

TRABALHO APRESENTADO EM:

SAE Technical Paper Series

São Paulo, SP, 2004

p. 3174-3184

AVANÇOS TECNOLÓGICOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL COM EMPREGO DE ETANOL**EGBERTO G. FRANCO**

Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares –IPEN/CNEN
Universidade Bandeirante de São Paulo
Centro de Ensino Superior de Barueri
Universidade Ibirapuera

MARCELO LINARDI

Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares –IPEN/CNEN,
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais Laboratório de Células a Combustível PEM

MARCO ANTONIO COLOSIO

General Motors do Brasil

RESUMO

O emprego de célula a combustível em veículos automotores já é uma realidade na indústria automotiva internacional, visto que, os avanços tecnológicos assim como os investimentos atuais priorizam a comercialização desta tecnologia para a primeira década deste novo milênio. Por outro lado, estas tecnologias baseiam-se principalmente no emprego do hidrogênio direto na célula, apesar de que a utilização de outros combustíveis também tem sido feita, como: gasolina, metanol e diesel. O emprego do etanol, como fonte de energia renovável e ecologicamente limpa, será uma alternativa a médio-longo prazo, porém de grande interesse para o Brasil, a qual tem uma infra-estrutura adequada e já instalada no país.

As pesquisas abordando a utilização do etanol na célula a combustível mostraram as possibilidades de seu uso direto, e indiretamente através de um reformador “on-board”. No primeiro caso, existem muitas dificuldades na eliminação da contaminação dos catalisadores e viabilizar sua aplicação; no segundo caso, a eficiência de geração de energia é maior e a vida útil da célula é aumentada, porém o custo e o peso final do produto serão aumentados. O presente estudo tem a finalidade de abordar as diferenças técnicas essenciais entre células a combustível a etanol direto e indireto, mostrando as vantagens e desvantagem destas duas tecnologias.

ABSTRACT

The utilization of fuel cell in automotives vehicles has an important participation on international automotive industry, beside that, the technologic advances and current investments prioritize the marketing this technology to first decade of new millennium. On the other hand, those technologies are based on mainly in using hydrogen directly for fuel cell, although the utilization of other fuels could be made, such as, gasoline, methanol and diesel. Ethanol is a primary renewable fuel and non aggressive to environment, and it is an alternative to medium-long time, moreover, it is very important to Brazil, which it has good infrastructure of production, storage and distribution of this fuel.

Researches approaching the ethanol for fuel cell showed the possibilities of utilizing ethanol as a fuel, directly or indirectly by using an on-board reformer. For the first case, there are many difficulties related to catalyst contamination in order to allow its applications; for second case, the electricity generation is higher and the catalyst life time is improved, but, the manufacture coast and product weight are much higher. The current study has goal to approach technical differences between direct or indirect ethanol fuel cell and the advantages and disadvantages of those two technologies.

INTRODUÇÃO

A conjunção de duas tecnologias que visam a melhoria da qualidade de vida com a diminuição do impacto ambiental causado pelas frotas de veículos que transitam nas grandes metrópoles mundiais deveria ser um tema prioritário como política de saúde pública, apenas no Brasil gastam-se dezenas de milhões de reais por ano no Sistema Único de Saúde com o tratamento de doenças respiratórias causadas pela poluição. Este quadro parece que irá permanecer por décadas já que a atenção dispensada pelos nossos legisladores ao tema de saúde coletiva não encontra-se como prioridade no cenário político atual.

O Brasil apresenta em relação ao resto do mundo um cenário interessante do ponto de vista estratégico, este cenário pode ser avaliado pelas recentes preocupações do governo:

- Geração de emprego e renda.
- Custo Brasil fortemente influenciado pelo preço do petróleo.
- Crise mundial do petróleo.

Este contexto mundial é especialmente difícil e favorável ao Brasil. Duas tecnologias aparecem como pilares de um desenvolvimento sustentável, a indústria de fabricação de etanol que gera empregos e renda e a tecnologia de células a combustível que oferece uma eficiência energética maior do que os motores de combustão interna.

O etanol corresponde a uma excelente alternativa ao petróleo no que diz respeito a motorização de uma frota menos agressiva ao meio ambiente, especialmente nas grandes metrópoles brasileiras.

As células a combustível apresentam como características principais a elevada eficiência energética, o baixo impacto ambiental podendo ser aplicadas em veículos automotores, residências, indústrias e edifícios comerciais. Atualmente, tanto o mercado de etanol como o de células a combustível são focos de grandes investimentos em tecnologia e produção. Entretanto, pouca atenção vem sendo dispensada à combinação destas duas tecnologias no Brasil, pois nenhum outro país do mundo reúne características tão favoráveis à união destas tecnologias como o Brasil.

Uma das grandes dificuldades encontradas pelos países desenvolvidos para a introdução de frotas de veículos que utilizem a tecnologia de células a combustível é a logística de distribuição do combustível ao longo do país.

O *ipen* – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, em São Paulo, mantém atividades de pesquisa, desenvolvimento e formação de recursos humanos na área de novas fontes alternativas de energia que utilizam Células a Combustível como fonte energética eficiente e de baixo impacto ambiental. O programa do *ipen*, em atuação desde 1998, visa o estudo e desenvolvimento de sistemas associados à tecnologia de Células PEM e associa o estudo da produção de

hidrogênio a partir da reforma catalítica (craqueamento) de etanol, estratégico para o Brasil e considerado de emissão zero, pois o CO₂ gerado na sua reforma é novamente absorvido pela biomassa quando do crescimento da cana-de-açúcar (seqüestro de carbono).

