



XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE ETANOL EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL USANDO ELETRÓLITOS HÍBRIDOS NAFION-TiO₂

R. A. Isidoro¹ (PG), M. A. Dresch¹ (PG), E. V. Spinace¹ (PQ), L. A. Farias¹ (PQ),
F. C. Fonseca¹ (PQ), M. Linari¹ (PQ), E. I. Santiago¹ (PQ)

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN, São Paulo, SP, Brasil;

RESUMO: Membranas híbridas de Nafion-TiO₂ foram preparadas para uso em célula a combustível de etanol direto operando em altas temperaturas. Análises de difração de raios X revelaram a presença da fase cristalina anatase com tamanho médio de cristalito de 6nm. Espectros de energia dispersiva de raios X mostraram boa dispersão do óxido na membrana, indicando a eficiência do método de preparação dos híbridos. Membranas híbridas foram utilizadas em célula a combustível de etanol direto para análises preliminares (semi-quantitativa) realizadas por cromatografia a gás dos intermediários formados durante a oxidação do álcool a 80 ° e 130 °C. O aumento da temperatura promoveu a oxidação do etanol, sem diminuir a condutividade protônica. Os resultados obtidos indicam que as membranas híbridas Nafion-TiO₂ são promissoras eletrólitos para uso em altas temperaturas em células a etanol direto.

Palavras-Chaves: membrana híbrida, titânia, etanol

INTRODUÇÃO

A célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) tem se destacado como fonte primária de energia para aplicações portáteis, estacionárias, tais como geração e suprimento de eletricidade em residências, e veiculares (automotivos e espaciais) em razão da elevada densidade de potência (1kW/kg), baixo peso e simplicidade de operação [1]. Em geral, a PEMFC é baseada no consumo oxidativo do gás hidrogênio, no ânodo, enquanto que o oxigênio proveniente do ar é consumido no cátodo. A reação se completa com a circulação de elétrons no circuito externo que realiza o trabalho elétrico. O combustível ideal para emprego em PEMFC é o hidrogênio puro. No entanto, para várias aplicações práticas, a utilização de misturas de gases ricas em hidrogênio, principalmente, aquelas produzidas pela reforma de outros combustíveis (hidrocarbonetos) é mandatória. Neste caso, o monóxido de carbono (CO) formado como sub-produto adsorve fortemente na superfície do eletrocatalisador de platina (Pt), bloqueando drasticamente a superfície da Pt. O efeito de envenenamento por CO leva à perda de desempenho da PEMFC, mesmo na presença de traços do contaminante (10 ppm).

Eletrocatalisadores baseados em Pt e elementos oxofílicos (M), tais como rutênio (Ru), estanho (Sn) e molibdênio (Mo) têm mostrado importante efeito de tolerância ao CO em comparação à Pt pura [2]. Dentre os eletrocatalisadores bimetálicos, o PtSn tem sido considerado um dos mais promissoras para a catálise do etanol.

Apesar do hidrogênio ser um bom combustível ele possui alguns inconvenientes como difícil armazenamento e distribuição o que faz com que alguns combustíveis líquidos sejam estudados, como é o caso do metanol e etanol. Este tipo de PEMFC é conhecida como célula a combustível de álcool direto (DAFC). Dentre os vários combustíveis utilizados na DAFC, o etanol tem atraído muita atenção por ser menos tóxico que o metanol, ser um combustível renovável e produzido em grande escala. Porém, ele apresenta alguns inconvenientes como incompleta reação de oxidação, formando intermediários que bloqueiam os sítios catalíticos de platina (Pt), além do o cruzamento do álcool através da membrana polimérica do ânodo para o cátodo.

O eletrólito polimérico geralmente utilizado na PEMFC é o Nafion® devido à sua alta estabilidade em meios oxidante e redutor, elevada condutividade protônica e vida útil de até 60.000 h [3]. Entretanto, o Nafion limita a temperatura de operação, pois com o aumento da temperatura (acima de 80°C), a pressão de vapor da água aumenta significativamente, o que resulta em uma diminuição drástica da condutividade protônica do eletrólito e do desempenho da célula.

