

## ESTUDO DO CATALISADOR PtNi/C PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO

L. P. R. de Moraes<sup>1,a</sup>, E. L. da Silva<sup>2</sup>, S. C. Amico<sup>1</sup>, C. F. Malfatti<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Poliméricos - LAPOL/PPGE3M.

<sup>2</sup>Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC/ PPGE3M.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Av. Bento Gonçalves, 9500, prédio 75 -  
Porto Alegre - RS – Brasil - CEP 91501-970

<sup>a</sup>leticiaprm@gmail.com

### RESUMO

*Nesse trabalho, um catalisador binário de PtNi e um catalisador de platina pura foram sintetizados pelo método de impregnação-redução, usando Vulcan XC72R como suporte, para utilização em células a combustível de etanol direto. A composição e a estrutura dos catalisadores foram analisadas por difração de raios-X, o comportamento eletroquímico foi avaliado por voltametria cíclica e a morfologia dos catalisadores foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Os resultados obtidos mostraram que a adição de Ni à Pt provocou a contração do retículo cristalino, e aumentou a atividade catalítica em relação à Pt pura, além de iniciar a eletrooxidação do etanol em valores menores de potencial.*

Palavras-chave: eletrocatalisadores, DEFC, atividade catalítica, PtNi/C.

### INTRODUÇÃO

As células a combustível de etanol direto (DEFC) são dispositivos de conversão de energia química em energia elétrica baseados na eletro-oxidação do etanol. Nas DEFCs, o etanol líquido é fornecido para oxidação no ânodo, enquanto a reação de redução do oxigênio ocorre no cátodo, gerando como subprodutos água e CO<sub>2</sub>. Contudo, esses dispositivos operam em baixas temperaturas, fazendo-se necessário o uso de eletrocatalisadores para aumentar sua eficiência. Esses eletrocatalisadores são

geralmente constituídos por ligas de platina suportadas em carbono a fim de aumentar a área superficial, diminuir a carga de catalisador e, conseqüentemente, seu custo.

A platina sozinha não é eficiente na eletro-oxidação do etanol devido ao envenenamento de seus sítios ativos provocados pela adsorção de espécies intermediárias. Para diminuir este envenenamento, a literatura reporta o uso de catalisadores binários e ternários. Estes elementos de liga promovem um aumento na eficiência do catalisador frente às reações de oxirredução, explicado pelo mecanismo bifuncional <sup>(1, 2)</sup> e pelo mecanismo intrínseco <sup>(3, 4)</sup>. No mecanismo bifuncional, a oxidação de espécies fortemente adsorvidas contendo oxigênio é facilitada na presença de óxidos pelo fornecimento de átomos de oxigênio em sítios adjacentes. E pelo mecanismo intrínseco, a presença de um segundo ou terceiro metal causa uma modificação na adsorção de espécies contendo oxigênio.

O presente trabalho tem como objetivo obter catalisadores de Pt e PtNi suportados em carvão Vulcan XC72R através do método de impregnação/redução e realizar sua caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Síntese dos Catalisadores

Foram sintetizados pelo método impregnação/redução os catalisadores Pt/C e PtNi/C (2:1), suportados em carbono Vulcan, empregando 40% de carga metálica. Os precursores metálicos ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  e  $NiCl_2$ ) foram ultrassonificados com uma solução de etileno glicol (agente redutor) e água deionizada (75/25 v/v) até completa dispersão. Posteriormente, o carvão Vulcan foi adicionado e a mistura permaneceu em banho ultrassônico por mais 30 min. O pH da solução foi ajustado na faixa alcalina (em torno de pH 12) e a suspensão foi mantida a 130 °C por 3 h, com sistema de refluxo, sob agitação, para promover a redução dos metais. As amostras passaram por um processo de lavagem e secagem em estufa a 80 °C.

### Caracterização dos catalisadores

Para caracterizar a estrutura e a composição dos catalisadores foi utilizada a técnica de DRX, em um difratômetro de marca Brucker-Axe-Simens, modelo D5000, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$ . A radiação foi  $K\alpha$  em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA, cujo  $\lambda$  é de 1,5418 Å.

