

INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR $BH_4^-:PtRu$ NA PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES $PtRu/C$ PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROHIÐRETO

Nataly S.O. Polanco, Marcelo M. Tusi, Michele Brandalise, Olandir V. Correa, Thalita P. Borges, Almir Oliveira Neto, Estevam V. Spinacé

Centro de Células a Combustível e Hidrogênio - IPEN-CNEN/SP, São Paulo - SP - Brasil.

mmtusi@gmail.com, espince@ipen.br

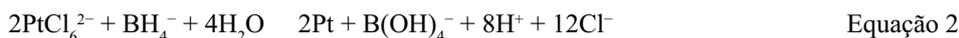
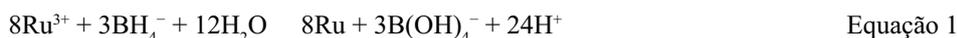
RESUMO: Eletrocatalisadores $PtRu/C$ (20% em massa de metais e razão atômica Pt:Ru de 50:50) foram preparados pelo método da redução por borohidreto utilizando razões molares $BH_4^-:PtRu$ iguais a 1, 2, 5, 15, 50 e 250. Na preparação dos eletrocatalisadores foi utilizado água como solvente, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $RuCl_3 \cdot xH_2O$ como fontes de metais, $NaBH_4$ como agente redutor e negro de fumo Vulcan XC72 como suporte. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, MEV/EDX e TEM. Os estudos para a oxidação eletroquímica do metanol foram realizados a temperatura ambiente utilizando a técnica de cronoamperometria e a 100°C em célula unitária. Os resultados obtidos por cronoamperometria e em célula unitária foram concordantes mostrando que o eletrocatalisador $PtRu/C$ preparado com uma razão molar $BH_4^-:PtRu$ igual a 15 apresentou o melhor desempenho para a oxidação do metanol.

Palavras-chave: $PtRu/C$, razão molar $BH_4^-:PtRu$, oxidação do metanol, células a combustível.

INTRODUÇÃO

O metanol tem sido considerado o álcool mais promissor para aplicação em células a combustível alimentadas diretamente com álcoois (*Direct Alcohol Fuel Cells – DAFC*), pois é mais eficientemente oxidado que outros álcoois devido a sua baixa complexidade molecular. Os melhores resultados para este álcool têm sido alcançados pela utilização de nanopartículas de $PtRu$ suportadas em carbono (eletrocatalisador $PtRu/C$), sendo que a atividade catalítica dos eletrocatalisadores $PtRu/C$ é fortemente dependente do método de preparação [1].

O método da redução por borohidreto é bastante estudado e utilizado na síntese de eletrocatalisadores para aplicações em células a combustível. Trata-se de um método de simples execução e, relativamente, reprodutível, além da sua eficácia comprovada na produção de nanopartículas menores [2]. As reações envolvidas na síntese de um eletrocatalisador $PtRu/C$ pelo método do borohidreto utilizando $RuCl_3$ e H_2PtCl_6 como precursores metálicos, podem ser resumidas pelas Equações 1 e 2 [2].



Hyun *et al* [3] estudaram a influência da concentração de borohidreto na preparação de eletrocatalisadores $PtRu/C$ (com 60% de carga metálica) para a oxidação eletroquímica de metanol. Esse estudo mostrou uma forte dependência de propriedades como composição superficial das nanopartículas, tamanho de partículas e nível de dispersão com a concentração de borohidreto.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores $PtRu/C$ (20% em massa de metais e razão atômica Pt:Ru de 50:50) preparados com razões molares $BH_4^-:PtRu$ de 1, 2, 5, 15, 50 e 250 na oxidação eletroquímica do metanol.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os eletrocatalisadores $PtRu/C$ (50:50), com 20% em massa de metais, foram preparados pelo método da redução por borohidreto [2,3] usando água como solvente, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) e $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich) como fontes de metais, negro de fumo Vulcan XC72 (Cabot) como suporte e $NaBH_4$ (Aldrich) como agente redutor. Neste método de preparação, os sais metálicos, na proporção desejada, e o suporte de carbono são adicionados em água e, posteriormente, uma solução de borohidreto de sódio é adicionada, de uma vez sob agitação e à temperatura ambiente com a finalidade de reduzir os metais presentes em solução. O sólido resultante é filtrado, lavado com água e seco a 70 °C por 2 horas. Os eletrocatalisadores $PtRu/C$ obtidos foram caracterizados pelas técnicas de MEV/EDX, TEM e difração de raios-X.

