

NANOCATALISADORES TERNÁRIOS A BASE DE PLATINA, ESTANHO E CÉRIO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DIRETAS DE ETANOL

Roberto Rauber Pereira¹
Bianca Proença²
Elen Leal da Silva³
Célia de Fraga Malfatti⁴
Ester Schmidt Rieder⁵

RESUMO

Com o aumento crescente da demanda energética mundial, torna-se premente o desenvolvimento de tecnologias geradoras de energia. A Célula a Combustível Direta de Etanol, DEFC, é uma nova tecnologia em que a energia química do etanol é diretamente convertida em energia elétrica através de reações químicas de oxidação e redução, sem a necessidade de conversão prévia. Este estudo tem como enfoque a síntese e caracterização de catalisadores de platina, estanho e cério para constituir os eletrodos de células a combustível diretas de etanol. Os seguintes sistemas catalíticos foram sintetizados: Pt/C, 1Pt:1Sn/C, 1Pt:1Sn:1Ce/C e 2Pt:1Sn:1Ce/C, utilizando o método de redução direta de íons metálicos sobre nanopartículas de carbono. O substrato de carbono, funcionalizado com agente oxidante, mostrou a presença do grupo carbonila na superfície, não presente no carbono sem tratamento. Eletromicrografias, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, exibiram nanopartículas depositadas no substrato de carbono com uniformidade de tamanho, em média menores do que 5 nm em diâmetro. Por Difração de Raios-X, todos os sistemas exibiram a platina na forma metálica, correspondente à estrutura cúbica de face centrada. Já, o estanho foi encontrado nas formas metálica e oxidada e o cério somente na forma oxidada. Os voltamogramas cíclicos evidenciaram maior atividade catalítica com a adição de estanho e/ou cério, mantendo a proporção 1Pt:1M (M: Sn e/ou Ce) comparado aos sistemas contendo somente platina, Pt/C.

Palavras-chave: Nanocatalisadores, células a combustível diretas de etanol, nanopartícula, platina-estanho-cério.

ABSTRACT

With the increasing global energy demand, it is urgent to develop energy generating technologies. The Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC, is a new technology in which the chemical

¹ Acadêmico do curso de Química Industrial/ULBRA – Bolsista PROBIC/FAPERGS

² Mestranda do PPGEM/UFRGS

³ DEMET/PPGEM - UFRGS

⁴ DEMET/PPGEM - UFRGS

⁵ Professora – Orientadora do curso de Química e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Sustentáveis/ULBRA (esterrirder@gmail.com)

energy of ethanol is directly converted into electrical energy through chemical reactions of oxidation and reduction, without the need of prior conversion. This study is focused on the synthesis and characterization of catalysts, consisting of platinum, tin and cerium, to constitute the electrodes of direct ethanol fuel cells. The following catalytic systems were synthesized: Pt/C, 1Pt:1Sn/C, 1Pt:1Sn:1Ce/C and 2Pt:1Sn:1Ce/C, by direct reduction of metal ions on carbon nanoparticles. The carbon substrate, functionalized with an oxidizing agent, exhibited the presence of the carbonyl group on surface, not present on the untreated carbon. Electron micrographs, obtained by transmission electron microscopy, exhibited nanoparticles deposited on the carbon substrate with uniform size and average diameter smaller than 5 nm. By X-ray diffraction, all systems exhibited metallic platinum, corresponding to the face-centered cubic structure. Tin was found in the metallic and oxidized state and cerium only in oxidized state. Cyclic voltammograms showed higher catalytic activity with the addition of tin and/or cerium, maintaining the ratio: 1Pt:1M (M: Sn and/or Ce) compared with systems containing only platinum, Pt/C.

Keywords: Nanocatalysts, direct ethanol fuel cells, nanoparticles, platinum-tin-cerium.

