

ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE METANOL EM MEIO ALCALINO UTILIZANDO ELETROCATALISADORES Pt/C_ITO PREPARADOS VIA REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO

Rodiney Randello de Souza, rodiney.alpha@gmail.com

Sirlane Gomes da Silva, sirlaneg@yahoo.com.br

Dolores Ribeiro Ricci Lazar, drlazar@ipen.br

Almir Oliveira Neto, aolivei@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - São Paulo-SP - Brasil

RESUMO. O desenvolvimento de novos materiais para a aplicação em células a combustível (CaC) é necessário a fim de que se obtenha e entenda a completa oxidação de metanol. Diante desse contexto foram preparados materiais eletrocatalíticos (Pt/C_ITO) via redução por borohidreto de sódio, com 20% em massa de metal e suportados em uma mistura de diferentes proporções de carbono Vulcan XC72 e ITO (85:15, 50:50, 15:85). Os materiais foram caracterizados pela técnica de análise de difração de raios-X (DRX). A oxidação eletroquímica do metanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando a técnica de camada fina porosa. Os materiais foram testados em células a combustível alcalinas alimentadas diretamente com metanol. Os resultados demonstraram que houve interação metal-suporte entre nanopartículas de Pt e ITO. De acordo com os experimentos eletroquímicos em meio alcalino, o eletrocatalisador Pt/C_ITO (15:85) foi o mais promissor frente a oxidação de metanol. Os testes em CaC também demonstraram os melhores resultados para este material com potencial de circuito aberto de aproximadamente 0,9 V e densidade de potencia máxima de aproximadamente 20 mW cm⁻².

Palavras-chave: 1. Eletrooxidação de metanol. 2. Catalisadores Pt/C_ITO. 3. Células a combustível.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos diante do cenário de grande aumento populacional e maior industrialização, vem surgindo novas preocupações com o aumento na emissão de poluentes ao meio ambiente, acentuando os esforços no sentido do desenvolvimento de tecnologias limpas e eficazes para produção de energia. Neste contexto, o desenvolvimento de processos envolvendo fontes alternativas de energia tem recebido uma atenção especial da comunidade científica (ALEXIADIS, 2007).

A produção de uma tecnologia renovável e eficaz, como a célula a combustível (CaC), é um cenário de grande viabilidade e atratividade. As CaC são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica diretamente, produzindo-a com baixo impacto ambiental. Além de ser altamente eficiente, a geração de eletricidade ocorre próxima ao local de consumo diminuindo perdas associadas à transmissão e, sobretudo o alto custo de construção e manutenção das linhas de distribuição, possibilitando ainda a geração de energia bem distribuída em todas as áreas, sem ruídos e com baixa emissão de poluentes.

A operação das CaC está intimamente ligada ao desenvolvimento da eletrocatalise e materiais nanoestruturados (VILLULLAS *et al.* 2002; GONZALEZ *et al.* 2000; WENDT *et al.* 2000). Além disso, estudos da eletrooxidação do metanol tem sido de interesse científico desde a década de 60. Trabalhos nessa direção surgiram com a intenção de alimentar novos sistemas de geração de energia na tentativa de aliviar os sistemas totalmente dependentes de combustíveis fósseis (PAULINO, 2006).

Para que tais dispositivos possam ser produzidos em grande escala, há a necessidade de se melhorar a eficiência e diminuir o custo de sua produção. Isso passa pelo desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para as reações de eletrooxidação dos alcoóis que podem ser utilizados como combustíveis (principalmente metanol e etanol).

Um dos principais metais utilizado para a eletrooxidação do metanol é a platina suportada em carbono (LU *et al.* 2015). Entretanto, na tentativa de melhorar a atividade catalítica, outros materiais têm sido testados como suporte. O ITO (óxido de índio-estanho) vem sido testado e apresenta vasta aplicação na área de catálise heterogênea (QU *et al.* 2014), entretanto ainda é necessário um estudo maior em meio alcalino e também a otimização em relação a proporção desse suporte.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar fisicamente nanopartículas de Pt suportadas em uma mistura de carbono Vulcan XC72 e ITO para avaliar a atividade catalítica desses materiais para reação de eletrooxidação de metanol em meio alcalino.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação dos eletrocatalisadores via redução por borohidreto de sódio

Os eletrocatalisadores de Pt/C_ITO foram preparados em diferentes proporções (85:15, 50:50 e 15:85), Pt/C com uma carga metálica de 20% em massa a partir dos sais de platina, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) e óxido de índio e estanho, $In_2O_3 (SnO_2)_x$ (Sigma-Aldrich).

