



XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA  
**ESTUDO DA RAZÃO MOLAR OH<sup>-</sup>/METAIS NA PREPARAÇÃO DE  
ELETROCATALISADORES PtRuNi/C PELO MÉTODO DA REDUÇÃO  
POR ÁLCOOL**

Vilmária A. Ribeiro(PG), Olandir V. Correa, Almir Oliveira Neto(PQ), Marcelo Linardi(PQ)  
e Estevam V. Spinacé(PQ)\*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes,  
2242 – Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP, Tel. 55 11 31339284, Fax: 55 11  
31339193,

e-mail: [espinace@ipen.br](mailto:espinace@ipen.br), [vilmariaap@gmail.com](mailto:vilmariaap@gmail.com)

**RESUMO:** Foi realizado um estudo da razão molar OH<sup>-</sup>/metais na preparação de eletrocatalisadores PtRuNi/C pelo método da redução por álcool. Os eletrocatalisadores PtRuNi/C (20% em massa de metais e razão atômica Pt:Ru:Ni de 50:40:10) foram preparados utilizando H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O, RuCl<sub>3</sub>.1,5H<sub>2</sub>O e NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O como fonte de metais, etileno glicol como solvente e agente redutor e Carbon Vulcan XC72R como suporte. A razão molar OH<sup>-</sup>/metais foi variada (valores entre 4 e 8) através da adição de uma solução KOH 1 mol.L<sup>-1</sup>. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados EDX, XRD e TGA. Observou-se que a redução dos íons Pt(IV) e Ru(III) ocorreu em toda a faixa OH<sup>-</sup>/metais estudada, no entanto, a redução dos íons Ni(II) só ocorreu para valores iguais ou superiores a 6. Por outro lado, nestas condições a deposição total das nanopartículas metálicas no suporte carbono não ocorreu, sendo observado valores de cerca de 10% em massa de metais.

**Palavras-Chaves:** eletrocatalisadores, PtRuNi/C, método da redução por álcool.

## INTRODUÇÃO

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 [1,2]. Diversos estudos têm mostrado que a atividade dos eletrocatalisadores PtRu é bastante influenciada pelo método de preparação e que a adição de um terceiro ou quarto elemento a estes eletrocatalisadores os tornam mais ativos na eletro-oxidação do metanol [2,3]. Choi *et al.* [4] 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.* [5] 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.* [6] 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.* [7] 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 [8]. Neste trabalho, estudamos o efeito da razão molar OH<sup>-</sup>/metais na preparação de eletrocatalisadores PtRuNi/C pelo método da redução por álcool e testamos na eletro-oxidação de metanol.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### *Preparação e Caracterização dos Eletrocatalisadores PtRuNi/C*

O eletrocatalisador PtRuNi/C foi preparado pelo método da redução por álcool [8]. Foram utilizados H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O (Aldrich), RuCl<sub>3</sub>.1,5H<sub>2</sub>O (Aldrich) e NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 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°C por 2 h. O eletrocatalisador PtRuNi/C (razão atômica Pt:Ru:Ni de 50:40:10) foi preparado com 20% de metais em massa. A razão molar OH<sup>-</sup>/metais foi variada (valores entre 4 e 8) através da adição de uma solução KOH 1 mol.L<sup>-1</sup> ao meio reacional. Os materiais obtidos foram caracterizados por análise de raios-X por energia dispersiva (EDX), por difração de raios-X (XRD) e por análise termogravimétrica (TGA).



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

### Eletro-oxidação de metanol

A eletro-oxidação de metanol foi estudada por cronoamperometria usando a técnica de eletrodo de camada fina porosa [9]. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente utilizando solução  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturada com  $\text{N}_2$ . Nestes experimentos os valores de corrente ( $I$ ) são expressos em Amperes e normalizados por grama de platina ( $\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi realizado um estudo da razão OH/metais na preparação dos electrocatalisadores PtRuNi/C visando à redução dos íons metálicos, bem como, a deposição das nanopartículas formadas no suporte de carbono. Para isso, a razão OH/metais foi variada entre 4 e 8 e os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Razão atômica e tamanho médio de cristalitos dos electrocatalisadores PtRuNi/C 50:40:10 variando a razão OH/metais

