

→ metais
BOENNEMANN

FORMULAÇÃO DE NOVOS ELETROCATALISADORES
 PELO MÉTODO DE BOENNEMANN
 PARA A OXIDAÇÃO DA MISTURA H₂/CO E METANOL EM
 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL A MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS

E.G. Franco; M. Linardi e E. Aricó

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN, São Paulo, Brasil
 mlinardi@net.ipen.br*

RESUMO:

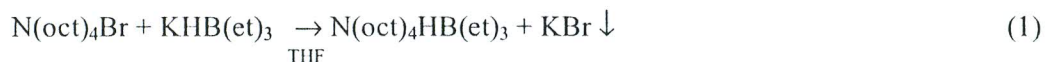
Novas formulações de eletrocatalisadores ternários do tipo Pt/Ru/Me, onde Me= Mo e Ni foram desenvolvidas e caracterizadas pelo método de Bönnemann. Este método garante a dopagem do “carbon black” com uma liga destes metais em partículas dispersas nanometricamente. As formulações desenvolvidas foram Pt/Ru/Mo e Pt/Ru/Ni com razões molares 1/1/0,5 e 1/1/1. Estes eletrocatalisadores serão testados em células a combustível tipo PEM para a oxidação de metanol e da mistura H₂/CO.

Palavras-chave: Eletrocatalise, Célula a Combustível.

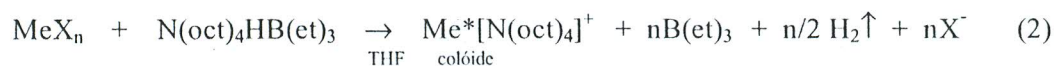
O estudo e o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores têm como objetivo um aumento da atividade eletrocatalítica para a oxidação de H₂/CO ou metanol em células a combustível tipo PEMFC (“Proton Exchange Membrane Fuel Cell”). Este trabalho é parte de um estudo sistemático do Grupo de Células a Combustível do IPEN-CNEN/SP.

Selecionou-se o método de Bönnemann para a dopagem do material de eletrodo (“carbon black”) com o sistema de eletrocatalisadores [1], numa versão modificada [2] que consiste na preparação de um sistema coloidal em atmosfera seca de nitrogênio, utilizando-se solventes e sais anidros dos metais envolvidos.

Os sais anidros dos metais são dissolvidos nas proporções desejadas em tetraidrofurano (THF) anidro ([H₂O] < 0,005%) junto com uma quantidade apropriada de brometo de tetraoctilamônio (N(oct)₄Br). O agente redutor é preparado com a mistura de soluções de N(oct)₄Br em THF e uma solução de trietilhidroborato de potássio (KHB(et)₃) em THF. Forma-se então uma solução de trietilhidroborato de tetraoctilamônio (N(oct)₄HB(et)₃), um forte redutor. A síntese do agente redutor é mostrada na reação (1):



Para a redução dos íons metálicos utiliza-se 1,5 vezes a quantidade estequiométrica da solução de N(oct)₄HB(et)₃, que é adicionada à solução de sais dos metais e aquecido sob agitação. A redução pode ser observada pelo escurecimento e geração de hidrogênio como mostrado na equação (2):



O colóide é formado pela adsorção do íon [N(oct)₄]⁺ na superfície do metal/liga

DEVOLVER NO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO

8462

dos metais, o que garante o pequeno tamanho das partículas (nm) e sua grande solubilidade em solventes orgânicos. Todas as etapas descritas até aqui são realizadas em atmosfera inerte. Um modelo da partícula estabilizada é demonstrada na Figura (1) [1]. A dispersão coloidal é vagarosamente adicionada à suspensão de suporte de negro de fumo ("carbon black") em THF, material constituinte do eletrodo (condutor eletrônico). Resíduos de íons $[N(oct)_4]^+$ ainda permanecem ligados às nanopartículas e podem prejudicar a operação inicial da célula. Segundo Schmidt et al. [3] pode-se oxidar os íons $[N(oct)_4]^+$ com a passagem de um fluxo de 10% oxigênio/90%nitrogênio seguido de um fluxo de hidrogênio a 300°C. O inconveniente deste processo pode ser o crescimento das nanopartículas. Este método ainda será alvo de investigação dos autores.

Foram realizadas quatro formulações de sistemas de eletrocatalisadores, dopados em "carbon black" pelo método de Bönneiman: Pt/Ru/Mo e Pt/Ru/Ni nas razões molares 1/1/1 e 1/1/0,5, para a confecção do anodo de células tipo PEM para a oxidação de metanol e da mistura hidrogênio/CO. Produziu-se 0,5g de "carbon black" dopado para cada formulação.

A escolha dos cocatalisadores Mo e Ni teve como critério estudos anteriores [2], onde foi observado um efeito cocatalítico destes metais em catalisadores binários Pt/Me e diferentes catalisadores ternários para o Mo. Além disso os resultados apresentados nestes trabalhos não consideraram efeitos a longo prazo, que faz parte de estudos posteriores da presente pesquisa.

