

SÍNTESE DE CATALISADORES DE PLATINA E IRÍDIO PARA O USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

E. S. V. NETO¹, G. R. O. ALMEIDA¹, L. P. COSTA² G. R. SALAZAR-BANDA¹, e K. I. B. EGUILUZ¹

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

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

E-mail para contato: esvneto@hotmail.com

RESUMO – As células a combustível são dispositivos eletroquímicos considerados promissores na produção de energia limpa e eficiente. Os catalisadores Pt e Pt-Ir são resistentes à corrosão, apresentam alta estabilidade química e estrutural em meio ácido, além de serem cataliticamente ativos para a oxidação de alcoóis. Neste trabalho teve-se o intuito de sintetizar nanofios de Pt/C e Pt-Ir/C via redução química para a eletro-oxidação de metanol. Foi variada a proporção atômica entre a Pt e o Ir (Pt_{0,50}Ir_{0,50}/C, Pt_{0,60}Ir_{0,40}/C, Pt_{0,70}Ir_{0,30}/C, Pt_{0,80}Ir_{0,20}/C), e a proporção de metal/carbono foi mantida constante em 40%. A caracterização foi realizada por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e voltametria cíclica (VC). A formação dos nanofios foi dependente da proporção atômica entre os metais, sendo que maiores concentrações de Ir resultaram em nanofios mais definidos. A oxidação de metanol foi estudada por VC, curvas de polarização e cronoamperometria. Os catalisadores de Pt_{0,70}Ir_{0,30}/C e Pt_{0,80}Ir_{0,20}/C foram os mais eficientes na eletro-oxidação de metanol, indicando que são necessárias pequenas quantidades de Ir no catalisador.

1. INTRODUÇÃO

As células a combustível, definidas como sistemas de conversão de energia eletroquímica, têm se mostrado uma alternativa interessante e muito promissora no que diz respeito à solução dos problemas relacionados com a produção de energia limpa com alta eficiência, apresentando enormes perspectivas de crescimento no futuro. Em um futuro próximo essa nova tecnologia poderá ganhar espaço para o uso em veículos e estações geradoras de energia em residências, e em pequenos hospitais e indústrias.

O desenvolvimento de células procura a não dependência de gases puros para o combustível, mas sim de, por exemplo, gás natural ou mesmo vapor de metanol (Wendt e Götz, 2000). O metanol é a opção mais atrativa para ser utilizado nas células a combustível, visto que ele pode ser produzido a partir de gás natural ou de recursos renováveis e por isso é amplamente

utilizado como combustível nestes sistemas. O mecanismo de oxidação de metanol apresenta dois aspectos fundamentais: a eletrossorção de metanol e a adição de oxigênio ao intermediário para gerar CO_2 . Porém, existem poucos materiais sob os quais o metanol se adsorve. Em solução ácida só platina e ligas de platina apresentam atividade sensível à oxidação do metanol e estabilidade em condições operacionais. Esta é a razão pelo qual grande parte dos estudos esteja concentrada nesses materiais (Tiwari *et al.*, 2013).

Estudos tem se concentrado no desenvolvimento de nanoestruturas unidimensionais de platina, tais como nanofios e nanotubos, visto que estes tem se mostrado muito interessantes para superar as desvantagens apresentadas pelas nanopartículas de platina usadas nas células a combustível, principalmente devido a sua estrutura 1D. Os nanofios de platina são muito importantes, já que possuem a capacidade de aumentar a atividade da reação de redução do oxigênio que ocorre no cátodo das células a combustível (Sun *et al.*, 2011). O aumento da atividade catalítica para os nanofios de platina pode ser devido a vários fatores, entre os quais pode-se citar a mudança na morfologia (0D vs. 1D) que reduz a cinética da reação e aumenta a difusão de O_2 na superfície da platina.

A platina é o principal elemento utilizado como eletrocatalisador, principalmente pelo fato da Pt e as suas ligas apresentarem atividade sensível à oxidação do metanol, aumentando consideravelmente a cinética das reações eletrodicas. Por outro lado, o preço elevado da Pt e o comprometimento das jazidas de Pt limitam muito a sua utilização. O irídio vem ganhando interesse como material de eletrodo para formar liga com a platina por causa de suas boas propriedades eletrocatalíticas (Vot *et al.*, 2012). Alguns estudos mostraram que a oxidação de metanol usando uma liga Pt-Ru-Os-Ir apresenta uma corrente aproximadamente 5 vezes maior quando o potencial é 320 mV, isto devido a adição do irídio na liga (Gurau *et al.*, 1998).