INTRODUÇÃO

As células a combustível são dispositivos de corrente contínua, que produzem energia por processos eletroquímicos de um combustível gasoso, geralmente o hidrogênio, transformando a energia química do combustível em energia elétrica (VILLULAS, 2002). Entretanto, a utilização do hidrogênio como combustível não é simples. O hidrogênio, quando puro, necessita ser armazenado em cilindros de alta pressão, sendo os métodos usuais para este armazenamento ainda não eficientes. Outra forma de alimentação das células a combustível é a utilização de substâncias que contenham hidrogênio e que passam por uma reforma para converter tais combustíveis a hidrogênio (forma indireta). Entretanto, o metanol e outros álcoois primários podem ser utilizados como combustíveis diretamente pela célula, sem a necessidade de reforma prévia (LARMINIE; DICKS, 2003).

O uso de etanol em células de conversão direta torna-se particularmente atrativo para o Brasil, que já possui uma tecnologia para a sua produção, já inseriu o combustível em sua matriz energética e é distribuído em todo o território nacional. Além disso, outra característica atraente do etanol, em relação ao metanol, é sua menor toxicidade (YOON, 2002).

A completa oxidação do etanol a CO_2 e H_2O , no entanto, é mais difícil do que a oxidação do metanol, por apresentar uma ligação extra C-C que necessita ser rompida. Esta particularidade gera a necessidade de catalisadores mais complexos para a completa oxidação do etanol (YOON, 2002). Subprodutos carbonáceos, resultantes da oxidação incompleta do álcool, ligam-se fortemente ao anodo de platina, envenenando o eletrodo. Altos sobrepotenciais são necessários para a eliminação destas espécies, afetando o desempenho do sistema e refletindo em altos custos de operação. A platina é a base dos sistemas catalíticos para as reações de oxidação, entretanto, ela pura não é um bom catalisador anódico para a célula a combustível direta de etanol. A eletro-oxidação de uma molécula orgânica parcialmente oxigenada, assim como um álcool primário, só pode ser realizado com um eletrocatalisador multifuncional. Para diminuir o envenenamento da platina, estão sendo realizadas pesquisas concentradas na adição de cocatalisadores juntamente com a platina (ANTOLINI, 2007). O aumento atraente da atividade catalítica

promovida pela adição de estanho e cério à platina provocou o interesse de pesquisadores por este sistema.

A eletrocatalise também depende muito do material que é utilizado como suporte dos metais e suas condições superficiais. Atualmente, o carbono Vulcan XC-72R é muito empregado como suporte de nanocatalisadores. Os sistemas catalíticos são usualmente reduzidos sobre nanopartículas de carbono, previamente funcionalizados por agentes oxidantes para adicionar grupos funcionais oxigenados na superfície. A presença destes grupos funcionais proporciona uma melhora significativa na atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação (SALGADO, 2011; CARMO, 2008).

Tendo em vista o que foi apresentado, o presente trabalho tem como objetivo a funcionalização dos suportes de carbono, pela ação de um agente oxidante, e a síntese de nanocatalisadores a base de platina, estanho e cério para compor eletrodos de células a combustível diretas de etanol com elevada eficiência para a eletro-oxidação de etanol.

MATERIAL E MÉTODOS

Os eletrocatalisadores foram sintetizados pela técnica de redução direta de íons metálicos (em solução) em um nano-substrato de carbono. Para a incorporação do eletrocatalisador, foi utilizado o carbono Vulcan XC-72R, um substrato com elevada relação área superficial/massa, 240 m²/g. Este foi previamente funcionalizado por agente oxidante, utilizando ácido nítrico na concentração de 75%, na proporção de 15 g de Carbono Vulcan para 300 mL de ácido. A mistura formada foi aquecida com agitação sob refluxo, a uma temperatura de 80 °C por 16 horas. As nanopartículas de carbono foram centrifugadas e levadas até pH neutro e teste negativo para nitratos (HSIEH, 2009; WANG, 2007). Após teste negativo para nitratos, o carbono funcionalizado foi seco a 80 °C em estufa.

