

EOB20

**ELETRO-OXIDAÇÃO DO METANOL SOBRE
ELETROCATALISADORES PtRu/C, PtGa/C E PtRuGa/C
PREPARADOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO VIA
BORO HIDRETO**

Michele Brandalise, Marcelo Marques Tusi, Marcelo Linardi, Estevam Vitorio Spinacé
e Almir Oliveira Neto*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP.
Fone (11) 31339284
aolivei@ipen.br

Resumo

Os eletrocatalisadores PtRu/C (50:50), PtGa/C (90:10), PtGa/C (50:50) e PtRuGa/C (50:40:10) foram preparados pelo método de redução via boro hidreto utilizando $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$ and $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ como fonte de metais e Carbono Vulcan XC72 como suporte. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X e voltametria cíclica. A eletro-oxidação do metanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando o eletrodo de camada fina porosa. Os difratogramas de raios X para todos os eletrocatalisadores mostraram a estrutura cúbica de faces centradas da platina e suas ligas. O eletrocatalisador PtRuGa/C (50:40:10) apresentou melhor desempenho para a eletro-oxidação do metanol a temperatura ambiente comparado aos eletrocatalisadores PtRu/C e PtGa/C.

Palavras chaves: eletrocatalisador PtRuGa/C, redução via boro hidreto, oxidação do metanol, células a combustível

Abstract

PtRu/C (50:50), PtGa/C (90:10), PtGa/C (50:50) and PtRuGa/C (50:40:10) were prepared by borohydride reduction using $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$ and $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ as metals sources and Vulcan XC 72 as support. The electrocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and cyclic voltammetry (CV). The electro-oxidation of methanol was studied in acid medium by cyclic voltammetry and chronoamperometry using thin porous coating technique. The XRD patterns indicate that all electrocatalysts present the face-centered cubic (fcc) structure of Pt and Pt alloys. The PtRuGa/C (50:40:10) electrocatalyst prepared by this methodology showed superior performance for methanol electro-oxidation at room temperature compared to PtRu/C and PtGa/C electrocatalysss.

Key words: PtRuGa/C electrocatalyst, borohydride reduction, methanol oxidation, fuel cell

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 [6] pode levar a um aumento da atividade do eletrocatalisador, conseqüentemente para este trabalho é proposto a preparação de eletrocatalisadores PtRu/C, PtGa/C e PtRuGa/C pelo método da redução via boro hidreto para os estudos frente a eletro-oxidação do metanol.

Experimental

Os eletrocatalisadores PtRu/C, PtGa/C e PtRuGa/C (20% em massa de metais) foram preparados pelo método da redução via boro hidreto usando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (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, posteriormente uma solução de boro hidreto de sódio é adicionada gota a gota sob agitação a temperatura ambiente com a finalidade de reduzir os metais presentes em solução.

As análises de difração de raios X foram realizadas usando um difratômetro modelo Rigaku Miniflex II com radiação $\text{Cu K}\alpha$, sendo que os difratogramas de raios X foram obtidos a $0,05^\circ$ com o tempo de contagem de 2 segundos em cada etapa.

Os estudos eletroquímicos foram realizados através da técnica do eletrodo de camada fina porosa, sendo estas realizadas 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 metanol 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 metanol foram realizados em soluções 0,1; 0,5 e 1,0 mol L⁻¹ de metanol em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Nestes experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em amperes e normalizados por grama de platina (A g_{Pt}⁻¹). A quantidade platina foi calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina.

Resultados

Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores 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.

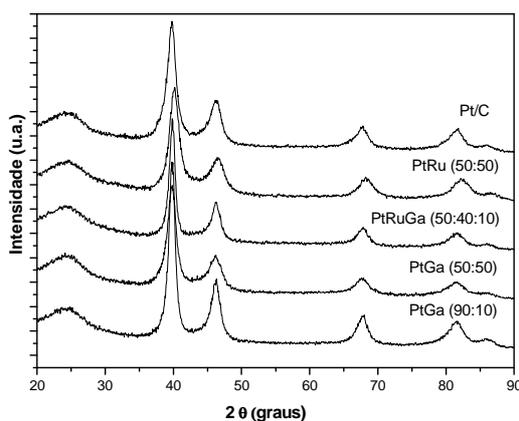


Figura 1. Difratogramas de Raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C, PtGa/C e PtRuGa/C

Os eletrocatalisadores PtRu/C, PtGa/C e PtRuGa/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.