Razão molar OH/metais	Pt:Ru:Ni EDX (razão atômica)	Tamanho médio de cristalito (nm)*	Massa de metais TGA (%)
4	50:48:02	2,0	20
5	50:46:04	<2,0	20
6	43:41:16	<2,0	11
7	48:39:13	<2,0	11
8	49 35 16	<2,0	10

\* Calculados a partir dos dados de XRD utilizando a equação de Scherrer

As análises por EDX mostram que para razões OH/metais de 4 e 5 as razões atômicas obtidas são diferentes das razões nominais, sugerindo que os íons Ni (II) não foram reduzidos nestas condições. O testes qualitativos com dimetilglicina realizados nestes meios reacionais após a separação do electrocatalisador confirmou a presença de íons Ni (II). Para as razões OH/metais entre 6 e 8 as razões atômicas obtidas por EDX são semelhantes as razões nominais e nestes casos não foi detectada a presença de íons Ni (II) nos meios reacionais após a separação do electrocatalisador. Para os electrocatalisadores PtRuNi/C preparados utilizando uma razão OH/metais de 4 e 5 a massa de metais depositada no suporte de carbono foi cerca de 20%, no entanto, nestas condições a redução e incorporação dos íons Ni (II) nas nanopartículas não foi observada. Para os electrocatalisadores PtRuNi/C preparados com razões OH/metais entre 6 e 8, apesar dos íons Ni (II) terem sido reduzidos nestas condições, a massa de metais depositada no suporte de carbono (ca. 10%) foi apenas metade da massa nominal. Recentemente, um estudo do efeito do pH na preparação de electrocatalisador PtRu/C utilizando etileno glicol como agente redutor mostrou que em condições similares às utilizadas neste trabalho, somente cerca da metade da massa de metais também foi depositada no suporte de carbono [10]. Na Fig. 1 são mostrados os difratogramas de raios X dos electrocatalisadores PtRuNi/C preparados com diferentes razões OH/metais.

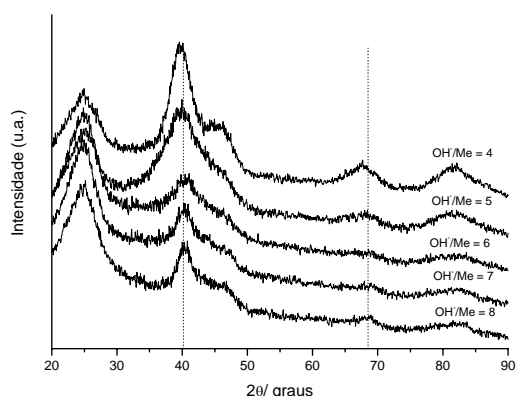


FIGURA 1 – Difratogramas de raios X dos electrocatalisadores PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool.

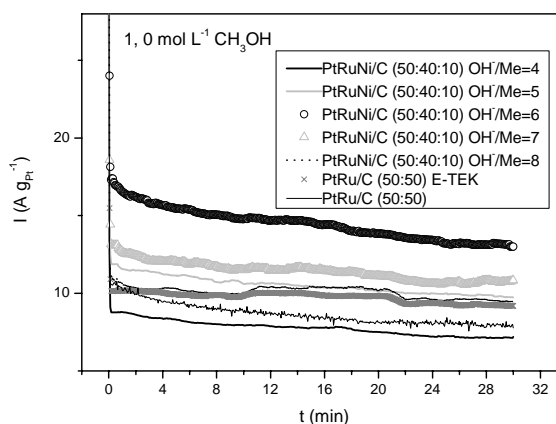


FIGURA 2 - Comparação das curvas cronoamperométricas para os catalisadores PtRuNi/C variando o pH do meio reacional com potencial fixo de 500 mV por 30 min.



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

O material preparado com razão molar OH<sup>-</sup>/metais de 4 apresentou um tamanho médio de cristalito de 2 nm. Para os materiais preparados com razões OH<sup>-</sup>/metais entre 5 e 8, os tamanhos de cristalito apresentaram-se menores que 2nm. Para todos os eletrocatalisadores, são observados quatro picos em aproximadamente  $2\theta = 40^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $67^\circ$  e  $82^\circ$ , os quais são característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de Pt e suas ligas [8]. Para os materiais preparados com razões OH<sup>-</sup>/metais entre 6 e 8 observa um pequeno deslocamento de picos relativos a fase CFC para ângulos maiores quando comparados aos materiais preparados com razões OH<sup>-</sup>/metais de 4 e 5, onde não observado a redução e incorporação dos íons Ni(II). Isto sugere, portanto, a incorporação de Ni na fase CFC de Pt para os materiais preparados com razões entre 6 e 8.

