



# XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

## ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE

### ELETROCATALISADORES PtRu/C E PtRuBi/C PREPARADOS PELO

### MÉTODO DA REDUÇÃO VIA BOROHIDRETO

Michele Brandalise<sup>1</sup> (PG), Luciana A. Farias<sup>1</sup> (PQ), Marcelo M. Tusi<sup>1</sup> (PG), Olandir V. Correa<sup>2</sup> (TC), Rudy Crisafulli<sup>1</sup> (PG), Marcelo Linardi<sup>1</sup> (PQ), Estevam V. Spinacé<sup>1</sup> (PQ), Almir Oliveira Neto<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Centro de Células a Combustível e Hidrogênio, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, SP, Brasil

<sup>2</sup>Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, SP, Brasil

*RESUMO: Os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C foram preparados pelo método da redução via borohidreto usando  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ,  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  e  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  como fonte de metais, negro de fumo Vulcan XC72 como suporte e  $NaBH_4$  como agente redutor. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados fisicamente por análise termogravimétrica, difração de raios-X, microscopia de transmissão e MEV/EDX. Os estudos frente a eletro-oxidação do etanol foram realizados utilizando a técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os eletrocatalisadores PtRuBi/C apresentaram maiores valores de corrente em relação aos demais catalisadores preparados para os estudos realizados com a técnica de cronoamperometria após 30 minutos de operação.*

*Palavras-Chave: PtRuBi/C, PtRu/C, redução via borohidreto, eletro-oxidação de etanol, células a combustível*

## INTRODUÇÃO

As células a combustível empregando álcool diretamente como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cells – DAFC*) são atrativas fontes de energia para aplicações portáteis, móveis e estacionárias. Nas DAFCs, o álcool é injetado diretamente na célula a combustível, sem qualquer modificação química ou purificação prévia, sendo oxidado no ânodo, enquanto oxigênio é reduzido no cátodo. A utilização de um combustível líquido evita os problemas relacionados à produção, armazenamento e distribuição do hidrogênio [1].

O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados, sendo os eletrocatalisadores PtRu/C os mais ativos [2]. No caso do Brasil onde o etanol é produzido em larga escala, estudos quanto à utilização deste combustível diretamente em células a combustível são de extrema importância. Além disso, o etanol apresenta as vantagens de ser um combustível proveniente de fontes renováveis e menos tóxico que o metanol. Por outro lado, a oxidação completa do etanol a  $CO_2$  é mais difícil que a do metanol devido à dificuldade da quebra da ligação C-C e a formação de intermediários que bloqueiam os sítios ativos do eletrocatalisador [3,4]. Assim, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para esta aplicação é necessário para que se obtenha uma completa oxidação do etanol a  $CO_2$ .

Estudos recentes têm mostrado que a adição de um terceiro elemento ao sistema PtRu/C [2] poderia levar a um aumento da atividade do eletrocatalisador. A adição de bismuto ao sistema PtRu/C [4] poderia ser uma alternativa bastante promissora, visto que alguns estudos presentes na literatura tem mostrado que os sistemas PtBi/C preparados pela redução via borohidreto foram mais efetivos para a eletro-oxidação do ácido fórmico e metanol quando comparado aos sistemas Pt e PtRu/C.

Neste trabalho, eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C (50:50), PtBi/C (50:50), PtBi/C (90:10), PtRuBi/C (50:40:10) e PtRuBi/C (50:10:40) foram preparados pelo método da redução via borohidreto [5] e testados na eletro-oxidação do etanol utilizando técnicas eletroquímicas.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os eletrocatalisadores PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C (20% em massa de metais) foram preparados pelo método da redução via borohidreto [5] usando  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (Aldrich),  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  (Aldrich) e  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (Aldrich) como fonte de metais e o carbono Vulcan XC-72 como suporte. Neste método de preparação, os sais metálicos, na proporção desejada, e o suporte de carbono são adicionados a uma solução contendo água e álcool isopropílico e, posteriormente, uma solução de borohidreto de sódio é adicionada, gota a gota, sob agitação e à temperatura ambiente com a finalidade de reduzir os metais presentes em solução.

Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de análise termogravimétrica, difração de raios-X, microscopia de transmissão e MEV/EDX.

Os estudos eletroquímicos com os materiais preparados foram feitos usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [6,7]. O eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e o contra-eletrodo foi



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

uma placa de platina. As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG01, Brasil). As medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram obtidas em uma solução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol na presença de  $\text{N}_2$ .

