

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR ÁCIDO CÍTRICO PARA APLICAÇÃO COMO ÂNODO NA OXIDAÇÃO DIRETA DE METANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Roberto Willyan Ramon V. da Silva*, Estevam V. Spinacé**, Marcelo Linardi**, Almir Oliveira Neto**

* *Aluno de graduação em M.P.C.E. – FATEC-SP iniciação científica no IPEN (bolsa FAPESP)*

** *Pesquisador, Laboratório de Células a Combustível, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP*

E-mail: r_willyan@yahoo.com.br

Resumo

Este trabalho foi realizado no laboratório de Células a Combustível do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN/CNEN-SP com a finalidade de estudar a preparação de eletrocatalisadores contendo nanopartículas platina-rutênio ancoradas em carbono de alta área superficial (PtRu/C) utilizando ácido cítrico como agente redutor e visando a aplicação destes materiais como ânodo na oxidação direta de metanol.

Após os testes preliminares que constatarem a eficiência de catalisadores, fez-se necessário a otimização do método. Para tanto, após determinação de valores adequados de temperatura, tempo do refluxo, filtragem e secagem, foram variados outros parâmetros da preparação como concentração de ácido cítrico, razão molar entre platina (Pt) e rutênio (Ru), ordem de adição dos reagentes e testes de outros meios reacionais com ácido cítrico para redução.

Os catalisadores foram caracterizados por análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) para determinação da razão atômica entre Pt e Ru, análise de difração de raios-X (XRD) para determinação do tamanho de partículas e composição de fases, e por Voltametria Cíclica pela técnica do Eletrodo de Camada Fina Porosa para o estudo do desempenho dos catalisadores frente a eletro-oxidação do metanol.

Pelo método de redução por ácido cítrico foi possível obter-se catalisadores de PtRu com diferentes proporções entre platina e rutênio. Concentrações próximas de 1:1 ~ 1:5 da razão molar entre PtRu e ácido cítrico mostraram ser suficientes para a redução completa dos íons metálicos utilizados na preparação.

A adição ao meio reacional de hidróxido de potássio e de etileno glicol ocasionaram uma diminuição no tamanho das nanopartículas resultando em eletrocatalisadores PtRu/C mais ativos para eletro-oxidação de metanol.

Introdução

Nas últimas décadas tem-se observado um acentuado crescimento da demanda de energia, tanto a nível individual como global resultado do intenso progresso econômico e industrial [1].

As principais fontes dessa energia, os combustíveis fósseis, são geralmente utilizadas em máquinas térmicas, em veículos e caldeiras industriais entre outros. Estes combustíveis, além de não renováveis produzem quantidades consideráveis de poluentes como o CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e particulados, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenômenos indesejáveis como, por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida. [1].

Uma conversão eficiente de energia, partindo de fontes renováveis, aparece como uma necessidade cada vez mais crescente. Por outro lado, existe um grande interesse em se pesquisar sistemas de geração de energia não poluentes e não nocivos à saúde do homem, tendo em vista o controle da poluição ambiental. Nos grandes centros urbanos, onde circulam diariamente um número excessivo de veículos movidos com combustíveis fósseis, este problema esta atingindo níveis alarmantes.

Algumas substâncias orgânicas são consideradas promissoras combustíveis para alimentar conversores eletroquímicos. Estas substâncias são oxidadas no ânodo, enquanto oxigênio, puro ou proveniente do ar, é reduzido no cátodo, sem produção de poluentes nocivos a saúde, gerando corrente de forma limpa e eficiente. A eletrocatalise do metanol, por exemplo, é tema de grande interesse justificado pela procura de novos sistemas conversores de energia mais eficientes e menos poluentes.

As células a combustível têm-se mostrado uma alternativa interessante na solução dos problemas da geração de energia elétrica limpa com alta eficiência e apresentam ainda grandes possibilidades no que tange a conversão de energia no futuro.

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletrotração. Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária é a de baixa temperatura (~80°C) do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Estas células, que utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, consistem de um ânodo, onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido.

Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio do ar produz água e calor como produtos da reação, ou seja, a produção de poluentes é mínima (apenas vapor d'água). 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 [3-6].

O hidrogênio pode ser obtido pela reforma a vapor de hidrocarbonetos ou pela eletrólise da água. Apesar da eletrólise produzir hidrogênio de alta pureza seu custo é ainda razoavelmente maior do que o obtido pela reforma a vapor. Por outro lado, na reforma a vapor o hidrogênio obtido ainda é bastante impuro, contendo cerca de 6~7% de CO. O monóxido de carbono não é tolerado nas células a combustível à baixa temperatura, pois envenena o catalisador de platina. Desse modo, é necessário reduzir seu conteúdo a menos de 10 ppm. Ultimamente o problema da presença de CO no hidrogênio está sendo contornado com o desenvolvimento de catalisadores tolerantes ao mesmo. Estes consistem em ligas de platina com metais, como Ru, Sn entre outros, que facilitam a oxidação do CO a CO₂. Desse modo níveis de CO de até 150 ppm têm sido tolerados.

No desenvolvimento das células a combustível, apesar de avanços terem sido alcançados em vários campos, como eletrocatalise, eletrólitos, estrutura dos eletrodos, entendimento teórico da difusão do gás e da engenharia da célula a combustível, muitas questões ainda não estão esclarecidas. Dentre elas o efeito da preparação do eletrocatalisador e a morfologia na eficiência eletrocatalítica [5]. Acredita-se que a preparação tem uma influência importante no desempenho do catalisador [4,5]. Um dos obstáculos da comercialização de células tipo PEM é o alto custo dos metais nobres (principalmente platina e rutênio) usados nos eletrocatalisadores. Dessa maneira, busca-se diminuir a quantidade de metais nobres no ânodo e no cátodo bem como melhorar a tolerância ao CO no ânodo [7]. O catalisador Pt-Ru tem se mostrado o mais ativo quando se utilizam misturas H₂/CO ou metanol como combustíveis, no entanto, os métodos convencionais de preparação como impregnação e redução química do metal precursor não possibilitam um controle satisfatório do tamanho e distribuição das nanopartículas metálicas formadas [8]. Os métodos coloidais têm a vantagem de produzir nanopartículas metálicas pequenas, uniformes e bem distribuídas, no entanto, as metodologias de preparação são bastante complexas e/ou apresentam alto custo [9].