A Figura 2 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos na ausência de metanol para os eletrocatalisadores PtRu/C, PtGa/C e PtRuGa/C.

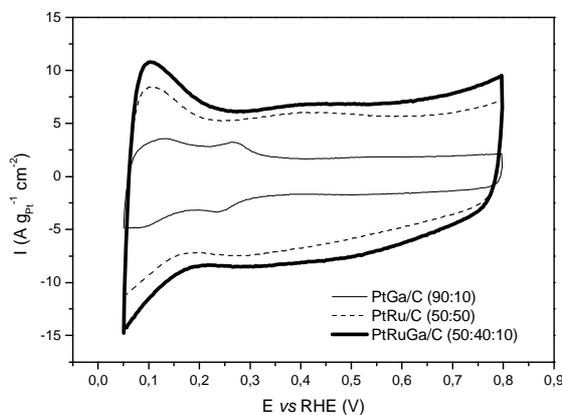


Figura 2. Voltamogramas Cíclicos obtidos para os catalisadores PtRu/C, PtRuGa/C e PtGa/C na ausência do metanol a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Os voltamogramas dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuGa/C mostraram a 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 de rutênio 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 PtRuGa/C apresentam um alargamento da dupla camada elétrica em relação ao catalisador de PtGa/C (90:10), 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 metanol.

Na Figura 3 são ilustrados os resultados de voltametria cíclica para o eletrocatalisador PtRuGa/C frente a eletro-oxidação do metanol em diferentes concentrações.

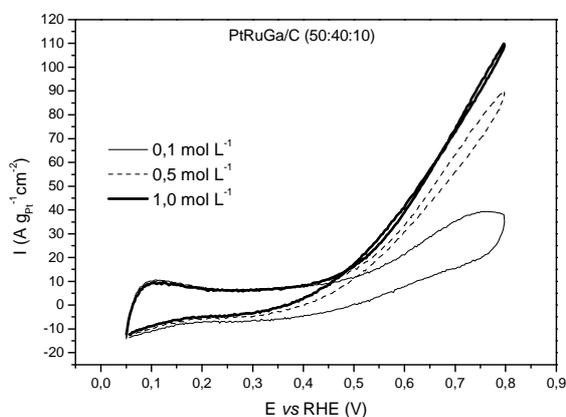


Figura 3. Voltamogramas Cíclicos para o eletrocatalisador PtRuGa/C (50:40:10) frente a eletro-oxidação do metanol em diferentes concentrações de metanol a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

A figura 4 ilustra as varreduras anódicas obtidas a partir dos resultados de voltametria cíclica para os catalisadores PtRu/C, PtGa/C e PtRuGa/C preparados pelo método da redução via boro hidreto.

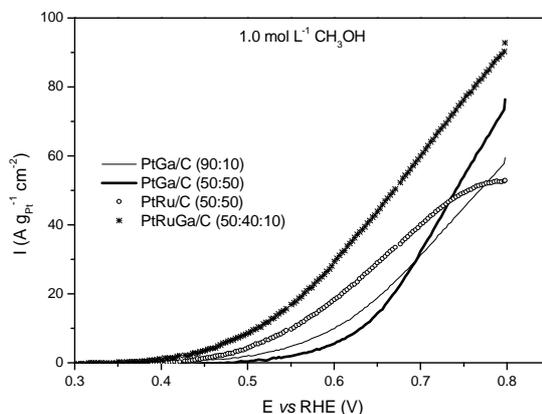


Figura 4. Varreduras anódicas obtidas a partir dos resultados de voltametria cíclica para os catalisadores PtRu/C, PtGa/C e PtRuGa/C preparados pelo método da redução via boro hidreto, velocidade de varredura de 10mVs^{-1} .