Na FIG 2 são apresentados os estudos de cronoamperometria em 500 mV por 30 min. De um modo geral, os catalisadores preparados com menor tamanho de cristalitos e nos quais os íons Ni (II) foram reduzidos e incorporados nas nanopartículas apresentam os melhores desempenhos frente a eletro-oxidação do metanol. Dessa forma, o eletrocatalisador PtRuNi/C preparado com razão OH<sup>-</sup>/metais de 6 apresentou o melhor desempenho para a eletro-oxidação do metanol seguido do eletrocatalisador preparado com razão OH<sup>-</sup>/metais de 7; sendo o desempenho destes eletrocatalisadores superiores ao dos eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) preparado pela mesma metodologia e do eletrocatalisador comercial PtRu/C (50:50) da E-TEK.

### CONCLUSÕES

O estudo do efeito da razão atômica OH<sup>-</sup>/metais (faixa entre 4 e 8) mostrou que a redução dos íons Pt(IV) e Ru(III) ocorreu em toda a faixa estudada, no entanto, a redução dos íons Ni(II) só ocorreu a partir de uma razão atômica OH<sup>-</sup>/metais igual a 6. Por outro lado, a deposição total de metais sobre o suporte só foi observada para valores OH<sup>-</sup>/metais menores que 6 onde a redução dos íons Ni(II) não ocorreu. Portanto, nas condições estudadas, não foi possível encontrar as melhores condições, que permitam a redução dos íons Ni(II) e a deposição total das nanopartículas formadas no suporte de carbono. Assim, faz-se necessário um estudo mais detalhado a fim de encontrar as condições ideais, se é que estas existem, para que ocorra a redução dos íons metálicos e a deposição total das nanopartículas formadas no suporte de carbono. No entanto, como também observado por outros autores utilizando metodologias de preparação diferentes, os resultados obtidos neste trabalho mostram também que a incorporação do Ni nos eletrocatalisadores PtRu/C permitiu obter materiais mais ativos para a eletro-oxidação do metanol.

**AGRADECIMENTOS:** CNPq, FINEP-ProH<sub>2</sub> e FAPESP.

### REFERÊNCIAS

- [1] WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, p. 538, 2000.
- [2] E. V. Spinacé, A.O. Neto, E.G. Franco, M. Linardi, E.R. Gonzalez, *Quim. Nova* 2004, 27, 648.
- [3] H. Liu; C. Song; L. Zhang; J. Zhang; H. Wang; D.P. Wilkinson *J. Power Sources* 2006, 155, 95.
- [4] J-H. Choi; K-W. Park; B-K. Kwon; Y-E. Sung *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, A973.
- [5] WANG, Z.B., YIN, P.G., SUN, C. Y. Novel Pt-Ru-Ni/C catalysts for methanol electro-oxidation in acid medium. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 9, p. A13 – A15, 2006.
- [6] MARTINEZ-HUERTA, M. V.; ROJAS, S.; GÓMEZ DE LA FUENTE, J. L.; TERREROS, P.; PENA, M. A.; FIERRO, J.L.G. Effect of Ni addition over PtRu/C based electrocatalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 69, p. 75, 2006.
- [7] ZHANG, X.; ZHANG, F.; GUAN, R-F.; CHAN, K-Y. Preparation of Pt-Ru-Ni ternary nanoparticles by microemulsion and electrocatalytic for methanol oxidation *Materials Research Bulletin*, p. 42, v. 327, 2007.
- [8] E.V Spinacé; A. Oliveira Neto; T.R.R. Vasconcelos; M. Linardi *J. Power Sources* 2004, 137, 1.
- [9] A.O. Neto; M.J. Giz; J. Perez; E.A. Ticianelli; E.R. Gonzalez *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, A272.
- [10] REN, L.L., XING, Y. Effect of pH on PtRu electrocatalysts prepared via a polyol process on carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 5563, 2008.