

VALIDAÇÃO DE CATALISADORES PtRh/C, Pt₂Rh/C e Pt₃Rh/C PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO.

Paulo Batalha GONÇALVES (1); Auro Atshusi TANAKA (2); Pedro Batalha Gonçalves FILHO (3); Leandro Lima CARVALHO (4).

(1) IFMA/Centro Histórico, São Luis-MA, e-mail: paulobatalha@ifma.edu.br

(2) UFMA, São Luis-MA, e-mail: auroatanaka@yahoo.com.br

(3) IFMA/Centro Histórico, São Luis-MA, e-mail: batalha_2@hotmail.com

(4) UFMA, São Luis-MA, e-mail: lelega@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da eletrooxidação do etanol sobre eletrodos de platina dispersa em carbono de alta área superficial Pt/C e eletrodos binários PtRh/C, Pt₂Rh/C, e Pt₃Rh/C, em soluções de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, os mesmos foram caracterizados fisicamente por técnicas de Difração de Raios-X (XRD), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) as técnicas eletroquímicas utilizadas foram de voltametria cíclica e cronoamperometria. Na voltametria cíclica observou-se claramente o pico característico do ródio no potencial de 0,1V no eletrocatalisador PtRh/C e à medida que a quantidade de ródio vai diminuindo nos eletrocatalisadores Pt₂Rh/C e Pt₃Rh/C respectivamente, o pico característico observado no PtRh/C vai se deslocando no sentido positivo de potencial, assemelhando-se ao perfil do eletrocatalisador Pt/C. As curvas de polarização de estado estacionário da reação de eletrooxidação do etanol foram construídas a partir de experimentos de cronoamperometria. A adição do ródio aumenta a habilidade para a dissociação da ligação C-C, deste modo melhora a seletividade para a formação de CO₂ em comparação com a platina pura.

Palavras-chave: oxidação de etanol; platina, ródio, eletrocatalisadores binários

1. INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos têm resultado numa sociedade cada vez mais consumidora de energia e um dos setores mais afetados é o de energia elétrica. Assim, para evitar um possível colapso, várias alternativas vem sendo estudadas ¹.

Na última década houve um grande avanço tecnológico, sendo esta a tecnologia mais promissora para aplicações móveis, gerando energia elétrica com emissão zero pela utilização do hidrogênio como combustível ². O uso de hidrogênio como combustível apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura, o que dificulta o seu uso ³. Por isso as células a combustíveis que utilizam diretamente o álcool com combustível (DAFC-Direct Alcohol Fuel Cell) vem despertando bastante interesse, pois não apresentam a necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos ³.

A oxidação eletroquímica de etanol em eletrodos de platina tem sido um tema de bastante interesse nos últimos 20 anos ⁴⁻⁹. O etanol sendo renovável, é um candidato em potencial para aplicação em células a combustível, tal interesse é justificado pelo conteúdo energético no etanol, o que corresponde a 12e⁻ por molécula de etanol oxidada. Entretanto a conversão total da molécula de etanol para CO₂ é o grande desafio da eletrocatalise do etanol ^{4,6,8}.

A maioria dos estudos sobre eletrooxidação do etanol são direcionados aos estudos dos mecanismos de reação ^{10,11,12}. Tais estudos têm sido estabelecidos por métodos espectroscópico ou eletroquímica diferencial de espectrometria de massas, no qual o acetaldeído, ácido acético e dióxido de carbono são os principais produtos durante a oxidação em superfície de platina. Metano e etano foram também detectados ¹².

A platina é um grande catalisador para a dissociação e adsorção de pequenas moléculas orgânicas, incluindo o etanol, entretanto a atividade catalítica é limitada pela quebra da ligação C-C ¹³.

Kleber Bergamask, trabalhando com catalisadores bimetálicos PtRh em diferentes composições, evidenciou que a eficiência na oxidação completa do álcool a CO₂ aumenta com a adição de ródio ao catalisador de platina. Atribuiu-se aos resultados obtidos com o catalisador PtRh/C, que o efeito eletrônico tem um papel importante no mecanismo de oxidação dos alcoóis sobre catalisadores bimetálico PtRh ¹⁴.