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

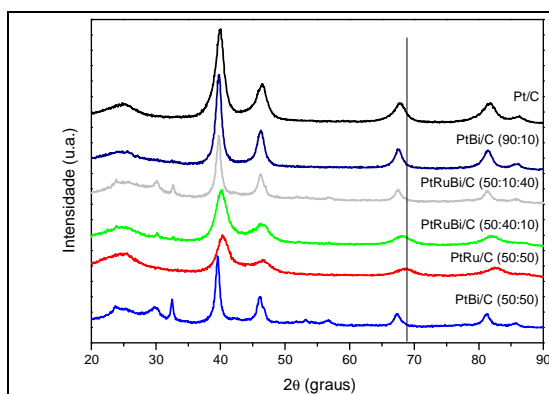
A Tabela 1 ilustra os valores para as razões atômicas nominais de partida, razões nominais obtidas por EDX, carga metálica presente nos eletrocatalisadores e tamanho médio de cristalito obtido a partir dos difratogramas de raios X utilizando a equação de Scherrer.

**Tabela 1:** Razões atômicas, carga metálica e tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores preparados pela redução via boro hidreto de sódio.

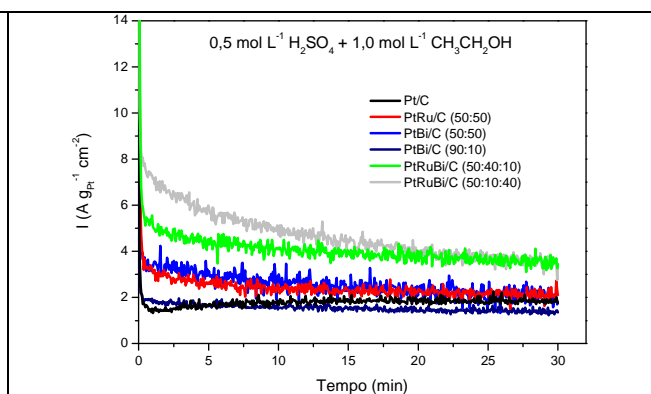
Eletrocatalisador	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Carga metálica (% em massa) <sup>1</sup>	Tamanho médio de cristalito (nm) <sup>2</sup>
Pt/C	-	-	18	4
PtRu/C	50:50	57:43	17	3
PtBi/C	50:50	48:52	19	7
PtBi/C	90:10	94:06	20	7
PtRuBi/C	50:40:10	42:43:15	20	3
PtRuBi/C	50:10:40	32:30:38	20	7

<sup>1</sup>obtido por análise termogravimétrica, <sup>2</sup>obtido a partir dos difratogramas de raios-X através da equação de Scherrer

As razões atômicas obtidas por EDX para os eletrocatalisadores PtRu/C (50:50), PtBi/C (50:50), PtBi/C (90:10) e PtRuBi/C (50:40:10) estão próximas às composições nominais de partida indicando que esta metodologia é bastante promissora quanto a preparação de eletrocatalisadores binários e ternários. A carga metálica presente nos eletrocatalisadores foi determinada por análises termogravimétricas, sendo que estes valores estão na faixa entre 17 e 20% de metal (Tabela 1) comprovando a ancoragem dos metais no suporte de carbono. O tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores preparados está na faixa entre 3 e 7 nm. Um tamanho médio de cristalito de 7 nm é considerado um valor não otimizado para os estudos frente a eletro-oxidação do etanol. Estes valores também indicaram que para a obtenção de cristalitos com menores tamanhos seria necessária a introdução de mudanças nas sínteses destes eletrocatalisadores. Os difratogramas de raios X para os diferentes eletrocatalisadores preparados são mostrados na Figura 1. Em todos os difratogramas observa-se um pico largo em aproximadamente  $2\theta = 25^\circ$  o qual é associado ao suporte de carbono. A Figura 2 ilustra os resultados obtidos através da técnica de cronoamperometria para os catalisadores de Pt/C, PtRu/C (50:50), PtBi/C (50:50), PtBi/C (90:10), PtRuBi/C (50:40:10) e PtRuBi/C (50:10:40) preparados pelo método da redução via borohidreto frente a eletro-oxidação do etanol.



**Figura 1:** Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C (50:50), PtBi/C (50:50), PtBi/C (90:10), PtRuBi/C (50:40:10) e PtRuBi/C (50:10:40) preparados pelo método da redução via borohidreto.



**Figura 2:** Resultados de cronoamperometria em 500mV para os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C (50:50), PtBi/C (50:50), PtBi/C (90:10), PtRuBi/C (50:40:10) e PtRuBi/C (50:10:40) preparados pelo método da redução via borohidreto frente a eletro-oxidação do etanol a  $25^\circ\text{C}$ .