Foram sintetizados nanocatalisadores de platina, platina-estanho e platina-estanho-cério, constituindo-se os seguintes precursores: ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆.6H₂O), cloreto de estanho II (SnCl₂.2H₂O) e cloreto de cério III (CeCl₃.7H₂O). Os seguintes sistemas catalíticos foram sintetizados em duplicata: Pt/C, 1Pt:1Sn/C, 1Pt:1Sn:1Ce/C, 2Pt:1Sn:1Ce/C.

Como agente redutor, foi utilizado o etilenoglicol, na proporção de etilenoglicol/água 75/25 v/v, que também possui a função de solvente para as dissoluções dos sais dos metais catalisadores. Na obtenção dos catalisadores Pt/C e 1Pt:1Sn/C, os sais precursores dos metais catalíticos foram dissolvidos no agente redutor, onde então foram adicionadas as nanopartículas de carbono funcionalizado. A mistura foi então homogeneizada em banho ultrassônico e levada a pH 11±0,5, utilizando solução de hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹ (dissolvido em etilenoglicol 75%). Logo após, a solução foi mantida sob agitação em refluxo durante 3 horas a uma temperatura de 115±5°C.

Os sistemas catalíticos contendo cloreto de cério III passaram por uma pré-oxidação do cério antes da adição de platina e estanho. O método iniciou com a dispersão do carbono

Vulcan funcionalizado, juntamente com cloreto de cério III e perclorato de sódio (em uma proporção de cloreto de cério III : perclorato de sódio de 1:4) em etilenoglicol 75%. A solução obtida foi homogeneizada por 30 minutos em banho ultrassônico, seguido da adição de peróxido de hidrogênio 30%. A mistura foi, então, homogeneizada novamente em banho ultrassônico por 30 minutos. O pH foi elevado a $11 \pm 0,5$, com adição de hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} (dissolvido em etilenoglicol 75%) e a mistura foi homogeneizada em banho ultrassônico. A platina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram adicionados com o auxílio de 2 mL de etilenoglicol 75% para arrastar as substâncias e novamente a solução foi homogeneizada. A solução foi, então, mantida sob agitação em refluxo por 3 horas à temperatura de $115 \pm 5^\circ\text{C}$. Após a síntese, as partículas foram submetidas a várias lavagens com água milli-Q, centrifugadas a 5400 rpm e secas em estufa a 80°C .

A caracterização do substrato de carbono, com e sem tratamento, foi realizada por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho, utilizando o espectrofotômetro Spectrum BX2 da Perkin Elmer, em um intervalo de 452 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . As partículas foram dispersas em KBr para confecção de pastilhas, na proporção em massa de 1 partícula : 100 KBr. A caracterização química dos nanocatalisadores sintetizados foi realizada por Difração de Raios-X, usando o difratômetro modelo Rigaku D/MAX-2100 com uma fonte de radiação de cobre $K\alpha$.

A morfologia e estado de dispersão das nanopartículas no substrato foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando o equipamento Philips EM208S.

A atividade eletrocatalítica dos nanocatalisadores sintetizados para a oxidação do etanol foi realizada por voltametria cíclica. Para as análises, utilizou-se uma célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho foi composto por um disco de grafite com uma área de exposição de $0,29 \text{ cm}^2$, coberta com $136 \mu\text{L}$ de uma solução contendo o nanocatalisador obtido. A solução foi preparada pela mistura, em banho ultrassônico, de 5 mg do nanocatalisador, 2 mL de etanol e $25 \mu\text{L}$ de Náfion®. Como contra-eletrodo, foi utilizado uma placa de platina e, como eletrodo de referência, o calomelano saturado (ECS). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com o potenciostato/galvanostato da Omnimetra PG39A, em uma solução contendo 1 mol.L^{-1} de etanol e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , a 25°C , previamente desaerada com nitrogênio durante 10 minutos. Os eletrodos foram polarizados entre $-0,04$ e $0,96 \text{ V}_{\text{ECS}}$, a uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . Previamente às medições, os eletrodos foram submetidos dez vezes ao ciclo voltamétrico para limpar a superfície.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros obtidos por Espectroscopia no infravermelho das nanopartículas de carbono Vulcan XC-72R, sem tratamento e funcionalizadas com ácido nítrico, são apresentadas nas figuras 1 e 2, respectivamente. A correlação simplificada de grupos funcionais às respectivas frequências é descrita na tabela 1. Na figura 2, observa-se uma

