



ESTUDO DA METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DE CATALISADORES PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA (DEFC) ¹

Emília Lucena de Oliveira²
Matias De Angelis Korb³
Patrícia dos Santos Correa⁴
Ester Rieder⁵
Cláudio Radtke⁶
Célia de Fraga Malfatti⁷

Resumo

Diferentes métodos para a elaboração de catalisadores em células a combustível de etanol direto (células a combustível de baixa temperatura) têm sido propostos na literatura. O objetivo do presente trabalho consiste em estudar uma metodologia simplificada e de fácil transferência tecnológica para a obtenção de ligas de Pt-Sn-Ni empregadas como catalisadores em células a combustível de baixa temperatura. Para a obtenção de ligas de Pt-Sn-Ni suportadas em carbono, utilizou-se o processo de impregnação/redução, empregando etilenoglicol como agente redutor e carbono Vulcan XC72R como suporte. Foram estudadas diferentes proporções entre Pt, Sn e Ni, trabalhou-se em uma faixa de pH alcalina, à 130 °C, mantendo-se a relação etilenoglicol-água (75/25 v/v). As técnicas analíticas utilizadas no estudo dessas amostras foram RBS (Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford), Difração de Raios-X e Voltametria Cíclica.

Palavras-chave: Células a combustível; Etanol; Catalisadores; Etilenoglicol.

METHODOLOGY STUDY FOR THE CATALYST OBTENTION TO LOW TEMPERATURE FUEL CELLS (DEFC)

Abstract

Different methods to elaboration of catalysts in direct ethanol fuel cells (low temperature fuel cells) have been proposed in the literature. The present work aims to study a simplified methodology to obtain Pt-Sn-Ni alloys, used as catalysts in low temperature fuel cells. Impregnation/reduction method was employed to obtain Pt-Sn-Ni alloys supported on carbon, using ethylenoglycol as reductor agent and carbon Vulcan XC72R as support. Different amounts of Pt, Sn e Ni were studied, with the intent to obtain the maximum catalytic effect. The catalysts were obtained in an alkaline range, at 130 °C, using the proportion ethylenoglycol:water 75/25 v/v. The analytical techniques used in this study was RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), X Ray Diffraction and Cyclic Voltammetry.

Key words: Fuel cells; Ethanol; Catalysts; Ethylenoglycol.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduanda em Engenharia Metalúrgica - LAPEC/Departamento de Metalurgia UFRGS.

³ Engenheiro Metalurgista - LAPEC/Departamento de Metalurgia UFRGS.

⁴ Mestre em Química - LAPEC/Departamento de Metalurgia UFRGS.

⁵ Profª PhD. Programa de Pós-graduação em Engenharia – ULBRA

⁶ Prof. Dr. Instituto de Química UFRGS

⁷ Profª Dra. LAPEC/Departamento de Metalurgia UFRGS

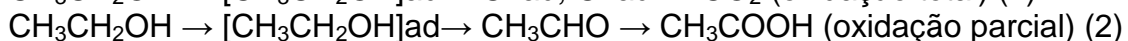
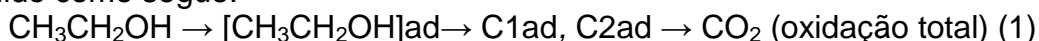


1 INTRODUÇÃO

As células a combustível são consideradas tecnologia de produção limpa de energia independentemente do tipo de célula em questão. O sucesso destes sistemas está relacionado a vários fatores como a eficiência da combustão eletroquímica em oposição à química.^(1,2) Quando se trata da estabilidade e eficiência de células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC ou PEM), é necessário que as influências dos vários parâmetros operacionais sejam conhecidas e controladas, assim como, a utilização de catalisadores de alta atividade.⁽³⁾ Neste sentido, a platina suportada em carbono Vulcan é considerada o estado da arte em termos de catálise.^(4,5) Entretanto, quando os reagentes utilizados não são hidrogênio e oxigênio puros, como no caso das células a metanol/etanol, várias impurezas, principalmente produtos de reação, são inseridas no sistema contaminando o catalisador.^(5,6) Questões econômicas e científicas, então, estão limitando um processo extremamente promissor de produção de energia.

