

Eletro-oxidação do metanol sobre eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução via boro hidreto utilizando OH⁻ como agente estabilizante

Luis Antônio I. do Vale e Estevam Vitório Spinace
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

INTRODUÇÃO

As células a combustível de metanol direto (CCMD) usam metanol na forma de vapor ou líquido como combustível e operam em baixas temperaturas (<100°C) [1]. A estrutura da CCMD é composta por dois eletrodos porosos em contato com uma membrana trocadora de prótons. A célula de metanol é uma promissora fonte de energia para aplicações em transporte e fontes de energia portátil. Estas células possuem alta eficiência, baixas emissões, uma fonte de energia potencialmente renovável e conveniente reabastecimento. Um dos maiores problemas das células a combustível de metanol direto que utilizam Nafion é que a mistura líquida (metanol + água) atravessa a membrana, do ânodo para o cátodo, devido à alta permeabilidade do metanol na membrana causando uma perda de atividade no cátodo, esta perda de atividade faz com que o desempenho da célula caia significativamente. Hoje em dia as pesquisas se concentram na busca de membranas que sejam menos permeáveis ao metanol e catalisadores específicos apenas para a redução de oxigênio.

A reação de eletro-oxidação completa do metanol envolve 6 elétrons, mas sua cinética é bastante lenta, como resultado da formação de intermediários fortemente adsorvidos. A oxidação desses intermediários a CO₂ requer a adsorção de espécies que contem oxigênio (OH, H₂O). A platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação dessas espécies e com isso se faz necessário utilizar materiais alternativos como, ligas de Pt-Ru. Nestes catalisadores o metal ligado a platina forma óxidos superficiais em potenciais mais baixos que a platina facilitando a oxidação dos intermediários da reação [2].

Os processos convencionais de síntese de eletrocatalisadores PtRu/C são os métodos de impregnação e coloidal. O método da impregnação resulta em catalisadores com tamanho de partículas

acima de 6nm, os quais são considerados grandes para o emprego em células a combustível alimentadas diretamente por metanol, também podemos observar uma distribuição não homogênea das nanopartículas no suporte. Já o método coloidal resulta em nanopartículas de pequeno tamanho (menor que 3nm) e apresentam uma distribuição homogênea das nanopartículas no suporte, mas estas sínteses costumam ser complexas, pois envolvem várias etapas de síntese. Neste trabalho PtRu/C são preparados via redução por boro hidreto de sódio utilizando íons OH⁻ como agente estabilizante.

OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho consiste no estudo da reação de eletro-oxidação do metanol sobre eletrocatalisadores a base de Platina-Rutênio dispersos em carbono de alta área superficial. Estes catalisadores serão preparados pelo método da redução via boro hidreto de sódio utilizando OH⁻ como agente estabilizante. Um segundo objetivo consiste na caracterização destes materiais pelas técnicas de EDX onde será determinada a composição química dos diferentes eletrocatalisadores preparados. Também será utilizada a técnica de difração de raios X para determinar o tamanho médio das partículas no eletrocatalisador. Um terceiro objetivo consiste no estudo do desempenho dos eletrocatalisadores preparados frente à reação de eletro-oxidação do metanol, utilizando a técnica de voltametria cíclica.

METODOLOGIA

A técnica de voltametria cíclica será empregada com a finalidade de se obter o perfil voltamétrico dos diferentes sistemas de eletrocatalisadores preparados utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [2]. O eletrodo de camada fina porosa é preparado pela mistura de 20 mg do

catalisador com 3 gotas de Teflon em um béquer com 50 ml de água sob agitação em um sistema de ultra-som por 10 minutos, posteriormente esta mistura é filtrada em um filtro HAWP04700. A mistura ainda úmida é então retirada do filtro com auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo, fazendo-se uma leve pressão e procurando deixar a superfície o mais homogênea possível. Finalmente uma gota de água é colocada sobre a camada ativa e o eletrodo imediatamente conectado ao sistema rotatório e imerso na solução eletrolítica. O bom desempenho do eletrodo de camada fina porosa é sempre estabelecido através dos voltamogramas cíclicos obtidos numa solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 saturada com nitrogênio (N_2).

RESULTADOS

A Fig. 1 ilustra a varredura anódica frente a eletro-oxidação do metanol para os eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução via boro hidreto em comparação com o eletrodo PtRu/C E-tek considerado com referência na literatura.

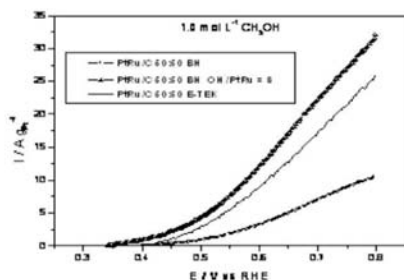


Figura 1: Varredura anódica para os catalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução via boro hidreto e PtRu/C E-tek em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

O eletrocatalisador PtRu/C preparado pela redução via boro hidreto utilizando OH^- como agente estabilizante, apresenta um melhor desempenho com relação ao catalisador comercial PtRu/C E-tek na faixa de potencial de interesse tecnológico (0,3 a 0,5V).

CONCLUSÕES

O método da redução via boro hidreto produziu eletrocatalisadores PtRu/C que são

ativos frente a eletro-oxidação do metanol. Estudos futuros em células a combustíveis unitárias alimentadas diretamente por metanol são necessários a fim de se verificar se estes materiais são ativos em condições reais de operação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HOGARTH, M.P., CHRISTENSEN, P.; HAMENETT, A.; SHUKLA.A. J. Power Sources, v.69, p.125-36, 1997.
- [2] Neto,A.O.,Giz, M.J.,Perez, J., Ticianelli, E.A.,Gonzalez, E.R. J. Of the Electrochem. Soc., V.149, p. A272-A279, 2002.

APOIO FINANCEIRO

CNEN/PROBIC