banda de absorção de fraca intensidade na região de $1709 - 1704 \text{ cm}^{-1}$, indicando a presença do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) no carbono funcionalizado. Esta banda não foi observada no espectro do carbono sem tratamento, figura 1. Nos dois espectros, observa-se bandas na região entre $3428 - 3391 \text{ cm}^{-1}$, as quais foram atribuídas à presença de grupos hidroxila ($-\text{OH}$), amina ($\text{N}-\text{H}$) e umidade. Os dois espectros também exibem bandas nas regiões de $2913 - 2833 \text{ cm}^{-1}$, relacionadas aos grupos CH_3 e CH_2 , as quais foram associadas à decomposição térmica incompleta da celulose na obtenção do carbono Vulcan (ARICO et al., 2006). A funcionalização do carbono visou promover a dispersão das nanopartículas catalisadoras no substrato de carbono.

Figura 1: Espectro de infravermelho do carbono sem tratamento.

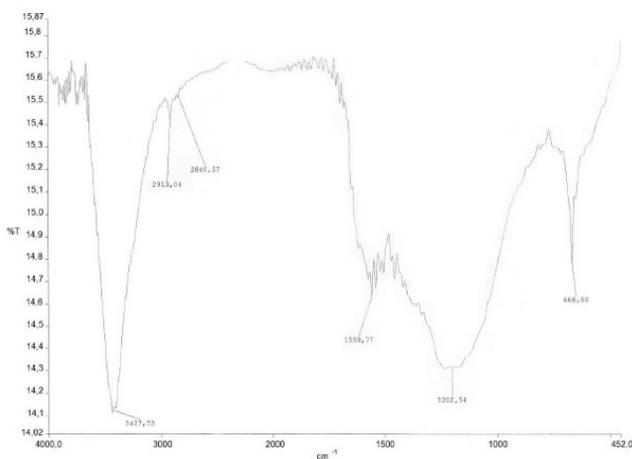


Figura 2: Espectro de infravermelho do carbono funcionalizado.

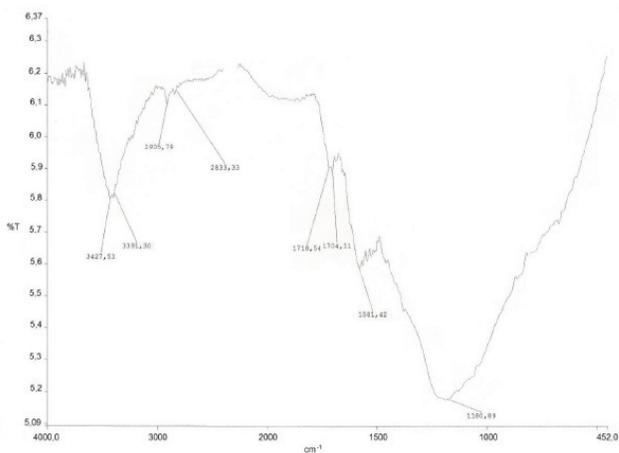


Tabela 1. Correlação simplificada de grupos funcionais presentes no carbono sem tratamento e no carbono funcionalizado.