Nesse sentido, membranas híbridas baseadas em Nafion e uma fase inorgânica, geralmente óxidos higroscópicos [4], tem se mostrado bastante promissoras, principalmente em altas temperaturas (até 150 °C).

Neste contexto, este estudo tem como objetivo utilizar membranas híbridas de Nafion-TiO₂, preparadas pela rota sol-gel, juntamente com eletrocatalisadores de Pt/C e PtSn/C para analisar a performance do conjunto em células a etanol direto, nas temperaturas de 80 ° e 130 °C.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Impregnação do TiO₂ no Nafion®



XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

O híbrido Nafion-TiO₂ com 10% em peso de titânia foi sintetizado pelo método sol-gel. A síntese do TiO₂ foi feita usando como matriz polimérica o Nafion 115 e como precursor do óxido, o isopropóxido de titânio (TIP, Aldrich). As membranas de Nafion foram secas a 110 °C/24h em estufa a vácuo e, posteriormente, imersas em etanol absoluto (ambiente sol-gel). Em um frasco hermeticamente fechado, foi adicionado 3mL de uma solução de 30% de TIP à membrana Nafion, onde permaneceu por 1 hora. O volume total da solução foi ajustado para 22mL com a adição de etanol absoluto. Para a formação do peróxido de titanila (Ti-peroxy), foi adicionado peróxido de hidrogênio H₂O₂ (30%, Merck) na razão molar TIP:H₂O₂ de 1:12. Então, a membrana foi submetida a dois tratamentos térmicos consecutivos a 75 °C por 12 h em frasco fechado e, em seguida, aberto para a formação do gel e precipitação das nanopartículas. A membrana foi lavada exaustivamente em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e água a 70 °C para remoção de resíduos. A identificação da fase cristalina foi realizada por meio de análise de difração de raios-X em um difratômetro Multiflex (Rigaku), usando radiação Cu K α na faixa de 2 θ entre 20° e 80°.

Medidas em células a combustível

Os eletrodos de difusão de gás baseados em Pt/C (20%, ETEK), com carga de 1,0 mg cm⁻², foram utilizados no ânodo e cátodo. Já os eletrodos contendo PtSn/C 75:25 (20%, ETEK) e PtSn/C 50:50 (preparado pelo método de redução por álcool [7]) foram preparados com carga de 1mg de Pt cm⁻² para serem utilizados no ânodo. As membranas de Nafion 115 e híbrida Nafion-TiO₂, foram utilizadas como eletrólito. Os conjuntos membrana-eletrodos (área de 5,0 cm²) foram prensados a 125 °C e pressão de 1000 kgf cm² por 2 min. Medidas de polarização foram realizadas galvanostaticamente em células a combustível alimentadas com solução de etanol (2 mol L⁻¹), com fluxo de 2 mL min⁻¹ e O₂. As curvas de polarização foram medidas em função da temperatura de operação (80 °C a 130 °C) e com pressão absoluta de 3 atm no cátodo.

Análise cromatográfica do etanol.

Foi utilizado um cromatógrafo 7890A GC da Agilent e coluna HP-PLOT/U 19095P-U04. A quantificação do etanol foi determinada por comparação das áreas dos picos. Todas as amostras analisadas foram coletadas do ânodo da célula em um potencial de 200mV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta difratogramas de raios X das membranas Nafion e híbrida Nafion-TiO₂. O Nafion 115 exibe um halo amorfo em 2 θ ~38°. Na membrana híbrida são observados os picos de difração associados à fase anatase. O tamanho médio de cristalito foi estimado a partir da equação de Scherrer usando o plano de reflexão de Bragg (101) 2 θ = 25°. O valor calculado de tamanho de cristalito é ~6nm. Este tamanho de cristalito da fase inorgânica é compatível com o diâmetro das cavidades hidrofílicas do Nafion, indicando a provável incorporação do TiO₂ nesses sítios.