Para este trabalho, foi preparado em nosso laboratório o eletrocatalisador PtRu/C via redução química por ácido cítrico empregando uma metodologia bastante simples e o material resultante apresentou bons resultados na eletro-oxidação de metanol.

Células a Combustível

Nas células a combustível a energia elétrica é resultado de reações espontâneas que ocorrem em seus eletrodos. Nestas células a conversão de energia é feita de forma silenciosa e praticamente não poluente, um exemplo é a célula a combustível alimentada por hidrogênio puro tendo como produto da reação somente água e calor.

Já foram construídas células a combustível com eficiência elétrica de 45% e eficiência total superior a 80%, aproveitando o calor gerado pela própria célula. Um problema apresentado pelas células a combustível é o seu elevado custo de entrada no mercado.

A avaliação do desempenho de uma célula a combustível se faz geralmente pelo estudo de sua curva de polarização que relaciona o potencial da célula com a densidade de corrente.

Para células com hidrogênio e oxigênio, com o sistema operando em baixas correntes, deveria se ter um potencial próximo ao potencial reversível da reação global que é de 1,23V (à temperatura ambiente). Na prática este valor não é atingido, visto que no catalisador a reação tem uma velocidade finita produzindo perdas por ativação (principalmente do cátodo). À medida que se aumenta a exigência de corrente, começa a prevalecer uma perda devido à resistência ôhmica da célula e aos processos difusivos. Finalmente em regiões de correntes elevadas, os gases não conseguem atingir rapidamente o catalisador e o potencial cai rapidamente ficando o processo controlado pelo transporte de massa.

Os principais tipos de células a combustível são classificados de acordo com o eletrólito utilizado e a temperatura de operação, como por exemplo, as células exemplificadas a seguir [1,2].

Células de Óxido Sólido

As células de óxidos sólidos utilizam como eletrólito óxidos refratários que exibem uma considerável condutividade iônica em temperaturas acima de 900°C. A principal vantagem deste tipo de células é que os próprios eletrodos podem atuar como reformadores de outros combustíveis, gerando o hidrogênio necessário para a alimentação. Por ser mais focado o uso como geradora estacionária de energia elétrica, em residências ou hospitais, por exemplo, o calor produzido por este tipo de células a combustível também pode ser aproveitado para o aquecimento de ambientes, por exemplo [1,2].

Células de Eletrólito Polimérico Sólido

O eletrólito consiste numa membrana condutora iônica umedecida com água e temperatura de operação por volta de 80°C. Para evitar o envenenamento dos eletrodos, deve-se utilizar hidrogênio com teor de CO menor que 10 ppm como combustível, porém o ar atmosférico pode ser usado como agente oxidante. As células de eletrólito

polimérico sólido podem atingir elevadas densidades de potência e por este motivo, são as mais indicadas para utilização em veículos elétricos.

As investigações atuais na área relacionam-se com os estudos da estrutura, balanço de água, composição e minimização do uso do catalisador nos eletrodos de difusão de gás empregados nestes sistemas [1,2].

Célula de Metanol Direto

O hidrogênio apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos. Devido a esta situação, têm surgido esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos. Neste sentido, o combustível que atualmente apresenta resultados mais encorajadores para sua oxidação em eletrodos é o metanol. A produção do metanol é um processo bem conhecido e o armazenamento e distribuição não oferecem os inconvenientes do hidrogênio. Além disso, há vários outros fatores que o tornam interessantes, como por exemplo, a eliminação de sistemas complexos de humidificação e térmicos. Desta forma, o produto final poderá apresentar um preço significativamente mais baixo que o sistema hoje existente de célula a combustível. Nos últimos anos os esforços para implementar as células com metanol direto, tem levado a um progresso significativo em termos de se obter densidades de correntes adequadas.

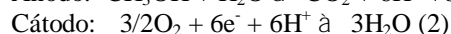
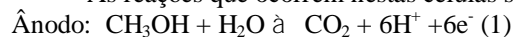
O metanol tem sido utilizado diretamente como combustível em células de eletrólito polimérico sólido. As células a combustível de metanol direto (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell) utilizam metanol na forma de vapor ou diretamente líquido como combustível e operam em baixas temperaturas (<100°C). A DMFC é composta por dois eletrodos porosos em contato com uma membrana trocadora de prótons.

Um dos maiores problemas das células a combustível de metanol direto que utilizam Nafion[®] como eletrólito é que a mistura líquida (metanol + água) atravessa a membrana do ânodo para o cátodo, devido a alta permeabilidade do metanol na membrana causando uma perda de atividade do cátodo, e o desempenho da célula cai significativamente. Hoje em dia as pesquisas se concentram na busca de membranas que sejam menos permeáveis ao metanol e catalisadores específicos no cátodo que promovam apenas a redução de oxigênio.

A reação de eletro-oxidação completa do metanol envolve seis elétrons, mas sua cinética é bastante lenta e com formação de intermediários fortemente adsorvidos. Um destes intermediários, o monóxido de carbono (CO_{ads}), envenena o

catalisador de platina, diminuindo assim o número de sítios ativos, podendo chegar até a impedir que a reação de eletro-oxidação prossiga caso seja atingida a concentração máxima tolerável. Para células de eletrólito polimérico, por exemplo, a reação de oxidação de hidrogênio é bloqueada pela presença de CO em quantidades superiores a 10ppm. A oxidação desses intermediários a CO₂ requer a adsorção de espécies que contenham oxigênio (OH, H₂O). A platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO₂ e por isso se faz necessário utilizar materiais alternativos como ligas de platina-rutênio (PtRu). Nestes catalisadores o metal ligado a platina forma óxidos superficiais em potenciais mais baixos (< 0,4V), facilitando a oxidação dos intermediários da reação.

