

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PtRu/C E PtRuBi/C PELO MÉTODO DA REDUÇÃO VIA BOROHIDRETO DE SÓDIO PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL

Michele Brandalise^a, Luciana A. Farias^a, Marcelo M. Tusi^a, Olandir V. Correa^b, Rudy Crisafulli^a, Marcelo Linardi^a, Estevam V. Spinacé^a, Almir Oliveira Neto^{a,*}

^a Centro de Células a Combustível e Hidrogênio, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - CEP 05508-000, São Paulo – SP, Brasil. E-mail: brandalise@usp.br

^b Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - CEP 05508-000, São Paulo – SP, Brasil.

Palabras Claves/Key words: PtRuBi/C, PtRu/C, redução via borohidreto, eletro-oxidação de etanol

Resumo

Os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C (20% em massa de metais) foram preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio usando $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$ e $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ como fonte de metais, Vulcan XC 72 como suporte. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por MEV/EDX, análise termogravimétrica, difração de raios-X e voltametria cíclica. Os estudos frente a eletro-oxidação do etanol foram realizados através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando o eletrodo de camada fina porosa. As razões atômicas obtidas por EDX para os eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) e PtRuBi/C (50:40:10) estão próximas às composições nominais de partida, enquanto que o tamanho médio de cristalito foi de 3 nm. Os testes eletroquímicos mostraram que os eletrocatalisadores PtRuBi/C apresentaram maiores valores de corrente para a oxidação do etanol a temperatura ambiente em relação ao eletrocatalisador PtRu/C. Os testes em células a combustível unitárias alimentadas diretamente com etanol confirmaram os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas.

Abstract

PtRu/C and PtRuBi/C electrocatalysts (20 wt% metal loading) were prepared by a borohydride reduction process using $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$ and $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ as metals sources and Vulcan XC 72 as support. The electrocatalysts were characterized by EDAX, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and cyclic voltammetry (CV). The electro-oxidation of ethanol was studied in acid medium by cyclic voltammetry and chronoamperometry using thin porous coating technique. The Pt:Ru (50:50) and Pt:Ru:Bi (50:40:10) atomic ratios (EDAX) of the obtained electrocatalysts were similar to the nominal atomic ratios used in the preparations and the average crystallite size were 3nm. The electrochemical studies showed that PtRuBi/C (50:40:10) electrocatalyst had superior performance for ethanol electro-oxidation at room temperature compared to PtRu/C electrocatalysts. Preliminary tests at 100°C on a single cell direct ethanol fuel cell (DEFC) also confirm the results obtained by electrochemical techniques.

INTRODUÇÃO

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletro-tração. Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária é a do tipo membrana (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 apenas água e calor como produtos da reação. 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. No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura, o que dificulta o seu uso [1-5].

Assim nos últimos anos, as células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustíveis (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell*) vem despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens, como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos [6].

O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados, sendo os eletrocatalisadores PtRu/C os mais estudados [7]. Estudos recentes têm mostrado que a adição de um terceiro elemento ao sistema PtRu/C poderia levar a um aumento da atividade do eletrocatalisador [8]. Assim, a adição de bismuto ao sistema PtRu/C pode 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 [9].

Neste trabalho, os eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) e PtRuBi/C (50:40:10) foram preparados pelo método da redução via borohidreto [5] e testados na eletro-oxidação do etanol utilizando técnicas eletroquímicas convencionais e curvas de polarização obtidas em células a combustível unitárias alimentadas diretamente por etanol.

EXPERIMENTAL

Os eletrocatalisadores PtRu/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 os sais metálicos, na proporção desejada, e o suporte de carbono são adicionados a fim de que se possa obter uma mistura destes materiais, 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 eletrocatalisadores PtBi/C e PtRu/C foram preparados nas razões atômicas (50:50), enquanto que PtRuBi/C foi preparado na razão atômica (50:40:10).

Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de análise termogravimétrica, difração de raios-X e MEV/EDX. As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro modelo Rigaku Miniflex II com radiação $Cu K\alpha$, sendo que os difratogramas de raios X foram obtidos a $0,05^\circ$, com o tempo de contagem de 2 segundos em cada etapa. A quantidade de metal presente nos eletrocatalisadores foi determinada através das análises termogravimétricas utilizando um equipamento Shimadzu D-50, onde foi empregado um fluxo de oxigênio de 30 ml min^{-1} há uma velocidade de 5° min^{-1} . O aparelho utilizado para microanálise de EDX foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips modelo XL30 com feixe de elétrons de 20 KeV equipado com o microanalisador EDAX modelo DX-4.

Os estudos eletroquímicos foram realizados através da técnica do eletrodo de camada fina porosa em um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQP01 acoplado a um computador. Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de trabalho, um eletrodo de

referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os experimentos na ausência de etanol foram realizados em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com nitrogênio a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Os estudos frente a eletro-oxidação de etanol foram realizados em soluções de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Nestes experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em amperes e normalizados por grama de platina ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$). A quantidade platina foi calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina. Os experimentos utilizando a técnica de cronoamperometria foram realizados em soluções de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , considerando 30 minutos de operação no potencial de 500mV.

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária *ElectroChem* com placas de grafite para distribuição de combustível 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 $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Para os experimentos foi mantida uma pressão de 2 bar no catodo, enquanto que no anodo foi mantido a uma pressão de 1 bar. A temperatura de operação da célula também foi ajustada em $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o ânodo da célula foi alimentado com o etanol na concentração de 2 mol L^{-1} com um fluxo de aproximadamente 1 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, com intervalo de 10 s de um ponto para outro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 ilustra os valores para as razões atômicas nominais de partida, razões atômicas 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, já na Figura 1 são mostrados os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C.

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) | Tamanho médio de cristalito (nm) |
|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Pt/C | - | - | 18 | 4 |
| PtRu/C | 50:50 | 57:43 | 17 | 3 |
| PtBi/C | 50:50 | 48:52 | 19 | 7 |
| PtRuBi/C | 50:40:10 | 42:43:15 | 20 | 3 |

¹ obtido por análise termogravimétrica, ² 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) e PtRuBi/C (50:40:10) estão bem próximas às composições nominais de partida indicando que esta metodologia é bastante adequada 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 e Figura 1), o que comprova a ancoragem dos diferentes metais no suporte de carbono. O tamanho médio de cristalito para estes eletrocatalisadores foi de 3 nm. Para o eletrocatalisador Pt/C o tamanho médio de cristalito obtido foi de 4 nm, enquanto que, para o eletrocatalisador PtBi/C o valor obtido foi de 7 nm.

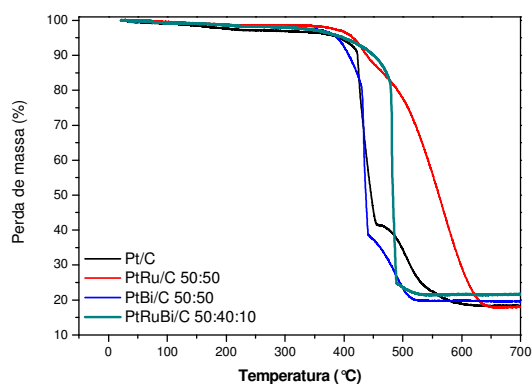


Figura 1. Análises termogravimétricas para os catalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio.

Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores são mostrados na Figura 2. Em todos os difratogramas observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ o qual é associado ao suporte de carbono. Os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C apresentam cinco picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ, 82^\circ$ e 87° os quais são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina. O difratograma do eletrocatalisador PtBi/C apresenta os picos da fase CFC de Pt deslocados para ângulos menores o que sugere uma certa incorporação de Bi nesta fase. Além disso, observa também picos em $2\theta = 33^\circ$ referente a fase óxido de bismuto (Bi_2O_3) [4]. O difratograma do eletrocatalisador PtRu/C apresenta os picos da fase CFC de Pt deslocados para ângulos maiores sugerindo a formação de liga entre a Pt e o Ru. Para o eletrocatalisador PtRuBi/C também podemos observar um deslocamento dos picos da fase CFC da Pt, no entanto, menor que observado para o eletrocatalisador PtRu/C, sugerindo neste caso a incorporação tanto de Ru quanto de parte do Bi nesta estrutura. Neste caso observa-se também a presença de fase óxido de bismuto (Bi_2O_3) [4].

