

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C + TERRAS RARAS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL

M. M. Tusi, R. M. S. Rodrigues, E. V. Spinacé, A. O. Neto
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP.
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN – SP
e-mail: aolivei@ipen.br; espinace@ipen.br

RESUMO

O eletrocatalisador PtRu/C foi preparado em uma única etapa pelo método da redução por álcool com 20% em massa, onde foi utilizado etileno glicol como agente redutor, Vulcan XC72 como suporte, $H_2PtCl_6.6H_2O$ (Aldrich) e $RuCl_3.xH_2O$ como fonte de metais. Já os eletrocatalisadores PtRu/85%C-15%Ce, PtRu/85%C-15%La, PtRu/85%C-15%Nd e PtRu/85%C-15%Er foram preparados em duas etapas, onde primeiramente foram preparados os suportes mistos carbono e terras raras e na segunda etapa $H_2PtCl_6.6H_2O$ (Aldrich) e $RuCl_3.xH_2O$ foram reduzidos por etileno glicol sobre o suporte de carbono preparado na etapa 1. Os materiais obtidos foram caracterizados por EDX e DRX. Os estudos para a eletro-oxidação do etanol foram realizados por cronoamperometria e por curvas de polarização obtidas em uma célula a combustível alimentada diretamente por etanol. Estes estudos mostraram que os eletrocatalisadores PtRu/85%C-15%Ce, PtRu/85%C-15%La, PtRu/85%C-15%Nd e PtRu/85%C-15%Er foram mais ativos em relação ao sistema PtRu/C para eletro-oxidação do etanol.

Palavras-chave: célula a combustível de etanol direto; PtRu/C-Terras raras; PtRu/C; método da redução por álcool.

INTRODUÇÃO

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e de eletrotração. 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 utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, consistindo 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. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando 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 alcoóis 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 ⁽⁵⁾.

O metanol tem sido considerado o álcool mais promissor, pois é mais eficientemente oxidado que outros alcoóis devido a baixa complexidade de sua estrutura molecular. Os melhores resultados para este álcool têm sido conseguido para eletrocatalisadores PtRu/C, o qual tem sido considerado o melhor eletrocatalisador para a eletro-oxidação do metanol ⁽⁵⁾.

O etanol vem sendo considerado como uma alternativa ao metanol para os estudos em células a combustível, pois este combustível apresenta uma maior densidade energética quando comparado ao metanol 8,01 kWh kg⁻¹ versus 6,09 kWh kg⁻¹ além de ser menos tóxico ^(6,7). No caso do Brasil, o uso direto do etanol como combustível em células é muito interessante, pois este é produzido em larga escala, sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais deste combustível. O etanol também possui uma alta densidade de energia que corresponde a 12 e⁻ por molécula na sua oxidação total. Entretanto, a conversão total do etanol a CO₂ é o principal problema na eletrocatalise deste álcool devido à complexidade da ruptura da ligação carbono-carbono ⁽⁷⁾.

Os estudos para a eletro-oxidação do etanol são bastante controversos, entretanto, têm sido mostrado que a adição de um terceiro elemento ao sistema PtRu/C poderia levar a um aumento da atividade do eletrocatalisador para a eletro-oxidação do etanol quando comparado com eletrocatalisadores binários. Uma segunda alternativa para a eletro-oxidação do etanol seria a preparação de eletrocatalisadores onde as terras raras seriam adicionadas ao suporte de carbono, seguida pela redução química dos íons de platina e rutênio sobre a mistura carbono + terras raras ⁽⁷⁾.