2. EXPERIMENTAL

Com o objetivo de melhorar a atividade catalítica do carbono, foi realizado um tratamento com HNO₃ 5M, no qual foi colocado 1000mg de carbono XC-72R em um balão de destilação de 3 saídas, foi adicionado 250 ml de HNO₃ 5M. O sistema de refluxo foi montado, mantendo uma temperatura entre 70°C e 80°C por 5 horas. A amostra foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado ficasse neutro, deixado na estufa de 60° C por 24 horas. Foi armazenado em vidro protegido da umidade por 24h.

Os eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C, Pt₂Rh/C, Pt₃Rh/C (20% em massa de metais) foram preparados pelo método de redução por álcool ¹³, usando H₂PtCl₆.6H₂O (aldrich) e RhCl₃.3H₂O (aldrich) como fonte de metais e carbono vulcan XC-72, tratados com HNO₃, como suporte. Os sais metálicos, na proporção desejada, e o suporte de carbono foram adicionados a uma solução de etileno glicol/água (75/25, v/v) e a mistura resultante foi submetida a um refluxo por 2 h a uma temperatura de 80°C. Ao final do processo a mistura foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com água em excesso e seco em estufa a 70°C por 2 h.

Os eletrodos de trabalho foram preparados gotejando-se sobre o eletrodo de carbono vítreo comercial (CV, Pine Instruments Company), com área geométrica circular de aproximadamente 0,23 cm², uma alíquota de 20 µL de uma suspensão (2,0 mg/mL) contendo 5,0 mg de catalisador, 1,4 mL de água, 1,0 mL de metanol e 0,1 mL de Nafion[®].

Uma célula eletroquímica convencional de dois compartimentos foi utilizada nos experimentos. Um eletrodo de folha de platina, com uma área geométrica de aproximadamente 2 cm², soldada a um fio do mesmo metal e um eletrodo reversível de hidrogênio preparado com a mesma solução do eletrólito suporte utilizado como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente. As medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizadas com auxílio de um potenciostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 263A acoplado a um microcomputador. Os experimentos de voltametria na ausência e presença de etanol foram realizados entre os potenciais 0,05 e 1,0 V vs. ERH. Todos os reagentes utilizados no preparo das soluções

foram de grau analítico, ácido sulfúrico (Merck), Ácido hexacloroplatinico (Merck), Cloreto de ródio (Merck) etanol (Merck) e Nafion[®] (Aldrich, solução a 5,5% em peso da Nafion[®] na forma H⁺ em álcoois alifáticos e 10% de água).

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios X

Os resultados de XRD foram obtidos por um difratômetro raio-X (modelo D5005 Brucker AXS instrumento) que opera com a radiação Cu K α ($k = 1.5406 \text{ \AA}$) gerados em 40 kV e 40 mA..

Bergamask¹⁴ trabalhando com catalisadores PtRh/C constatou que o pico de difração observado a aproximadamente a 25° nos 3 difratogramas dos catalisadores suportados correspondem ao plano (002) da estrutura hexagonal do carbono (vulcan XC -72). Como foi também evidenciado em nosso trabalho inicial. Como não foi observado nenhum outro pico de reflexão em todos os outros difratogramas, podemos sugerir que todos os catalisadores sintetizados prevaleceu a estrutura do cristal cfc. As ligas bimetálicas apresentaram a mesma estrutura cristalográfica do componente da platina pura. No entanto, foi observado um pico de mudança em direção 2 θ valores mais elevados para a maior concentração de Rh, no catalisador bimetálico. Esse pico de mudança poderia ser uma indicação de que há formação de liga Pt-Rh. Com o aumento do teor de ródio nos catalisadores bimetálicos os picos máximos de deslocam para ângulos maiores, que pode ser visualizados com mais nitidez no catalisador bimetálico PtRh/C.

