

# INFLUÊNCIA NA CARGA METÁLICA DOS NANOFIOS $Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C$ NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE METANOL

G. R. O. ALMEIDA<sup>1</sup>, L. S. R. SILVA<sup>1</sup>, E. S. V. NETO<sup>1</sup>, L. P. COSTA<sup>2</sup>, C. T. MENESES<sup>3</sup>, G. R. SALAZAR-BANDA<sup>1</sup>, e K. I. B. EGUILUZ<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia, Instituto de Tecnologia e Pesquisa / Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto de Tecnologia e Pesquisa / Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil.

<sup>3</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe

E-mail para contato: glaucia\_almeida@oi.com.br

**RESUMO** – As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que produzem eletricidade de forma eficiente e sem agredir ao meio-ambiente. O metanol é bastante promissor como combustível para estes dispositivos, devido a sua elevada densidade energética e por ser líquido a temperatura ambiente, facilitando a sua manipulação e transporte. Neste estudo, foram preparados nanofios de Pt/C e de Pt-Ru/C pelo método de redução química usando ácido fórmico como agente redutor e ácido hexacloroplatinico e/ou cloreto de rutênio como precursores. A carga metálica foi variada em 40%, 30% e 20% em relação ao C (Vulcan XC-72). As sínteses foram conduzidas em solução aquosa, livre de surfactante e à temperatura ambiente.. Foi observado que os nanofios contendo Ru são mais ativos do que os nanofios de Pt/C, apresentando maiores valores de pseudodensidade de corrente de oxidação de metanol e início da reação em potências menos positivas.

## 1. INTRODUÇÃO

A energia tem sido ao longo da história a base para o desenvolvimento das civilizações. Hoje em dia, torna-se cada vez mais evidente a importância da energia não só no contexto das grandes nações industrializadas, mais especialmente no mundo em desenvolvimento, cujas necessidades de energia são ainda mais dramáticas e urgentes. Neste sentido, a previsão de escassez de energia e os impactos ambientais causados pelo uso excessivo de combustíveis fósseis estão forçando os cientistas a buscar soluções para a obtenção de energia através de tecnologias mais limpas e mais eficientes do que o disponível no momento. (Wang et al., 2007)

A partir deste fator é justificada o interesse em novas pesquisas sobre células a combustível. Para substituir as fontes de energia utilizadas, as células de combustível são células

galvânicas que converte energia química em energia elétrica e térmica, em que os reagentes são continuamente fornecido ao eletrodo. (Filanovsky et al., 2011).

Deste modo, as células a combustível com base na oxidação de pequenas moléculas orgânicas tem atraído atenção crescente na área científica, principalmente pela possibilidade de aplicações portáteis. Além disso, as densidades de corrente obtidas são relativamente baixas, porque a cinética da oxidação de álcoois a ser mais lenta em comparação com o  $H_2$ , incluindo também os problemas relacionados com a difusão eficaz de combustível para o cátodo ("crossover") (Song et al., 2005). Portanto, um dos principais desafios da pesquisa é compreender a nível atômico a reação de oxidação eletroquímica de álcoois, onde a compreensão do mecanismo dessas reações permitirão projetar catalisadores mais eficientes e melhorar o processo químico de interesse.

Portanto, são necessários esforços notáveis para criar novas estruturas de catalisadores para ânodos para dirigir as células a combustível de álcool, contendo pequenas quantidades de platina e, acima de tudo, capaz de oxidar álcoois primários e secundários com cinética de desativação rápida e desativação tolerável. No estudo de eletro-oxidação destas pequenas moléculas orgânicas, que utiliza a platina altamente dispersas sobre um substrato (geralmente de carbono de elevada área superficial). No entanto, eletrocatalisadores à base de platina têm alto custo e também diminuição gradual da atividade eletrocatalítica com o tempo. A eficiência é influenciada pela forte entalpia de adsorção de CO nos seus locais ativos, fazendo com que o envenenamento catalítico, e inibindo a reação posterior (Lima et al., 2010). No entanto, a aplicação direta de eletro-oxidação do metanol em células a combustível requer materiais de eletrodos com alta atividade eletrocatalítica para a oxidação de combustível e redução de oxigênio.

Assim, neste estudo foram sintetizados nanofios de Pt e Pt-Ru suportados em pó de carbono de alta área superficial em diferentes cargas de metal pelo método de redução química dos precursores, sem a adição de surfactantes, para estudar a reação de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido. Os nanocatalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e voltametria cíclica (VC) e a oxidação eletroquímica foi estudada por VC, cronoamperometria e por curvas de polarização. Observou-se que a carga metálica dos sais precursores são fatores determinantes para o aumento da atividade catalítica dos nanofios.