Os estudos eletroquímicos foram realizados usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [4]. 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 Autolab (modelo PGSTAT 302N). Os estudos

para a oxidação eletroquímica do metanol foram realizados por cronoamperometria em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol na presença de N_2 .

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária *Electrocell* com placas de grafite e canais do tipo serpentina (5 cm^2 de área geométrica ativa), com o oxigênio umidificado externamente usando garrafa umidificadora de temperatura controlada e aquecida a temperatura de $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Para os experimentos foi mantida uma pressão de 2 bar no cátodo. A temperatura de operação da célula foi ajustada em $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o ânodo da célula foi alimentado com o metanol na concentração de 2 mol L^{-1} com um fluxo de 2 mL min^{-1} . Os testes na célula unitária foram conduzidos em um painel de testes, onde se mediu o potencial da célula em função da densidade de corrente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As razões atômicas Pt:Ru dos eletrocatalisadores preparados (Tabela 1) são bastante similares às razões nominais.

Tabela 1: Razão atômica determinada por EDX e tamanho médio dos eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) preparados pela redução por borohidreto.

Razão molar BH_4^- :metal	Razão atômica Pt:Ru EDX	Tamanho médio de cristalito (nm)
1	44:56	3
2	46:54	3
5	46:54	3
15	46:54	2
50	46:54	3
250	49:51	2

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) obtidos.

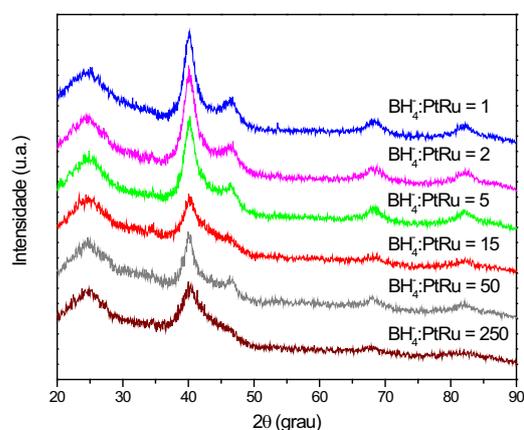


Figura 1. Difração de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) preparados pelo método da redução por borohidreto com diferentes razões molares BH_4^- :PtRu.

Em todos os difratogramas pode-se observar um pico em, aproximadamente, 25° associado com o suporte Vulcan XC72 e quatro picos em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° , que são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas [1]. Os tamanhos médios de cristalito dos eletrocatalisadores, calculados pela equação de Scherrer (com base no pico (220) da Pt_{cfc}) foram na faixa de 2 a 3 nm.

As micrografias obtidas por TEM (Figura 2) mostram que as nanopartículas metálicas apresentam uma dispersão mais uniforme no suporte de carbono para os materiais preparados com razões molares BH_4^- :PtRu de 5 e 15, enquanto que, para os materiais preparados com razões molares de 1 e 250 a dispersão não é uniforme. O tamanho médio de

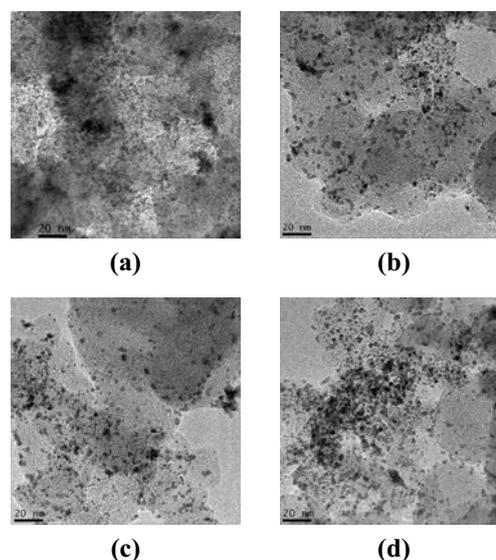


Figura 2. Imagens obtidas por TEM com razões molares BH_4^- :PtRu igual a (a) 1, (b) 5, (c) 15 e (d) 250.

partícula é de 3,0 nm para os eletrocatalisadores preparados com razões molares $\text{BH}_4^-:\text{PtRu}$ de 5, 15 e 250 e 5,4 nm para o eletrocatalisador preparado com razão molar $\text{BH}_4^-:\text{PtRu}$ igual a 1.