A morfologia das nanopartículas foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), conduzida em um microscópio JEM 3000F,

operando a 300 kV, com uma resolução de 1,7 Å. As análises foram feitas a partir de uma suspensão do catalisador em n-butanol preparada em ultrassom. Algumas gotas desta suspensão foram colocadas em uma grade de cobre coberta com um filme de carbono para análise.

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados para avaliar o comportamento eletroquímico dos catalisadores estudados em solução de etanol 1,0 M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 M. As medidas foram realizadas a 25 °C em meio desaerado, borbulhando nitrogênio na solução por 10 min antes de cada medida para retirar o O<sub>2</sub> presente. As medidas foram realizadas em um potenciostato Omnimetra PG39A, com velocidade de varredura de 50 mV/s, na faixa de potencial de -0,14 a 0,96 V (*versus* ECS), e as curvas apresentadas aqui representam o décimo ciclo de voltametria sobre cada material. Utilizou-se nesse ensaio uma célula de três eletrodos constituída por um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho. O procedimento de preparo do eletrodo de trabalho consiste em dispersar as partículas de catalisador em etanol (Merck) e Nafion<sup>®</sup> (5% em peso, Aldrich) e depositar essa mistura em um disco de carbono de área conhecida.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta os difratogramas dos catalisadores, a partir dos quais foram calculados o tamanho de cristalito (equação de Scherrer) e o parâmetro de rede (equação de Bragg) <sup>(5)</sup>. Observa-se que a adição de Ni provoca o deslocamento dos picos para valores maiores dos ângulos 2θ em relação à platina pura, indicando que houve a formação de uma liga PtNi.

Os picos de difração em 39°, 46°, 68° e 81° são atribuídos aos planos (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1) da platina, que representam uma estrutura típica da platina cristalina cúbica de face centrada <sup>(6)</sup>. O pico de difração em 87° corresponde ao plano (2 2 2) que também é da platina cristalina cúbica de face centrada <sup>(7, 8)</sup>. Os picos encontrados para os catalisadores apresentam ângulos similares aos relatados, revelando a estrutura da platina cúbica de face centrada.

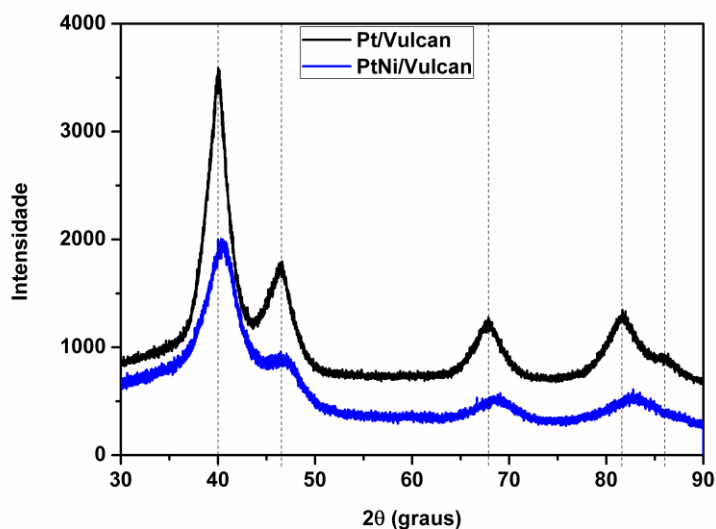


Figura 1. Difratoogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores sintetizados.

A Tab. 1 apresenta os valores calculados de tamanho de cristalito e parâmetro de rede. Pode-se observar que a adição de Ni provocou uma diminuição do parâmetro de rede em relação à platina pura, podendo-se inferir que a adição deste elemento acarreta em uma contração no retículo cristalino da Pt. Também observa-se uma diminuição no tamanho de cristalito da liga PtNi/C em relação à Pt/C.

Tabela 1: Tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos eletrocatalisadores analisados por XRD

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)
Pt/C	7,47	3,917
PtNi/C (2:1)	5,43	3,840

A Fig. 2 mostra as microscopias eletrônicas de transmissão de alta resolução das amostras. Verifica-se nestas imagens que as partículas apresentam tamanho nanométrico, porém estão distribuídas de forma irregular sobre a superfície do carbono, com aglomerações em certas áreas, o que pode ocasionar uma diminuição da atividade catalítica.