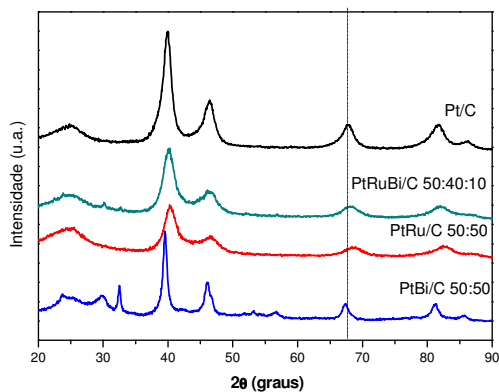


Figura 2. Difratogramas de Raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C.

Na Figura 3 são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos na ausência de etanol para os eletrocatalisadores PtRu/C, PtBi/C, Pt/C e PtRuBi/C.

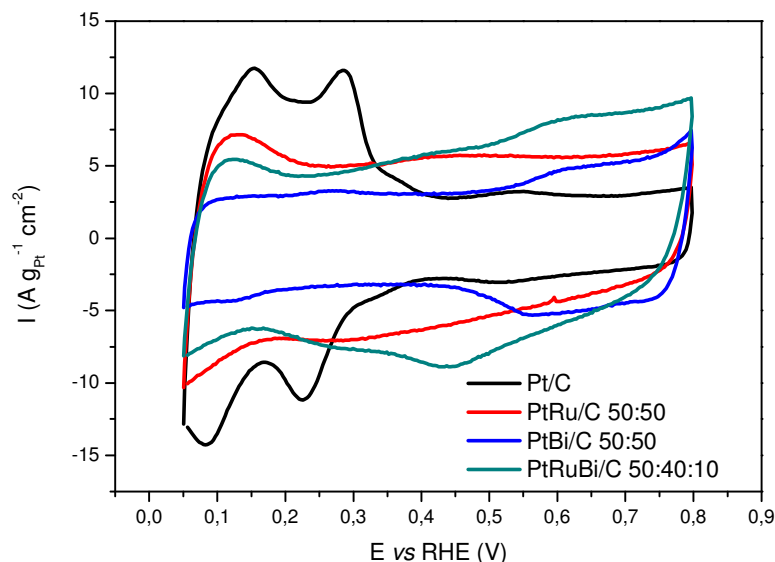


Figura 3. Voltamogramas Cíclicos obtidos para os catalisadores PtRu/C, PtRuBi/C e PtBi/C e Pt/C na ausência do etanol a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C mostraram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definida (0,05 a 0,4 V) em relação a platina pura, este fenômeno está relacionado a formação de óxidos superficiais de rutênio e bismuto em potenciais inferiores a 0,4 V, os quais poderiam inibir a reação de adsorção de hidrogênio sobre os sítios de platina. Para a região de dupla camada elétrica (0,4 a 0,7V) os catalisadores de PtRu/C e PtRuBi/C apresentam um alargamento da dupla camada elétrica em relação ao catalisador de Pt/C, este resultado pode estar relacionado, ao fato de que nestes materiais há uma maior formação de espécies oxigenadas, as quais poderiam favorecer a eletro-oxidação do etanol. No voltamograma cíclico para o eletrocatalisador PtRuBi/C também é observado em sua varredura catódica um pico correspondente a redução dos óxidos de rutênio e bismuto formados na varredura anódica, este resultado mostra que os processos superficiais para estes sistemas de eletrocatalisadores tem uma certa reversibilidade. No caso de PtBi/C é visto uma diminuição drástica da região de adsorção/dessorção de hidrogênio em relação aos demais eletrocatalisadores, estes resultados indicam que maiores quantidades de óxidos de bismuto poderiam estar sendo formados com o aumento do teor de bismuto no eletrocatalisador e este processo poderia inibir a reação de adsorção de hidrogênio sobre os sítios de platina.