## 2. METODOLOGIA

Uma placa de diamante dopado com boro (DDB) com área geométrica de  $0,64\text{ cm}^2$  foi utilizada como eletrodo de trabalho e como suporte para as atividades catalíticas. O grau final de dopagem do eletrodo utilizado foi de 800 ppm de boro. O eletrodo de DDB foi colado sobre uma placa de cobre usando cola de prata como condutor e, posteriormente, com a finalidade de deixar exposta somente a superfície do diamante, o restante do eletrodo foi isolado com uma resina Araldite<sup>®</sup>. Para todas as medidas eletroquímicas foram utilizadas, como eletrodo auxiliar, uma placa de platina com área geométrica de aproximadamente  $2,0\text{ cm}^2$ .

Para a fixação dos catalisadores no eletrodo, 0,008 g dos catalisadores sintetizados foram adicionadas a 200  $\mu\text{L}$  de uma solução de Nafion<sup>®</sup> 0,5 % (Aldrich<sup>®</sup>, solução a 5 % em alcoóis alifáticos) e 1000  $\mu\text{L}$  de água ultra pura. Esse sistema foi posteriormente submetido a um banho de ultrassom por 50 minutos, para uma completa homogeneização. Após isso, 40  $\mu\text{L}$  desta “tinta” produzida foram transferidas para um eletrodo de diamante. Finalmente o eletrodo foi colocado em estufa por 30 minutos a 60 °C para a evaporação dos solventes e posteriores caracterizações eletroquímicas (Schmidt *et al.*, 1998).

O sistema de referência utilizado em todo o trabalho foi o eletrodo de hidrogênio preparado na mesma solução (EHMS), que se encontra imerso em um capilar de Luggin. Para produzir o hidrogênio no eletrodo de referência foi usada uma solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , que foi a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente -6,0 V, com o auxílio de uma fonte estabilizadora pelo tempo necessário até gerar o hidrogênio. Todos os potenciais apresentados aqui se encontram referidos a este eletrodo de referência.

Os nanofios de Pt/C e/ou Pt-Ru/C foram sintetizados com a carga metálica variando em 20, 30 e 40% pela rota livre de surfactante, usando ácido fórmico como agente redutor (Sun *et al.*, 2011). Todos os experimentos foram conduzidos em solução aquosa e a temperatura ambiente. Para o crescimento de todos os nanofios foi utilizado pó de carbono com 100 % de pureza (para servir de suporte) através da adição do carbono a solução, e deixando em agitação durante 10 minutos para o crescimento dos metais.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada com a finalidade de se obter os perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores preparados em laboratório. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um postenciostato/galvanostato modelo (Autolab PGSTAT 302N) acoplado a um computador, onde os potenciais utilizados foram de 0,05 V até 0,8 V e 0,05 V até 1,30 V. O eletrólito utilizado foi uma solução 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os valores de corrente obtidos nestes experimentos são expressos em Amperes (A) e normalizados pela quantidade de platina expressa em gramas  $\text{j/A (g Pt)}^{-1}$ .

Para a oxidação eletroquímica do metanol foram realizadas medidas de voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em soluções de 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aeradas com nitrogênio na presença de metanol 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os catalisadores produzidos foram caracterizados fisicamente através da DRX e da MEV com o objetivo de determinar a estrutura cristalina dos nanocatalisadores, bem como as fases presentes na composição destes eletrocatalisadores e obter o tamanho médio e a dispersão das nanopartículas no suporte de carbono.

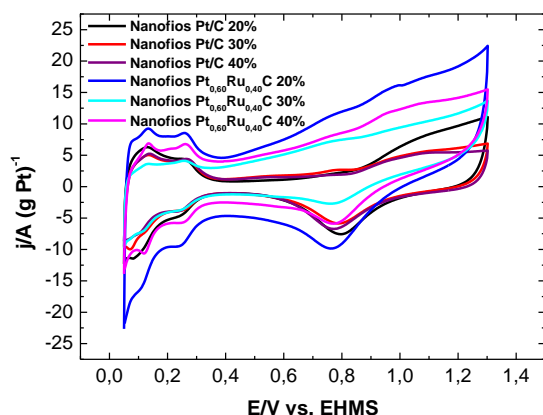
Para os experimentos de cronoamperometria foram usados o valor de potencial de 0,6 V com uma duração de 600 s, e observou-se o comportamento da corrente em função do tempo. As medidas de cronoamperometria foram realizadas em soluções de 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na presença de 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de metanol para os catalisadores de Pt/C e Pt-Ru/C. A atividade catalítica destes novos materiais para a reação de oxidação de metanol também foi testada usando

curvas de polarização em estado estacionário que foram obtidas a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