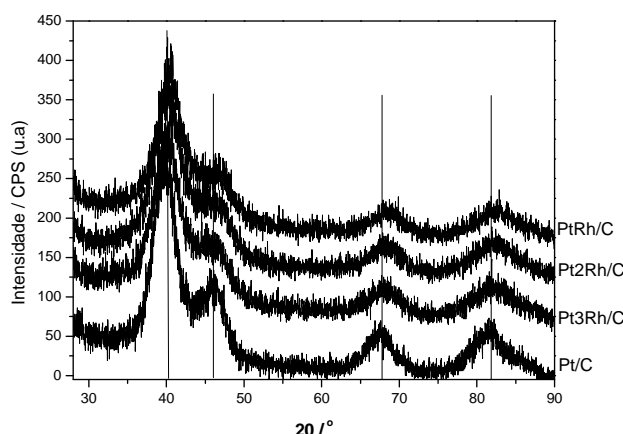


Figura 1 Difratogramas de raios X dos catalisadores dispersos em carbono de alta área superficial sintetizados pelo método de redução por álcool Pt/C , PtRh/C, Pt₂Rh/C, e Pt₃Rh/C .

Tabela 1- Parâmetro de rede, grau de liga e tamanho das partículas dos catalisadores PtRh/C

| Catalisador | Parâmetro de rede/nm | Tamanho cristal/nm | Grau de liga/ % | Tamanho cristal/nm (TEM) |
|----------------------|----------------------|--------------------|-----------------|--------------------------|
| PT/C | 0,3923 | 2,21 | 0,0 | 2,36 |
| PtRh/C | 0,3875 | 1,43 | 40,5 | 2,84 |
| Pt ₂ Rh/C | 0,3880 | 2,22 | 36,0 | 2,89 |
| Pt ₃ Rh/C | 0,3908 | 1,99 | 12,9 | 3,10 |

3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM) foi realizada utilizando um microscópio Philips CM 200 operando em 200 kV, acoplado espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX). As amostras para a análise de TEM foram preparadas dispersando o pó do catalisador em etanol e homogeneizando em ultrassom¹⁶.

Nas Figuras 2 e 3 São mostradas imagens representativas dos padrões morfológicos dos catalisadores Pt/C e PtRh/C preparados pelo método de redução por álcool. Foram adquiridas imagens de diferentes regiões da amostra e os histogramas de distribuição médios das partículas foram construídos a partir de medidas de ao menos 200 partículas.

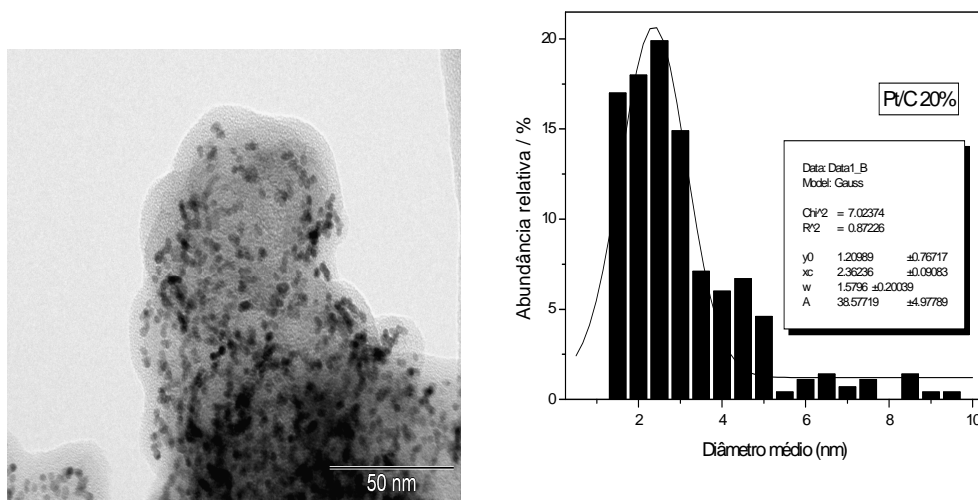


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e histograma do catalisador Pt/C preparado pelo método de redução por álcool.