Em acordo com as observações descritas acima, neste trabalho foi estudado a preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C, PtRu/85%C-15%Ce, PtRu/85%C-15%La, PtRu/85%C-15%Nd e PtRu/85%C-15%Er com 20% em massa pelo método da redução por álcool, sendo estes materiais testados para a eletro-oxidação do etanol visando uma aplicação em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os eletrocatalisadores PtRu/C (50:50), PtRu/85%C-15%Ce (50:50), PtRu/85%C-15%La (50:50), PtRu/85%C-15%Nd (50:50) e PtRu/85%C-15%Er (50:50) foram preparados pelo método da redução por álcool com 20% em massa utilizando Vulcan XC72 como suporte, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) e $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich) como fonte de metais. Nesta metodologia os sais metálicos na proporção desejada e o suporte de carbono ou carbono-terras raras são adicionados a uma solução etileno glicol/água (75/25, v/v). A mistura resultante foi submetida ao processo de refluxo por 3 horas, sendo que ao final do processo a suspensão foi filtrada e o sólido resultante lavado com água em excesso para remover os íons cloretos, posteriormente esta foi seca em estufa a 70°C por 2 horas ⁽⁷⁾.

Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de 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°, com o tempo de contagem de 2 segundos em cada etapa. 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 com a técnica de cronoamperometria foram realizados através da técnica do eletrodo de camada fina porosa em um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQP01 acoplado a um computador. Estes estudos foram realizados em soluções de 1,0 mol L⁻¹ de etanol + 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, considerando 30 minutos de operação no potencial de 500 mV. As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária *ElectroChem* com placas de grafite para distribuição de combustível do tipo serpentina (5 cm² de área geométrica ativa), com o oxigênio umidificado

externamente usando uma garrafa umidificadora de temperatura controlada e aquecida a temperatura de 100 °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 °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 DISCUSSÕES

A Tabela 1 ilustra os valores de razões atômicas nominais de partida, razões atômicas obtidas por EDX e tamanho médio de cristalito obtido a partir dos difratogramas de raios X, onde foi utilizado a equação de Scherrer, já na Figura 1 são mostrados os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores PtRu/C, PtRu/85%C-15%Ce, PtRu/85%C-15%La, PtRu/85%C-15%Nd e PtRu/85%C-15%Er preparados pelo método da redução por álcool.

Tabela 1. Razões atômicas, tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores PtRu/C e PtRu/C- X (Ce, La, Nd e Er).

Eletrocatalisador	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Tamanho médio de cristalito (nm)^x
PtRu/C	50:50	50:50	2,6
PtRu/C –Er	50:50	49:51	< 2,0
PtRu/C –Nd	50:50	49:51	< 2,0
PtRu/C –Ce	50:50	51:49	2,0
PtRu/C –La	50:50	49:51	3,0

^xobtido a partir dos difratogramas de raios-X através da equação de Scherrer

As razões atômicas obtidas por EDX para todos os eletrocatalisadores preparados estão bem próximas às composições nominais de partida indicando que esta metodologia é bastante adequada para a preparação destes eletrocatalisadores binários. O tamanho médio de cristalito para estes eletrocatalisadores determinado pela equação de Scherrer foi entre 2 e 3 nm.

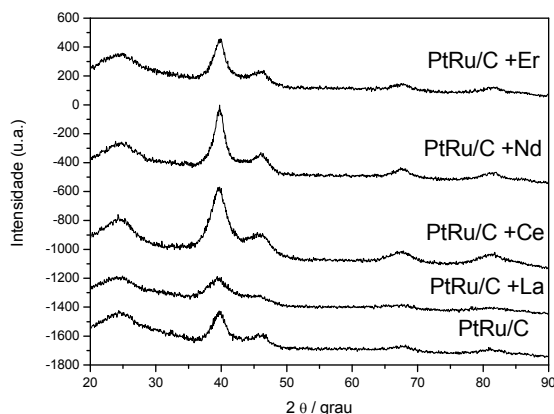


Figura 1. Difratogramas de raios X para os diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool.

Em todos os difratogramas de raios X observou-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ o qual é associado ao suporte de carbono. Os difratogramas também apresentam quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de platina e ligas de platina^(4,5).