Por este processo, foi feita uma mistura física de suporte (Vulcan XC72) e ITO sendo dispersa em uma solução de álcool isopropílico / água (50/50, v/v) contendo os íons metálicos de Pt a serem reduzidos e homogeneizou-se a mistura sob agitação. Em seguida, o sal de $NaBH_4$ (acros- organics) em 10 mL de solução $NaOH$ 0,1 mol.L⁻¹ foi adicionado a esta solução, sob agitação e à temperatura ambiente, sendo a solução resultante mantida sob agitação durante 30 min. Após este procedimento, a mistura final foi filtrada e o produto resultante lavado com 2L de água destilada e seco a 70 ° C durante 2 h.

Difração de raios X (DRX)

A utilização da técnica de difração de raios-X visou à identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. Foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II com fonte de radiação $Cu K\alpha$ (0.15406 nm). Para estes experimentos uma pequena quantidade do catalisador foi aplicada sobre em um suporte de vidro contendo graxa de silicone.

Caracterização eletroquímica

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados usando uma célula de três eletrodos: o eletrocatalisador como eletrodo de trabalho, um eletrodo de $Ag/AgCl$ como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra-eletrodo. Foi utilizado como eletrólito suporte, solução 1,0 mol L⁻¹ de KOH . Os estudos foram feitos no intervalo de potencial de -0,85 V a 0,05 V com uma velocidade de varredura igual a 10 mV s⁻¹. Os experimentos foram executados primeiro na ausência de metanol e na concentração de 1,0 mol/L de CH_3OH , em solução saturada com N_2 a temperatura ambiente. Esses experimentos foram executados em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 30. Nos estudos cronoamperométricos os valores de correntes foram obtidas no potencial de -0,35 V ($Ag/AgCl$) considerando o tempo de operação de 30 minutos, tendo a mesma estrutura experimental das voltametrias cíclicas.

Testes em células a combustível alcalina

Para os estudos iniciais em célula a combustível unitárias alimentadas diretamente por metanol foi utilizada a membrana Nafion® 117 (DuPont™) como eletrólito.

A camada catalítica do cátodo foi preparada utilizando o catalisador comercial Pt/C (BASF) com 2 mgPt cm⁻² e 30% de Nafion®, já para a preparação da camada catalítica do ânodo foram utilizados 2 mgPt cm⁻² dos eletrocatalisadores e 30% de Nafion® (dispersão 5%, Aldrich).

As tintas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono pela técnica de pintura por pincel até a total transferência da carga catalítica. Após a pintura os eletrodos foram colocados na estufa a 70 °C por 2 horas para secagem. Em seguida para a formação do MEA os dois eletrodos preparados foram prensados junto à membrana de Nafion, previamente tratada, a 125 °C por 10 min a uma pressão de 100 kgf cm⁻².

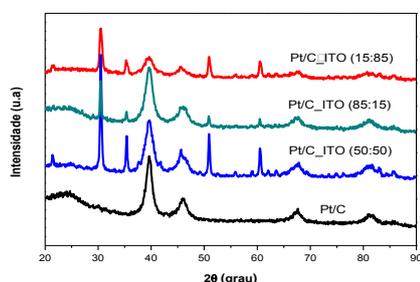
A temperatura da célula foi ajustada em 80°C, sendo que o ânodo da célula foi alimentado com uma solução de metanol na concentração de 2 mol L⁻¹ em KOH (2 mol L⁻¹) com fluxo de alimentação de combustível de 1 mL min⁻¹ e o cátodo abastecido com O_2 gasoso previamente umidificado a 85 °C em um fluxo de 150 mL min⁻¹.

Os testes para avaliar a eficiência dos catalisadores foram feitos em célula unitária com placas de grafite, onde a distribuição do combustível é feita do tipo serpentina (5 cm² de área geométrica). Os experimentos foram conduzidos em um painel de testes especialmente projetado pela empresa Elettrocell e o potencial da célula em função da densidade de corrente foi obtido com auxílio de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 N.

3. RESULTADOS

Difração de raios X (DRX)

De acordo com a figura 1 onde são apresentados os padrões de difração de raios-X dos eletrocatalisadores preparados com Pt/C e Pt/C_ITO, foi possível ver que houve interação metal-suporte entre nanopartículas de Pt e ITO.