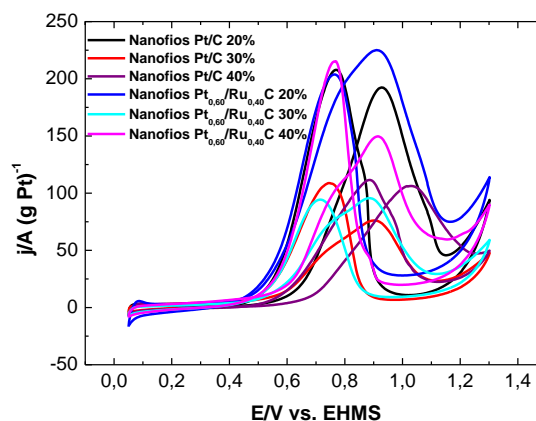
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização eletroquímica

Nos nanofios de Pt/C e Pt–Ru/C (Figura 1), na região entre 0,05 e 0,40 V vs. EHMS percebe-se os processos de adsorção de hidrogênio atômico ( $H_{ads}$ ) ( $H_{ads}$ ) através da redução de  $H^+$  (varredura catódica) e da oxidação do hidrogênio (varredura anódica) em todos os catalisadores. Na região entre 0,4 e 0,8 V vs. EHMS não ocorre nenhum processo e todos os catalisadores apresentaram somente correntes capacitivas. A região 0,8 e 1,3 V vs. EHMS corresponde ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção das espécies oxigenadas sobre a superfície do eletrodo sobre os catalisadores.



**Figura 1** - Voltamograma cíclico realizado sobre nanofios de Pt suportados em pó de carbono em  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ , a 20 mV  $s^{-1}$ .



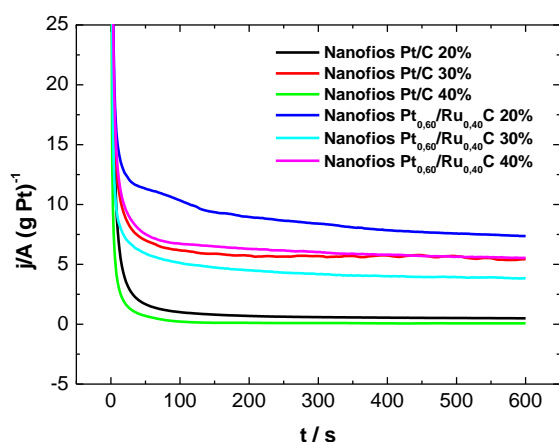
**Figura 2** - Voltamograma cíclico da eletrooxidação de metanol (0,5 mol  $L^{-1}$ ) sobre nanofios Pt/C em meio ácido ( $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ ) a  $v = 20$  mV  $s^{-1}$ .

A Figura 2 mostra que os catalisadores Pt–Ru/C (20 e 40% de carga metálica) apresentaram os maiores valores de pseudodensidade de corrente de pico de oxidação (203 e 214  $j/A$  (g  $Pt^{-1}$ )). Na análise dos valores de potencial de início de oxidação (fixado 10  $j/A$  (g  $Pt^{-1}$ )) o catalisador Pt–Ru/C 20% foi o primeiro a iniciar o processo de oxidação do metanol (0,54 V vs. EHMS) e portanto o que apresentou o melhor resultado neste critério.

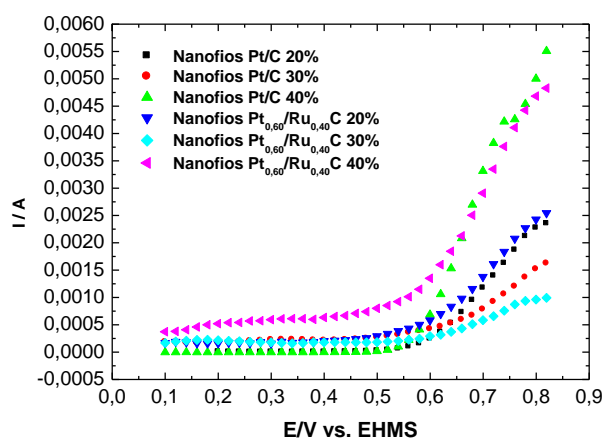
A Figura 3 mostra os valores obtidos das pseudodensidades de corrente de equilíbrio ao final de 600 s para os eletrocatalisadores de Pt/C (20%), Pt/C (30%), Pt/C (40%),  $Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C$  (20%),  $Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C$  (30%),  $Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C$  (40%) polarizados a 0,6 V vs. EHMS foram: 0,64 A (g