A integração da tecnologia de células a combustível e a utilização do etanol como combustível primário passa por alguns desafios: primeiro despertar a merecida atenção do governo e de empresas que possam valer-se da infraestrutura já existente no país que engloba a produção e distribuição do combustível; e o segundo visa estabelecer as condições operacionais de sistemas e sub-sistemas envolvidos na união das tecnologias.

Alguns benefícios extras devem ser salientados, pois, do ponto de vista sócio-econômico esta união seria muito benéfica reduzindo a necessidade brasileira de petróleo e ainda aumentar sensivelmente a geração de empregos, pois a cadeia produtiva do álcool possui um forte componente gerador de empregos, ao contrário da cadeia produtiva do petróleo.

O desenvolvimento da cadeia produtiva formada pelas tecnologias de células a combustível e do etanol podem ser exportadas para diversos países comprometidos com o meio-ambiente e o desenvolvimento sustentável, signatários do Protocolo de Kyoto, assim como Alemanha e Japão.

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: como é mostrado no esquema simplificado da Figura 1, células a combustível são, em princípio, baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível líquido ou gasoso, geralmente hidrogênio.

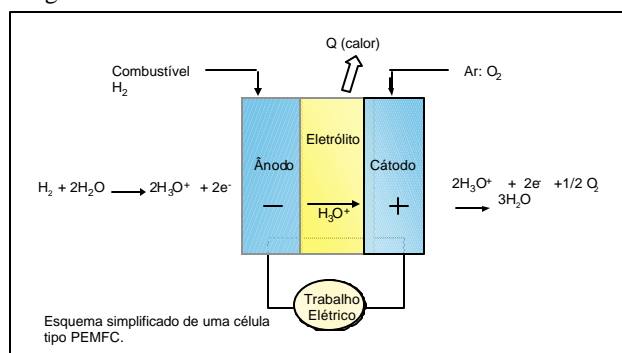
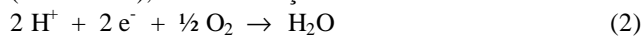


Figura 1: Esquema simplificado de uma célula a combustível ácida.

Assim, hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons, segundo a reação 1 [1]:



No eletrodo oposto, também de difusão gasosa, considerando-se as células a membrana trocadora de prótons (meio ácido), tem-se a reação:



A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma:



O potencial teórico de operação de uma célula a combustível é de 1,23 V, mas, devido as perdas por polarizações do sistema os potenciais de operação são da ordem de 0,5 a 0,8 V para cada célula unitária.

Os vários tipos de células a combustível são classificados, geralmente, pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação [1]. A necessidade de se obter potenciais mais elevados para a utilização prática das células a combustível nos leva a conectarmos em série diversas células unitárias formando um conjunto ao qual denominamos de empilhamento.

A grande dificuldade logística de se operar com o hidrogênio como vetor energético levou as montadoras a pesquisarem as possibilidades de se utilizar outros combustíveis como metanol, gasolina, diesel ou mesmo etanol reformados. Por sua vez, para o agente oxidante, o uso de ar atmosférico é preferível a oxigênio puro [1,2].

CÉLULAS PEMFC: as células denominadas PEMFC (“Proton Exchange Membrane Fuel Cell”) são as mais promissoras para a geração de energia elétrica móvel, devido à sua alta densidade de potência; fácil acionamento e desligamento, flexibilidade de montagem, robustez, além das vantagens inerentes como alta eficiência com baixa emissão de poluentes. As emissões de NOx aproximam-se de zero, mesmo que se utilize ar ao invés de oxigênio no carodo, pois a temperatura de operação deste sistema é baixa.

Nas células PEM há a necessidade do uso de eletrocatalisadores a base de platina, numa faixa de temperatura de operação de 70 a 90°C, para se elevar a cinética eletródica aumentando-se os valores de corrente elétrica obtidos. Em células PEM, os cristalitos do eletrocatalisador estão numa faixa de distribuição de tamanho nanométrica (2 nm), dispersas, geralmente, em partículas de negro de fumo [3,4].

A eficiência teórica η de qualquer processo de produção de energia eletroquímica, como ocorre em células PEM, é obtida pelo quociente:

$$\eta = \Delta G / \Delta H \quad (4)$$

Portanto, células a combustível apresentam uma eficiência teórica significativamente maior que máquinas de Carnot, principalmente a baixas temperaturas.

Automóveis movidos à célula PEMFC: Kordesch [5] foi o primeiro a construir um carro movido a célula a combustível já no final dos anos 60. Schwabe e colaboradores montaram um ciclomotor com células movidas a hidrazina no início dos anos 70 em Dresden e posteriormente um microônibus VW foi testado com sucesso até meados dos anos 90. Todos estes veículos utilizavam células a combustível alcalinas.

A empresa canadense Ballard foi a primeira a desenvolver, com sucesso, um empilhamento de 200 kW de potência elétrica para a eletrotração de ônibus. A principal diferença para os ônibus convencionais é o teto mais elevado, onde estão alojados os tanques de pressão (200 bar) para hidrogênio [1,6]. A empresa canadense Ballard em conjunto com a DaimlerChrysler e a Ford Motors já investiram mais de 2 bilhões de dólares na tecnologia das células a combustível tipo PEMFC. A base para esta decisão foi a resposta positiva para a pergunta da viabilidade econômica futura da tração automotiva a PEMFC, comparativamente a motores de combustão interna. Como resultado de seus esforços, estas empresas apresentaram ao público vários automóveis movidos a hidrogênio e outros a metanol, como os da série NECAR [1,6].