As reações que ocorrem nestas células são:



Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar a preparação dos eletrocatalisadores via redução química por ácido cítrico, pois os resultados preliminares da eletro-oxidação de metanol mostraram que o sistema PtRu preparado por este método apresentou melhor resultado quando comparado ao eletrocatalisador PtRu preparado pelo método do ácido fórmico modificado e, além disso, o desempenho deste eletrocatalisador acima de 0,5V foi superior ao do eletrocatalisador PtRu comercial E-TEK[®], que é considerado como referência em termos de desempenho [10].

Assim sendo, pretende-se aperfeiçoar as condições de preparação dos eletrocatalisadores de liga platina-rutênio suportados em carbono de alta área superficial (PtRu/C) via redução por ácido cítrico e testá-los na eletro-oxidação direta de metanol, utilizando a técnica de eletrodo de camada fina porosa para avaliação dos diferentes sistemas de eletrocatalisadores preparados, visando assim aplicações futuras em células a combustível do tipo PEMFC.

A preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C pela redução do método do ácido cítrico foi otimizada através da variação de parâmetros, como:

- Concentração de ácido cítrico
- Razão atômica entre Pt e Ru
- Variação do meio reacional

Procedimentos Experimentais

Os catalisadores de platina-rutênio suportados em carbono (PtRu/C) foram preparados pelo método do ácido cítrico, sendo caracterizados pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e por difração de raios-X (XRD).

Os resultados eletroquímicos apresentados neste trabalho foram obtidos através da técnica de

voltametria cíclica utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de camada fina porosa.

Método de Redução Via Ácido Cítrico

Para a síntese do catalisador foi utilizado um balão volumétrico confeccionado em vidro pirex de 100mL de fundo redondo onde foi adicionado sob leve agitação magnética o volume de 50mL de água deionizada (18MΩ filtrada em sistema Milli-Q), a massa de sal de rutênio $\text{RuCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ Aldrich, com auxílio de uma pipeta graduada foi adicionado ao balão o volume de solução de platina $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aldrich (1g/20mL), posteriormente adicionou-se as massas de ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Merck e o suporte de carbono Vulcan XC-72R de alta área superficial (aproximadamente $230\text{m}^2/\text{g}$). A mistura foi levada ao ultra-som por 5 minutos para melhor dispersão e posteriormente o balão foi acoplado à um condensador de refluxo tipo bola (Allihn) ficando o balão em banho de óleo de silicone à cerca de 110°C sob agitação constante por 3 horas, posteriormente utilizando-se um funil de Büchner, um Kitassato e bomba de vácuo, esta mistura foi filtrada em papel filtro (porosidade ~ $6\mu\text{m}$), lavada com água DI abundante e secada em estufa à 70°C [10].

Depois de seco, o catalisador era homogeneizado com o auxílio de almofariz e pistilo de ágata e armazenado em frascos de acrílico.

Variação de Parâmetros do Método do Ácido Cítrico

A fim de se otimizar o catalisador preparado pelo método de redução química pelo ácido cítrico, foram propostas algumas modificações à metodologia inicial descrita anteriormente.

As variações de parâmetros analisadas foram:

1. Variação da concentração de ácido cítrico
2. Variação da razão atômica entre Pt e Ru
3. Variação do meio reacional

Variação da concentração de ácido cítrico

Posteriormente foi preparada uma série de eletrocatalisadores $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$ (razão atômica entre Pt:Ru = 50:50) com 20% em massa de metal, via redução pelo método do ácido cítrico como agente redutor, variando-se apenas a razão molar entre PtRu e ácido cítrico (1:0,5; 1:1; 1:5 e 1:10). Preparou-se 200mg de cada eletrocatalisador suficientes para as caracterizações e testes.

Variação da razão atômica entre Pt e Ru

Uma segunda série de eletrocatalisadores PtRu/C foi preparada semelhantemente como a descrita anteriormente, fixando-se a concentração de ácido cítrico (razão molar entre PtRu : ácido cítrico) em 1:5 e variando-se apenas a razão atômica entre a

platina e o rutênio nas proporções (Pt:Ru) de 50:50, 70:30, 80:20 e 90:10.

Variação do meio reacional

Foi preparada uma série de catalisadores usando o ácido cítrico como agente redutor mais uma segunda solução de reagente que altera o meio reacional, visando tentar estabilizar o crescimento da partícula, com base em reagentes utilizados como estabilizantes em outros métodos de redução.

Na variação do meio reacional, utilizou-se o ácido cítrico como agente redutor em soluções diluídas (75:25 - reagente:H₂O) de triacetin, acetonitrila, tetrahidrofurano, etileno glicol e hidróxido de potássio. Inicialmente no balão de 100mL de fundo redondo, adicionou-se os 37,5mL dos reagentes para análise diluídos em 12,5mL de água deionizada. O restante da preparação seguiu o padrão do método do ácido cítrico para o eletrocatalisador $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$ na proporção de 1:1 entre metal e ácido cítrico.

Meio reacional Ácido Cítrico e Etileno Glicol

Para o reagente Etileno Glicol também foram preparados outros catalisadores $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$ variando-se a proporção entre metal e ácido cítrico (1:1, 1:5, 1:10) para se estudar a influência do ácido cítrico na síntese destes catalisadores.

Meio reacional Ácido Cítrico e Hidróxido de Potássio

Para o reagente hidróxido de potássio, preparou-se um catalisador $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$ na razão de metal:ácido cítrico de 1:1 e razão de metal:KOH de 1:10.