$\text{Pt}^{-1}$ ,  $5,44 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ ;  $0,14 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ ,  $7,54 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ ,  $3,84 \text{ A (g Pt)}^{-1}$  e  $5,7 \text{ A (g Pt)}^{-1}$  respectivamente. Percebe-se que o eletrocatalisador  $\text{Pt/C}$  (40%) apresentou uma pseudodensidade de corrente final menor quando comparado aos outros eletrocatalisadores e o eletrocatalisador de  $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$  (20%) foi o que apresentou o maior valor ( $7,54 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ ).

As curvas de polarização (Figura 4) em estado quase estacionário são muito úteis para o estudo da oxidação eletroquímica do metanol. A melhor atividade catalítica foi obtida para os catalisadores de  $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$  (20%) e  $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$  (40%) que apresentaram potenciais de início de oxidação de 0,51 V, de forma a comprovar os resultados obtidos nas voltametrias cíclicas para a oxidação do metanol e cronoamperometria.

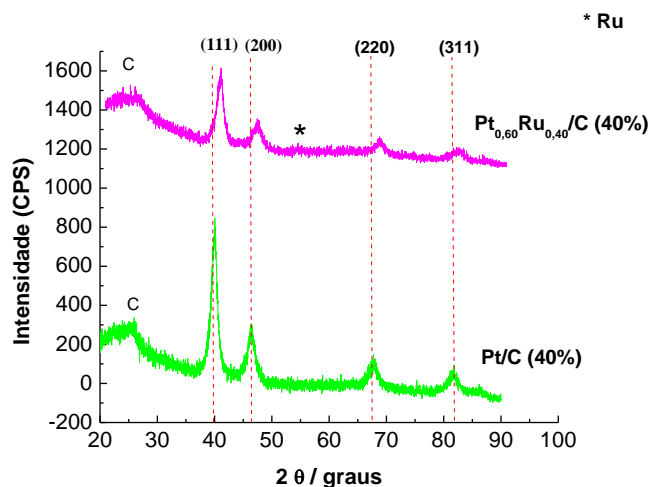


**Figura 3** - Curvas cronoamperométricas obtidas para os eletrocatalisadores sintetizados, em solução aquosa de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol. Eletrodos polarizados a 0,6 V.

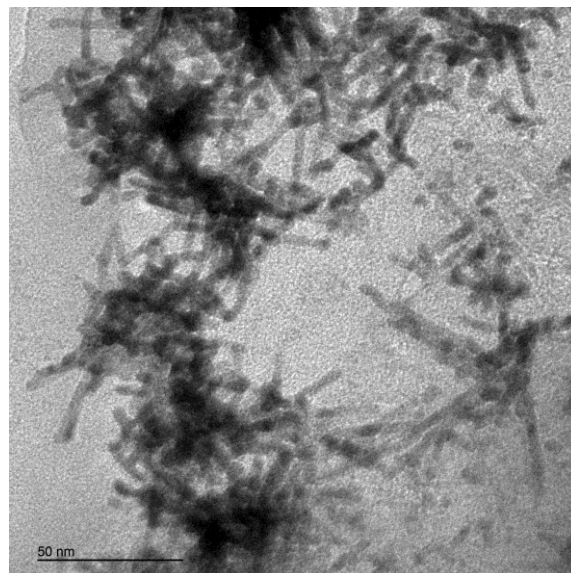


**Figura 4** - Curvas de polarização em estado quase estacionário, corrente medida após 300 s a cada 20 mV, para os eletrocatalisadores sintetizados em solução aquosa de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

### 3.2 Caracterização física



**Figura 5** - Difratomogramas de raios X para os eletrocatalisadores Pt/C e  $\text{Pt}_{0,50}\text{Ir}_{0,50}/\text{C}$



**Figura 6** - Microscopia obtida por MET dos nanofios de Pt /C.

A Figura 5 mostra os difratogramas de raios X (radiação  $\text{Cu K}\alpha$ ) obtidos por varredura contínua em baixo ângulo para os catalisadores contendo Pt/C e  $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$  ambos com 40% de carga metálica. Foi observado um deslocamento dos picos referentes à Pt policristalina para valores de  $2\theta$  menores, isto pode ser devido à existência da liga Pt-Ru com uma contração da rede cristalina da Pt, devido à substituição de átomos de Pt ( $r_{\text{Pt}} = 0,139 \text{ nm}$ ) pelos átomos de Ir que tem tamanhos menores ( $r_{\text{Ru}} = 0,134 \text{ nm}$ ) (Dean, 1985).

Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do JCPDS (sigla do inglês: *Joint Committee of Power Diffraction Standards*). Assim, as estruturas encontradas nos eletrocatalisadores com as suas respectivas fichas cristalográficas foram as seguintes: Pt (04-0802), Ru (06-0663) e C (grafite) (41-1887). Para o nanofio de Pt/C pode-se observar a presença dos picos característicos da platina policristalina, de estrutura cúbica de face centrada (CFC), nos valores de  $2\theta$  de  $39,9^\circ$ ;  $46,2^\circ$ ;  $67,9^\circ$ ;  $81,0^\circ$  e  $86,1^\circ$ , que correspondem aos planos de reflexão de (111), (200), (220) e (311), respectivamente.

A Figura 6 mostra uma imagem obtida por MET dos nanofios de Pt suportados em carbono que apresentaram comprimento de aproximadamente 19 nm e diâmetro de 5 nm. Esta figura



mostra uma morfologia típica de nanofios em formato de estrela, com as nanopartículas aglomeradas sobre o suporte do carbono.

#### 4. CONCLUSÕES

Os nanofios PtRu/C sintetizados pelo método da redução química utilizando o ácido fórmico como agente redutor mostram-se bastante eficientes para a oxidação eletroquímica de metanol. Na voltametria cíclica de oxidação do metanol, o resultado foi satisfatório, visto que o catalisador de Pt<sub>0,60</sub>Ru<sub>0,40</sub>/C (40%) apresentou o melhor resultado da pseudodensidade de corrente de oxidação (cerca de 214 A(g Pt)<sup>-1</sup>) seguido do catalisador Pt<sub>0,60</sub>Ru<sub>0,40</sub>/C (20%) com um valor de 203 A (g Pt)<sup>-1</sup>. Na oxidação do metanol o catalisador Pt<sub>0,60</sub>Ru<sub>0,40</sub>/C (20%) iniciou primeiro (0,54 V vs. EHMS), seguido dos catalisadores Pt<sub>0,60</sub>Ru<sub>0,40</sub>/C (40%) que apresentou um valor de 0,56 V vs. EHMS. Para as cronoamperometrias realizadas a 0,6 V, o catalisador de Pt<sub>0,60</sub>Ru<sub>0,40</sub>/C (20%) apresentou o maior valor de pseudodensidade de corrente.

As curvas de polarização seguiram a mesma tendência apresentada pelos catalisadores, de forma que a melhor atividade catalítica foi obtida para os catalisadores de Pt<sub>0,60</sub>Ru<sub>0,40</sub>/C (20%) e Pt<sub>0,60</sub>Ru<sub>0,40</sub>/C (40%). Na análise de difratometria de raios X, o resultado foi o esperado, visto que a presença do rutênio alterou as características da platina, fazendo com que dos picos (111), (200), (220) e (311) fossem deslocados. Por fim, a imagem obtida por MET mostrou a formação de nanofios em formato de estrela, o que atende ao objetivo do projeto proposto inicialmente.

#### 5. REFERÊNCIAS

- DEAN, A. J. (Ed.). *Lange's Handbook of Chemistry*. 13. Ed. New York: McGraw-Hill 1985. p. 4.30-4.34.
- FILANOVSKY, B.; GRANOT, E.; DIRAWI, R.; PRESMAN, I.; KURAS, I.; PATOLSKY, F. Nanotextured metal copper substrates as powerful and long-lasting fuel cell anodes. *Nano Lett*, v. 11, p. 1727–32, 2011.
- LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; CHATENET, M.; RIELLO, D.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electro-oxidation of ethanol on Rh/Pt and Ru/Rh/Pt sub-monolayers deposited on Au/C nanoparticles. *Electrocatal*, v. 1, p. 72–82, 2010.
- SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; STAB, G.D; URBAN, P.M.; KOLB, D.M.; BEHM, R.J. Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration. *Journal of The Electrochemical Society*, V. 145, p. 2354–2358, 1998.
- SONG, S.; ZHOU, W.; LIANG, Z.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. *Appl Catal B Environ*, v. 55, p. 65–72, 2005.

WANG Z-B, YIN G-P, SHAO Y-Y, YANG B-Q, SHI P-F, FENG P-X. Electrochemical impedance studies on carbon supported PtRuNi and PtRu anode catalysts in acid medium for direct methanol fuel cell. *J Power Sources*, v. 165, p. 9–15, 2007.