

NANOCATALISADOR PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Rafael Dutra Ferrugem¹
Roberto Rauber Pereira²
Ester Schmidt Rieder³

Resumo

Este estudo teve como objetivo a síntese de nanocatalisadores a base de platina, bismuto e estanho, suportadas em nanopartículas de carbono, para constituir os eletrodos de células a combustível diretas de etanol. Os arranjos cristalinos dos sistemas foram analisados por difração de raios-x. A atividade electrocatalítica, para oxidação do etanol nos eletrodos, estão sendo avaliadas por voltametria cíclica. Resultados dos difratogramas de raios-x indicaram a presença do bismuto na forma de subcarbonato de bismuto (III), $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. A presença da platina foi identificada na forma oxidada e também respectivamente como: Pt(101), Pt(200) e Pt(220), sendo esses cristallitos de platina como estrutura cúbica de face centrada. Por voltametria cíclica do nanocatalisador 1Pt:1Bi/C, foi observado que houve densidade de corrente gerada a partir da presença de dois picos de varredura. O pico referente à varredura positiva (ida) foi atribuído à eletro-oxidação do etanol e o pico da varredura negativa (volta) foi associado à oxidação de produtos carbonáceos intermediários da oxidação incompleta do etanol, evidenciando a formação dos picos de atividade electroquímica nos eletrodos de 1Pt:1Bi/C sintetizados.

Palavras chave: síntese de nanopartículas; atividade catalítica; geração de energia.

INTRODUÇÃO

A célula a combustível surge como uma alternativa atrativa em substituição ao combustível fóssil para geração energia de forma sustentável, pois a geração se dá através da transformação da energia química de um combustível em energia elétrica sem a necessidade de combustão.

As células a combustível diretas de etanol apresentam um rendimento teórico extraordinário, porém os catalisadores atuais conseguem atingir apenas cerca de 40% desta capacidade devido ao baixo rendimento anódico (NETO, 2008).

O grupo de Spinacé (IPEN-CNEN-SP) demonstrou que electrocatalisadores Pt-Sn/C com a maior parte do Sn sob a forma de óxido (SnO_2) apresentava uma excelente performance no processo de oxidação de metanol e etanol (SPINACE, 2004).

¹ Aluno do Colégio São João – Bolsista PIBIC-EM/CNPq – wardutramon@gmail.com

² Aluno do curso de graduação em Química Industrial – Bolsista PROBIC/FAPERGS – robertorauber@gmail.com

³ Professora do Curso Química e do PPGEMPS – esterrieder@gmail.com

Díaz e colaboradores (2007) obtiveram aumento da atividade catalítica com adição de CeO_2 ao catalisador Pt-Ru/C para oxidação de metanol: o CeO_2 atuaria como um inibidor para a adsorção do CO.

Pesquisas recentes demonstraram, segundo Huang e colaboradores (2013), que a adição do bismuto promove aumento na eletro-oxidação do etanol, sugerindo que a adição do bismuto altera ligeiramente os estados de valência da platina devido à interação eletrônica entre o bismuto e a platina.

O presente trabalho tem como objetivo a síntese dos nanocatalisadores 1Pt:1Bi/C, 1Pt:1Sn:1Bi/C, 2Pt:1Sn:1Ce:1Bi/C para compor eletrodos de células a combustível diretas de etanol, bem como a caracterização destas nanopartículas quanto à sua composição química, estrutura física e comportamento eletroquímico em sistemas de conversão de etanol.

METODOLOGIA

Foram sintetizados os nanocatalisadores: 1Pt:1Bi/C, 1Pt:1Sn:1Bi/C, 2Pt:1Sn:1Ce:1Bi/C, pela técnica de redução direta de íons metálicos sobre o suporte de carbono na solução redutora de etilenoglicol (NETO, 2007). Os sais precursores utilizados foram: ácido hexacloroplátinico, cloreto de estanho II, cloreto de cério III e subnitrato básico de bismuto.