Voltametria Cíclica (Eletrodo de Camada Fina Porosa)

A voltametria cíclica é uma técnica de análise eletroquímica bastante útil para o estudo da eletroatividade de espécies, determinação de mecanismos e taxas de oxidação/redução das reações e para estudo da superfície de eletrodos. A técnica de voltametria cíclica consiste em, a partir de um potencial inicial (E_i), variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura (v) constante até um potencial final (E_f) e então retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial. Para isso são necessários uma célula eletroquímica com eletrodos fixos de referência, eletrodo auxiliar (conhecido também como contador ou contra-eletrodo) e o eletrodo de trabalho, cuja superfície consiste no eletrocatalisador a ser analisado. Um potenciostato e um sistema eletrônico computacional são necessários para aquisição dos dados. O sinal de potencial aplicado é produzido por um gerador de onda triangular. Este sinal entra em um potenciostato que compara a voltagem aplicada à diferença de voltagem entre os eletrodos de

trabalho e de referência. Se há uma diferença entre os dois valores de voltagem então o potenciostato ajusta o potencial entre os dois eletrodos. O potenciostato também impede grandes passagens de corrente através do eletrodo de referência. Isto é importante porque correntes grandes causam diferenças entre o potencial medido do eletrodo de trabalho. Os eletrodos auxiliar e de referência são conectados ao potenciostato enquanto o eletrodo de trabalho é conectado a um conversor de corrente pra tensão. O conversor de corrente para tensão converte a corrente medida que passa pelo eletrodo de trabalho para uma tensão que pode ser registrada. Com os dados gerados são plotados gráficos da intensidade de corrente em função da diferença da tensão de varredura versus o potencial do eletrodo de referência.

Neste trabalho utilizou-se o potenciostato/galvanostato da Microquímica® (modelo MQPG01, Brasil) acoplado a um microcomputador do tipo IBM-PC com software da própria Microquímica®.

A seguir serão apresentados os detalhes da célula eletroquímica utilizada, bem como seus eletrodos e eletrólito.

Célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em soluções de $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de ácido sulfúrico na presença e ausência de metanol utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de um compartimento.

Eletrodo de Referência:

Eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) em $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 potencial constate de 0,0V.

Contra Eletrodo:

Uma placa platinizada, de área geométrica de $2,0 \text{ cm}^2$, soldada a um fio de platina.

Eletrodo de Trabalho:

Para confecção do eletrodo contendo a camada fina porosa, um cilindro de grafite pirolítico com base de área $0,196 \text{ cm}^2$ foi moldado em Teflon® de tal modo que pudesse ser adaptado a um suporte especialmente construído para se adaptar ao sistema do potenciostato. No cilindro de grafite foi feita uma cavidade (0,3 mm de profundidade) para a colocação da camada ativa do catalisador disperso.

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as caracterizações físicas (Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva e Difração de Raios X) e eletroquímicas (Voltametria Cíclica – Eletrodo de Camada Fina Porosa).

Caracterização

Depois de preparados os catalisadores pelo método de redução por ácido cítrico, estes foram caracterizados através das técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Difração de Raios-X (XRD).

Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Uma fina camada de pó do eletrocatalisador é colada em suporte de alumínio por fita dupla face. O aparelho utilizado para análise é o microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL30 com feixe de elétrons de 20KeV equipado com o microanalisador EDAX modelo DX-4.

Os resultados das análises por energia dispersiva de raios-X (EDX) nos permitiram obter informações como, por exemplo, as composições atômicas de cada elemento da liga platina-rutênio usando a análise quantitativa referente apenas entre os dois elementos da liga do catalisador.

A tabela 1 mostra os resultados da análise de EDX obtidos para diferentes catalisadores preparados (a margem de erro do equipamento é de cerca de 5%).

Tabela 1 - Composição atômica entre Pt:Ru (EDX) para os catalisadores 50%Pt : 50%Ru ancorados em Carbono variando-se a razão molar entre PtRu:ácido cítrico.

razão molar PtRu : ácido cítrico	razão atômica Pt:Ru (nominal)	% atom. Pt (EDX)	% atom. Ru (EDX)
1 : 0,5	50:50	45	55
1 : 1	50:50	39	61
1 : 5	50:50	45	55
1 : 10	50:50	60	40

Os resultados da tabela 1 mostram-se equivalentes aos valores nominais dentro da margem de erro experimental do equipamento de medida de EDX.

Tabela 2 - Resultados da composição atômica Pt:Ru (EDX) para os catalisadores PtRu/C preparados com razão entre PtRu:ácido cítrico de 1:5 variando-se a razão atômica entre Pt:Ru.

razão atom. Pt:Ru (nominal)	% atom. Pt (EDX)	% atom. Ru (EDX)
50:50	46	54
70:30	69	31
80:20	70	30
90:10	83	17

Para os dados da tabela 2 nota-se que os valores obtidos de razão atômica, considerando-se os erros experimentais, encontram-se dentro do esperado, salvo para as razões atômicas (80:20) e (90:10).

Tabela 3 - Razões atômicas entre Pt:Ru obtidas por EDX para catalisadores Pt₅₀Ru₅₀/C reduzidos em diferentes meios reacionais, (AC) Ácido Cítrico, (EG) Etileno Glicol, (KOH) Hidróxido de Potássio.

Agente redutor do catalisador Pt ₅₀ Ru ₅₀ /C	razão atômica Pt:Ru (nominal)	% atom. Pt (EDX)	% atom. Ru (EDX)
(37,5 mL Etileno Glicol)	50:50	49	51
PtRu:AC (1:1) + (37,5mL EG)	50:50	54	46
PtRu:AC (1:5) + (37,5mL EG)	50:50	54	46
PtRu:AC (1:10) + (37,5mL EG)	50:50	53	47
PtRu:AC (1:1) + PtRu : KOH (1:10)	50:50	47	53

Pode-se observar na tabela 3 que o etileno glicol (EG) é um ótimo agente redutor para catalisadores PtRu/C visto que o erro porcentual entre o valor das razões atômicas nominal e o obtido por EDX é de apenas 2%. Estando neste caso, todos os resultados condizentes com o valor esperado.

Considerando a margem de erro do equipamento e os erros experimentais pode-se constatar uma boa eficiência na preparação de catalisadores pelo método de redução por ácido cítrico visto que, dentro da margem de erro, a maioria dos valores obtidos equivalem aos valores nominais pretendidos.