Existem evidências de que em um futuro próximo esta tecnologia irá ocupar uma posição de destaque e que dentre as opções tecnológicas as células PEM, membrana trocadora de prótons, tanto a hidrogênio quanto a etanol, serão as mais utilizadas em aplicações móveis de grande interesse como em transportes, telefonia e aparelhos eletrônicos portáteis. A expectativa para a comercialização das células a combustível, considerando-se todos os tipos, é de médio e longo prazo. Isso, devido à necessidade de que custos unitários de instalação competitivos, em relação às demais tecnologias existentes no mercado, sejam atingidos. Devemos levar em conta, entretanto, o fato de que as células a combustível que utilizam álcool apresentam várias vantagens sobre aquelas a hidrogênio. O fato de que o álcool seja um líquido em temperatura ambiente, torna muito mais seguro o transporte e o armazenamento comparado ao hidrogênio puro.^(7,8)

Alcoóis e, principalmente, metanol⁽⁹⁾ têm sido amplamente propostos como possíveis combustíveis para aplicações em células combustíveis móveis empregadas em veículos elétricos. A oxidação direta de metanol em células a combustível tem sido amplamente investigada. Entretanto, a questão da toxicidade do metanol ainda é crucial. O metanol é considerado tóxico⁽¹⁰⁾ além de provocar problemas ambientais devido a sua alta miscibilidade com água. O etanol apresenta-se como uma alternativa atraente⁽¹¹⁾ como combustível para células a combustível de baixa temperatura porque pode ser produzido em grandes quantidades a partir de produtos agrícolas e é a maior fonte renovável a partir da fermentação da biomassa. Estas razões motivaram investigações sobre o desempenho elétrico de células a combustível de etanol direto (DEFC). Assim, muitos estudos sobre a eletro-oxidação do etanol têm sido realizados principalmente para identificar os intermediários adsorvidos no eletrodo e para elucidar os mecanismos de reação. Baseado na literatura,⁽¹²⁾ o mecanismo de oxidação global do etanol em solução ácida pode ser resumido como segue:



A formação de CO_2 passa por dois intermediários adsorvidos C1_{ad} e C2_{ad} , os quais representam fragmentos com um e dois carbonos, respectivamente. Ainda há alguns aspectos não claros como, por exemplo, se o ácido acético é formado em uma etapa ou através do aldeído.⁽¹²⁾ (Erro! Indicador não definido.) Além disso, não há acordo sobre a natureza das espécies adsorvidas. De acordo com alguns autores,⁽¹²⁾ a ligação carbono-carbono é preservada, então uma maior quantidade de



intermediários do tipo C2 é formada, mas outros autores⁽¹²⁾ defendem que os principais intermediários contêm apenas um átomo de carbono e são do tipo C1. A quebra da ligação C-C para a oxidação total a CO₂ é o maior problema na eletrocatalise de etanol. Assim, altos rendimentos de produtos da oxidação parcial, CH₃CHO e CH₃COOH, são obtidos em catalisadores de Pt. Estas reações paralelas causam um considerável abaixamento da capacidade do combustível em gerar eletricidade e produz substâncias indesejáveis.