Atualmente, quase todos os grandes fabricantes de automóveis de passeio do mundo estão interessados no desenvolvimento de veículos elétricos, movidos a célula a combustível. Vários desenvolvimentos de protótipos estão em andamento, podendo ser citados o da Toyota, RAV4-FCEV, um utilitário-esportivo; da Opel (GM), Zafira, uma minivan com plataforma do Astra; da Ford, P2000, também um utilitário-esportivo com plataforma do Mondeo. Outros programas são desenvolvidos pela Honda, Jeep, VW, etc. Para informações mais detalhadas destes projetos consultar a referência [7].

ETANOL COMO COMBUSTÍVEL: o etanol, que é um combustível líquido de fácil obtenção e baixo custo relativo pode ser utilizado em células tipo PEM, apresentando algumas vantagens em relação ao metanol para uso como combustível: é menos tóxico, renovável, relativamente barato e com uma infra-estrutura melhor desenvolvida no Brasil, além de já possuir normas técnicas de produção, estocagem e distribuição. Uma explicação mais ampla pode ser obtida em nosso trabalho no Congresso SAE Brasil 2003 [8].

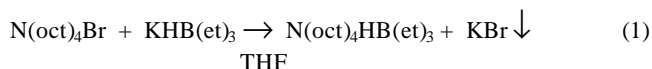
O IPEN E A BUSCA POR NOVOS CATALISADORES: o IPEN tem desenvolvido pesquisas visando diminuir o distanciamento entre as tecnologias de células a combustível e de etanol, principalmente no que tange ao desenvolvimento de novos materiais que possam fazer frente aos desafios tecnológicos descritos anteriormente.

A busca constante por novos catalisadores que possam melhorar o desempenho das células a combustível têm sido um dos pontos críticos de pesquisa no mundo.

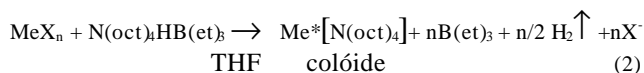
As etapas que envolvem esta busca iniciam-se na escolha do método de síntese do catalisador. A obtenção dos sistemas de catalisadores foi realizada pelo método coloidal descrito anteriormente por Bönnemann [9] e modificado por Gotz [10] e como padrão de comparação, um catalisador de Pt disponível no mercado (E-TEK), com uma carga de metal nobre que pode variar de 10 a 60% em massa composto por partículas de carvão dopadas com nanopartículas de Pt de diâmetro médio 2 a 3 nm. Este processo consiste na preparação

de um sistema coloidal em atmosfera seca de nitrogênio, utilizando-se solventes e sais anidros dos metais envolvidos [11].

Os sais anidros dos metais são dissolvidos nas proporções desejadas em tetraidrofurano (THF) anidro ($[H_2O] < 0,005\%$) 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):



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 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 do cristalito estabilizado é demonstrado na Figura 2. A dispersão coloidal é vagarosamente adicionada à suspensão de suporte de negro de fumo (“carbon black”) em THF, material constituinte do eletrodo (condutor eletrônico).

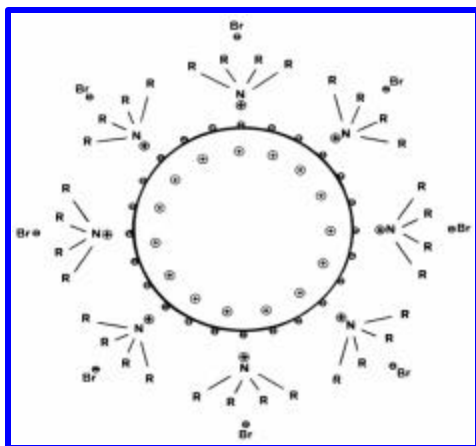


Figura 2: Modelo do nanocristal do electrocatalisador estabilizado e produzido pelo método do colóide [9].

Resíduos de íons $[N(oct)_4]^+$ ainda permanecem ligados às nanopartículas e podem prejudicar a operação inicial da célula. Segundo Schmidt et al.[12] pode-se oxidar os íons

$[N(oct)_4]^+$ com a passagem de um fluxo de 10% oxigênio e 90% nitrogênio seguido de um fluxo de hidrogênio a 300°C.

O inconveniente deste processo pode ser o crescimento das nanopartículas. O tratamento térmico foi realizado visando a desobstrução dos sítios catalíticos ativos devido a presença de adsorbatos orgânicos provenientes da síntese do catalisador. Este tratamento foi realizado em atmosfera inerte e posteriormente em atmosfera oxidante e/ou redutora.

Para a caracterização dos eletrodos desenvolvidos devem ser utilizadas várias técnicas, entre elas optamos por um conjunto de técnicas descritas a seguir:

Espectroscopia de Absorção no Infra-Vermelho (IV) ou Infra-Red Spectroscopy (IR)

A espectroscopia vibracional é um método de análise que fornece informações precisas quanto à composição química das substâncias, além de inferir dados sobre a estrutura e forma da espécie com detalhamento. A aplicação da espectroscopia IV em compostos inorgânicos abrange também a região do IV afastado, de 670 a 50 cm^{-1} , onde se localizam os modos vibracionais relativos às interações do metal com o ambiente químico, possibilitando assim a aquisição de dados sobre a estrutura destes compostos, podendo ser utilizada para uma rápida identificação de grupos funcionais específicos. As medidas de espectroscopia no infravermelho foram obtidas através de um Nicolet NEXUS 670 Spectrometer na região de 4000 a 1000 cm^{-1} . As amostras foram preparadas através de uma suspensão em CCl_4 e colocadas entre as placas de CaF_2 [4, 13].