Assim, neste estudo foram sintetizados nanofios de Pt e Pt-Ir suportados em pó de carbono de alta área superficial em diferentes proporções 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 as proporções dos sais precursores são fatores determinantes para o aumento da atividade catalítica dos nanofios.

2. METODOLOGIA

2.1. Célula eletroquímica e eletrodos

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 modificações indiretas. 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[®]. Para todas as medidas eletroquímicas foram utilizadas, como eletrodo auxiliar, uma placa de platina com área geométrica de aproximadamente 2,0 cm².

Para a fixação dos catalisadores no eletrodo, 0,008 g dos catalisadores sintetizados foram adicionadas a 200 µL de uma solução de Nafion[®] 0,5 % (Aldrich[®], solução a 5 % em álcoois alifáticos) e 1000 µL de água ultra pura. Esse sistema foi posteriormente submetido a um banho de ultrassom por 50 minutos, para uma completa homogeneização. Após isso, 40 µL 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 (H₂SO₄) 0,5 mol 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.

2.2. Síntese dos Catalisadores

Os nanofios de Pt/C e/ou Pt-Ir/C foram sintetizados nas proporções: Pt_{0,50}Ir_{0,50}/C, Pt_{0,60}Ir_{0,40}/C, Pt_{0,70}Ir_{0,30}/C, Pt_{0,80}Ir_{0,20}/C 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. Os eletrocatalisadores de Pt e Pt-Ir foram obtidos com 40 % de catalisador em massa de metal em relação ao carbono.

2.3 Caracterização e estudo da atividade eletrocatalítica dos compósitos

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 L⁻¹ de H₂SO₄. Os valores de corrente obtidos nestes experimentos são expressos em Amperes (A) e normalizados pela quantidade de platina expressa em gramas: i.e. 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 L⁻¹ de H₂SO₄ aeradas com

nitrogênio na presença de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As velocidades de varredura foram de 5 mV s^{-1} , 10 mV s^{-1} e 20 mV s^{-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 $0,6 \text{ V}$ 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 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os catalisadores de Pt/C e Pt-Ir/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 e oxidação eletroquímica

A Figura 1 mostra o voltamograma cíclico obtido sobre os nanofios de Pt/C em meio ácido, no qual destacam-se três regiões bem definidas dentro dos intervalos de potencial de $0,05$ a $1,30 \text{ V vs. EHMS}$ mostrando que os nanofios de Pt/C desenvolvidos apresentam uma alta pureza, devido a que seu perfil voltametrico assemelha-se ao da platina metálica policristalina.

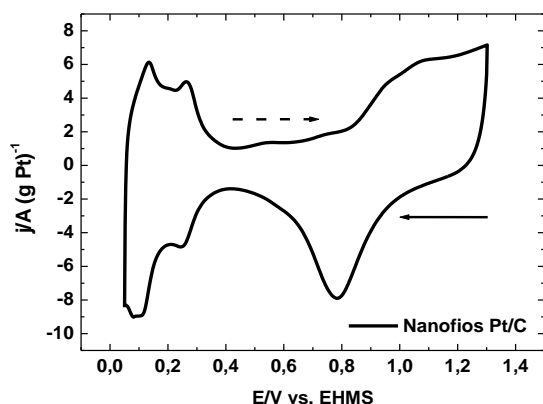


Figura 1 - Voltamograma cíclico realizado sobre nanofios de Pt suportados em pó de carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a 20 mV s^{-1} .