Os eletrocatalisadores PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C apresentam cinco picos de difração em aproximadamente  $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ, 82^\circ$  e  $87^\circ$  os quais são associados dos planos (111), (200), (220), (311) e (222),



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina. Os eletrocatalisadores PtBi/C (50:50) e PtRuBi/C (50:40:10) também apresentaram planos cristalinos em aproximadamente  $33^\circ$ , os quais correspondem a fases de óxidos de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) [4]. Nos difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores PtRuBi/C também podemos observar um deslocamento do plano (220) para menores ângulos em relação ao catalisador de PtRu/C, este comportamento indicou que houve a formação de uma liga entre platina, rutênio e bismuto em uma determinada extensão. O resultado com a técnica de cronoamperometria para todos os eletrocatalisadores preparados mostrou que nos primeiros 3 minutos de operação há um decaimento acentuado nos valores de corrente, após 3 minutos os valores de corrente caem mais lentamente até o final do tempo estudado. Este resultado pode estar relacionado há uma maior desativação dos catalisadores preparados nos primeiros minutos de operação. O sistema PtRuBi/C obteve maiores valores de corrente após 30 minutos de operação no potencial de 500mV em relação aos eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) e PtBi/C indicando o efeito benéfico da adição de bismuto ao sistema PtRu/C. O sistema PtRuBi/C (50:40:10) apresentou um comportamento um pouco superior ao sistema PtRuBi/C (50:10:40) após 30 minutos de operação no potencial de 500 mV, mas durante os primeiros 15 minutos o sistema PtRuBi/C (50:10:40) apresentou maiores valores de corrente em relação ao sistema PtRuBi/C (50:40:10). Este comportamento poderia indicar uma maior estabilidade do sistema PtRuBi/C (50:40:10) em relação aos demais eletrocatalisadores estudados quando submetido a maiores tempos de operação.

## CONCLUSÕES

O método da redução via boro hidreto mostrou-se efetivo para a obtenção de eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C ativos para a eletro-oxidação de etanol. Os difratogramas de raios-X destes eletrocatalisadores mostraram a estrutura típica cúbica de face centrada de platina e ligas de platina. Os eletrocatalisadores PtBi/C (50:50) e PtRuBi (50:40:10) também apresentaram planos cristalinos em  $33^\circ$ , os quais corresponde a fases de óxidos de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).

Na eletro-oxidação de etanol os eletrocatalisadores PtBi/C apresentaram-se menos ativos em relação aos catalisadores PtRu/C e PtRuBi/C indicando que a adição de bismuto à platina não favorece a eletro-oxidação do etanol. O sistema PtRuBi/C apresentou melhor desempenho com relação às demais formulações preparadas, mostrando o efeito benéfico da adição de bismuto ao sistema PtRu/C.

**AGRADECIMENTOS:** MCT-FINEP Pro- $\text{H}_2$ , CNPQ e FAPESP.

## REFERÊNCIAS

- [1] SPINACÉ E.V., LINARDI, M., NETO A.O. "Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts", *Electrochemistry Communications* 7(4): 365-369, 2005.
- [2] OLIVEIRA NETO A., GIZ M.J., PEREZ J., TICIANELLI E.A., GONZÁLEZ E.R. "The Electro-oxidation of Ethanol on Platinum and Platinum Alloys Supported on High Surface Area Carbon", *Journal Electrochemistry Society* 149(3): A272-A279, 2002.
- [3] DEMARCONNAY L., BRIMAUD S., COUTANCEAU C., LÉGER J.-M. "Ethylene glycol electrooxidations in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 601(1): 169-180, 2007.
- [4] ROYCHOWDHRY C., MATSUMOTO F., ZELDOVICH V.B., WARREN S.C., MUTOLO P.F., BALLESTEROS M., WIESNER U., ABRUÑA H.D., DISALVO F.J., "Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Activity of PtBi and PtPb Nanoparticles Prepared by Borohydride Reduction in Methanol", *Chemistry of Materials* 18(14): 3365-3372, 2006.
- [5] SPINACÉ E.V., do VALE L.A.I., OLIVEIRA NETO A., LINARDI M. "Preparation of PtRu/C anode electrocatalysts using  $\text{NaBH}_4$  as reducing agent and  $\text{OH}^-$  ions as stabilizing agent", *ECS Transactions* 5(1): 89-94, 2006.
- [6] 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.
- [7] GONZALEZ E.R. "Eletrocatalise e a poluição ambiental", *Química Nova* 23(2): 262-266, 2000.

**e-mail do autor principal:** [aolivei@ipen.br](mailto:aolivei@ipen.br) e [brandalise@usp.br](mailto:brandalise@usp.br)