Difração de Raios-X em pós (DRX) ou X-Ray Powder Diffraction (XRD)

Utilizada para a determinação das fases presentes através da análise dos picos nas difrações, também utilizada para a medida do tamanho médio de partícula através da fórmula de Scherrer. Esta técnica também oferece informações sobre a presença de inclusões e contaminantes assim como a forma do pico pode utilizar na determinação da distribuição unimodal ou bimodal de tamanho médio de cristalito [14-16].

Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X ou X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

utilizada para análise dos estados de oxidação dos metais catalisadores e co-catalisadores no pó [17-19]. As análises foram realizadas em um PHI 5700 Multi Technique ESCA (Perkin Elmer) com 300 W de potência e radiação $AlK\alpha$ e uma pressão reduzida da ordem de 3×10^{-8} mbar na câmara do espectrômetro e um passe de energia de 11,75 eV. As amostras foram preparadas através da técnica de prensagem contra uma lâmina de In e o espectro foi analisado através de um software comercial Igor Pro software (Wavemetrics Inc., Oregon, 1998), e uma função Gauss-Lorentzian proprietária desenvolvida pelo grupo de análises da Universidade Técnica de Darmstadt.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) ou Transmission Electron Microscopy (TEM)

Utilizada para se avaliar a estrutura cristalina dos cristallitos, seu tamanho médio e a sua distribuição sobre o carvão ativo [20-22]. As imagens de alta resolução foram obtidas através de um microscópio Philips CM 20 de 200 kV e com catodo de tungstênio para obtenção das imagens de alta resolução, a análise química nanoscópica dos catalisadores foi realizada através da técnica de nano-EDX com o opcional acoplado ao microscópio. As amostras foram preparadas através de uma suspensão do catalisador em metanol e depositada no porta amostra de cobre coberto com carbono.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou Scanning Electron Microscopy (SEM)

Utilizada para se avaliar a morfologia, porosidade e a superfície dos eletrodos, em alguns casos podemos tentar identificar a presença de flúor através do EDX [23]. O microscópio possui um acessório que permite a análise semi-quantitativa da composição do catalisador através da análise por energia dispersiva (EDS).

Caracterização Eletroquímica dos catalisadores

Utilizou-se duas técnicas para caracterizar o desempenho eletroquímico dos catalisadores a voltametria cíclica e as curvas de polarização.

Voltametria Cíclica (VC) ou Cyclic Voltammetry (CV)

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para se avaliar inicialmente a necessidade da realização de tratamento térmico nos catalisadores preparados pelo método do colóide, em seguida utilizou-se as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria para a avaliação da atividade catalítica de cada sistema produzido.

Os estudos para metanol e etanol foram realizados na presença do eletrólito suporte ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4) mais as concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ do álcool em solução. Para a comparação final dos resultados obtidos foi escolhida a concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pois esta é a concentração mais próxima para aplicações em células a combustível.

Os estudos em H_2/CO foram realizados na presença de uma mistura gasosa contendo 150 ppm de CO. Para realização destas medidas é necessário manter o eletrocatalisador por um período de 2h no potencial de 100mV sobre agitação constante para que haja à adsorção do CO sobre a superfície do eletrocatalisador. A agitação é mantida com o auxílio de uma placa de aquecimento com agitador.

Curvas de Polarização (CP) ou Polarization Curves (PC)

A utilização dos catalisadores em situações reais de operação de uma célula a combustível tipo PEM requer a fabricação de conjuntos Eletrodo/Membrana/Eletrodo (EME) ou “Membrane Electrode Assembly” (MEA) e sua posterior operação em células unitárias sob condições controladas.

A etapa inicial deste processo foi o desenvolvimento da tecnologia de confecção do MEA a partir do método de “spray”, iniciada com o projeto da mesa de vácuo e todos os periféricos necessários para a sua boa utilização.

As membranas utilizadas são de polímeros condutores protônicos (Nafion[®] 105), estas membranas inicialmente são lavadas em peróxido de hidrogênio (3%) a 80 °C por uma hora, lavadas em água deionizada por mais uma hora, vão para uma reprotonação em ácido sulfúrico 1,0 M a 80°C e em seguida lavadas em água deionizada.

Após o condicionamento da membrana, inicia-se a fabricação da tinta do eletrodo que consiste em uma suspensão do catalisador de interesse em água deionizada esta suspensão é levada ao ultra-som para homogeneização e posterior adição de solução de polímero condutor (Nafion[®]), após esta etapa inicia-se um período mínimo de 24 horas de agitação com barra magnética.

Após a preparação da tinta dos eletrodos o eletrólito é acondicionado na mesa de vácuo, sua temperatura é estabilizada em 120°C e inicia-se o processo de pintura do eletrodo, ao término da pintura de um eletrodo, vira-se a membrana e inicia-se o processo de pintura do segundo eletrodo.

Após a pintura, o MEA é encaminhado para uma etapa de prensagem onde ocorre a fixação da camada difusora de gases (pode-se utiliza o papel de carbono ou tecido de carbono), o conjunto é colocado em uma moldura e inserido na prensa hidráulica (Marconi – MA 098) que irá operar a 127°C e 5 ton. de pressão.

Após a prensagem o MEA é colocado na célula unitária e iniciamos a operação de um novo MEA utilizando o método potencioestático em 600 mV por duas horas para o condicionamento do conjunto, após estas duas horas pode-se iniciar a curva de polarização partindo-se do valor do potencial em circuito aberto, três minutos depois mudamos a carga para obtermos a corrente limite em seguida a cada três minutos mudamos o patamar de potencial até atingirmos o potencial em circuito aberto de novo.