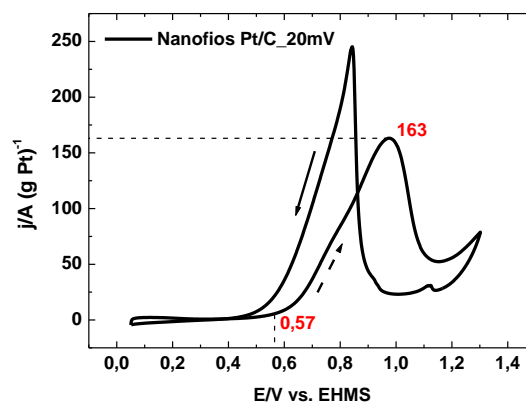


Figura 2 - Voltamograma cíclico da eletrooxidação de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre nanofios Pt/C em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Na região de potenciais entre 0,05 e 0,4 V vs. EHMS ocorrem 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). O processo é reversível e nesta região de potenciais, o comportamento do perfil voltamétrico é muito sensível à orientação cristalográfica, visto que as faces com diferentes empacotamentos superficiais de átomos apresentam energias distintas de adsorção de hidrogênio (dos Santos e Filho, 2001). Os picos reversíveis entre a mesma região correspondem à adsorção-dessorção de hidrogênio sobre a primeira monocamada de átomos de platina, assim a área ativa do eletrodo pode ser calculada através das cargas destes picos. Na região entre 0,4 e 0,8 V na varredura anódica o eletrodo se comporta como idealmente polarizável, onde somente apresenta corrente capacitiva. A região entre os potenciais de 0,8 e 1,3 V, na varredura anódica corresponde ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção das espécies oxigenadas sobre o eletrodo.

Analisando o voltamograma da Figura 2, pode-se perceber que o potencial de início de oxidação é de aproximadamente 0,57 V vs. EHMS na varredura anódica, e atingiu a máxima pseudodensidade de corrente de pico anódico (maior pico) em um valor de aproximadamente 163 A (g Pt)⁻¹. Observa-se na varredura catódica uma corrente de reativação que pode estar relacionada com a regeneração dos sítios ativos da platina e oxidação dos intermediários adsorvidos na varredura anódica (Liu *et al.*, 2004).

Nos nanofios de Pt-Ir/C (Figura 3), 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.

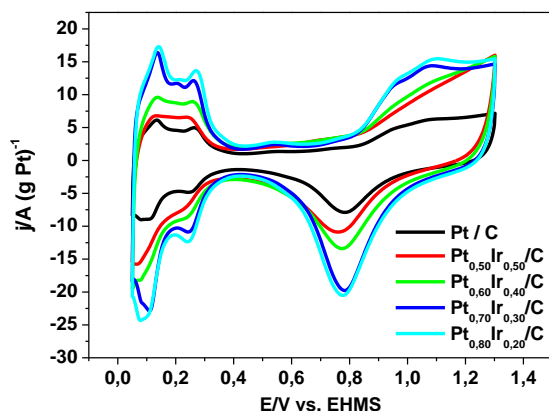


Figura 3 - Voltamograma cíclico (2º ciclo) realizado sobre nanofios sintetizados em solução de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ a $v = 20$ mV s⁻¹.

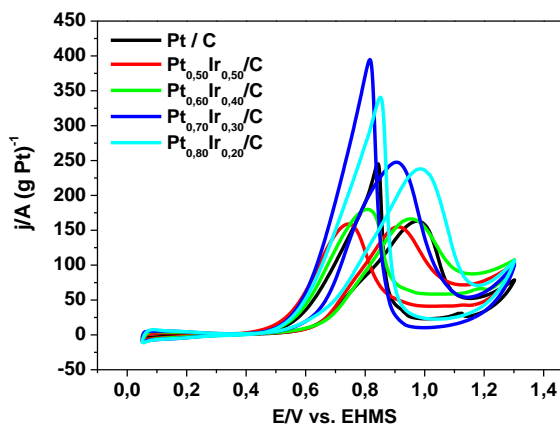


Figura 4 - Voltamogramas cíclicos obtidos (2º ciclo) em solução 0,5 mol L⁻¹ de H_2SO_4 + 0,5 mol L⁻¹ metanol a 20 mV s⁻¹, para os nanofios sintetizados.

A Figura 4 mostra que os catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}/\text{C}$ apresentaram os maiores valores de pseudodensidade de corrente de pico de oxidação (247 e 238 $\text{j/A (g Pt}^{-1})$). Na análise dos valores de potencial de início de oxidação (fixado 10 $\text{j/A (g Pt}^{-1})$) o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{Ir}_{0,50}/\text{C}$ foi o primeiro a iniciar o processo de oxidação do metanol (0,52 V vs. EHMS) e portanto o que apresentou o melhor resultado neste critério.