Análise de Difração de Raios-X (XRD)

As medidas de difração de raios-X foram obtidas em um difratômetro de raios-X da Rigaku modelo Multiflex com fonte de radiação de CuK_α (λ=1,54056 Å), velocidade de varredura de 2° (2θ)/min.

As análises nos difratogramas de raios-X permitiram a confirmação de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores bem como a estimativa do tamanho médio das nanopartículas.

Á seguir têm-se os difratogramas de raios-X para o catalisador padrão Pt₅₀Ru₅₀/C reduzido por ácido cítrico (PtRu:ácido cítrico) 1:1, também para os catalisadores Pt₇₀Ru₃₀/C, Pt₈₀Ru₂₀/C e Pt₉₀Ru₁₀/C preparados na proporção de 1:5 (PtRu:ácido cítrico) e para o sistema otimizado reduzido por ácido cítrico:KOH na proporção molar de 1:10.

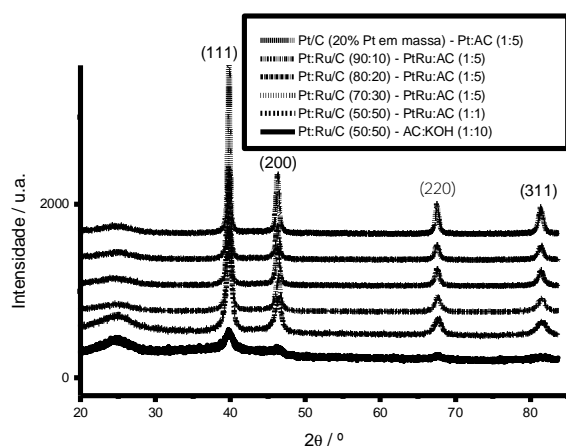


Figura 1 – Difratogramas de Raios-X

As linhas de difração de raios-X para platina pura e ligas de platina são: (111), (200), (311) e (222), sendo estas reflexões características da estrutura cúbica de face centrada (CFC). Nos difratogramas de raios-X pôde-se comprovar os picos característicos de ligas de platina ancorada no suporte de carbono, (111), (200), (311) e (222) em valores de 2θ aproximadamente iguais a 40, 47, 67, 82 e 87°, respectivamente.

Para se estimar o valor médio do diâmetro das nanopartículas PtRu formadas, foi utilizado o pico correspondente ao plano (220) em 2θ ≈ 67,7°, pois no intervalo de 2θ entre 60° e 75° não aparecem contribuições do carbono.

O valor médio do diâmetro das partículas é estimado segundo a fórmula de Scherrer:

$$d = \frac{\lambda \cdot 0,9}{\cos\theta} \quad \text{Equação de Scherrer [16]}$$

Onde *d* é o diâmetro médio das partículas em angstroms, λ é o comprimento de onda da radiação usada, no caso do Cu λ = 1,54056 Å, é a largura da meia altura do pico (220) em radianos e θ é o ângulo de Bragg em graus para o ponto máximo do pico analisado (220).

A tabela 5 ilustra os tamanhos médios das partículas obtidos usando a fórmula de Scherrer, considerando-se o plano (220).

Tabela 5 - Estimativa do tamanho médio das nanopartículas dos catalisadores reduzidos por ácido cítrico, obtidos pela técnica de difração de raios-X (XRD) usando a equação de Scherrer.

Catalisador	Tamanho de partícula (nm)
Pt/C (20% Pt em massa) - Pt:AC (1:5)	15
Pt:Ru/C (90:10) - PtRu:AC (1:5)	14
Pt:Ru/C (80:20) - PtRu:AC (1:5)	13
Pt:Ru/C (70:30) - PtRu:AC (1:5)	11
Pt:Ru/C (50:50) - PtRu:AC (1:1)	11
Pt:Ru/C (50:50) - AC:KOH (1:10)	5

Medidas Eletroquímicas

Atendendo os objetivos propostos para este trabalho, nos itens que se seguem serão discutidos os resultados experimentais obtidos para a eletro-oxidação do metanol sobre os catalisadores da liga platina-rutênio dispersa em carbono de alta área superficial, preparadas em diferentes composições atômicas, e comparando-se alterações realizadas nos parâmetros de preparação do eletrocatalisador, utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa em meio ácido. Desta forma estar-se-ia analisando a eficiência preliminar do catalisador frente à reação de eletro-oxidação de metanol similarmente como ocorre no ânodo de uma célula a combustível de metanol direto.

Neste trabalho todos os resultados para a eletro-oxidação do metanol foram normalizados por grama de platina e foi usado como comparação de

eficiência o catalisador comercial $Pt_{50}Ru_{50}/C$ (também com 20%, em peso, de metal) da E-TEK[®] (lote #3028401).

Voltametria Cíclica (Eletrodo De Camada Fina Porosa)

Os voltamogramas cíclicos foram registrados em soluções de $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 saturadas com nitrogênio na ausência e presença de metanol com velocidade de varredura do potencial de $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Voltamogramas para as ligas de platina-rutênio na ausência de metanol

Para cada eletrodo estudado realizou-se previamente voltamogramas somente do eletrólito suporte, ou seja, na ausência de metanol. Depois de realizada a voltametria cíclica com metanol, subtraiu-se deste, o eletrólito suporte para resultar no valor real de corrente para a oxidação do metanol.

Na figura 2 pode-se notar o comportamento dos voltamogramas cíclicos obtidos a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na ausência de metanol para o catalisador $Pt_{50}Ru_{50}/C$, preparado com diferentes razões molares entre a liga metálica platina-rutênio:ácido cítrico (1:0,5), (1:1), (1:5) e (1:10).