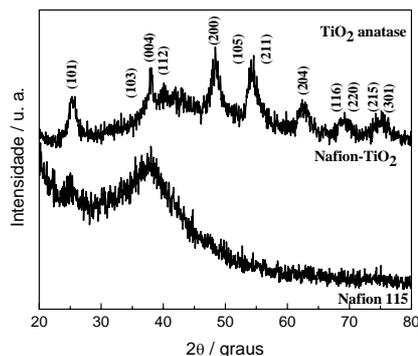


Figura 1: Difratograma de raio X do Nafion 115 e Nafion-TiO₂ com 10% de titânia

A Figura 2 apresenta as curvas de polarização para as membranas híbridas em célula a combustível de etanol direto, operando a 80 °C e 130 °C. As curvas demonstram que a 80 °C a densidade de potência das membranas Nafion e da híbrida é muito próxima. Aumentando-se a temperatura de operação para 130 °C, observa-se um decréscimo no desempenho da membrana Nafion 115 enquanto na membrana híbrida o desempenho aumenta.



XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

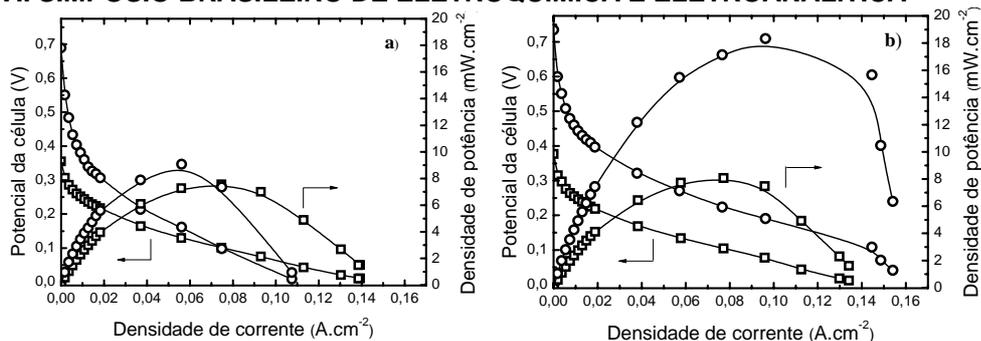


Figura 2: curvas de polarização de célula a combustível de etanol direto: a) Nafion 115, b) Nafion-TiO₂ operando a (□) 80 °C e (○) 130 °C. Ânodo e cátodo de Pt/C (1,0 mg cm⁻²). Pressão absoluta de O₂ de 3 atm.

As análises preliminares (semi-quantitativa) realizadas por cromatografia a gás mostraram uma maior conversão do etanol a 130°C.

CONCLUSÕES

A caracterização feita na membrana Nafion-TiO₂ por difração de raio X demonstrou a formação de TiO₂ na fase anatase com tamanho de cristalito da ordem de 6 nm. Com o aumento da temperatura o desempenho da membrana Nafion 115 diminui, enquanto que o desempenho da membrana híbrida aumenta. Os resultados apresentados indicam que a membrana híbrida de Nafion-TiO₂ é um eletrólito promissor para ser usado em células a combustível de etanol direto de alta temperatura de operação. Atualmente, estamos desenvolvendo uma metodologia por cromatografia a gás para identificação e quantificação dos produtos formados na oxidação do etanol.

AGRADECIMENTOS: FAPESP, CNPq, FINEP

REFERÊNCIAS

- [ⁱ] Kordesch K., Simader G., *Fuel Cells and Their Application*, VCH, pp. 375, 1996.
- [ⁱⁱ] Santiago E.I., Lizcano-Valbuena W.H., Ticianelli E.A., Gonzales E.R., *Progress in Electrochemical Research*, 1. ed. New Science Publishers Inc., c. 6, 2005.
- [ⁱⁱⁱ] Savadogo O., *J. Power Sources* 127:135-161, 2004.
- [^{iv}] Saccà A., Carbone A., Passalacqua E., D'epifanio A., Licoccia S., Traversa, E., Sala E., Traini F., Ornelas R., "Nafion-TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs)", *J. Power Sources* 152: 16-21, 2005.
- [^v] Spinacé E.V., Neto A.O., Vasconcelos T.R.R., Linardi M., "Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process", *J. Power Sources* 137: 17-23, 2004

e-mail: roisidoro@hotmail.com