Amostra	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Correlação simplificada de grupos funcionais
Carbono sem tratamento	2328 – 3399	O-H, N-H, umidade
	2913 – 2841	C-H (CH ₃ , CH ₂)
	669	C-X, SO ₄₋₂
carbono funcionalizado	3428 – 3391	O-H, N-H, umidade
	2906 – 2833	C-H (CH ₃ , CH ₂)
	1709 – 1704	C=O

Os difratogramas de Raios-X exibiram picos 2θ em 39, 46 e 68° para todos os catalisadores sintetizados, Figuras 3 a 6. Estes picos foram atribuídos aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, típicos de cristalitos de platina de estrutura cúbica de face centrada (OLIVEIRA NETO, 2008; CORREA, 2012). Os picos 2θ : 27, 34, 54° indicam a presença de óxido de estanho, principalmente na forma cassiterita, SnO₂ (HSIEH, 2009; ANTOLINI, 2007). O estanho também apresentou-se na forma metálica, indicado pelo picos 2θ : 38 e 46°. Para o catalisador contendo cério, um pico foi revelado em 2θ : 30°, correspondente ao óxido de cério (ANTOLINI, 2007; OLIVEIRA NETO, 2008).

Figura 3: Difratograma de Raios-X do sistema catalítico Pt/C.

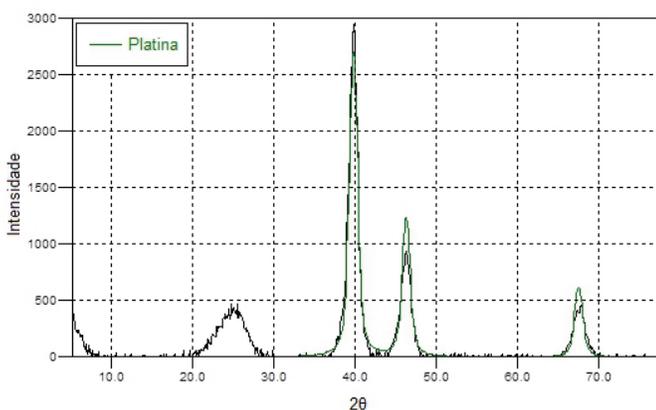


Figura 4: Difratoograma de Raios-X do sistema catalítico 1Pt:1Sn/C.

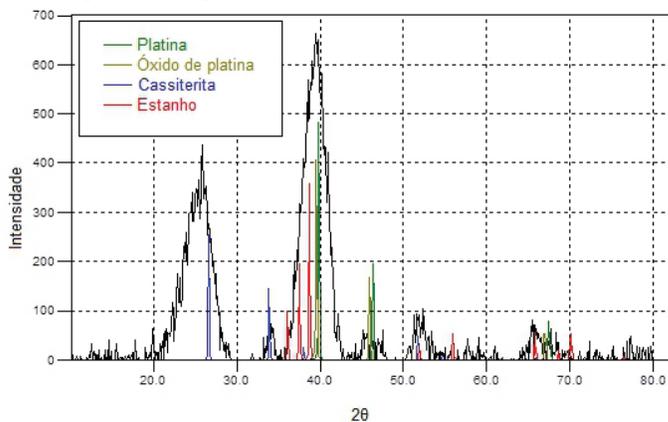


Figura 5: Difratoograma de Raios-X do sistema catalítico 1Pt:1Sn:1Ce/C.

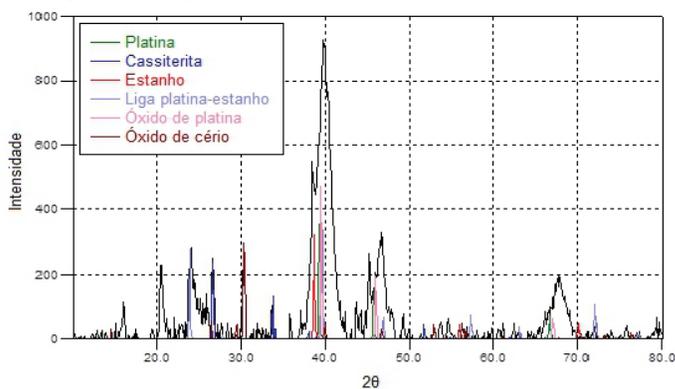
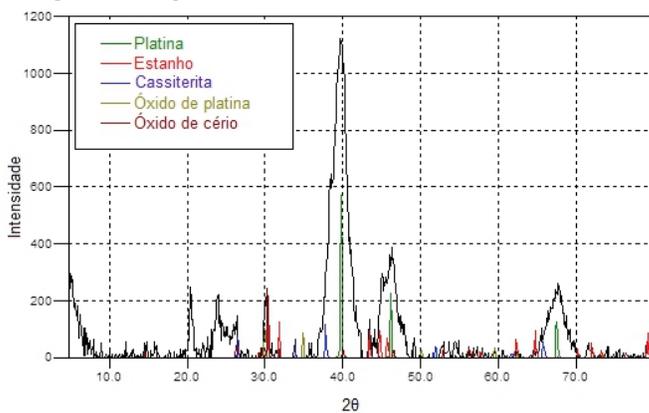