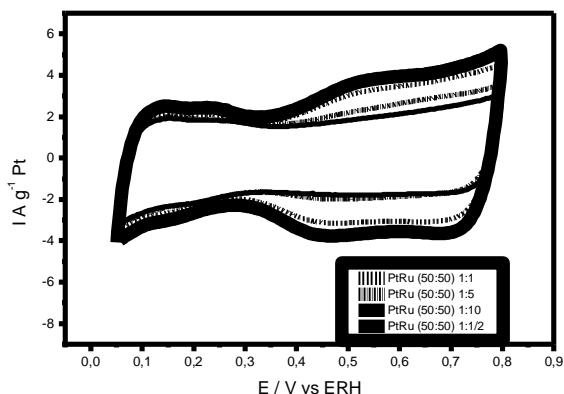


Figura 2 - Voltametrias cíclicas do catalisador $Pt_{50}Ru_{50}/C$ preparado com diferentes razões molares entre a liga metálica (PtRu) e o ácido cítrico, (1:1), (1:5), (1:10) e (1:12) obtidos a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na ausência de metanol.

Em comparação com o voltamograma da Pt/C da literatura [14], pode-se notar na figura 2 que devido a formação de liga com o rutênio, estes catalisadores apresentam uma região de hidrogênio (potencial de 0,05 a 0,3V) pouco definida. O que está em concordância com os resultados de Gasteiger et al. [11].

Também se pode observar que à medida que se diminui a concentração de ácido cítrico usado (1:10 para 1:0,5), nota-se um aumento na corrente de dupla camada na segunda região do gráfico, no potencial entre aproximadamente 0,3 a 0,8V, o que tem sido interpretado como um aumento na adsorção de espécies oxigenadas de acordo com trabalhos da literatura [14].

Eletro-Oxidação de Metanol

Os estudos para metanol foram realizados na presença do eletrólito suporte ($0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4) mais as concentrações de $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do álcool em solução. Para a comparação final dos resultados obtidos foi escolhida a concentração de $1,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pois esta é a concentração mais próxima para aplicações em células a combustível. E o valor de corrente foi normalizado por grama de platina.

A seguir serão apresentados os diferentes resultados das varreduras anódicas para as variações realizadas na presença de metanol em comparação com o eletrodo comercial E-TEK[®].

Variação Na Concentração De Ácido Cítrico

Na figura 3 é mostrada a comparação dos valores de corrente para $Pt_{50}Ru_{50}/C$ na presença de $1,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de metanol, preparados pelo método da redução via ácido cítrico, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma na ausência de metanol, somente em $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

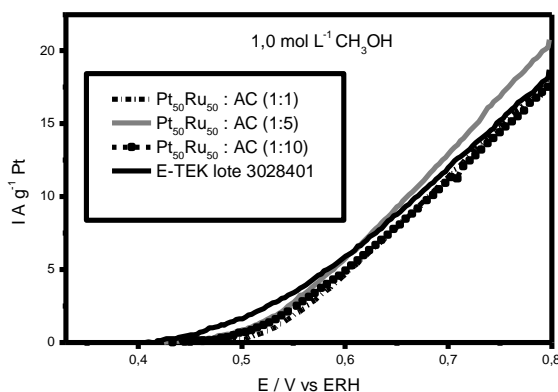


Figura 3 - comparação dos valores de corrente para $Pt_{50}Ru_{50}/C$ na presença de $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de metanol, preparados pelo método da redução via ácido cítrico, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base.

Pode-se observar na figura acima que todos os catalisadores preparados resultam em curvas bastante próximas ao catalisador comercial E-TEK[®] com ligeiras diferenças para região de interesse para células a combustível (0,4 – 0,5V).

Das concentrações de ácido cítrico estudadas pode-se destacar a razão 1:1 de PtRu:ácido cítrico que segue um aumento de corrente relativamente rápido em relação ao potencial, assemelhando-se ao catalisador comercial para potenciais maiores que 0,7V. Pode-se destacar também o eletrodo com concentração de 1:5 entre PtRu:ácido cítrico preparado é o que apresenta maior corrente durante toda a varredura anódica, e para potenciais maiores que 0,6V tende a superar a eficiência do catalisador comercial E-TEK[®]. Este comportamento sugere que uma otimização na concentração de ácido cítrico

estaria próximo da faixa de 1:1 à 1:5 (PtRu:ácido cítrico).

Variação da razão atômica Pt:Ru

Na figura 4 vê-se as curvas de voltametria cíclica dos catalisadores Pt:Ru com diferentes razões atômicas (90:10), (80:20), (70:30) e (50:50) frente a eletro-oxidação de metanol $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em comparação ao catalisador comercial E-TEK[®] (50:50).

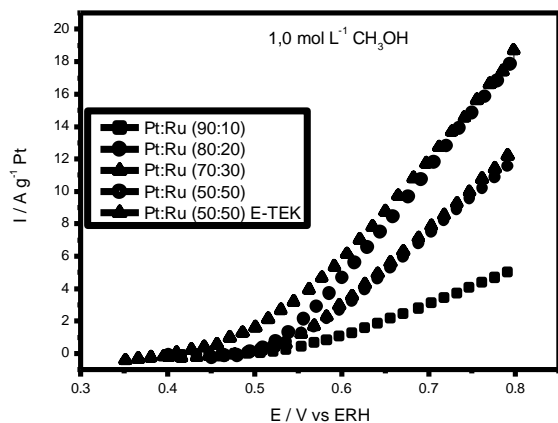


Figura 4 - Comparação das correntes dos catalisadores de diferentes razões atômicas entre platina rutênio preparados pelo método do ácido cítrico com relação ao catalisador comercial E-TEK[®] a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ considerando-se apenas a varredura anódica em $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 na presença de metanol $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Nota-se na figura 4 acima que todas as ligas apresentam um desempenho inferior ao catalisador comercial da E-TEK[®] (lote # 3028401), entretanto o desempenho aumenta à medida que se aumenta a proporção nominal de rutênio na liga, conseqüentemente o desempenho do catalisador preparado aproxima-se do desempenho do comercial quando usa-se uma liga de 50% de rutênio e 50% de platina. Isto mostra que o método do ácido cítrico é eficiente na preparação de catalisadores com relação atômica de Pt:Ru (90:10) a Pt:Ru (50:50), este fato é bastante importante visto que alguns dos métodos descritos na literatura não permite alcançar razões atômicas com grandes concentrações do segundo metal no catalisador, ou seja, é difícil se preparar catalisadores com relações atômicas maiores de 30% do segundo metal. Estes resultados são também condizentes com alguns trabalhos da literatura que indicam uma composição com cerca de 50% de rutênio como sendo a mais efetiva [12].