Platina suportada em carbono é comumente usada como catalisador de células a combustível de baixa temperatura. Uma vez que catálise é um efeito de superfície, o catalisador precisa ter a maior área superficial possível. Então, a fase ativa é dispersa em um suporte condutor como carbono. A platina pura, entretanto, não é o catalisador mais eficiente para células a combustível de etanol direto (DEFC), sendo nesse caso rapidamente envenenada na sua superfície pela forte adsorção de espécies vindas da adsorção dissociativa do etanol.⁽¹²⁾ Esforços têm sido feitos para diminuir o envenenamento da platina com adição de co-catalisadores, particularmente rutênio e estanho à platina.⁽¹²⁾

Os materiais mais extensivamente investigados para DEFCs são os catalisadores binários Pt-Ru e Pt-Sn e os correlatos ternários.⁽¹²⁾ Como no caso da oxidação do metanol, o desempenho superior destes eletrocatalisadores binários e ternários para a oxidação do etanol com relação a Pt pura foi atribuído ao efeito bifuncional (mecanismo promovido) e a interação eletrônica entre Pt e metais formando ligas (mecanismo intrínseco).⁽¹²⁾ De acordo com o mecanismo promovido, a oxidação de espécies contendo oxigênio fortemente adsorvidas é facilitada na presença de óxidos de Ru(Sn) pelo fornecimento de átomos de oxigênio em sítios adjacentes em mais baixo potencial do que acompanhado pela Pt pura. O mecanismo intrínseco postula que a presença de Ru(Sn) modifica a estrutura eletrônica da Pt, e como consequência a adsorção de espécies contendo oxigênio.

Analisando a reação de oxidação do etanol (EOR), o melhoramento mais pronunciado tem sido observado para o caso de eletrocatalisadores de Pt-Sn. (Erro! Indicador não definido.) Entretanto, sua atividade para a oxidação do etanol ainda é baixa, o que faz necessário desenvolver novos catalisadores mais ativos capazes de quebrar a ligação C-C de maneira mais eficiente, por exemplo, adicionando um terceiro metal aos catalisadores. Spinacé et al.⁽¹³⁾ estudaram a eletro-oxidação de etanol em um eletrocatalisador ternário PtSnNi/C e verificaram que a substituição de pequena quantidade de estanho por Ni aumenta consideravelmente os valores de corrente em relação a um eletrocatalisador de PtSn/C

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver catalisadores de Pt-Sn-Ni/C, semelhantes aos já descritos na literatura, a fim de estudar, dominar e aprimorar o método de obtenção dos mesmos, para que futuramente seja possível desenvolver novos catalisadores, com maior eficiência frente a eletro-oxidação do etanol em células a combustível de etanol direto, empregando-se para isso processos de fácil transferência tecnológica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção de ligas de Pt-Sn-Ni suportadas em carbono, utilizou-se o processo de impregnação/redução.⁽¹⁴⁾ Empregou-se etilenoglicol como agente redutor e carbono Vulcan XC72R como suporte. Dois eletrocatalisadores foram preparados, Pt-Sn-Ni/C com razões atômicas na proporção de Pt:Sn:Ni 75:15:10 (amostra 1) e Pt:Sn:Ni 50:25:25 (amostra 2). Inicialmente, preparou-se uma solução



com os sais $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NiCl_2 (onde a carga de metal foi 40% em peso) em etilenoglicol e água (75/25 v/v), seguido por adição do carbono e agitação em ultrassom até total dissolução dos sais. Foi ajustado o pH da solução, na faixa alcalina (em torno de pH 12) e feito aquecimento à 130°C , com agitação, possibilitando a redução dos metais. As amostras passaram por um processo de centrifugação e secagem e foram, posteriormente, caracterizadas por análises de difração de raios X, RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) e voltametria cíclica. As análises de raios X foram realizadas em um equipamento Philips, X'Pert MPD, operando com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ gerada a 40kV e 40mA. As análises de RBS foram feitas usando um feixe de He^+ a 2 MeV produzido em um acelerador TANDEM de 3 MV. Em todos os casos, a direção de incidência do feixe foi perpendicular a superfície da amostra, e o ângulo de detecção foi 165° com relação à direção do feixe. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PAR 273A, com velocidade de varredura de 50 mV/s, na faixa de potencial de -0,2 a 1,2 V. Utilizou-se para isso uma célula de três eletrodos constituída por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e como eletrodo de trabalho um eletrodo de grafite com área de $0,25 \text{ cm}^2$, o qual foi coberto por uma mistura de 3 mg de eletrocatalisador em Nafion® (5% em peso, Aldrich). Os experimentos foram realizados em uma solução de etanol 1M e H_2SO_4 0,5M a 25°C .