Na obtenção dos catalisadores, os sais precursores dos demais metais catalíticos e o suporte de carbono foram dissolvidos no agente redutor, em banho ultrassônico. Para a síntese, a mistura foi mantida sob sistema de refluxo durante 3 horas à temperatura de 115 °C e seguindo etapas de adição do precursor do bismuto, centrifugação, lavagem com água deionizada, secagem em estufa (HUANG, 2013).

As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por Difração de Raios-x e por voltametria cíclica em solução contendo 1,0 mol/L de etanol e 0,5 mol/L de H_2SO_4 , a 25 °C, desareado com nitrogênio durante 10 minutos antes do início das análises. As medições foram realizadas em triplicata, a partir de um potencial de -0,04 a 0,96 VECS, a uma velocidade de varredura de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados dos difratogramas, figuras 1, 2 e 3, que avaliaram o arranjo cristalino dos cristalitos, revelados através dos picos a 13°, 24°, 30°, 33°, 42°, 52°, 57°, indicaram a presença do bismuto na forma de subcarbonato de bismuto (III), $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Os difratogramas identificaram a platina, principalmente nos picos a 30°, 46° e 68°, revelando Pt(101), Pt(200) e Pt(220) respectivamente, sendo esses típicos cristalitos de platina como estrutura cúbica de face centrada. A platina também foi observada na forma oxidada.

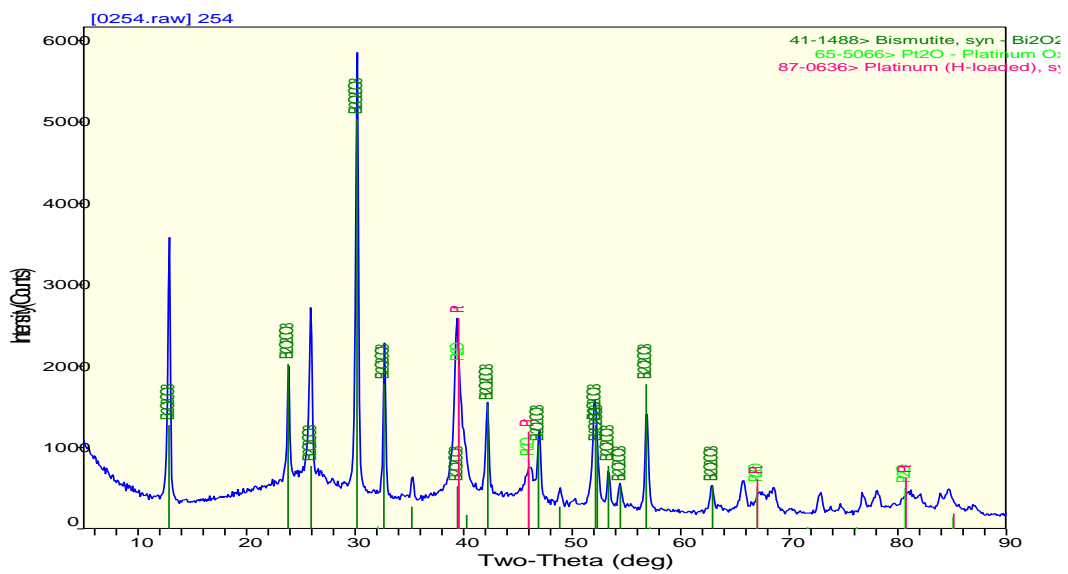


Figura 1: Difratoograma de raio-x do catalisador 1Pt:1Bi/C.