Caracterização eletroquímica

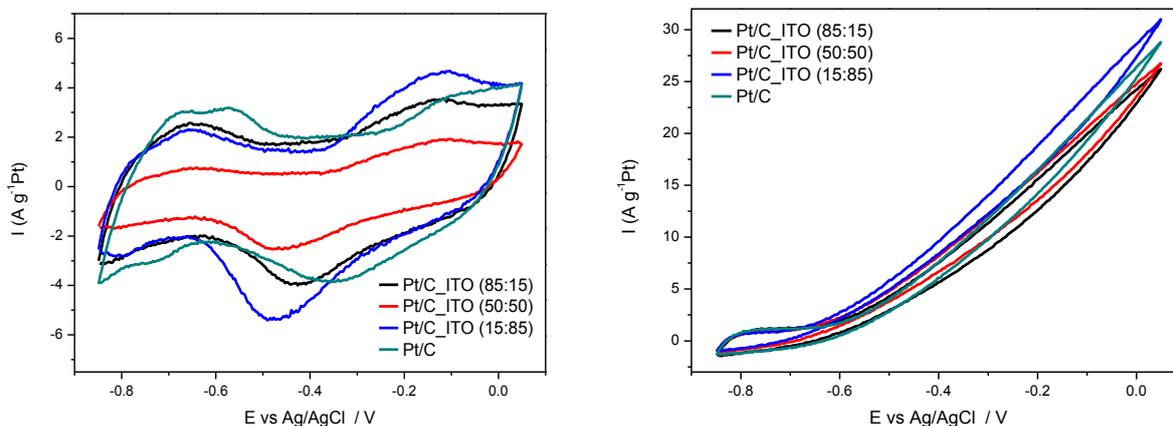


Figura 2- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de Pt/C e Pt/C_ITO em diversas proporções em solução de KOH 1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s⁻¹, na ausência e presença de metanol, respectivamente.

Os voltamogramas não apresentaram uma região de adsorção-dessorção de hidrogênio bem definida em comparação a platina pura. Entretanto, é possível observar que os catalisadores que apresentam ITO em sua composição apresentaram melhores atividades para eletro-oxidação do metanol quando comparado com Pt/C. Pt/C_ITO (15:85) apresentou a melhor atividade eletrocatalítica, além disso, a oxidação do etanol começa com um potencial de cerca de -0,60 V para Pt/C, enquanto que Pt/C_ITO (15:85) inicia-se em potenciais menos positivos de aproximadamente -0,70 V.

Cronoamperometria

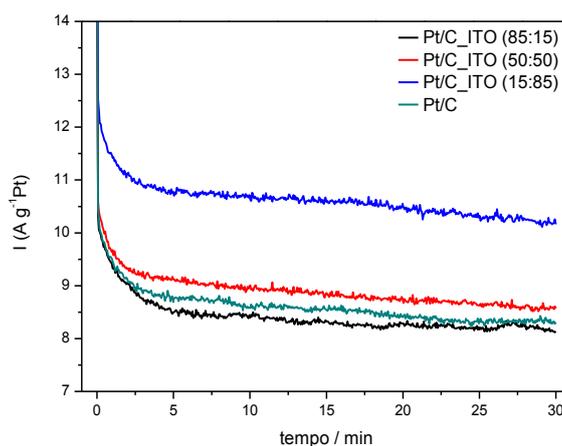


Figura 3- Resultados de cronoamperometria da oxidação do metanol em -0,35 V sobre eletrocatalisadores de Pt/C_ITO em diversas proporções e Pt/C.

Por meio das curvas cronoamperométricas da oxidação do metanol sobre os eletrocatalisadores pode-se observar que Pt/C_ITO (15:85) também apresentou a melhor atividade eletrocatalítica. Estes resultados podem ser atribuídos a uma composição ideal entre C e ITO, onde o ITO funciona indiretamente por diminuir a adsorção de intermediários de envenenamento em sítios catalíticos de Pt e de aumentar a capacidade de sítios livres de Pt.