Eletro-oxidação do etanol

A eletro-oxidação do etanol é mais complexa do que a do metanol, pois, envolve a quebra da ligação C-C, resultando em uma cinética mais lenta do que a da oxidação do metanol, sendo traduzida a diminuição da cinética em correntes de oxidações mais baixas, o que não é interessante do ponto de vista tecnológico para as células de oxidação direta de etanol “Direct Ethanol Fuel Cell” (DEFC).

Através da análise dos voltamogramas para oxidação direta do etanol observou-se um comportamento similar ao descrito anteriormente para o metanol no que diz respeito as concentrações do álcool, sendo o mesmo procedimento descrito acima para avaliação da oxidação direta do metanol utilizado para a avaliação da oxidação direta do etanol.

Os valores das diferentes correntes de oxidação do etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ são apresentados nas Figuras 3 e 4 para os diversos sistemas de catalisadores, considerando-se apenas a varredura anódica corrigida pelo voltamograma na ausência de etanol.

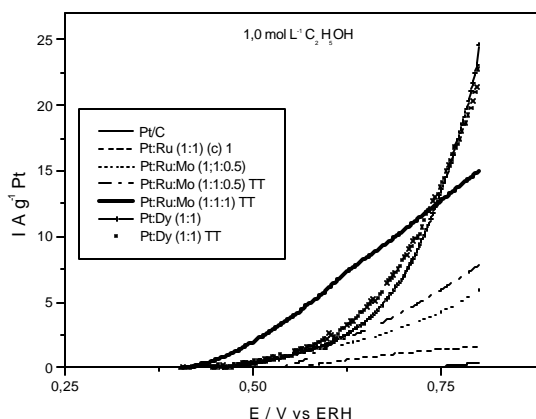


Figura 3: Comparação dos valores de corrente para Pt:Ru (1:1), Pt:Ru:Mo (1:1:0,5), Pt:Ru:Mo (1:1:0,5)TT, Pt:Ru:Mo (1:1:1)TT, Pt:Dy (1:1) e Pt:Dy (1:1) TT preparados pelo método de Bönemann, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

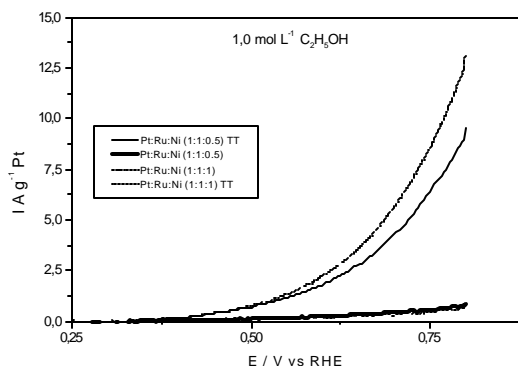


Figura 4: Idem para os catalisadores Pt:Ru:Ni (1:1:0,5), Pt:Ru:Ni (1:1:1), Pt:Ru:Ni (1:1:0,5) TT e Pt:Ru:Ni (1:1:1)TT.

A análise das Figuras 3 e 4 leva-nos a confirmar que o sistema mais efetivo para a oxidação direta do etanol na faixa de potenciais próximos a $0,5 \text{ V}$ é o PtRuMo (1:1:1) TT, ao passo que de forma similar a oxidação direta do metanol o catalisador de PtDy em potenciais acima de $0,75 \text{ V}$ torna-se o mais eletroativo.

O sistema PtRuNi teve um comportamento similar ao PtDy, mas em potenciais mais altos o sistema PtDy mostra-se mais efetivo. Restando apenas a análise destes sistemas quanto ao efeito de envelhecimento dos catalisadores.

A grande diferença observada quanto à adição de cocatalisadores para oxidação de metanol e etanol é que no primeiro a oxidação é favorecida por altos teores de platina ao passo que no caso de etanol teores mais baixos de platina seriam mais recomendáveis.

Difração de Raios-X em pós (DRX)

A técnica de difração de raios-X revela o tamanho médio do cristalito, nas amostras analisadas pode-se identificar as reflexões relativas a estrutura de Pt CFC, bem como investigar a presença de fases indesejáveis nos sistemas de catalisadores. As medidas foram executadas em difratômetro de raios-X STOE STADI-P, radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador de germânio no modo de transmissão.

Nas Figuras 5, 6 e 7 são apresentados os difratogramas característicos para os catalisadores binários, ternários e quaternários e na Tabela 3 os tamanhos médios de cristalitos calculados pela fórmula de Scherer para as reflexões Pt (220), escolhida por ter uma influência linear do “background” do negro de fumo.

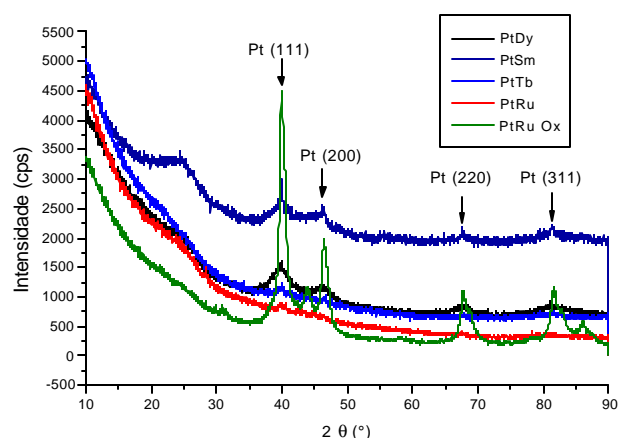


Figura 5: Difratogramas dos sistemas binários.