Variação do meio reacional

Para o catalisador onde foi utilizado o meio reacional de ácido cítrico e acetonitrila, praticamente não se obteve atividade catalítica.

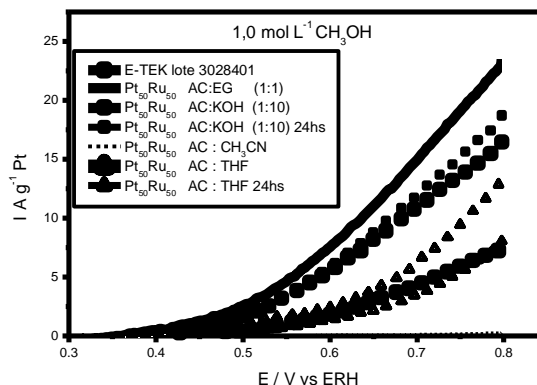


Figura 5 - Voltamograma cíclico para um eletrodo de $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$ em $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 considerando-se apenas a varredura anódica, corrigida pelo voltamograma base, à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ na presença de metanol $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para diferentes meios reacionais.

Já para o electrocatalisador preparado por ácido cítrico e tetrahydrofurano (THF) a atividade catalítica aumentou consideravelmente em relação ao de acetonitrila. Por isso preparou-se uma segunda versão deste catalisador com um tempo de refluxo de 24 horas ao invés de 3 horas. Esta versão do catalisador mostrou-se mais ativa que a anterior, entretanto o desempenho final do catalisador continuou abaixo do catalisador comercial da E-TEK[®], mas com valores de correntes similares ao eletrodo comercial na região de interesse de 0,4 a 0,5V para células a combustível.

O electrocatalisador preparado em meio de ácido cítrico com solução $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de hidróxido de potássio (KOH) na razão molar entre ácido cítrico:KOH de 1:10 mostrou-se ativo, com eficiência praticamente similar ao catalisador comercial da E-TEK[®]. Foi posteriormente preparada uma segunda versão deste catalisador, aumentando-se também o tempo de refluxo de 3 horas para 24 horas. Porém esta segunda versão de 24 horas de refluxo do catalisador em ácido cítrico:KOH (1:10) mostrou-se menos ativa que a versão original, indicando que o tempo de refluxo de 3 horas para este catalisador já é suficiente. Outro dado observado é que o pH da reação permaneceu em torno de 11 tanto após 3 horas de refluxo quanto após 24 horas de refluxo. Para este catalisador reduzido em ácido cítrico e KOH por 3 horas obteve-se nanopartículas de liga metálica de tamanho médio ($\sim 5 \text{ nm}$) duas vezes menor que as obtidas para o mesmo catalisador sem a modificação com KOH ($\sim 11 \text{ nm}$) e com a eficiência superior. Porém ainda encontra-se aproximadamente com o dobro do tamanho das nanopartículas do catalisador comercial E-TEK[®] ($\sim 2,5 \text{ nm}$) mas com eficiência equivalente. O tamanho da nanopartícula da liga metálica PtRu bem como a homogeneidade da sua distribuição no suporte de carbono são fatores determinantes para um bom desempenho do catalisador para eletro-oxidação de metanol.

Acredita-se que um ajuste para concentração ideal de KOH na solução de ácido cítrico, certamente nos levará a um catalisador com eficiência superior ao catalisador comercial em comparação.

O último catalisador estudado foi preparado em ácido cítrico + etileno glicol, (AC:EG). Este mostrou-se definitivamente superior ao eletrocatalisador comercial E-TEK[®]. Conhecendo a eficiência do etileno glicol como agente redutor [13,15,17], foi então realizado um estudo paralelamente para se avaliar a real influência do ácido cítrico sobre o sistema preparado.

A figura 6 mostra o resultado dos voltamogramas cíclicos à $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, considerando somente a varredura anódica, na presença de $1,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de metanol, $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido sulfúrico para catalisadores preparados com diferentes concentrações de ácido cítrico na solução de AC:EG.

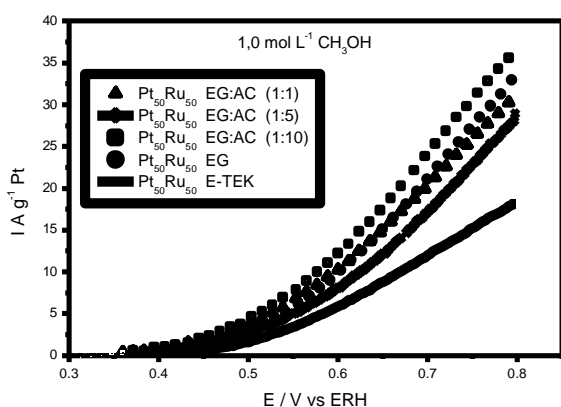


Figura 6 - voltamogramas cíclicos à $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, considerando-se somente a varredura anódica, na presença de $1,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de metanol, $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido sulfúrico para catalisadores preparados com diferentes concentrações de ácido cítrico na solução de EG:AC.

Todos os catalisadores apresentados na figura 6 obtiveram um desempenho superior ao catalisador comercial E-TEK[®]. Nota-se que os catalisadores preparados por etileno glicol + ácido cítrico apresentaram níveis de corrente em média mais altos, inclusive na região de $0,4$ a $0,5\text{V}$, do que o catalisador preparado apenas por etileno glicol. Devido o ótimo desempenho e valores de razão atômica dos metais (Pt:Ru) próximos à composição nominal (50:50). Um estudo mais aprofundado sobre esse tipo de redução por ácido cítrico em meio alcoólico (principalmente em etileno glicol) torna-se interessante.