A Fig. 3 apresenta os voltamogramas obtidos para os catalisadores em estudo. Os ensaios de voltametria cíclica mostraram dois picos de oxidação, um na varredura anódica (pico da varredura de ida) e outro na catódica (pico da varredura de volta). O pico da varredura de ida é atribuído à oxidação do etanol e o de volta, à oxidação de produtos carbonáceos intermediários ( $\text{CH}_3\text{CHO}$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) resultantes da oxidação incompleta do etanol <sup>(9; 10)</sup>.

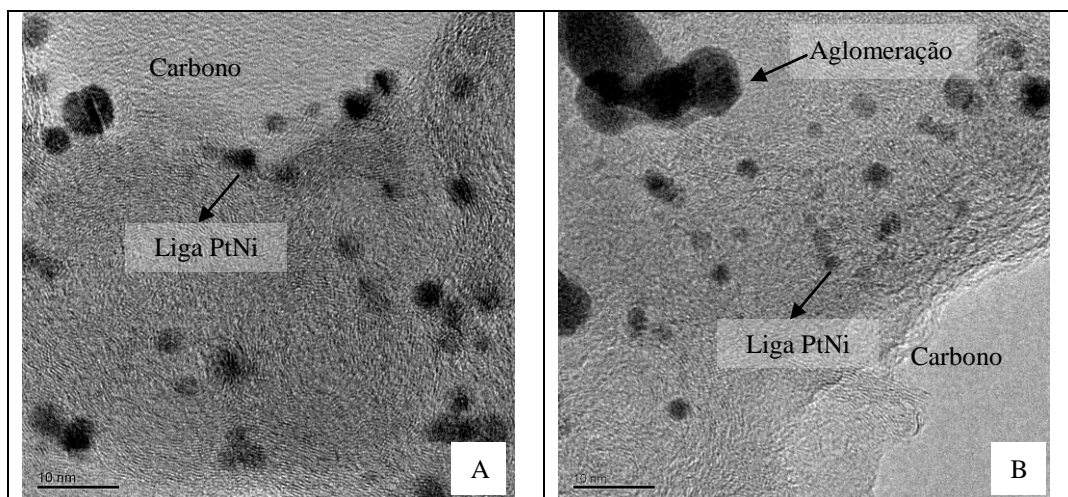


Figura 2: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras: (A) PtNi/C e (B) Pt/C

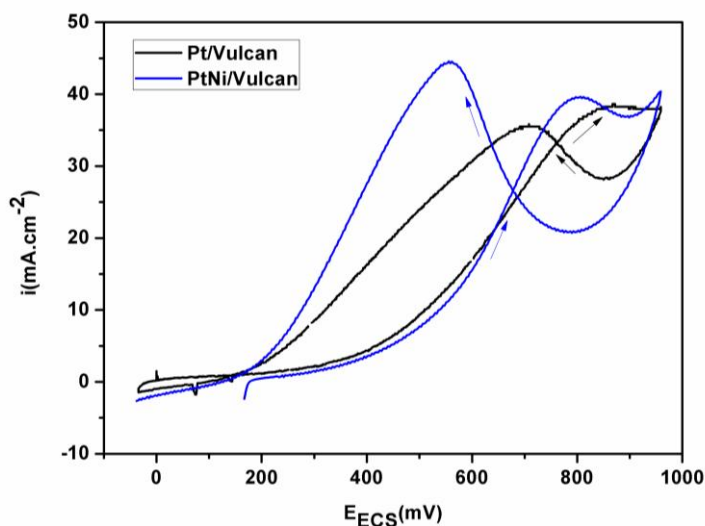


Figura 3: Voltamogramas cíclicos para os catalisadores de Pt/C e PtNi/C (2:1) em solução 0,5 M  $H_2SO_4$  e 1,0 M etanol

A partir das curvas mostradas na Fig. 3, foi possível determinar os picos de densidade de corrente máxima, mostrados na Tab. 2 ( $i$  ( $mA \cdot cm^{-2}$ )), desenvolvidos pelos sistemas durante o ensaio de voltametria cíclica, bem como, o potencial associado a esse pico ( $E_{m\acute{a}x}$  (mV)) e o potencial de início do pico ( $E_{inic}$  (mV)). Estes dados permitem obter informações sobre a atividade catalítica de catalisadores sintetizados.