Na Figura 4 são mostrados os resultados de voltametria cíclica para o eletrocatalisador Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados via redução via borohidreto de sódio frente a eletro-oxidação do etanol.

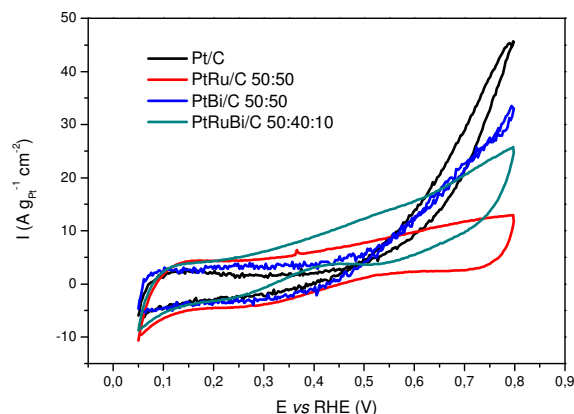


Figura 4. Voltamogramas Cíclicos obtidos para os catalisadores PtRu/C, PtRuBi/C e PtBi/C e Pt/C na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

As voltametrias cíclicas presentes na Figura 4 mostraram que para a região de interesse tecnológica (0,3 a 0,5 V), o eletrocatalisador PtRuBi/C apresentou maiores valores de corrente com relação ao catalisador de PtRu/C, atestando o efeito benéfico da adição de bismuto ao sistema PtRu/C. Para potenciais acima de 0,7 V o eletrocatalisador Pt/C apresentou melhor desempenho em relação aos sistemas PtRu/C e PtRuBi/C, mas para os estudos em células a combustível estes potenciais não são de interesse tecnológico, pois são observados valores de densidade de potências máximas apenas para potenciais na região entre 0,2 e 0,4 V. Os eletrocatalisadores PtBi/C apresentaram um desempenho inferior aos eletrocatalisadores PtRuBi/C e PtRu/C na região de interesse tecnológico, estes resultados também podem indicar que adição de grande quantidade de bismuto a platina não têm um efeito benéfico para a eletro-oxidação do etanol.

A figura 5 ilustra os resultados obtidos através da técnica de cronoamperometria para os catalisadores de PtRu/C, PtRuBi/C, Pt/C e PtBi/C.

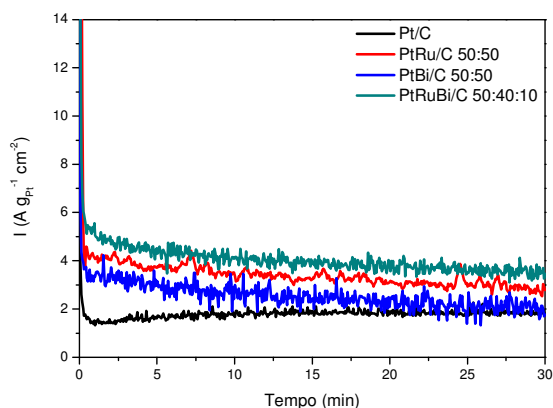


Figura 5. Resultados de cronoamperometria para os eletrocatalisadores PtRu/C, PtRuBi/C, Pt/C e PtBi/C obtidos no potencial de 0,5 V para 30 minutos de operação.

Os resultados obtidos com a técnica de cronoamperometria também mostraram que o sistema PtRuBi/C têm maiores valores de corrente após 30 minutos de operação no potencial de 500mV do que os catalisadores PtRu/C e PtBi/C indicando o efeito benéfico da adição de baixos teores de bismuto ao sistema PtRu/C, os resultados de cronoamperometria estão de acordo aos resultados de voltametria cíclica.

Na Figura 6 são mostradas as curvas de polarização obtidas frente a eletro-oxidação do etanol para os catalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C em células a combustível unitárias de 5 cm^2 alimentadas diretamente com solução de etanol 2 mol L^{-1} a uma temperatura de 100°C .