Conclusão

Pode-se concluir que a metodologia de preparação de catalisadores, utilizando ácido cítrico como agente redutor, desenvolvido neste laboratório permitiu a obtenção de materiais mais ativos para a eletro-oxidação do metanol.

Em geral conseguiu-se resultados da razão atômica Pt:Ru bem próximos do valor nominal,

considerando-se a margem de erro do equipamento de análise e erros experimentais. Observou-se que dentre as concentrações estudadas neste trabalho a mais ativa foi a de $50\%\text{Pt}$ e $50\%\text{Ru}$.

Através da análise de raios-X pode-se identificar os picos característicos da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) da liga de PtRu e estimar um tamanho médio das nanopartículas metálicas. Com a otimização feita até então no método de preparação de eletrocatalisadores reduzidos por ácido cítrico, já se conseguiu diminuir em mais de duas vezes o tamanho médio das nanopartículas da liga metálica catalítica de PtRu o que resulta num aumento da atividade catalítica.

Foram alcançados progressos quanto à otimização de catalisadores preparados pela redução via ácido cítrico, pois os procedimentos realizados neste trabalho permitiram obter materiais mais ativos que o catalisador comercial E-TEK[®] para a eletro-oxidação do metanol.

A concentração ideal de PtRu : ácido cítrico gira em torno de $1:0,5$ à $1:5$ para o catalisador.

Da variação do meio reacional obtive-se para adição etileno glicol e também para a adição de hidróxido de potássio, eletrocatalisadores tão ou mais efetivos que o comercial E-TEK[®].

Vê-se que mesmo utilizando-se apenas etileno glicol como agente redutor, já é possível obter um catalisador com desempenho superior ao catalisador comercial. Entretanto foi observado através deste trabalho um aumento de corrente de oxidação do metanol, principalmente na região de potencial de interesse para aplicações em células a combustível ($0,4 - 0,5\text{V}$), quando realizada a redução dos metais do eletrocatalisador na presença de etileno glicol + ácido cítrico, onde o ácido cítrico agiria então como estabilizante da partícula e o etileno glicol como agente redutor.

O catalisador resultante da otimização do método de redução por ácido cítrico mais à adição de KOH ao meio reacional apresentou atividade equivalente ao catalisador comercial E-TEK[®]. Conseguiu-se uma razão atômica Pt:Ru de $47:53$ próxima a razão nominal de $50:50$. Também foi possível diminuir o tamanho da nanopartícula metálica do catalisador pela metade (de ~ 11 para 5nm) resultando em um aumento da atividade catalítica.

Agradecimentos

Agradecemos a FAPESP pelo apoio financeiro.

Bibliografia

- [1] Kordesch, K. The advancement of fuel cell systems and spin-off battery technology. Berlin Bun. Fur Phy. Chem., v.94, p.902-12,1990
- [2] Du Melle, F. The global and urban environment: the need for clean power systems. J. Power Sources, v.71, p.7-11, 1998

- [3] Wendt, H., GOTZ, M. e Linardi, M., "Tecnologia de Células a Combustível", Química Nova 23 2000 538
- [4] Gonzalez, E.R., "Eletrocatalise e Poluição Ambiental", Química Nova 23 2000 262
- [5] Wasmus, S. e Kuver, A., "Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review", J. Electroanal. Chem. 461 1999 14
- [6] Heinzl A e Barragan, V. M., "A review of the state-of-the-art the methanol crossover in direct methanol fuel cells", J. Power Sources 84 1999 70
- [7] Farrauto, R.J. e Heck, R.M., "Environmental catalysis into the 21st century", Catal. Today 55 2000 179
- [8] Gates, B.C., "Catalytic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., Cap. 6.
- [9] Zhou, Z., Wang, S., Zhou, W., Wang, G., Jiang, L., Li, W., Song, S., Liu, J., Sun, G., Xin, Q., "Novel Synthesis of highly active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell, Chem. Commun. 2003 394
- [10] Neto, A. O., Linardi, M, Vasconcelos, T.R.R., Spinacé, E.V, "Método de Preparação de eletrocatalisadores via redução química por ácido cítrico para aplicação em células a combustível com membrana trocadora de prótons", Pedido de Depósito de Patente.
- [11] Gasteiger, H.A.; Markovic, N.M.; Ross, P.N.; Cairns, E.J. Methanol Electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. J .Phys. Chem., v. 97, p.12020-9, 1993
- [12] Souza, J.P.I. Eletro-oxidation de methanol e etanol sobre eletrodepósitos de Pt,Rh,PtRh e PtRu. Um estudo de eletrocatalise usando técnicas de FTIR in situ e DEMS on-line. São Carlos,1999. 157p. Tese (Doutorado)-IQSC - Instituto de Química de São Carlos,Universidade
- [13] Spinacé, E. V, Neto, A. O, Vasconcelos, T.R.R, Linardi, M. Depósito de patente INP-RJ, PI0304121-2, 2003.
- [14] Neto, A.O, Estudos eletroquímicos sobre eletrocatalisadores a base de platina dispersos em carbono de alta área superficial. São Carlos, 2001. 182p. Tese (Doutorado)-IQSC - Instituto de Química de São Carlos,Universidade
- [15] Neto, A.O, Vasconcelos, T.R.R, Silva, Roberto W.R.V, Linardi, M., Spinacé, E. V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. Journal of Applied Electrochemisty. v.35, p.193-198, 2005
- [16] Carmo, M. Preparação e avaliação de eletrocatalisadores suportados em nanotubos de carbono para oxidação de metanol São Carlos, 2003. 65p. Dissertação (Mestrado)-IQSC - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [17] Neto A.O, Spinacé, E.V, Vasconcelos, T.R.R, Linardi, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol reduction Process. Journal of Power Sources. Holanda: , v.137, p.17 - 23, 2004