A Figura 5 mostra os valores obtidos das pseudodensidades de corrente de equilíbrio ao final de 600 s para os eletrocatalisadores de Pt/C , $\text{Pt}_{0,50}\text{Ir}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,60}\text{Ir}_{0,40}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}/\text{C}$ polarizados a 0,6 V vs. EHMS foram: 11,8 A (g Pt) $^{-1}$, 17,9 A (g Pt) $^{-1}$; 9,3 A (g Pt) $^{-1}$, 23,5 A (g Pt) $^{-1}$ e 13,7 A (g Pt) $^{-1}$ respectivamente. Percebe-se que o eletrocatalisador $\text{Pt}_{0,60}\text{Ir}_{0,40}/\text{C}$ apresentou uma pseudodensidade de corrente final menor quando comparado aos outros eletrocatalisadores e o eletrocatalisador de $\text{Pt}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}/\text{C}$ foi o que apresentou o maior valor (23,5 A (g Pt) $^{-1}$).

As curvas de polarização (Figura 6) 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 $\text{Pt}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}/\text{C}$ 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.

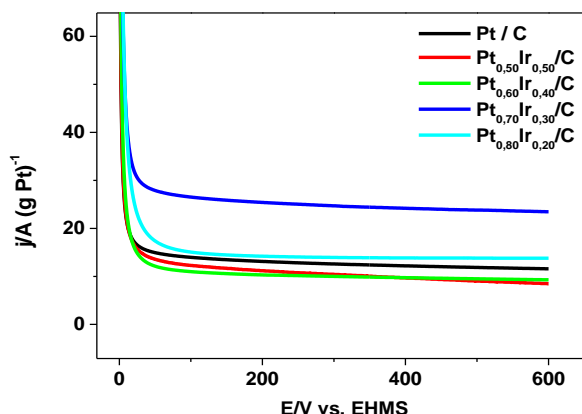


Figura 5 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os eletrocatalisadores sintetizados, em solução aquosa de 0,5 mol L $^{-1}$ de H_2SO_4 + 0,5 mol L $^{-1}$ de metanol. Eletrodos polarizados a 0,6 V.

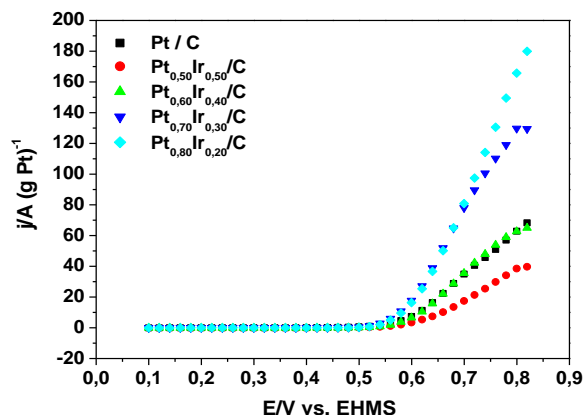


Figura 6 - Curvas de polarização em estado quase estacionário para os eletrocatalisadores sintetizados. Corrente medida após 300 s a cada 20 mV, em solução aquosa de 0,5 mol L $^{-1}$ H_2SO_4 + 0,5 mol L $^{-1}$ de metanol. T = 25 °C.

3.2 Caracterização física

A Figura 7 mostra os difratogramas de raios X (radiação Cu K α) obtidos por varredura contínua em baixo ângulo para os catalisadores contendo Pt/C e $\text{Pt}_{0,50}\text{Ir}_{0,50}/\text{C}$. Foi observado um

deslocamento dos picos referentes à Pt policristalina para valores de 2θ maiores, isto pode ser devido à existência da liga Pt-Ir com uma contração da rede cristalina da Pt, devido à substituição de átomos de Pt ($r_{Pt} = 0,139$ nm) pelos átomos de Ir que tem tamanhos menores ($r_{Ir} = 0,136$ nm).