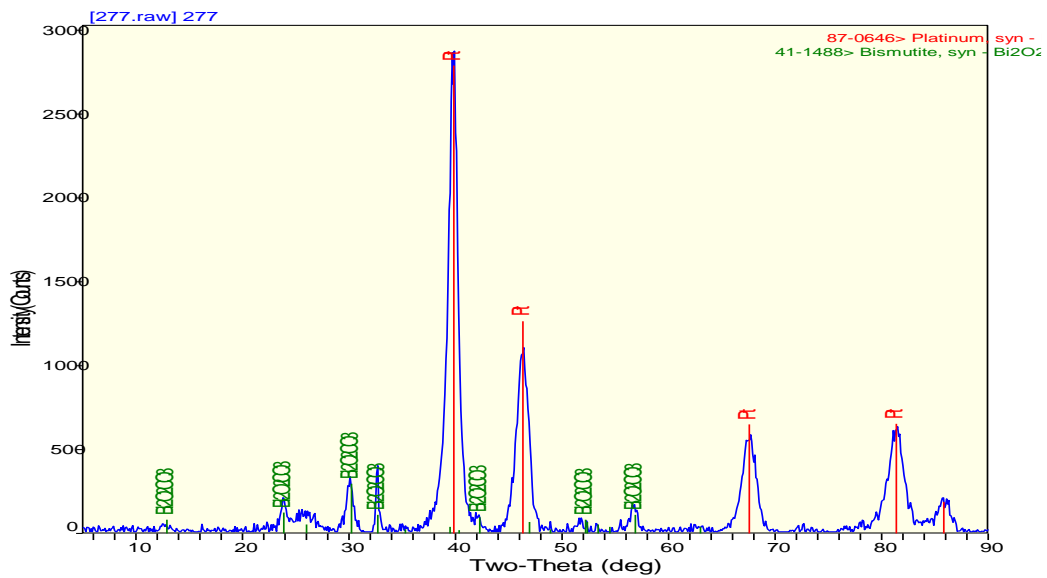


Figura 2: Difratoograma de raio-x do catalisador 1Pt:1Sn:1Bi/C.

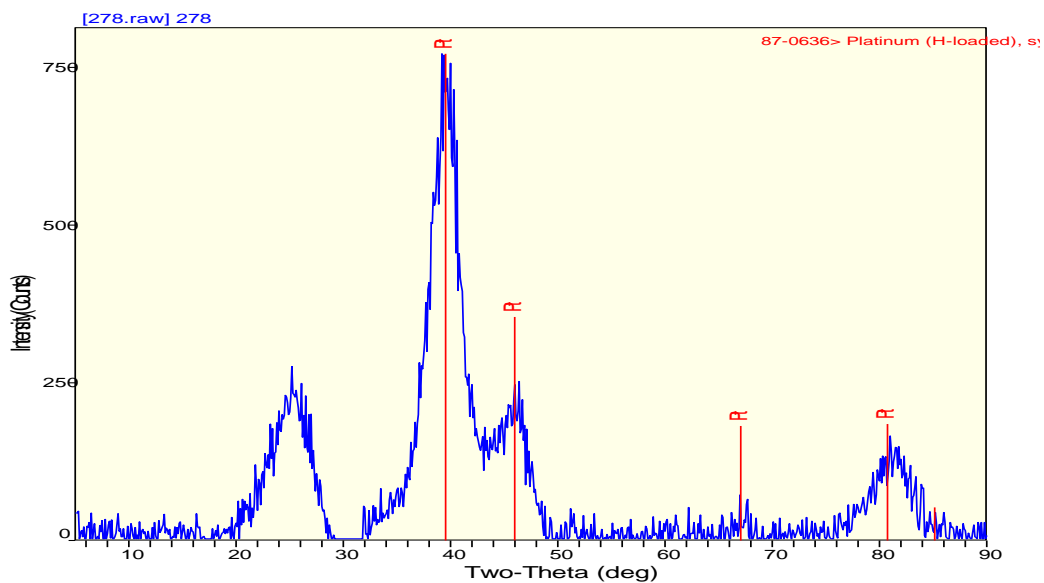


Figura 3: Difratoograma de raio-x do catalisador 2Pt:1Sn:1Ce:1Bi/C.

Os voltamogramas cíclicos para o nanocatalisador 1Pt:1Bi/C, tipicamente apresentados na curva da figura 4, mostraram que houve densidade de corrente gerada a partir da presença de dois picos de varredura, o pico referente à varredura positiva (ida) é atribuído à eletro-oxidação do etanol e o pico da varredura negativa (volta) é associado à oxidação de produtos carbonáceos intermediários da oxidação incompleta do etanol (CORREA, 2012). A oxidação do etanol (pico de ida), para todos os sistemas sintetizados, foi observada a cerca de 700 mV_{ECS}.