3 RESULTADOS

3.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores estão mostrados na Figura 1.

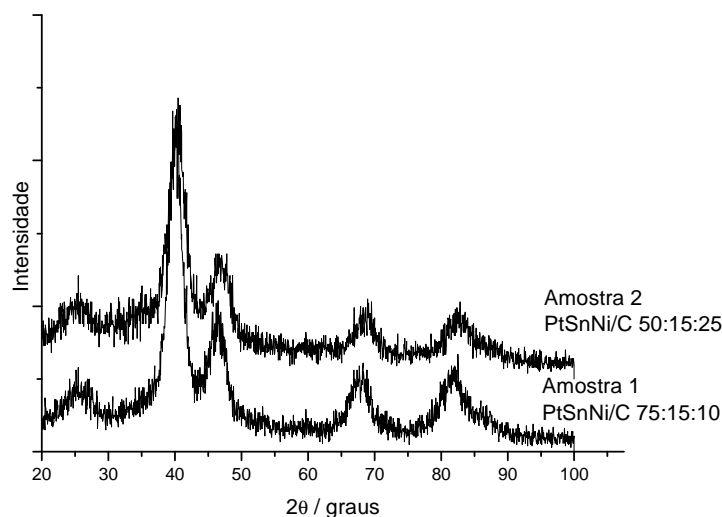


Figura 1. Difratogramas de Raios X das amostras 1 e 2,

3.2 Análise de RBS

As amostras de eletrocatalisadores também foram analisadas por RBS, conforme mostrado na Tabela 1.



Tabela 1. Proporções atômicas nos catalisadores determinadas por análise de RBS

Amostra	Descrição	Pt/C	Ni/C	Sn/C	O/C
1	Pt:Sn:Ni 75:15:10	0.020856	0.0016	0.0052	0.0000
2	Pt:Sn:Ni 50:15:25	0.019221	0.0071	0.0049	0.0354

3.3 Voltametria Cíclica

As curvas obtidas a partir das medidas de voltametria cíclica estão mostradas na Figura 2.

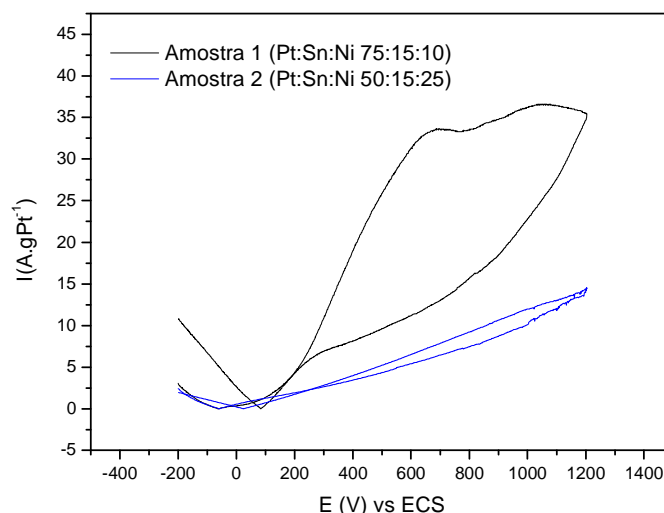


Figura 2. Curvas de voltametria cíclica das amostras 1 e 2.

