

Preparação de Eletrocatalisadores Pt/C e Pt/C-ITO para a Eletro-Oxidação do Etanol em Meio Ácido

Raphael Santos Henrique e Almir Oliveira Neto
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

INTRODUÇÃO

As células a combustível são geradores de energia elétrica silenciosos, de alta eficiência e de baixo impacto ambiental. Como alternativa ao hidrogênio de alta pureza, que possui elevado custo de obtenção e armazenamento, está em estudo principalmente no Brasil o uso do etanol como combustível para células PEM. Contudo, a eletro-oxidação do etanol a frio demanda um catalisador mais eficiente para este processo [1]. Recentemente, eletrocatalisadores a base de nanopartículas de Pt decorados com óxidos como TiO_2 , ZrO_2 , e SnO_2 estão sendo amplamente estudados, visto que eles melhoram a atividade catalítica e a estabilidade química para a oxidação do etanol [2]. O óxido misto de estanho e índio (ITO), usado em janelas inteligentes tem sido extrapolado para aplicação em catálise, uma vez que ele apresenta melhor condutividade elétrica que o SnO_2 e melhora a resistência a corrosão do carbono utilizado como suporte [1-2].

OBJETIVO

Preparação do eletrocatalisador Pt/C-ITO via redução por borohidreto de sódio e avaliação da atividade eletrocatalítica para a eletro-oxidação do etanol em meio ácido, por meio de testes eletroquímicos e testes em célula a combustível unitária utilizando como referência o eletrocatalisador Pt/C.

METODOLOGIA

Os eletrocatalisadores Pt/C e Pt/C-ITO foram preparados em 20% em carga de metal usando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de

metal, NaBH_4 como agente redutor e um suporte físico contendo 85% carbono Vulcan XC-72 + 15% de $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (ITO). As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex II usando fonte de radiação Cu Ka ($\lambda = 0,15406$ nm). Os difratogramas foram registrados no intervalo de 2θ entre 20° e 90° , sob intervalo de leitura de $0,05^\circ/2s$. A análise de MET foi executada em um microscópio eletrônico JEOL-JEM 2100 a 200 kV. Os testes de cronoamperometria foram feitos utilizando um potenciostato Microquímica MQPG-01 com o uso do eletrodo de camada fina porosa. Os estudos eletroquímicos foram realizados na presença de etanol a uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio inerte, sob o potencial fixo de $0,5\text{V}$ por 1800s, com os valores de corrente normalizados por gramas de platina. Os testes em célula unitária foram realizados a 100°C para 5 cm^2 de célula DEFC, sendo a carga de Pt no ânodo contendo Pt/C-ITO de 1 mg Pt cm^{-2} , na presença de Nafion® e etanol a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, sob pressão de 2,0 bars.

RESULTADOS

A análise de DRX para Pt/C-ITO evidenciou os picos da estrutura cúbica de fase centrada da Pt, picos da fase tetragonal do SnO_2 e especialmente picos da estrutura cúbica do In_2O_3 em $2\theta = 40^\circ$ (222), 47° (400), 67° (600) e 82° (622), com ausência de ligas metálicas. As imagens de MET (Fig. 1) mostraram uma boa dispersão e distribuição das nanopartículas de Pt no suporte de C+ITO, sendo o tamanho médio de partícula calculado em torno de 2,6 nm, dentro do limite aceitável (2-5 nm).

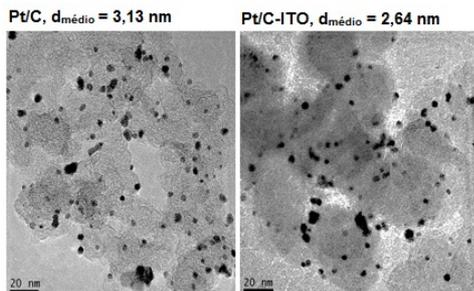


Figura 1. MET para Pt/C e Pt/C-ITO.

A cronoamperometria mostrou que o eletrocatalisador Pt/C-ITO tem um aumento de mais de 900% nos valores de corrente em relação a Pt/C, sendo observado melhora na atividade eletrocatalítica e estabilidade da atividade por tempo prolongado (Fig. 2).

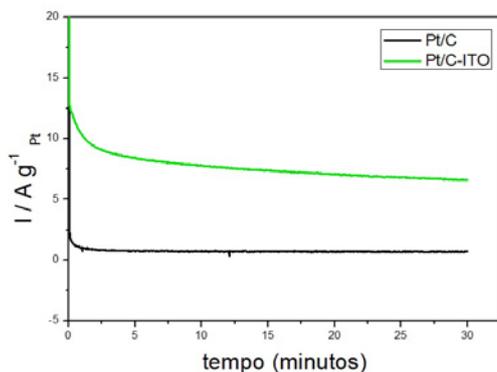


Figura 2. Curvas de cronoamperometria para Pt/C e Pt/C-ITO.

Nas curvas $I \times V$ geradas em célula unitária, o valor de densidade de potência para Pt/C-ITO (37 mW cm^{-2}) foi maior comparado com Pt/C (11 mW cm^{-2}). O potencial de operação para Pt/C-ITO ($0,75 \text{ V}$) também foi maior quando comparado com Pt/C ($0,56 \text{ V}$), indicando que o Pt/C-ITO apresenta melhor desempenho em condições reais de operação (Fig. 3), em acordo com aos resultados eletroquímicos.

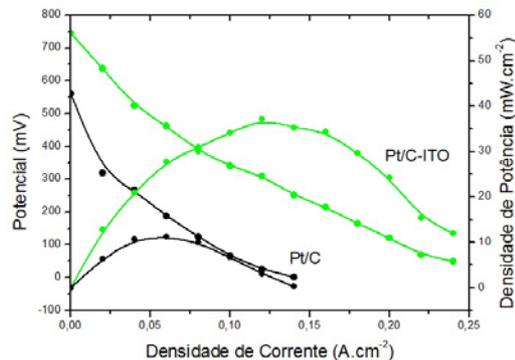


Figura 3. Curvas I-V para Pt/C e Pt/C-ITO.

CONCLUSÕES

A técnica de preparo via redução por NaBH_4 permitiu boa distribuição e dispersão das nanopartículas de Pt no suporte, permitindo controle do tamanho de partícula para Pt/C-ITO. A adição de ITO ao sistema Pt/C indicou uma melhora na atividade catalítica para a eletro-oxidação do etanol em meio ácido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HOTZA, D.; DA COSTA, J.C.D. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 4915-4935, 2008.
- [2] PARRONDO, J. et al. International Journal of Electrochemical Science, v.5, p. 1342-1354, 2010.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

Agradecimentos ao CNPq e ao programa PIBIC do CNEN pelo apoio financeiro a este projeto do IPEN/SP.