As varreduras anódicas presentes na Figura 4 mostraram que para a região de interesse tecnológica (0,3 a 0,5 V), o eletrocatalisador PtRuGa/C apresentou maiores valores de corrente com relação ao catalisador de PtRu/C, atestando o efeito benéfico da adição de gálio ao sistema PtRu/C, enquanto que os eletrocatalisadores PtGa/C apresentaram um desempenho inferior aos eletrocatalisadores PtRuGa/C e PtRu/C indicando que adição deste a platina não têm um efeito benéfico para a eletro-oxidação do metanol. O aumento do teor de gálio no sistema PtGa/C não levou a um aumento da atividade indicando que uma otimização do teor de gálio no catalisador de 10%.

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

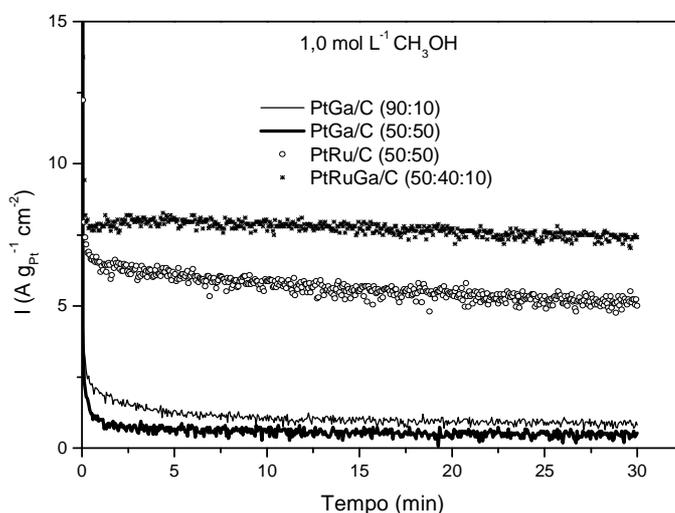


Figura 5. Resultados de cronoamperometria para os eletrocatalisadores PtRu/C, PtRuGa/C e PtGa/C obtidos no potencial de 0,5 V para 30 minutos de operação.

Os resultados obtidos com a técnica de cronoamperometria também mostraram que o sistema PtRuGa/C têm maiores valores de corrente após 30 minutos de operação no potencial de 500mV do que os catalisadores PtRu/C (50:50) e PtGa/C indicando uma maior estabilidade destes sistemas em relação aos sistemas binários e o efeito benéfico da adição de gálio aos sistema PtRu/C de acordo com os resultados de voltametria cíclica.

Conclusões

O método da redução via boro hidreto mostrou-se efetivo para a obtenção de eletrocatalisadores PtRu/C, PtRuGa/C e PtGa/C ativos para a eletro-oxidação de

metanol. Os difratogramas de raios-X destes eletrocatalisadores mostraram a estrutura típica cúbica de face centrada de platina e ligas de platina.

Na eletro-oxidação de metanol os eletrocatalisadores PtGa/C apresentaram valores de corrente apreciáveis somente em potenciais acima de 0,7V, os quais não são de interesse para aplicações tecnológicas. O eletrocatalisador PtRuGa/C apresentou maiores valores de corrente com relação ao eletrocatalisador PtRu/C em toda a faixa de potencial estudada para a oxidação direta de metanol em células a combustível.

Referências

- [1] H. Wendt, M. Linardi, E.M. Arico, *Quim. Nova* 25 (2002) 538.
- [2] E.R. Gonzalez, *Quim. Nova* 23 (2000) 262.
- [3] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* 1 (2001) 5.
- [4] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature* 414 (2001) 345
- [5] L. Shlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353.
- [6] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *J. Power Sources* 105 (2002) 283.
- [7] T. Iwasita, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processo 03/03127-0) e ao CNPq (Processo 471288/2004-7) pelo apoio financeiro.