As Figuras 3 e 4 apresentam, respectivamente, os resultados de cronoamperometria da oxidação do metanol sobre os eletrocatalisadores PtRu/C e as curvas de polarização obtidas em célula unitária.

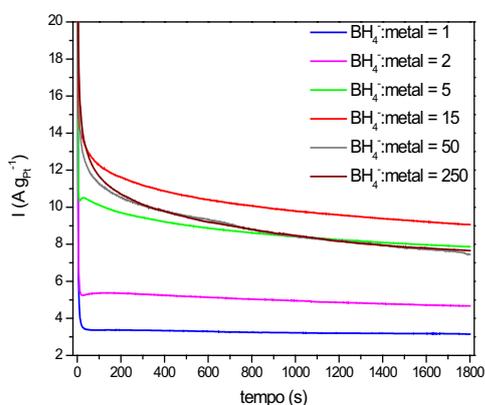


Figura 3. Cronoamperometria da oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes razões molares $\text{BH}_4^-:\text{PtRu}$ mediante aplicação de 0,5 V durante 30 minutos.

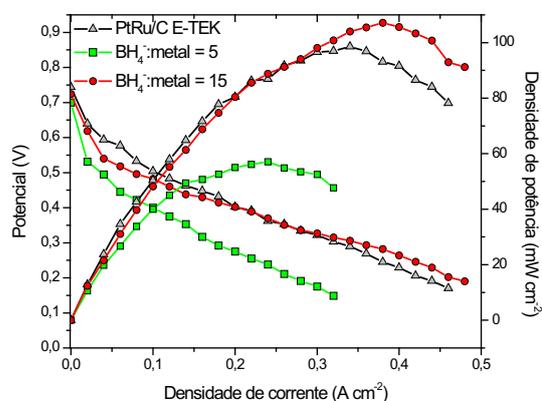


Figura 4. Curvas de polarização obtidas em célula unitária para os eletrocatalisadores PtRu/C preparadas com razões molares $\text{BH}_4^-:\text{PtRu}$ iguais a 5 e 15 e para o eletrocatalisador comercial PtRu/C (E-TEK).

Os dados de cronoamperometria indicam que o eletrocatalisador PtRu/C preparado com uma razão molar $\text{BH}_4^-:\text{PtRu}$ igual a 15 apresentou a maior atividade catalítica para a oxidação do metanol. Esses dados são coerentes com o resultado dos testes em células unitárias onde o eletrocatalisador preparado com uma razão $\text{BH}_4^-:\text{PtRu}$ igual a 15 apresentou uma densidade de potência de 110 mW cm^{-2} (resultado similar ao obtido utilizando o catalisador comercial PtRu/C E-TEK). Tal resultado pode ser justificado pela alta dispersão das nanopartículas no suporte e pela composição superficial apropriada das nanopartículas de PtRu [3].

CONCLUSÕES

Nas condições de síntese estudada o eletrocatalisador PtRu/C preparado utilizando uma razão molar $\text{BH}_4^-:\text{PtRu}$ igual a 15 apresentou o melhor desempenho para a oxidação eletroquímica do metanol tanto nos testes eletroquímicos a temperatura ambiente quanto em célula unitária operando a 100°C .

AGRADECIMENTOS: MCT-FINEP PRO-H₂, CNPQ E FAPESP.

REFERÊNCIAS

- [1] TUSI M.M., BRANDALISE M., CORREA O.V., NETO A.O., LINARDI M., SPINACÉ E.V. "Preparation of PtRu/Carbon Hybrids by Hydrothermal Carbonization Process", *Materials Research* 10(2): 171-175, 2007
- [2] DEIVARAJ, T.C.; LEE, J.Y. "Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications – a comparative study", *Journal of Power Sources* 142 (1-2): 43-49, 2005.
- [3] HYUN M.S., KIM S.K., LEE B., PECK D., SHUL Y, JUNG D. "Effect of NaBH_4 concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method", *Catalysis Today* 132 (1-4): 138-145, 2008.