A partir da obtenção do pó de "carbon black" dopado com os eletrocatalisadores citados, produziu-se as unidades eletrodo/membrana/eletrodo, ou MEA's ("Membrane Electrode Assembly"). Estes são manufacturados por um método de pulverização a quente desenvolvido por Wilson e Gottesfeld [4], o qual foi modificado por Fischer [5].

A área útil dos MEAs é de 25cm². Uma composição típica estabelecida para a carga de metal nobre é de 0,4mg/cm² para o anodo e para o catodo. O desempenho destas novas formulações estão sendo testados em células tipo PEM experimentais adquiridas da firma Electrochem (EUA).

A caracterização dos eletrocatalisadores foi realizada pelas técnicas de EDX e Difratometria de raios-X. Os resultados são apresentados abaixo para a formulação Pt/Ru/Mo (1/1/1).

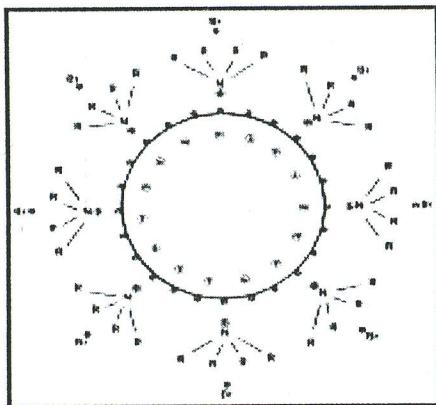


Figura 1: Modelo da nanopartícula de eletrocatalisador estabilizada.

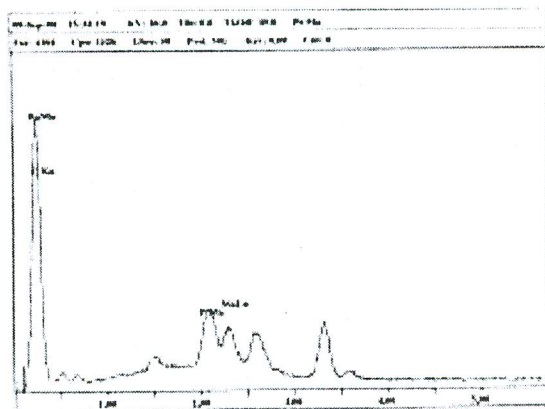


Figura 2: Análise semi-quantitativa pela técnica de EDX.

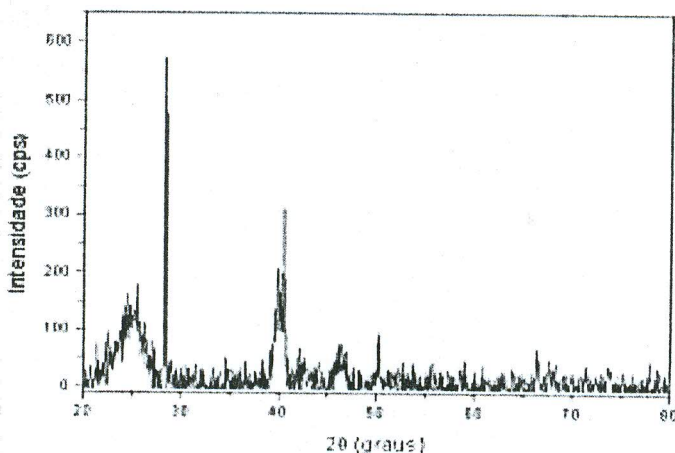


Figura 3: Difratoograma de raios X da amostra de Pt/Ru/Mo (1/1/1).

A análise química semi-quantitativa realizada pela técnica de EDX revelou uma composição química de Pt/Ru/Mo (1,18/0,71/1,71), próxima do material de partida. O desvio pode ser explicado pelo erro do método analítico e pelas características inerentes ao processo de dopagem.

No difratograma apresentado na Figura 3 podemos identificar a presença de platina e óxidos de platina, rutênio e molibdênio.

O método de Bönnemann mostrou-se adequado para a dopagem de novas formulações de sistemas de eletrocatalisadores ternários visando a confecção de MEAs para células a combustível tipo PEM, de acordo com os resultados dos métodos de caracterização empregados.

Referências Bibliográficas:

- 1 - H. Bönnemann et al
"Formation of Colloidal transition metals in Organic Phase and their Application in Catalysis".
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991). 1312-1315.
- 2 - M. Götz and H. Wendt.
Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 24, pp. 3637-3644, 1998.
- 3 - T. J. Schmidt, M Noeske, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. Britz, W. Brijoux and H. Bönnemann.
Langmuir 13, 2591 (1997).
- 4 - M.S. Wilson and S. Gottesfeld, J. Appl. Electrochem. 22, 1 (1992).
- 5 - A. Fischer, H. Wendt and R. Zuber, European patent No. EP0797265 A2.

[Apoio: FAPESP; DEGUSSA]