4 DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios-X

A partir da análise de difração de Raios-X (figura 1) foram observados picos em torno de $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ, 82^\circ$, que são picos característicos de platina com estrutura cúbica de face centrada (CFC). O pico de difração observado em $2\theta = 25^\circ$ pertence ao material suporte de Carbono Vulcan XC72. Não há outros picos além dos quatro mencionados, indicando que em nestes eletrocatalisadores prevalece a estrutura CFC da Pt. Zhou et al.⁽¹⁰⁾ atribuíram o pico entre $20-25^\circ$ ao plano (0 0 2) da estrutura hexagonal do material de suporte Carbono Vulcan XC-72. Os picos de difração em $39^\circ, 46^\circ, 68^\circ$ and 81° são devidos aos planos (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1) da platina, que representa um típico caráter cristalino cúbico de face centrada. Aqui, os picos encontrados são iguais ou muito próximos, o que indica que nos catalisadores sintetizados neste trabalho prevalece a estrutura da Pt. Kim et al.⁽¹⁵⁾ realizaram medidas de Raios-X para ligas de PtSn/C e verificaram que não há picos de Sn puro nas medidas de Raios-X, o que indica um bom grau de ligamento entre Pt e Sn, apesar de que óxido de estanho na forma amorfa poderia estar envolvido. No presente trabalho também se verificou somente os picos característicos da Pt, o que está de acordo com a literatura. Spinacé et al.⁽¹³⁾ reportaram para catalisadores de Pt-Sn/C e Pt-Sn-Ni/C picos em torno de $2\theta = 34^\circ$ e 52° , que são característicos da fase cassiterita SnO_2 . Como estes picos não estão presentes nas análises de raios X feitas neste trabalho, pode-se supor que a fase cassiterita não está presente.

4.2 Análise de RBS

Na Tabela 1 são apresentadas as razões atômicas dos elementos em relação ao carbono (material de suporte). Verifica-se que para a amostra 1 (Pt:Sn:Ni 75:15:10) a quantidade de Pt é maior do que na amostra 2 (Pt:Sn:Ni 50:15:25), o que está de acordo com as razões atômicas utilizadas para cada caso. Também se observa que quando se aumenta a quantidade de níquel no eletrocatalisador (de 10 para 25 em proporção relativa), a quantidade de níquel no eletrocatalisador também aumenta. Já a quantidade de Sn, a qual não foi alterada de uma amostra para a outra, permanece praticamente igual nas duas amostras. Isso pode indicar que aumentando as quantidades de metais nos eletrocatalisadores, mais destes são incorporados na liga. Devemos destacar também as quantidades de oxigênio. Na amostra 1, não se verifica oxigênio nesta liga. Nesse caso, como os resultados de Raios-X, não indicaram a presença da fase cassiterita SnO₂, e como as análises de RBS não apontaram a presença de oxigênio, pode-se deduzir que o Sn que foi incorporado a liga encontra-se na forma reduzida, e não na forma de óxido.

Já para a amostra 2, uma quantidade considerável de oxigênio foi detectada (Tabela 1), entretanto, como o perfil de Raios-X desta amostra não apontou a presença de nenhuma outra fase na liga, acredita-se que mesmo que outras fases sejam formadas, a estrutura cúbica de face centrada da platina é a estrutura predominante nestes eletrocatalisadores.

4.3 Voltametria Cíclica

Os voltamogramas obtidos (Figura 2) apresentam uma região bem definida de adsorção-dessorção de hidrogênio (0 – 400 mV). As ligas de PtSn/C com maior quantidade de Sn apresentaram um aumento nas correntes na dupla camada (400 mV– 800 mV), o que pode ser atribuído a uma maior quantidade de óxidos de Sn. Spinacé et al.⁽¹³⁾ observaram que os voltamogramas obtidos para PtSnNi/C apresentaram maiores valores de corrente do que PtSn/C (50:50) e atribuíram isso à presença de óxidos de Sn e Ni. No presente trabalho, as duas ligas sintetizadas apresentam a mesma quantidade de Sn, e neste caso o decréscimo da densidade de corrente parece estar associado ao aumento da quantidade de Ni na liga da amostra 2 (Pt:Sn:Ni 50:15:25) comparativamente à amostra 1 (Pt:Sn:Ni 75:15:10). A quantidade de níquel é maior na amostra 2, e de acordo com os resultados obtidos por RBS (tabela 1), parece favorecer o aumento da relação O/C o que pode estar associado à presença de quantidades maiores de óxidos de níquel, que nesse caso parece prejudicar o desempenho catalítico da liga.