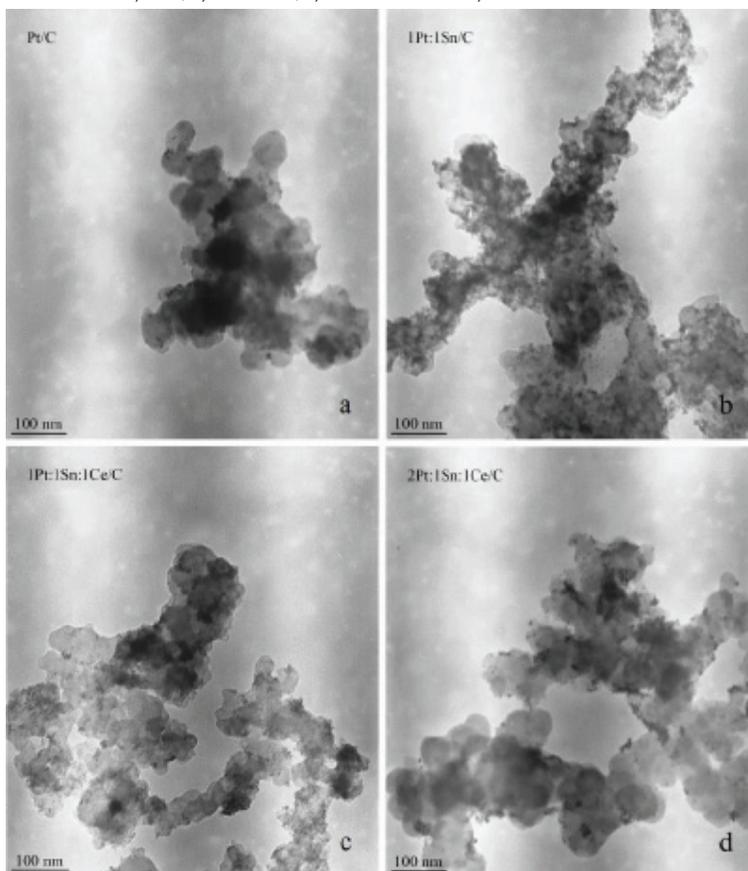
Figura 6: Difratoograma de Raios-X do sistema catalítico 2Pt:1Sn:1Ce/C.



As eletromicrografias, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, figura 7, mostram as estruturas morfológicas dos quatro sistemas catalíticos obtidos. É possível observar o substrato de carbono, representado pelas partículas acinzentadas de maior tamanho na figura. Os depósitos metálicos no substrato são representados nas imagens pelos pequenos pontos escuros. Para todos os sistemas analisados, obteve-se nanopartículas depositadas no carbono. Estas apresentaram diâmetro médio inferior a 5 nm. Quanto menor a partícula, maior a área para a eletrocatalise para uma mesma massa, e mais economicamente viável para a confecção de eletrodos contendo platina (TAYAL, 2011).