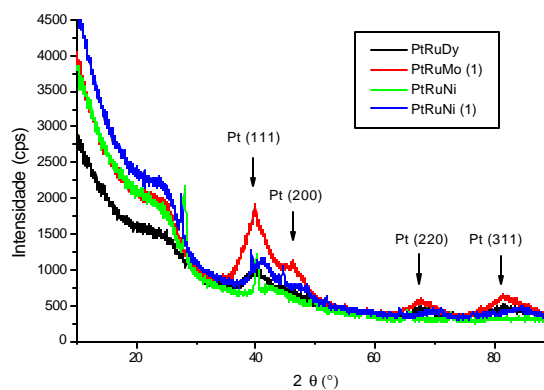


Figura 6: Difratogramas dos sistemas ternários.

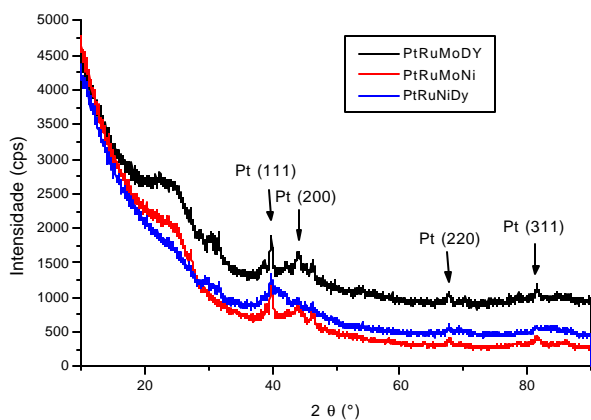


Figura 7: Difratomogramas dos sistemas quaternários.

Na análise das Figuras 5, 6 e 7 devemos considerar que o erro experimental devido ao alargamento do pico causado pelo equipamento é desprezível em relação ao alargamento total das reflexões quando levado em consideração o tamanho do cristalito e as tensões de deformação do mesmo.

Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas em PHI 5700 MultiTechnique ESCA (Perkin Elmer) com radiação AlK α e potência de 300W. Uma pressão de 3x10⁻⁸ mbar foi mantida na câmara do espectômetro. As amostras foram produzidas por prensagem do catalisador em uma lâmina de índio. O espectro foi avaliado e ajustado com o software Igor Pro (Wavemetrics Inc., Oregon, 1988) utilizando uma função mista de Gauss-Lorentz. As amostras de PtRuMo e PtRuNi examinadas revelaram os estados de oxidação da Pt, Ru e Mo, sendo que para as amostras de Ni não foi possível detectar o Ni na superfície das amostras. Segundo Igarashi et. al. [23] a presença de metais não-nobres na superfície de platina não pode ser detectada, pois forma-se uma camada superficial de platina e o metal não-nobre migra para o seio do nanocristal. O resultado das análises é apresentado a seguir nas Tabela 4 e 5:

Tabela 4: Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X da amostra de PtRuMo (1:1:1)

Elemento	EL (eV)	Estado
Platina	72.1	Pt
Pt 4f	74.2	PtO ₂
Rutênio	463.1	RuO ₂
Ru 3p	465.6	RuO ₂ x H ₂ O
Molibdênio	232.1	(NH) ₄ MoO ₄
	232.8	MoO ₃

Tabela 5: Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X da amostra de PtRuNi (1:1:1)

Element	EL (eV)	Estado
Platina	72.1	Pt
Pt 4f	74.2	PtO ₂
Rutênio	463.1	RuO ₂
Ru 3p	465.6	RuO ₂ x H ₂ O
Níquel	Não detectado	

Pode-se identificar que a platina encontra-se na forma de liga e de óxidos para ambas as amostras, o rutênio encontra-se na forma de óxidos e óxidos hidratados, o molibdênio também se encontra na forma de óxidos ao passo que o níquel não pode ser detectado.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias de HRTEM foram obtidas utilizando um microscópio Philips CM 20 com aceleração de 200kV e um catodo de tungstênio utilizado para imagens de alta-resolução dos catalisadores. A composição dos catalisadores foi verificada pela técnica de nano-EDX (equipamento opcional do microscópio). As amostras foram preparadas em suspensão de metanol e depositadas em uma grade de cobre recoberta com carbono.

As micrografias das amostras preparadas pelo método do colóide apresentam características semelhantes, principalmente quando nos difratogramas só podemos identificar as reflexões da Pt e o tamanho de cristalito varia entre 1,5 e 5,0 nm. A amostra de catalisador binário PtRu que com tratamento térmico em atmosfera redutora não apresentou uma grande variação no tamanho de cristalito devido ao tratamento térmico, ao passo que o mesmo catalisador submetido ao tratamento térmico em atmosfera oxidante e redutora apresentou um tamanho de cristalito aumentado significativamente. Os catalisadores quaternários apresentaram um aumento significativo no tamanho médio de cristalito, podendo-se encontrar cristalitos da ordem de 13,8 nm o que pode diminuir consideravelmente a atividade catalítica dos mesmos. Na Figura 8 pode-se observar a estrutura do catalisador ternário de PtRuMo (1:1:0,5), o tamanho médio dos cristalitos é de 2,0 nm e os mesmos apresentam-se dispersos na matriz de carbono o que favorece a atividade catalítica do mesmo. Esta afirmação encontra-se fundamentada nas voltametrias cíclicas que indicaram o sistema ternário de PtRuMo como o mais eletroativo.