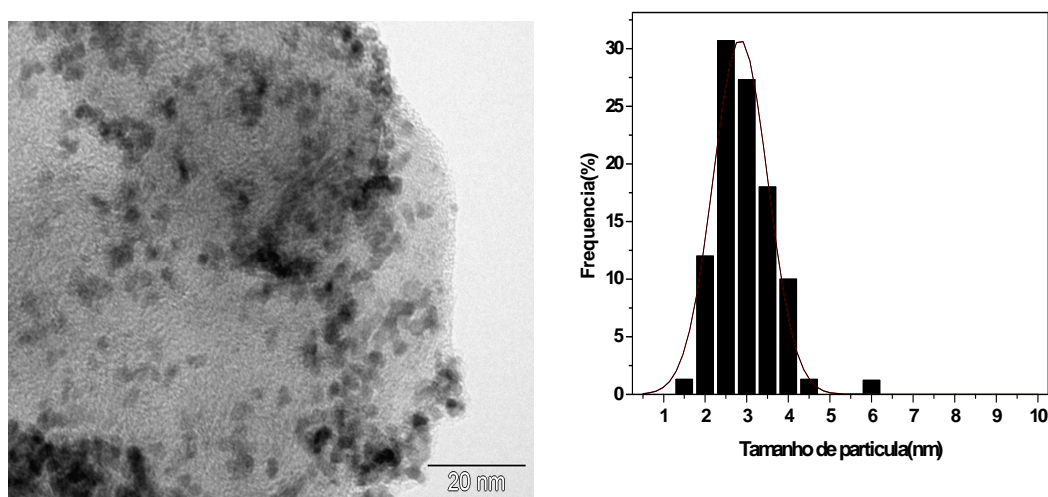


Figura 3 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e histograma do catalisador PtRh/C preparado pelo método de redução por álcool

As imagens de TEM para os catalisadores mostram que, independentemente da composição do catalisador, os materiais apresentam pequenas partículas de dimensões em uma distribuição restrita e uma distribuição uniforme em suporte de carbono. Os catalisadores bimetálicos apresentaram uma dimensão média das partículas um pouco superior ao da platina pura. A boa reprodutibilidade e as semelhanças entre os tamanhos das partículas analisadas e as estreitas faixas de distribuição evidenciam a eficácia do procedimento experimental que utiliza a redução por álcool para a síntese dos eletrocatalisadores.

3.4 Voltametria Cíclica

Na Figura 4 são mostrados os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C, em diferentes composições e em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹

Através de medidas eletroquímicas determinou-se o perfil voltamétrico dos catalisadores PtRh/C em solução de eletrólito de suporte. Os óxidos e impurezas da superfície dos eletrodos foram eliminados ao submetermos os eletrodos a vários ciclos voltamétricos.

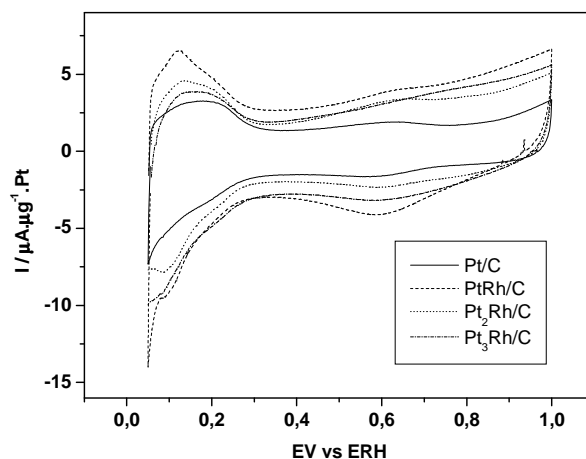
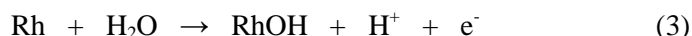


Figura 4. Voltamograma cíclicos dos catalisadores PtRh/C dispersos em carbono de alta área superficial. Eletrólito de suporte H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ v = 20mV s⁻¹.