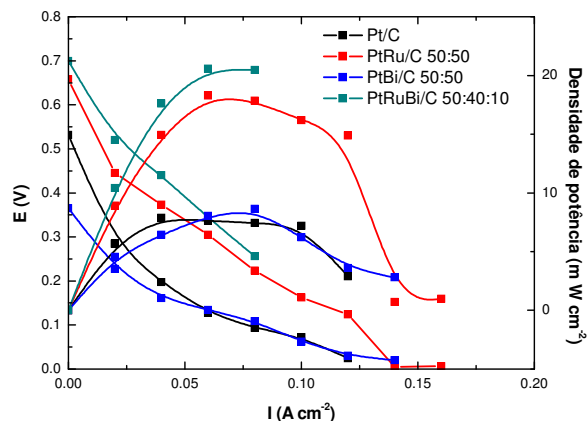


Figura 6. Curvas de polarização para PtRu/C, PtBi/C, Pt/C, PtRuBi/C, a 100°C , fluxo $\cong 1 \text{ mL min}^{-1}$ de solução de etanol (2 mol L^{-1}), fluxo de O_2 de 500 mL min^{-1} , em uma pressão na saída do O_2 de 2 bar.

O eletrocatalisador PtRuBi/C apresentou um melhor desempenho em relação ao eletrocatalisador de PtRu/C para os testes em células a combustível alimentadas diretamente por etanol, estando este resultado de acordo com aqueles observados a temperatura ambiente utilizando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. O eletrocatalisador PtRuBi/C também apresentou um maior potencial de circuito aberto em relação aos demais eletrocatalisadores preparados.

CONCLUSÕES

O método da redução via boro hidreto mostrou-se efetivo para a preparação de eletrocatalisadores PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C. Os difratogramas de raios-X destes eletrocatalisadores mostraram a estrutura típica cúbica de face centrada de platina e ligas de platina, e no caso, dos eletrocatalisadores contendo bismuto observou-se também a presença de uma fase de óxido de bismuto (Bi_2O_3). Na eletro-oxidação de etanol a temperatura ambiente os eletrocatalisadores PtBi/C apresentaram-se menos ativos em relação aos catalisadores PtRu/C e PtRuBi/C indicando que a adição de altos teores de bismuto à platina não favorece a eletro-oxidação do etanol. O sistema PtRuBi/C apresentou um melhor desempenho com relação às demais formulações preparadas, mostrando o efeito benéfico da adição de baixos teores de bismuto ao sistema PtRu/C. Os testes em células a combustível unitárias alimentadas diretamente por etanol confirmaram o desempenho observado através das técnicas eletroquímicas.

AGRADECIMENTOS

MCT-FINEP Pro- H_2 , CNPq e FAPESP

REFERÊNCIAS

- [1] E.V. Spinacé, M. Linardi, A.O. Neto; *Electrochem. Commun.*: 7 (2005) 365-369.
- [2] A.O. Neto, M.J. Giz, J Perez, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez; *J. Electrochem. Soc.*: 149 (2002) 272-279.

- [3] L. Demarconnay, S. Brimaud, C. Coutanceau, J.-M Lèger; *Journal of Electroanalytical Chemistry*: 601 (2007) 169-180.
- [4] C. Roychowdhury, F. Matsumoto, V.B. Zeldovich, S.C. Warren, P.F. Mutolo, M. Ballesteros, U. Wiesner, H.D. Abruña, F.J. Disalvo; *Chemistry of Materials*: 18 (2006): 3365-3372
- [5] E.V. Spinacé, L.A.I. do Vale, A.O. Neto, M. Linardi; *ECS Transactions*: 5 (2006) 89-94.
- [6] M.M. Tusi, M Brandalise, O.V. Correa, A.O. Neto, M. Linardi, E.V. Spinacé; *Mat. Research*: 10 (2007) 171-175.
- [7] E. R. Gonzalez; *Química Nova*: 23 (2000) 262-266.
- [8] M. Brandalise, M.M. Tusi, M. Linardi, E.V. Spinacé, A.O. Neto nos *Anais do International Conference on Nanostructured Materials. Rio de Janeiro-RJ (2008) Vol. único*: 315.
- [9] C. Roychowdhury, F. Matsumoto, P.F. Mutolo, H.D. Abruña, F.J. Disalvo; *Chemistry of Materials*: 17 (2005) 5871-5876