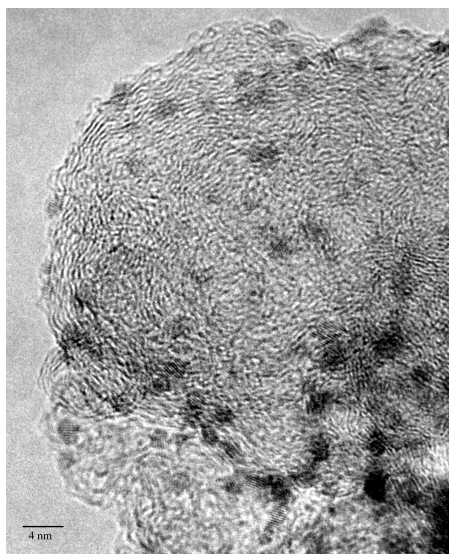


Figura 8: pode-se observar a estrutura do catalisador ternário de PtRuMo (1:1:0,5)..

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para se avaliar a morfologia, porosidade e a superfície dos eletrodos(33). O MEV por contar com o acessório para a análise de energia dispersiva ajuda na caracterização química dos catalisadores, também analisa o MEA após a sua utilização nas células unitárias, podendo-se identificar a degradação do MEA.

Na Figura 12 são apresentadas as estruturas dos aglomerados e do MEA em corte transversal. Os cristalitos não podem ser revelados pela microscopia eletrônica de varredura, mas, a estrutura do eletrodo poroso com os macroporos formados pode ser facilmente identificada.

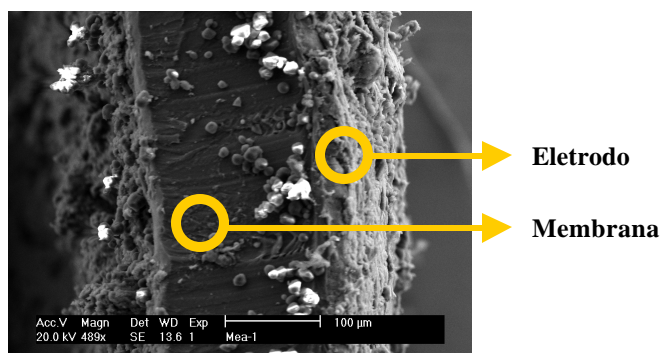


Figura 12: MEA cortado apresentando a estrutura do eletrodo de difusão gasosa.

Curvas de Polarização (CP)

As curvas de polarização para os catalisadores foram obtidas com a utilização de hidrogênio puro e depois com a mistura H₂/CO 150 ppm de CO, simulando a composição do gás obtido da reforma do etanol. O melhor sistema electrocatalítico dentre os examinados parece ser o sistema ternário PtRuMo, justificando a investigação de novos sistemas ternários e quaternários. Nas Figuras 20, 21, são apresentadas as curvas de polarização para o catalisador PtRuMo (1:1:0,5).

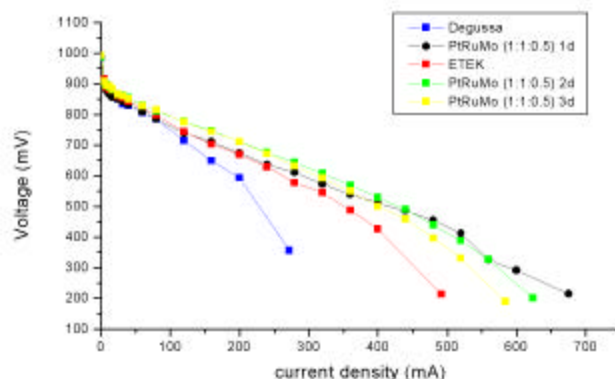


Figura 21: MEA's Pt ETEK, Pt Degussa, PtRuMo (1:1:0,5) em H₂.

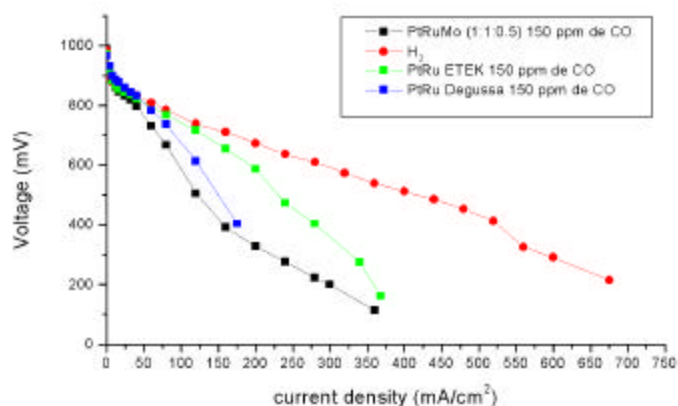


Figura 22: MEA's Pt ETEK, Pt Degussa, PtRuMo (1:1:0,5) com a mistura H₂/CO 150 ppm de CO.

CONCLUSÕES

As células a combustível necessitam de hidrogênio em grande quantidade para poderem gerar energia elétrica suficiente para a tração de um automóvel, requerendo assim uma fonte de hidrogênio para produzir eletricidade, entretanto a logística de transporte e armazenagem do hidrogênio ainda apresenta desafios a serem superados. Neste contexto as aplicações que demandam grandes quantidades de energia elétrica e, portanto de hidrogênio, possuem um desafio extra, este desafio pode ser superado através de um combustível líquido, de fácil obtenção, renovável, de baixo custo, não tóxico e abundante.

O etanol é o único combustível que satisfaz estas exigências. É um líquido rico em hidrogênio, cuja tecnologia já venceu as barreiras de produção, armazenamento e distribuição, principais desafios para um combustível de sistemas de células a combustível.

