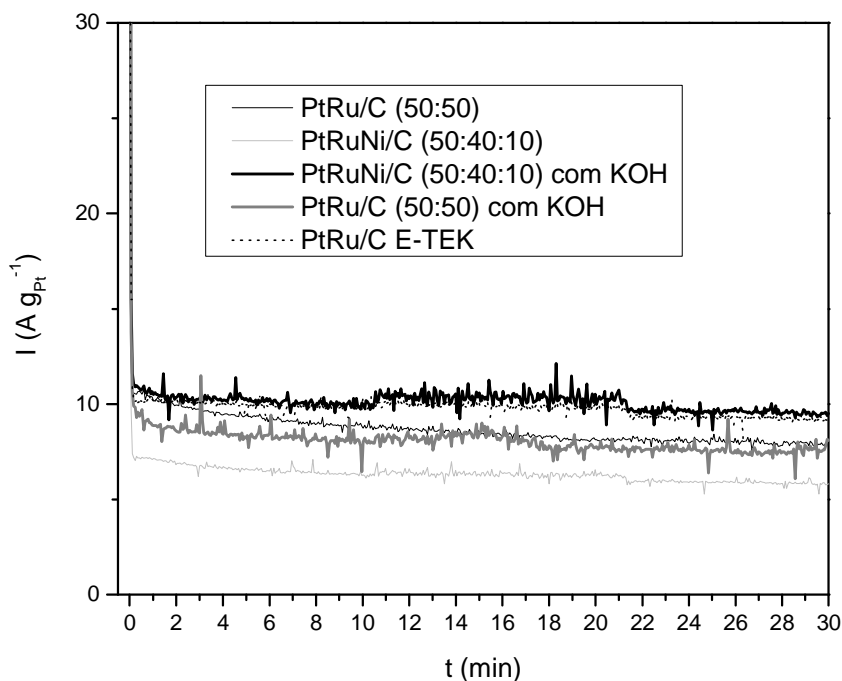


Figura 1. Difratomogramas de raios X dos electrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C

Em todos os difratogramas observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ o qual é associado ao suporte de carbono. Quando Ni/C é preparado pelo método da redução por álcool na ausência de KOH, também não se observa a redução dos íons Ni(II) e o difratograma obtido é similar ao do suporte de carbono. Quando a síntese de Ni/C é realizada na presença de KOH observa-se a presença de picos no difratograma em $2\theta = 33^\circ$, 37° e 60° , os quais são atribuídos a uma fase Ni tetragonal [20]. Os electrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C, preparados na ausência e na presença de KOH no meio reacional,

apresentam quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° os quais são associados aos



planos (111), (200), (220), e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina [13]. Nos difratogramas dos eletrocatalisadores PtRuNi/C não são observados picos relativos as fases Ni ou Ru metálico ou fases óxidos/hidróxidos desses metais. Resultados similares foram observados por outros autores para eletrocatalisadores PtRuNi preparados na forma de ligas ou suportados em carbono por diferentes metodologias [8-12]. Por outro lado, observa-se para o eletrocatalisador PtRuNi/C preparado na presença de KOH um deslocamento dos picos relativos a fase CFC para ângulos maiores quando comparado aos eletrocatalisadores PtRu/C e ao eletrocatalisador PtRuNi/C preparado na ausência de KOH. O deslocamento para ângulos maiores pode indicar a formação de liga entre a Pt, o Ru e o Ni, o qual apresenta tamanho atômico menor que a Pt e o Ru [8-12].

Figura 2. Comparação das curvas cronoamperométricas para os catalisadores PtRu/C e PtRuNi/C com potencial fixo de 500mV por 30min

Na Figura 2 são apresentados os estudos de cronoamperometria em 500 mV por 30 min. Os resultados mostram que o eletrocatalisador PtRuNi com razão atômica 50:40:10 preparado na presença de KOH apresentou um melhor desempenho que os catalisadores PtRu/C razão atômica 50:50. Isto demonstra também o efeito benéfico da adição de níquel ao eletrocatalisador PtRu/C preparado pelo método da redução por álcool, como já observado para eletrocatalisadores PtRuNi preparados por outras metodologias [9-12].

Conclusões

Para que ocorra a redução dos íons Ni(II) e a incorporação no suporte de carbono a síntese dos eletrocatalisadores PtRuNi/C pelo método da redução por álcool deve ser realizada em meio alcalino. O difratograma de raios-X do eletrocatalisador PtRuNi/C 50:40:10 apresentou uma estrutura cúbica de face centrada de platina e suas ligas e, este apresentou um melhor desempenho na eletro-oxidação do metanol a temperatura ambiente que os eletrocatalisadores PtRu/C 50:50. Modificações estão sendo feitas no procedimento de síntese a fim de incorporar toda a carga metálica no suporte de carbono.

Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPESP pelos auxílios concedidos.

Referências Bibliográficas

1. H. Wendt, M. Götz, M. Linardi, *Quim. Nova* 2000, 23, 538.
2. E. V. Spinacé, A.O. Neto, E.G. Franco, M. Linardi, E.R. Gonzalez, *Quim. Nova* 2004, 27, 648.
3. L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming, *Fuel Cells* 2001, 1, 5.
4. B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature* 2001, 414, 345.
5. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J-M. Léger, *J. Power Sources* 2002, 105, 283.
6. H. Liu; C. Song; L. Zhang; J. Zhang; H. Wang; D.P. Wilkinson *J. Power Sources* 2006, 155, 95.
7. E.G. Franco, A. Oliveira Neto, M. Linardi, E. Aricó, *J. Braz. Chem. Soc.* 2002, 13, 516.
8. K-W. Park, J-H. Choi, S-A. Lee, C. Pak, H. Chang, Y-E. Sung, *J. Catal.* 2004, 224, 236.
9. J-H. Choi; K-W. Park; B-K. Kwon; Y-E. Sung *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, A973.
10. Z.B. Wang; G.P. Yin, P.F. Shi; Y.C. Sun *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006, 9, A13.
11. M.V. Martínez-Huerta; S.Rojas; J.L. Gómez de la Fuente; P. Terreros; M.A. Pena; J.L.G. Fierro *Appl. Catal. B* 2006, 69, 75.
12. X. Zhang,; F. Zhang; R-F. Guan; K-Y. Chan *Mater. Res. Bull.* 2007, 42, 327
13. E.V Spinacé; A. Oliveira Neto; T.R.R. Vasconcellos; M. Linardi *J. Power Sources* 2004, 137, 1.
14. E.V. Spinacé; A.O.Netto; T.R.R. Vasconcelos; M. Linardi, *Pedido de Depósito de Patente INPI-RJ, PI0304121-2*, 2003.
15. V. Radmilovic; H.A. Gasteiger; P.N. Ross Jr. *J. Catal.* 1995, 154, 98.
16. A.O. Baturina, S.R. Aubuchon, K.J. Wynne *Chem. Mater.* 2006, 18, 1498.
17. A.O. Neto; M.J. Giz; J. Perez; E.A. Ticianelli; E.R. Gonzalez *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, A272.
18. K-C. Huang; S.H. Ehrman *Langmuir* 2007, 23, 1419.
19. Y. Wang; J. Zhang; X. Wang; J. Ren; B.Zuo; Y. Tang *Top. Catal.* 2005, 35, 35.A.
Roy, V. Srinivas, S. Ram, J.A. de Toro, U. Mizutani, *Physical Review B* 2005, 71, 184443.