



VI ERCat/GRCat3

Florença Palace Hotel, Americana – SP

14 e 15 de maio de 2004



ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL USANDO ELETROCATALISADORES PtRu/C E PtSn/C PREPARADOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL

Estevam V. Spinacé, Almir Oliveira Neto, Teonas R.R. Vasconcelos e Marcelo Linardi

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo-SP, CEP 05508-900, Fax: (11) 3816-9370, e-mail: espinnacle@ipen.br

Introdução

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletrotração. Na PEMFC - (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) a oxidação anódica do hidrogênio ocorre na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisada na superfície do eletrodo, utilizando-se platina como catalisador. No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura. O armazenamento e a distribuição do hidrogênio requer tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado o que dificulta o uso deste combustível (Linardi, 2000). Assim, nos últimos 10 anos existe um crescente interesse no desenvolvimento de células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustível (DAFC – *Direct Alcohol Fuel Cell*) (Lamy et al., 2002). Neste sentido, o etanol é um combustível renovável que é produzido, distribuído e usado como combustível em veículos a combustão interna por mais de 20 anos no Brasil. Por outro lado, existem poucos trabalhos na literatura sobre a oxidação direta de etanol em células a combustível com membrana trocadora de prótons. Neste trabalho os eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C preparados pelo método da redução por álcool foram testados na eletro-oxidação de etanol utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa (Oliveira Neto et al., 2002) visando aplicação em célula a combustível com membrana trocadora de prótons.

Experimental

Os eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C (20% em massa de metais, razão atômica Pt:Me de 1:1) foram preparados pelo método da redução por álcool desenvolvido no IPEN/CNEN-SP (Spinacé et al., 2003) utilizando-se $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fonte de metais e Carbone Vulcan XC72R como suporte. As razões atômicas Pt:Ru e Pt:Sn foram determinadas por análise de raios-X por energia dispersiva (EDX) e o tamanho de partículas por microscopia eletrônica de transmissão. Os perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os experimentos foram realizados em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando-se um eletrodo de camada fina porosa e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . A eletro-oxidação do etanol foi realizada a 25°C utilizando três diferentes concentrações: 0,1; 0,5 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A fim de comparação utilizou-se o eletrocatalisador comercial PtRu/C da E-TEK (20% em massa, razão atômica Pt:Ru 1:1, Lote # 3028401).

Resultados e Discussão

Neste método de preparação dos eletrocatalisadores o álcool funciona como solvente e agente redutor dos íons metálicos. Para o eletrocatalisador PtRu/C a razão atômica Pt:Ru obtida por EDX foi de 1:1, enquanto que, para o sistema PtSn/C a razão atômica Pt:Sn foi de 1,3:1 sugerindo que nem todo o estanho foi incorporado no suporte. As micrografias eletrônicas de transmissão

(Figura 1) mostram as nanopartículas metálicas dispersas no suporte de carbono com tamanho de partículas na faixa de 3 a 5 nm.

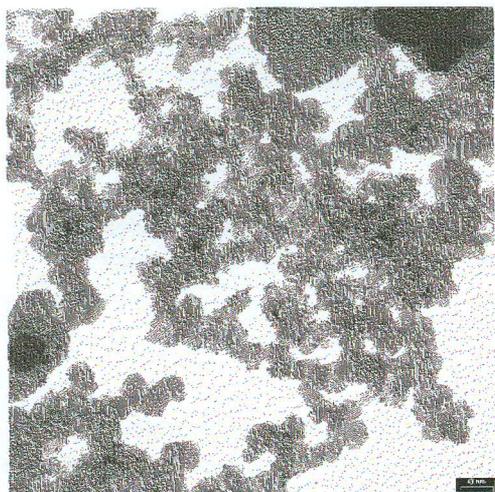


Figura 1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtRu/C

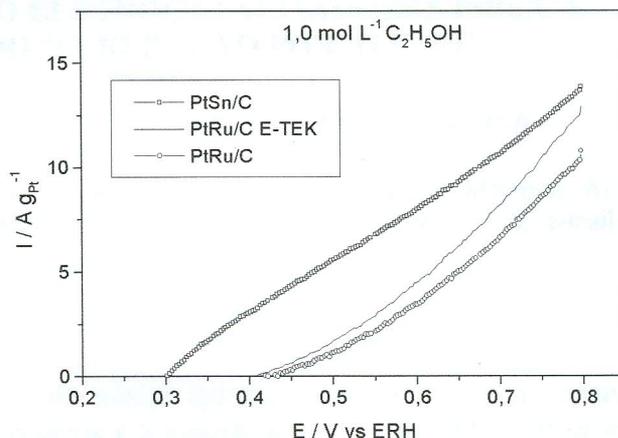


Figura 2 – Eletro-oxidação de etanol considerando-se a varredura anódica.

A eletro-oxidação do etanol foi estudada variando-se a concentração de 0,1 a 1,0 mol L⁻¹. Observou-se para todos os eletrocatalisadores uma diminuição nos valores de corrente na região do hidrogênio (0 – 0,4V) com o aumento da concentração de etanol provavelmente devido ao aumento da adsorção de etanol na superfície do catalisador. Para potenciais mais positivos que 0,4V os valores aumentaram com o aumento da concentração de etanol. A performance dos eletrocatalisadores na eletro-oxidação de etanol, é mostrada na Figura 2. Os eletrocatalisadores PtRu/C, preparado pelo método da redução por álcool e o comercial da E-TEK, apresentaram performances semelhantes. O eletrocatalisador PtSn/C mostrou-se o mais ativo na região de interesse para a oxidação direta de álcoois em células a combustível (0,3-0,6V). Além disso, a oxidação do etanol inicia-se a um potencial mais baixo (0,3 V) que o observado para os eletrocatalisadores PtRu/C (0,4V) e os valores de corrente são cerca de 2,5 vezes maiores nos mesmos valores de potenciais.

Conclusões

O método da redução por álcool permite obter eletrocatalisadores ativos para a oxidação de etanol. O eletrocatalisador PtSn/C apresentou melhor performance que os eletrocatalisadores PtRu/C, os quais são reconhecidamente os mais ativos na oxidação de misturas H₂/CO e metanol.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e FINEP-CTPetro.

Referências

- Lamy, C., Lima, A., LeRhun, V., Deline, F., Coutanceau, C., Léger, J.-M. *J. Power Sources*, 105, p.283-296, 2002.
- Linardi, M. *Quim. Nova*, 25, p. 470-476, 2000.
- Oliveira Neto, A., Giz, M.J., Perez, J., Ticianelli, E.A., Gonzalez, E.R. *J. Electrochem. Soc.*, 149, p. A272-A279, 2002.
- Spinacé, E.V., Oliveira Neto, A., Vasconcellos, T.R.R., Linardi, M., Brazilian Patent INPI-RJ, PI0304121-2, 2003.