A Figura 2 ilustra os resultados de cronoamperometria para os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

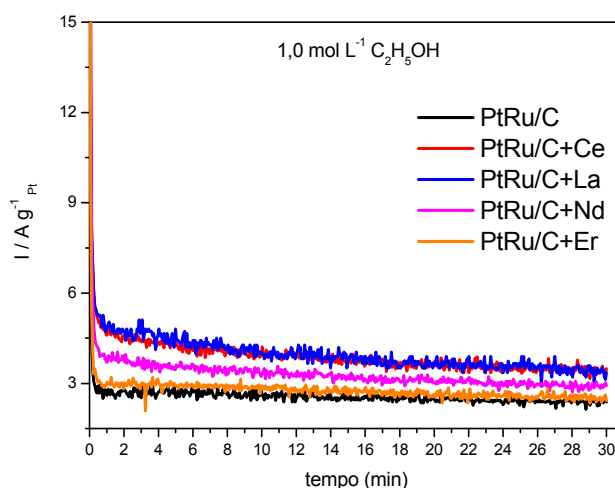


Figura 2. Curvas corrente x tempo para os eletrocatalisadores PtRu/C, PtRu/85%C-15%Ce, PtRu/85%C-15%La, PtRu/85%C-15%Nd e PtRu/85%C-15%Er no potencial de 500 mV por 30 minutos de operação.

Para todos os eletrocatalisadores observou-se um decaimento de corrente nos primeiros minutos de operação seguido por um lento decaimento ao longo do tempo. O rápido decaimento poderia estar associado ao envenenamento dos sítios ativos devido à adsorção das moléculas de etanol e a formação de intermediários. Todos os eletrocatalisadores PtRu/C-terras raras apresentaram um melhor desempenho para a eletro-oxidação de etanol em relação ao catalisador PtRu/C atestando o efeito benéfico da adição de terras raras. A ordem de atividade observada por cronoamperometria foi a seguinte: PtRu/85%C-15%La \approx PtRu/85%C-15%Ce > PtRu/85%C-15%Nd > PtRu/85%C-15%Er \approx PtRu/C (50:50).

Na Figura 3 são mostradas as curvas de polarização obtidas frente a eletro-oxidação do etanol para os catalisadores PtRu/C, PtRu/85%C-15%Ce, PtRu/85%C-15%La, PtRu/85%C-15%Nd e PtRu/85%C-15%Er em células a combustível unitárias de 5 cm² alimentadas diretamente com solução de etanol 2 mol L⁻¹ a uma temperatura de 100°C.

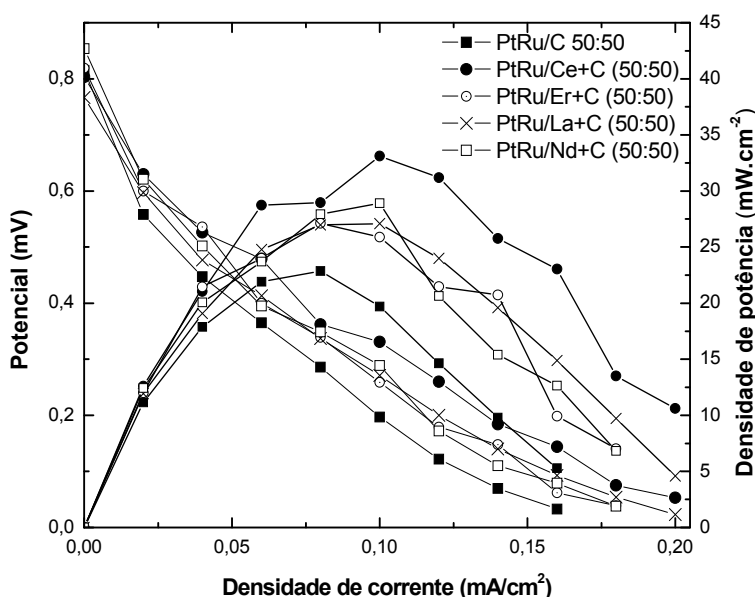


Figura 3. Curvas de polarização para os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool, a 100°C, fluxo de 1 mL min⁻¹ de solução de etanol (2 mol L⁻¹), fluxo de O₂ de 500 mL min⁻¹, em uma pressão na saída do O₂ de 2 bar.

