

# Estudo da Eletro-oxidação de Metanol e CO<sub>ads</sub> Sobre Eletrodos de Pt-Ni/C

Antonio Gerson Bernardo da Cruz<sup>1</sup>, Wilma Clemente de Lima Pinto<sup>1</sup>, Maria Iaponeide Fernandes Macêdo<sup>1</sup>, Claudio Jose de Araujo Mota<sup>2</sup>, Ana Maria Rocco\*<sup>1</sup>. amrocco@eq.ufrj.br

<sup>1</sup> Grupo de Materiais Condutores e Energia, Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ Brasil; <sup>2</sup> Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica, Instituto de Química, UFRJ.

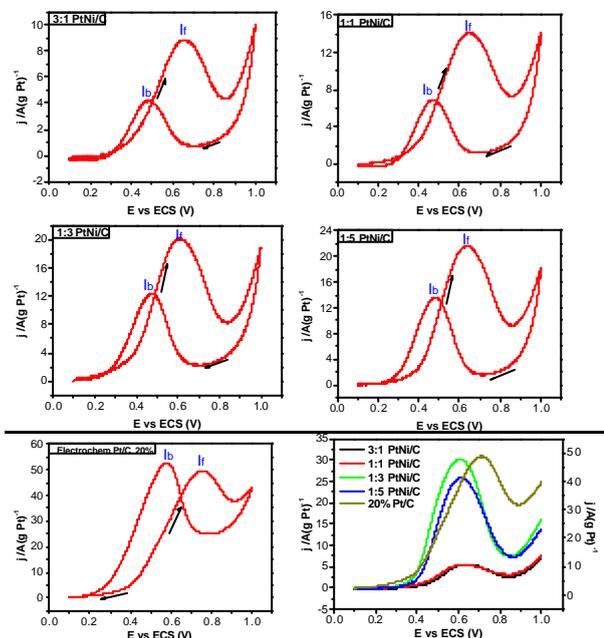
Palavras Chave: catalisadores bimetálicos, eletro-oxidação, DMFC, voltametria cíclica, cronoamperometria, metanol

## Introdução

Células a combustível de metanol direto (DMFC) são promissoras fontes de energia por minimizar a formação de subprodutos poluentes ao meio ambiente. Em meio ácido apenas Pt e ligas de Pt apresentam atividade sensível à oxidação do metanol sendo bem conhecido que Pt pura sofre rápido envenenamento pelo CO<sub>ads</sub> durante a reação de oxidação do metanol. Combinar um segundo metal à Pt já mostrou ser um modo conveniente de modificar as propriedades electrocatalíticas destes catalisadores. Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da combinação de Ni<sup>1</sup> a catalisadores Pt/C na eletro-oxidação do metanol e CO<sub>ads</sub> visando a aplicação em catodos de célula DMFC.

## Resultados e Discussão

A Fig. 1 mostra a atividade específica para oxidação de metanol a temperatura ambiente para os eletrodos.



**Figura 1.** Voltamogramas cíclicos e de varredura linear para oxidação de metanol, CH<sub>3</sub>OH 1,0 mol.L<sup>-1</sup>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup> sobre os catalisadores bimetálicos e Pt/C. 10 mV.s<sup>-1</sup> RDE C<sub>vitro</sub>, 1000rpm.

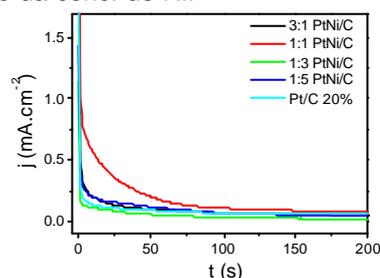
Observou-se que a eletro-oxidação do metanol inicia-se em 0,18 V sobre Pt/C. Sobre Pt-Ni/C, a oxidação do metanol sofre um pequeno deslocamento de 10

mV para potenciais mais negativos comparado ao Pt/C. Para o eletrodo com Pt-Ni/C 1:5 este deslocamento chega a 20 mV. O potencial de pico (Ep) para os eletrodos PtNi/C desloca-se em aproximadamente 100 mV com relação ao Pt/C e é praticamente o mesmo para todos os eletrodos bimetálicos. Os altos valores da razão I<sub>a</sub>/I<sub>b</sub>, empregada para avaliar a tolerância dos catalisadores ao CO<sub>ads</sub>, indicam que a presença de Ni suprime de maneira efetiva a adsorção de CO sobre a superfície de Pt. Da Fig. 1 (varr. linear) verifica-se que as densidades de corrente (j) seguem uma tendência com o aumento da conc. de Ni nos catalisadores. Os parâmetros eletroquímicos para os eletrodos Pt-Ni/C e Pt/C encontram-se resumidos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Dados eletroquímicos dos catalisadores obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos.

Amostra	E <sub>i</sub> (V <sub>ECS</sub> )	E <sub>p</sub> (V <sub>ECS</sub> )	j <sub>f</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	I <sub>a</sub> /I <sub>b</sub>	MA (A.g <sup>-1</sup> )
3:1 Pt-Ni/C	0,17	0,64	3,52	1,54	88,03
1:1 Pt-Ni/C	0,17	0,63	5,18	1,47	136,40
1:3 Pt-Ni/C	0,17	0,60	8,30	1,33	207,39
1:5 Pt-Ni/C	0,16	0,62	9,00	1,27	224,65
20% Pt/C	0,18	0,72	20,0	0,63	333,57

De todos os sistemas testados, o sistema com razão 1:5 foi o que se mostrou mais eficiente para a oxidação do metanol de acordo com os dados de massa ativa (MA) listados na Tabela 1, apesar dos demais valores mostrarem uma tendência linear com o aumento da conc. de Ni.



**Figura 2.** Curvas de resposta *j-t* para os sistemas estudados em CH<sub>3</sub>COH 1,0 mol.L<sup>-1</sup>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e E<sub>ap</sub>=0,5 V.

A Fig. 2 mostra o comportamento *j-t* em função da estequiometria do metal. A presença de Ni claramente melhora a eletro-oxidação do metanol, sendo neste caso a razão 1:1 a mais ativa da série.

## Conclusões

A presença de Ni suprime significativamente o efeito de envenenamento por CO<sub>ads</sub>. Entre os sistemas

testados 1:1 e 1:5 provaram, por diferentes técnicas, serem os mais eficientes na oxidação do metanol.

## Agradecimentos

**CNPq (Edital Universal 2003), FAPERJ, FUJB**

---

1. M.I.F. Macêdo, A.G.B. da Cruz, C.J.A. Mota, A.M. Rocco. "Caracterização de eletrocatalisadores bimetálicos PtNi/C: Efeito do tratamento térmico". XVI SIBEE, 2007.