Dois modos de aplicação deste combustível em células PEM podem ser considerados: a oxidação direta e a reforma catalítica. As vantagens do uso do etanol são enormes, apesar destas vantagens, ainda há muito trabalho de P&D&I para o amadurecimento comercial da tecnologia. Novas membranas poliméricas condutoras iônicas e novos sistemas de eletrocatalisadores devem ser desenvolvidos.

No curto prazo, a reforma catalítica parece ser a melhor opção tecnológica, mesmo porque etanol é mais fácil de se reformar que a gasolina e outros combustíveis alternativos devido à sua estrutura molecular ser relativamente simples.

A associação do etanol à tecnologia de células a combustível traria ainda maiores vantagens à matriz energética nacional, mas demandará um esforço conjunto entre a indústria, governo, agências de proteção ambiental, institutos de pesquisas, universidades e as empresas de tecnologia para tornar realidade esta associação.

O laboratório de células a combustível do IPEN tem contribuído de forma exemplar para o avanço desta associação de tecnologias através da geração e disseminação do conhecimento deste novo energético.

A nossa percepção é de que este será o melhor caminho a ser percorrido para a entrada do Brasil de forma sustentada para a chamada “Economia do Hidrogênio”.

BIBLIOGRAFIA

- 1) H. Wendt, M. Götz e M. Linardi; Tecnologia de Células a Combustível; Química Nova, QN 23 No.4 (2000) 538-546.
- 2) M. Linardi, H. Wendt e E. Aricó; Células a Combustível de Baixa Potência para Aplicações Residenciais; Química Nova QN 25 No.3 (2002) 470-476.
- 3) E. G. Franco; E. Aricó; M. Linardi; C. Roth; N. Martz; H. Fuess; Synthesis and Characterization of Electrocatalyst Powders for Applications in PEMFC; Materials Science Forum Vols. 416-418 (2003) pp. 4-10.
- 4) E. G. Franco; A. Oliveira Neto; E. Aricó and M. Linardi; Synthesis of Electrocatalysts by the Bönemann Method for the Oxidation of Methanol and the Mixture H₂/CO in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell; J. Braz. Chem. Soc. Vol 13, No. 4 (2002) 516-521.
- 5) K. Kordesch, K.; Simader, G.; Fuel Cell and their Application Ed. VCH; Weinheim, Alemanha, 1996.
- 6) <http://www.hydrogen.org/Knowledge/Projekte/ProjektNr54.html>, 19/05/2003.
- 7) <http://www.dodfuelcell.com/links.html#ofcrs>, 09/05/2003.
- 8) Franco, E. G., Linardi, M., Colosio, M. A., Barbosa, J. Células a Combustível e Etanol: Uma Vantagem Tecnológica In: 12 Congresso e Exposição Internacionais de Tecnologia da Mobilidade, 2003, São Paulo. Anais do 12 Congresso e Exposição Internacionais de Tecnologia da Mobilidade. Danvers, USA: Global Mobility Database, 2003. v.1. p.3623 – 3623.
- 9) H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jouben, B. Korall, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 30 (1991), p. 1312.
- 10) Gotz, M.; Wendt, H.; Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 24, (1998), 3637-3644.
- 11) Franco, E. G., Linardi, M., Aricó, E., Formulação de Novos Eletrocatalisadores pelo Método de Bönemann para a Oxidação da Mistura H₂/CO e Metanol em Células a Combustível a Membrana Trocadora de Protons In: XII Sipiósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2001, Gramado. Anais do XII Sipiósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. São Paulo: Tec Art Editora Ltda., 2001.
- 12) Schimidt, T. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst; Electrochemistry Communications, 1 (1999), 1 – 4.
- 13) Franco, E.G., Linardi, M., Oliveira Neto, A., Raimundo, C. P., Aricó, E., Ethanol electro-oxidation on PtDy supported catalyst In: 53rd Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, 2002, Dusseldorf. Proceeding of the 53rd Annual Meeting of International Society of Electrochemistry. , 2002.
- 14) Roth, C; Martz, N.; Fuess, H.; Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001), 315.
- 15) Radmilovic, V.; Gasteiger, H. A.; Ross Jr., P. N.; Journal of Catalysis 154 (1995), 98-106.
- 16) Rolison, D. R., Hagans, P. L., Swider, K. E.; Long, J. W.; Langmuir, 15 (1999), 774 – 779.
- 17) Schmidt, T.J. ;Noeske, M.; Gasteiger, H.A.; Behm, R.J.; Britz, P.; Brijoux, W.; Bönemann, H; J. Electrochem. Soc. 145 (1998), 925.

- 18) Rheaume, J.M.; Müller, B.; Schulze, M.; Journal of Power Sources; 76 (1998) 60-68.
- 19) Cheng, X.; Yi, B.; Han, M.; Zhang, J.; Qiao, Y., Yu, J.; Journal of Power Sources 79 (1999), 75 – 81.
- 20) Markovic, N.M.; Ross, P.N.; ; Electrochimica Acta, (45), (2000) 4101-4115.
- 21) Franco, E. G., Linardi, M., Aricó, E, Raimundo, C. P. Estudo Voltamétrico da Eletro-oxidação do metanol sobre Pt-Dy/C preparado pelo método de Bönemann In: 25a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002, Poços de Caldas. Anais do Congresso. , 2002.
- 22) Wendt, H.; Electrochimica Acta, (39), 11/12 (1994), 1749-1756.
- 23) Igarashi, H.; Fujino, T.; Zhu, Y.; Uchida, H.; Watanabe, M.; Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001), 306.