Kim et al.⁽¹⁵⁾ mostraram a partir de voltamogramas que ligas de PtSn/C apresentam picos bem definidos de adsorção-dessorção de hidrogênio na faixa de potencial de -200 a 100 mV (contra Ag/AgCl). Eles também associaram modificações e decréscimo dos picos de adsorção-dessorção do hidrogênio a modificações estruturais da Pt devido a interações Pt-Sn, e afirmam que a região de dessorção de hidrogênio depende sem dúvida da quantidade de platina. No presente trabalho verificou-se que a liga com maior quantidade de platina apresenta maiores correntes.



5 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi estudado o método de impregnação-redução para a obtenção de ligas de PtSnNi suportadas em carbono. Resultados preliminares obtidos permitiram verificar que o método empregado para obter essas ligas é de fácil transferência tecnológica e que o aumento da concentração de Ni na liga ternária afeta negativamente o desempenho catalítico da mesma. Entretanto, uma investigação mais detalhada deve ser realizada para caracterização destes materiais e trabalhos futuros incluem a síntese de novas ligas baseando-se neste estudo e método empregado.

Agradecimentos

Os autores agradem ao apoio financeiro da CAPES, do CNPq e FAPERGS.

REFERÊNCIAS

- 1 NAM, J-H.; JANG Y-Y.; KWON Y-U.; NAM J-D. Direct methanol fuel cell Pt-carbon catalysts by using SBA-15 nanoporous templates. *Electrochemistry Communications*, v.6, p. 737-741, june 2004.
- 2 ANTOLINI, E. Review Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 74, p. 324–336, march 2007.
- 3 KULIKOVSKY, A.A. Method for analysis of DMFC performance curves. *Electrochemistry Communications*, v.5, p. 1030-1036, october 2003.
- 4 Jong-Ho Choi et al. A polyaniline supported PtRu nanocomposite anode and a Pd-impregnated nanocomposite Nafion membrane for DMFCs. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 3031-3034, 2005.
- 5 COLMES, S. M.; ROBERTS, E. P. L. Encapsulation of metal particles within the wall structure of mesoporous carbons. *Chemical Communications*, v. 14, p. 1912, 2005.
- 6 PLATT, M.; DRYFE, R.A.W.; ROBERTS E.P.L. Electrodeposition of Palladium Nanoparticles at the Liquid/Liquid Interface using Porous Alumina Templates. *Electrochimica Acta*, p. 3037-3046, 2003.
- 7 FRANCESCONI, J.A.; MUSSATI, M.C.; MATO, R.O.; AGUIRRE, Pio A. Analysis of the energy efficiency of an integrated ethanol processor for PEM fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, v. 167, p 151–161, 2007.
- 8 MACHADO, N.R.C.F.; CALSAVARA, V.; CASTELLI, A.N.G.; NETO, Antonio M.; BAESSO, M.L. Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al]ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 311, p.193-198, 2006.
- 9 SCIBIOH, M. A.; KIM, S.K.; CHO, E. A.; LIM, T.H.; HONG, S.; HA, H. Y. Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 84, p. 773–782, 2008.
- 10 ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, p. 273–285, may 2003.
- 11 RODRÍGUEZ, S. G.; SOMODI, F.; BORBÁTH, I.; MARGITFALVI, J. L.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; ROJAS, S. Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn–Pt interaction Application in CO and ethanol electrooxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, p.83–91, 2009.
- 12 ANTOLINI, E. Review Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170, p.1–12, april 2007.

- 13 SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, v. 7, p. 365–369, february 2005.
- 14 JIUJUN, Z. *PEM Fuel Cell, Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Application*, Springer, 2008.
- 15 KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* v. 82, p. 89–102, 2008.