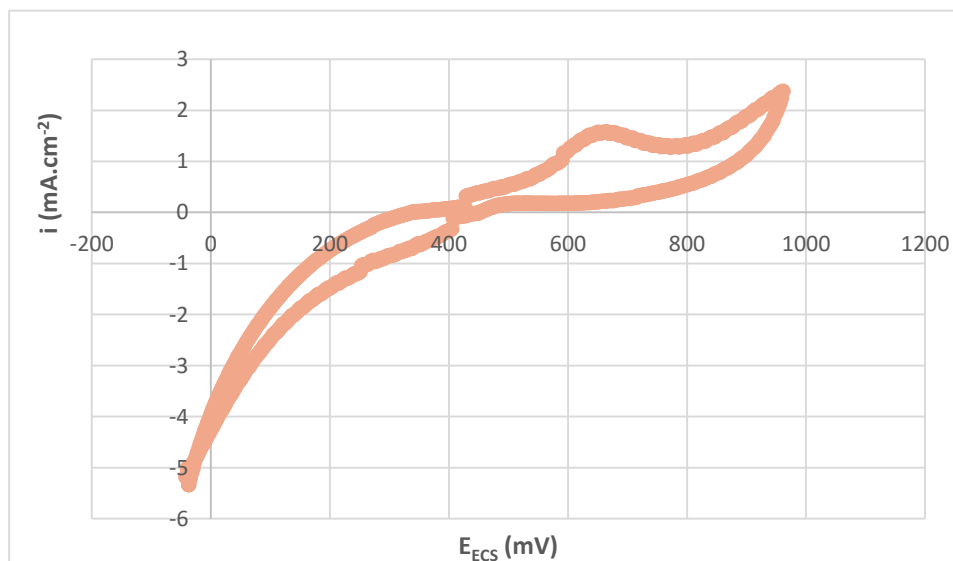


Figura 4: Voltamograma do catalisador 1Pt:1Bi/C em solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L e etanol 1 mol/L, des aerada com N₂.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por difração de raios-x foi observado a presença do bismuto na forma de subcarbonato de bismuto (III). A platina foi observada na forma oxidada e também como típicos cristalitos de platina com estrutura cúbica de face centrada.

Por voltametria cíclica, ficou evidente a formação dos picos de atividade eletroquímica nos eletrodos de 1Pt:1Bi/C sintetizados. Houve a formação de dois picos característicos, um na varredura positiva, característica do processo de eletro-oxidação do etanol, e um na varredura negativa, característica dos processos de oxidação de produtos intermediários oriundos da oxidação incompleta do etanol.

AGRADECIMENTOS

À FAPERGS pela bolsa de iniciação científica, a qual possibilitou o desenvolvimento do projeto.

REFERÊNCIAS

NETO, A.O. et al. Enhanced electro-oxidation of etanol using PtSn/CeO₂-C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process. *Electrochemistry Communications*. São Paulo, v.10, p. 1315-1317, 2008.

SPINACE, E.V. et al. Electro-oxidation of etanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*. São Paulo, v.137, p. 17-23, 2004.

DIAZ, D.J. et al. Novel nanoscale ceria-platinum composite electrodes for direct alcohol electro-oxidation. *Catalysis Letters*. São Paulo, v. 119, p. 319-326, 2007.

HUANG, Y. et al. Facile synthesis of a Bi-modified PtRu catalyst for metanol and etanol electro-oxidation in alkaline médium. *International Journal of Hydrogen Energy*. PR China, v. 38, p. 3250-3256, 2013.

NETO, A.O. et al. Electro-oxidation of metanol and etanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by na alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*. São Paulo, v. 166, p. 87-91, 2007.

CORREA, P.S. et al. Effect of decreasing platinum amount in Pt-Sn-Ni alloys supported on carbono as electrocatalysts for etanol electro-oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. Porto Alegre, v. 37, p. 9314-9323, 2012.