Observa-se que o eletrocatalisador PtNi/C desenvolve valores maiores de densidade de corrente do que o Pt/C, revelando um melhor desempenho do catalisador na eletrooxidação de etanol com adição de Ni. O potencial de início da eletrooxidação do etanol ( $E_{inic}$  (mV)) também foi influenciado pela adição de Ni, caindo para valores menores.

Tabela 2: Densidade de corrente máxima e potencial dos picos de oxidação nas varreduras anódicas e catódicas.

Amostra	Varredura Anódica			Varredura Catódica	
	$i$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_{\text{máx}}$ (mV)	$E_{\text{iníc}}$ (mV)	$i$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_{\text{máx}}$ (mV)
Pt/C	34,98 ± 3	824,33 ± 27,6	315,66 ± 39	31,34 ± 14,97	656 ± 72,79
PtNi/C (2:1)	41.47 ± 2	823 ± 21	254 ± 3	45,3 ± 12	644 ± 40

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sintetizados pelo método de impregnação/redução catalisadores de Pt e PtNi suportados para o estudo da reação de oxidação do etanol em meio ácido. Pelos resultados de DRX, observou-se que houve a formação da liga PtNi. As imagens de HRTEM mostraram que as nanopartículas obtidas não estão bem dispersas sobre o suporte de carbono Vulcan, apresentando regiões com aglomerados que podem diminuir a eficiência do catalisador. E pela análise eletroquímica, observou-se que a adição de Ni à Pt aumentou a atividade catalítica em relação à Pt pura, além de iniciar a eletrooxidação do etanol em valores menores de potencial.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-ANP 38). Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e ao CSIC – ICV (Madri-Espanha) pelas análises de HRTEM.

## REFERENCIAS

- MARKOVIĆ, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS JR, P. N.; JIANG, X.; VILLEGAS, I.; WEAVER, M. J. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces. **Electrochimica Acta**, Surface Structure and Electrochemical Reactivity. v. 40, n. 1, p. 91–98, jan. 1995.
- GOJKOVIĆ, S. L.; VIDAKOVIĆ, T. R.; ĐUROVIĆ, D. R. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 24, p. 3607–3614, 30 out. 2003.
- IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22–23, p. 3663–3674, 30 ago. 2002.

4. CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; TROUGHTON, G. L. The role of morphology in the methanol electro-oxidation reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, An International Journal Devoted to all Aspects of Electrode Kinetics, Interfacial Structure Properties of Electrolytes, Colloid and Biological Electrochemistry. v. 362, n. 1–2, p. 207–218, 30 dez. 1993.
5. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub> electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 1-2, p. 106–115, abr. 2007.
6. ZHOU, W. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 2, p. 273–285, 10 nov. 2003.
7. CHATTERJEE, M.; CHATTERJEE, A.; GHOSH, S.; BASUMALLICK, I. Electro-oxidation of ethanol and ethylene glycol on carbon-supported nano-Pt and -PtRu catalyst in acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 28, p. 7299–7304, dez. 2009.
8. CARMO, M.; DOS SANTOS, A. R.; POCO, J. G. R.; LINARDI, M. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 2, p. 860–866, nov. 2007.
9. KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 89–102, jul. 2008.
10. JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 27, p. 5384–5389, set. 2005.

## STUDY OF PtNi/C CATALYST FOR DIRECT ETHANOL FUEL CELL

**Abstract.** In this work, PtNi binary catalyst and pure platinum catalyst were synthesized by the impregnation-reduction method, using Vulcan XC72R as support, for direct ethanol fuel cells. The composition and structure of the catalysts were analyzed by X-ray diffraction, the electrochemical behavior was evaluated by cyclic voltammetry and morphology of the catalysts was studied by high-resolution transmission electron microscopy. The results showed that the addition of Ni to Pt led to the contraction of the crystal lattice, increased the catalytic activity compared to pure Pt and initiated the electrooxidation of ethanol at lower potential.

**Keywords:** electrocatalysts, DEFC, catalytic activity, PtNi/C.