A formação de óxidos sobre platina¹⁷ tem sido proposta de acordo com as reações:



Analogamente, para os óxidos de ródio¹⁸ têm-se as reações:



A extensão da oxidação do metal na superfície da nanopartícula provavelmente tem um efeito importante no mecanismo ou na rota de reações de eletro-oxidação, por exemplo, em monóxido de carbono, metanol e etanol. Tem sido relatado que o crescimento da primeira camada de óxido sobre Rh procede a partir de 0,55 V, e sobre Pt a partir de 0,85 V para superfícies estendidas em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. No caso de nanopartículas, o potencial inicial de formação de óxidos parece ser menor. A presença de óxidos na superfície da nanopartícula metálica pode influenciar o mecanismo e a cinética de uma reação anódica na superfície, afetando a energética da reação na dupla camada elétrica, mudando as propriedades eletrônicas do metal na superfície, influenciando o comportamento de adsorção de intermediários e/ou produtos da reação na superfície do catalisador¹⁹.

Foi observado que a estrutura da banda de valência da superfície de um metal oxidado difere daquela do metal “nativo”, resultando em propriedades de adsorção distintas dos intermediários e produtos, e o aparecimento de uma barreira à transferência de carga²⁰. Portanto, pode-se atribuir que no caso de uma oxidação anódica de CO e/ou metanol, por exemplo, a região de potencial na qual o processo ocorre pode se sobrepor àquela da formação do óxido. Assim, a densidade de corrente total medida experimentalmente corresponde a ambos os processos ocorrendo simultaneamente no eletrodo.

Observa-se claramente o pico característico do ródio no potencial de 0,1V no eletrocatalisador PtRh/C e a medida que a quantidade de ródio vai diminuindo nos eletrocatalisadores Pt₂Rh/C e Pt₃Rh/C respectivamente, o pico característico observado no PtRh/C vai se deslocando no sentido positivo de

potencial, assemelhando-se ao perfil do eletrocatalisador Pt/C. Os eletrocatalisadores apresentam a região de adsorção-dessorção de hidrogênio (0,05-0,4V) pouco definido o que é característico de materiais contendo ligas de platina²¹.

3.5 Cronoamperometria

A Figura 5 mostra os resultados de cronoamperometria dos catalisadores com tempo de 300s e com salto potencial de 0,05V a 0,6V. As correntes foram normalizadas pela carga da platina.

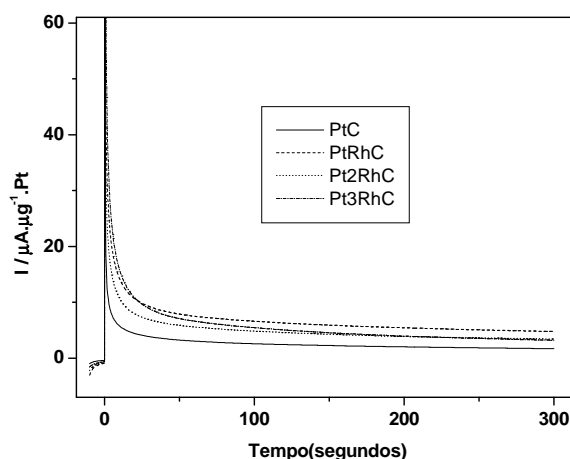


Figura 5 Cronoamperograma dos eletrodos Pt/C, PtRh/C, Pt₂Rh/C, Pt₃Rh/C 0,5 M de H₂SO₄ + EtOH . Salto potenciostato de 0,05 V a 0,6 V.

Após o salto de potencial a 0,6 V, a densidade de corrente inicial aumentou abruptamente, mas rapidamente decresceu praticamente a zero em todos os catalisadores. Este decréscimo rápido da corrente de formação de CO₂ mostra o imediato envenenamento da superfície por CO adsorvido. Todavia, a superfície do catalisador não parece ser completamente bloqueada, como se observa através do sinal de densidade de corrente faradáica possivelmente devido à rota de formação do ácido acético não ser bloqueada.