Testes em células a combustível alcalina

Na Figura 4, é possível observar-se que o potencial de circuito aberto da célula a combustível para Pt/C_ITO (15:85), Pt/C_ITO (50:50), Pt/C_ITO (85:15) e Pt/C foram de 0,96 , 0,97 , 0,95 e 0,94 V, respectivamente. Além disso, o eletrocatalisador Pt/C_ITO (15:85) apresentou o maior valor de densidade de potência máxima de 20 mW cm⁻², em comparação com Pt/C_ITO (50:50) que apresentou um valor de 18 mW cm⁻², Pt/C_ITO (85:15) obteve 16 mW cm⁻², Pt/C foi de 9 mW cm⁻². Os testes em célula a 80°C mostraram que a densidade de potência para o eletrocatalisador Pt/C_ITO (15:85) foi duas vezes maior do que o obtido utilizando Pt/C.

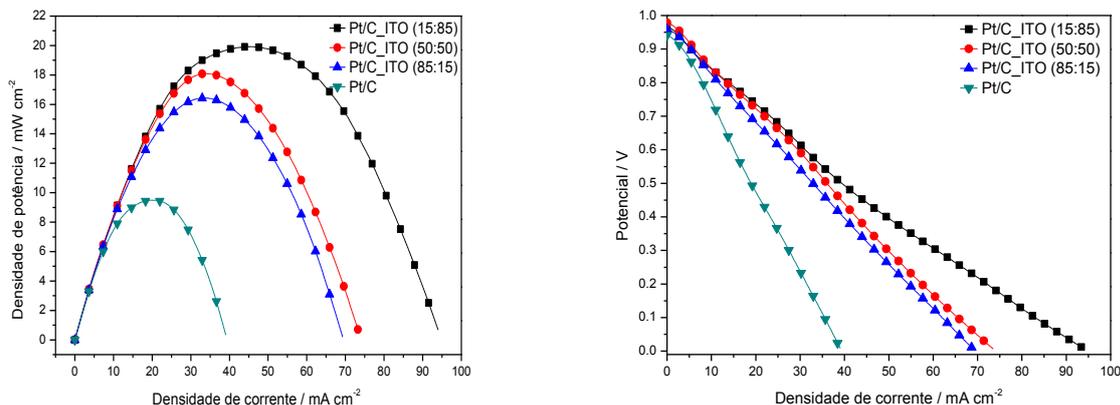


Figura 4-Desempenhos eletroquímicos de uma DMFC 5cm² em 80 °C usando eletrocatalisadores anódicos Pt/C e Pt/C_ITO em diferentes proporções, com uma carga de 2 mg Pt cm⁻², membrana Nafion[®] 117, metanol (2 mol L⁻¹).

4. CONCLUSÕES

O método da redução via borohidreto de sódio foi efetivo para a produção dos eletrocatalisadores. Os padrões de difração de Raios-X destas misturas mostraram que houve uma interação entre os suportes. Com os testes da eletrooxidação de metanol foi possível observar que o catalisador Pt/C_ITO (15:85) foi o mais promissor. Além disso, os resultados em célula alcalina unitária alimentadas com metanol demonstraram também que as maiores densidades de corrente foram obtidas pelos materiais contendo a mistura de ITO do que quando se comparado a Carbono puro. O que leva a conclusão que a adição de ITO ao carbono tem a função de proporcionar mudanças estruturais no eletrocatalisador, onde estas mudanças acarretam processos de adsorções menos intensos, ou seja, resulta em uma menor desativação do eletrocatalisador, por conseqüência este comportamento poderá contribuir para um melhor desempenho destes eletrocatalisadores nos estudos para a oxidação de metanol em meio alcalino.

5. REFERÊNCIAS

- ALEXIADIS, A. Global warming and human activity: A model for studying the potential instability of the carbon dioxide/temperature feedback mechanism. **Ecological modeling**, v.203, p.243-256, 2007.
- WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v.23, p.538-546, 2000.
- GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e Poluição Ambiental. **Química Nova**, v.23, p. 262-266, 2000.
- VILLULLAS, M.H.; TICIANELLI, E.A.; GONZALES, E.R. Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.
- PAULINO, M. E. Estudo da eletrooxidação de metanol sobre eletrodos monocristalinos de platina modificados com eletrodepósitos de cobre e estanho. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-química) – Instituto de Química de São Carlos, USP, 2006.
- LU, G-P.; MA, X-B.; YANG, H-F.; KONG, D-S.; FENG, Y-T. Highly active Pt catalysts promoted by molybdenum-doped SnO₂ for methanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 5889-5896, 2015.
- QU, W-L.; GU, D-M.; WANG, Z-B.; ZHANG, J-J. High stability and high activity Pd/ITO-CNTs electrocatalyst for direct formic acid fuel cell. **Electrochimica Acta**, v.137, p. 676-684, 2014.