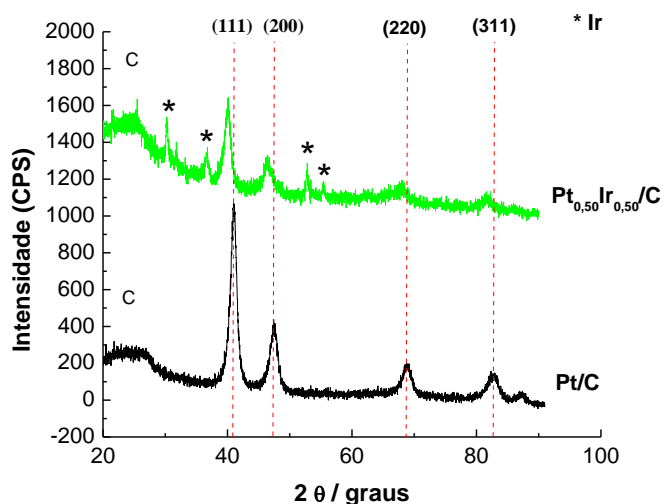


Figura 7 - Difratomogramas de raios X para os eletrocatalisadores Pt/C e $Pt_{0,50}Ir_{0,50}/C$

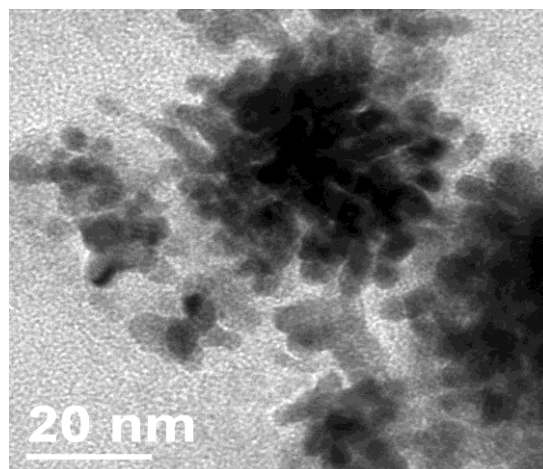


Figura 8 - Microscopia obtida por MET dos nanofios de Pt /C.

Os padrões de difração 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), Ir (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 2θ de 39,9°; 46,2°; 67,9°; 81,0° e 86,1°, que correspondem aos planos de reflexão de (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente.

A Figura 8 mostra uma imagem obtida por MET dos nanofios de Pt suportados em carbono que apresentaram comprimento de aproximadamente 15 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 PtIr/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 $Pt_{0,70}Ir_{0,30}/C$ apresentou o melhor resultado da pseudodensidade de corrente de

oxidação (cerca de 246 A(g Pt)^{-1}) seguido do catalisador $\text{Pt}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}/\text{C}$ com um valor de $235 \text{ A (g Pt)}^{-1}$. Na oxidação do metanol o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{Ir}_{0,50}/\text{C}$ iniciou primeiro ($0,50 \text{ V vs. EHMS}$), seguido dos catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}/\text{C}$ que apresentaram um valor de $0,51 \text{ V vs. EHMS}$. Para as cronoamperometrias realizadas a $0,6 \text{ V}$, o catalisador de $\text{Pt}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}/\text{C}$ 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 $\text{Pt}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}/\text{C}$. Na análise de difratometria de raios X, o resultado foi o esperado, visto que a presença do irídio 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

- DOS SANTOS, V.P.; FILHO, G.T.; Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) E Pt(110), *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 856–863, 2001.
- GURAU, B.R.; VISWANATHAN, R.; LIU, R.X.; LAFRENZ, T.J.; LEY, K.L.; SMOTKIN, E.S.; REDDINGTON, E.; SAPIENZA, A.; CHAN, B.C.; MALLOUK, T.E.; SARANGAPANI, S. Structural and Electrochemical Characterization of Binary, Ternary, and Quaternary Platinum Alloy Catalysts for Methanol Electro-oxidation. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 9997–10003, 1998.
- LIU Z.L.; LING X.Y.; SU X.D.; LEE J.Y.; Carbon-supported Pt and PtRu nanoparticles as catalysts for a direct methanol fuel cell. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 8234–8240, 2004.
- 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. *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, p. 2354–2358, 1998.
- TIWARI, J. N.; TIWARI, R. N.; SINGH, G.; KIM, K. S. Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells, *Nano Energy*, v. 2, p. 553–578, 2013.
- VOT, S.L.; ROUÉ, L.; BÉLANGER, D.; Electrodeposition of iridium onto glassy carbon and platinum electrodes, *Electrochim. Acta*, v. 59, p. 49–56, 2012.
- WENDT, H; GÖTZ, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23(4), p. 538–546, 2000.