Observa-se na Figura 5 que a densidade de corrente faradáica decresceu em função do teor de ródio no catalisador. As correntes faradaicas alcançaram um estado quase estacionário com níveis de corrente muito baixos.

Sagar et al²² em trabalho recente observou que a atividade catalítica baseada na polarização da densidade de corrente são encontradas na ordem: Pt₇₄Rh₂₆ > Pt₃₅Rh₆₅ > Pt > Pt₉₀Rh₁₀.

3.6 Eletrooxidação do etanol

As curvas de polarização de estado estacionário da reação de eletrooxidação do etanol foram construídas a partir de experimentos de cronoamperometria, Figura 5 e são apresentadas na Figura 6. Observa-se claramente que a adição de Rh ao catalisador de Pt acarretou acréscimo da corrente faradáica em função do teor de ródio na liga. Uma análise destes dados mostra que a oxidação em potenciais abaixo de 0,4 V é bloqueada por possíveis intermediários adsorvidos, como o CO e resíduos hidrocarbônicos. Além disso, a reação só ocorre efetivamente em potenciais acima de 0,5 V, região na qual os eletrocatalisadores PtRh/C, Pt₂Rh/C e Pt₃Rh/C apresentaram valores de correntes maiores que o catalisador Pt/C; mostrando que a adição do ródio à platina provoca um aumento da velocidade da reação.

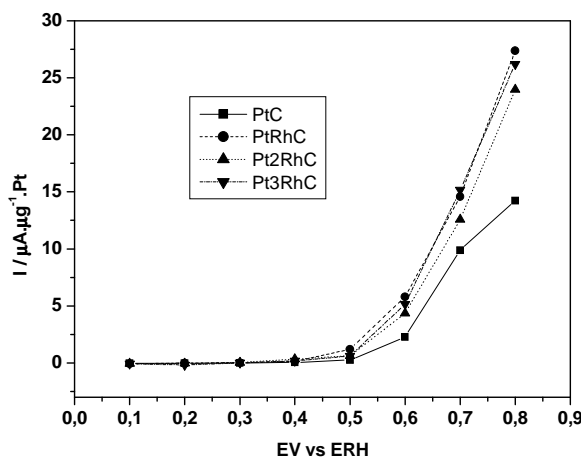


Figura 6. Curvas de polarização de estado estacionário para a eletrooxidação de etanol sobre Pt/C, PtRh/C, Pt₂Rh/C e Pt₃Rh/C, em soluções aquosas H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + EtOH 0,5 mol L⁻¹ saturadas com N₂.

A combinação de platina e ródio em eletrodos bimetálicos para a oxidação do etanol mostra que o ródio produz um acréscimo acentuado no rendimento do acetaldeído comparado com a platina pura. O rendimento de CO₂ aumenta relativo à platina pura, um aumento na seletividade para a formação de CO₂ sobre a dos produtos parcialmente oxidados mostra que os eletrodos bimetálicos PtRh/C são fortes candidatos para a oxidação do etanol se um terceiro elemento for adicionado, tanto para aumentar a velocidade de reação, quanto para diminuir o potencial inicial de oxidação. O molibdenio é um bom candidato a ser adicionado a liga PtRh/C visto que o mesmo irá suprir os sítios para formar espécies oxigenadas mais ativa em um menor potencial e aumentar o acoplamento da ligação CO-O, aumentando a velocidade de formação do CO₂²⁰. Dentre as 3 composições da série dos catalisadores PtRh/C, preparados pelo método de redução por álcool e normalizados pela carga da platina, o que apresentou melhores resultados na área de interesse foi o PtRh/C.