O eletrocatalisador PtRu/C-Ce apresentou um melhor desempenho em relação ao eletrocatalisador PtRu/C e demais eletrocatalisadores Pt-C-terras raras empregados nos testes em células a combustível alimentadas diretamente por etanol. Todos os eletrocatalisadores PtRu/C-terras raras também mostraram maior

atividade com relação ao sistema PtRu/C estando estes resultados de acordo com aqueles observados a temperatura ambiente utilizando a técnica de cronoamperometria. O eletrocatalisador PtRu/C-Ce também apresentou um maior potencial de circuito aberto e uma maior densidade de potência máxima em relação aos sistema PtRu/C atestando o efeito benéfico da adição de terras raras na síntese destes eletrocatalisadores binários.

CONCLUSÕES

O método da redução por álcool mostrou-se efetivo para a síntese de eletrocatalisadores PtRu/C-terras raras, os quais foram ativos para a eletro-oxidação de etanol. Os difratogramas de raios-X de todos os eletrocatalisadores mostraram a estrutura típica cúbica de face centrada da platina. O estudo da eletro-oxidação de etanol com a técnica de cronoamperometria e curvas de polarização mostrou que os eletrocatalisadores PtRu/C-terras foram mais ativos com relação ao eletrocatalisador PtRu/C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro.

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***, v. 7, n. 4, p. 365-369, 2005.
- [2] DEMARCONNAY, L.; BRIMAUD, S.; COUTANCEAU, C.; LÈGER, J.M. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 601, n. 1-2, p. 169-180, 2007.
- [3] ROYCHOWDHURY, 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**, v. 18, n. 14, p. 3169-3180, 2006.
- [4] SPINACÉ, E.V.; VALE, L.A.I.; NETO, A.O.; LINARDI, M. Preparation of PtRu/C anode electrocatalysts using NaBH₄ as reducing agent and OH⁻ ions as stabilizing agent". **ECS Transactions**, v. 5, n. 1, p. 89-94, 2006.
- [5] 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**, v. 10, n. 2, p. 171-175, 2007.
- [6] KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M.B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N.S.; LIU, P.; FRENKEL, A.I.; ADZIC, R.R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nature Materials**, v. 8, n. 4, p. 325-330, 2009.
- [7] SOUZA, R.F.B.; TUSI, M.M.; BRANDALISE, M.; DIAS, R.R.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; SANTOS, M.C.; NETO, A.O. Preparation of PtSn/C-Rh and PtSn/C-CeO₂ for Ethanol Electro-Oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, v.5, n. 6, p. 895-902, 2010.

ABSTRACT

PtRu/C electrocatalyst was prepared in a single step, while that PtRu/85%C-15%Ce, PtRu/85%C-15%La, PtRu/85%C-15%Nd and PtRu/85%C-15%Er electrocatalyst were prepared in a two step. In the first step a Carbon Vulcan XC72 + rare earth supports were prepared. In the second step PtRu electrocatalyst were prepared by an alcohol-reduction process using ethylene glycol as solvent and reducing agent and supported on Vulcan XC72 + earth rare. The obtained electrocatalysts were characterized by EDAX, XRD and chronoamperometry. The electro-oxidation of ethanol was studied by chronoamperometry at room temperature. PtRu/85%C-15%Ce electrocatalyst showed a significant increase of performance for ethanol oxidation compared to PtRu/C electrocatalyst.

Key-words: Alcohol-reduction process; direct ethanol fuel cell; PtRu/C; PtRu/C- rare earth.