4. CONCLUSÕES

O método da redução por álcool mostrou-se efetivo para a obtenção de eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C, Pt₂Rh/C e Pt₃Rh/C ativos para a eletrooxidação de etanol. Os difratogramas de raios-X destes eletrocatalisadores mostraram a estrutura típica cúbica de face centrada de platina. Os resultados de TEM mostraram uma distribuição uniforme das partículas.

A oxidação dos catalisadores PtRh/C, Pt₂Rh/C e Pt₃Rh/C apresentaram uma maior eficiência na oxidação do etanol em relação à platina pura, observado no aumento da corrente faradaica e uma diminuição significativa no potencial inicial de oxidação do álcool.

REFERÊNCIAS

- ¹ Calegario, M.L, S.A.S. Machado, L.A. Avaca. Desenvolvimento de catalisadores obtidos por sol-gel para uso em células a combustível de oxidação direta de metanol. Instituto de Química de São Paulo.
- ² Oliveira, A. N-projeto de pesquisa
- ³ Wendt, H.; Götz, M. E Linardi, M.; Tecnologia de Células a Combustível, **Química Nova**, 23 (4) (2000), 538-546.
- ⁴ X.H. Xia, H.-D. Liess, T. Iwasita, J. **Electroanal. Chem.** 437 (1997) 233.
- ⁵ L.-W.H. Leung, S.-C. Chang, M.J. Weaver, J. **Electroanal. Chem.** 266 (1989) 317.
- ⁶ P. Gao, S.-C. Chang, Z. Zhou, M.J. Weaver, J. **Electroanal. Chem.** 272 (1989) 161.
- ⁷ L.-W.H. Leung, A. Wieckowski, M.J. Weaver, J. **Phys. Chem.** 92 (1988) 6895.
- ⁸ V.M. Schmidt, R. Ianniello, E. Pastor, S.R. González, J. **Phys. Chem.** 100 (1996) 17901.
- ⁹ G.A. Camara, R.B. de Lima, T. Iwasita, **Electrochem. Commun.** 6 (2004) 812.
- ¹⁰ F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, J. **Electroanal. Chem.** 563 (2004) 81.
- ¹¹ J.P.I. de Souza, S.L. Queiroz, K. Bergamaski, E.R. Gonzalez, F.C. Nart, **J. Phys. Chem. B** 106 (2002) 9825.
- ¹² T. Iwasita, E. Pastor, **Electrochim. Acta** 39 (1994) 531.
- ¹³ Neto, Oliveira A. et al. Electro-oxidação do etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C PtSn/C PtSnRh/C preparado pelo método de redução por álcool. **Eclética**, vol 31 nº 1, 2006
- ¹⁴ K. Bergamaski, E.R. Gonzalez, F.C. Nart. **Electrochimica Acta** 53 (2008) 4396– 406]
- ¹⁵ J.S.J. Hargreaves, **Crystallogr. Rev.** 11 (2005) 21.
- ¹⁶ **Phys. Chem. C** 2007, 111, 3146-3151
- ¹⁷ Lu, G. -Q.; Chrzanowski, W.; Wieckowski, A. Catalytic methanol decomposition pathways on a platinum electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 5566-5572, 2000.
- ¹⁸ Jerkiewicz, G. Surface oxidation of noble metal electrodes. In: WIECKOWSKI, A. **Interfacial Electrochemistry: theory, experiment and applications**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 559-576
- ¹⁹ Kleber Bergamaski, **tese de Doutorado**, Dependência da seletividade da eletro-oxidação de metanol e etanol sobre nanopartículas de Pt/C e PtRh/C, Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 2005
- ²⁰ Schmickler, W.; Schultze, J. W. Electron transfer reactions on oxide-covered metal electrodes. In: BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B.E.; WHITE, R.E. (Eds.). **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: **Plenum Press**, 1986. v. 17, p. 357-410
- ²¹ F.colmati jr., W.H. Lizcano-Valbuena, G.A.Camara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, **J.Braz.Chem.Soc.** 13(2002).
- ²² Sagar Sen Gupta, Jayati Datta, **journal of electroanalytical chemistry** 594 (2006) 65-75.