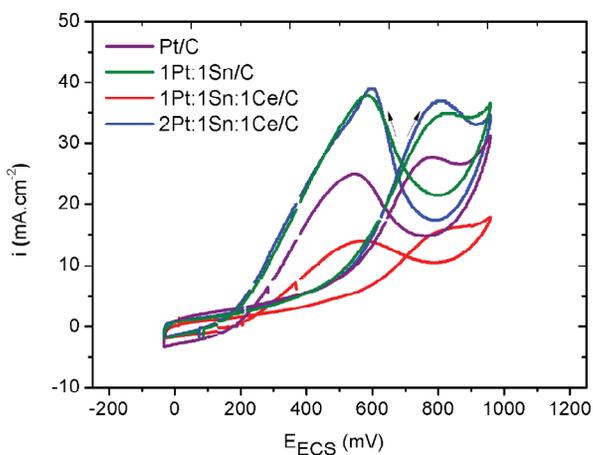
A distribuição dos depósitos no substrato de carbono, no entanto, não foi uniforme, ocorrendo aglomerações principalmente nos contornos das partículas. A dispersão dos depósitos sobre o suporte é importante para garantir a exposição da área superficial com eficiência.

Figura 7: Eletromicrografias por microscopia eletrônica de transmissão dos diferentes sistemas catalíticos sintetizados: a) Pt/C, b) 1Pt:1Sn/C, c) 1Pt:1Sn:1Ce/C e d) 2Pt:1Sn:1Ce/C.



Os voltamogramas cíclicos, figura 8, exibiram picos de oxidação do etanol para todos os sistemas catalíticos sintetizados em cerca 800 mV_{ECS} (curva direta). As curvas revelaram que a adição de estanho ao eletrodo base platina promoveu a eletro-oxidação do etanol. Densidades de corrente maiores foram observadas para o eletrodo 1Pt:1Sn/C, comparado ao eletrodo Pt/C. A adição de estanho e cério, constituindo 50% do eletrodo em relação ao teor de platina, 1Pt:1Sn:1Ce, exibiu atividade catalítica reduzida. A adição de cério, na proporção 1Pt:1M (sendo M: Sn e Ce combinados), 2Pt:1Sn:1Ce/C, entretanto, resultou em eletrodos com atividade electrocatalítica similar ao eletrodo 1Pt:1Sn/C. Os resultados evidenciaram que a melhora na atividade catalítica ocorre com a adição de estanho e/ou cério, mantendo a relação 1Pt:1M (M: Sn e/ou Ce), comparado aos sistemas contendo somente platina.

Figura 8: Voltamogramas obtidos para os sistemas catalíticos Pt/C, 1Pt:1Sn/C, 1Pt:1Sn:1Ce/C e 2Pt:1Sn:1Ce/C em solução 1 mol.L⁻¹ de etanol e 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, a 25°C.



CONCLUSÕES

As nanopartículas obtidas apresentaram diâmetro médio inferior a 5 nm. Estas se depositaram irregularmente sobre o suporte, com tendência a aglomerados nas bordas do carbono. Todos os sistemas catalíticos apresentaram platina na forma metálica e estanho e cério, principalmente, na forma oxidada. Adições de estanho e cério ao eletrodo catalítico de platina promoveram a eletro-oxidação do etanol em sistemas em que a platina é mantida na relação de 1Pt:1M (onde M: estanho e/ou cério). Entretanto, sistemas em que a proporção de platina é menor, como no nanocatalisador 1Pt:1Sn:1Ce/C, o desempenho é inferior ao sistema que apresenta somente platina, Pt/C.

REFERÊNCIAS

- ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1-12, abr. 2007.
- ARICO, E. M. et al. Aplicação de FTIR nas etapas de síntese de carbono funcionalizado com cabeleiras poliméricas para uso em células a combustível PEM. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29, 2006, Àguas de Lindóia. **Química é energia: Transforma a vida e preserva o ambiente**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2006. p. FQ051-FQ051.
- CARMO, M. D. **Preparação, caracterização e avaliação de carbono funcionalizado para aplicações em células a combustível tipo PEM**. 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- CORREA, P. S. et al. Effect of decreasing platinum amount in Pt-Sn-Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 9314-9323, jun. 2012.
- HSIEH, C.; LIN, J. Y. Fabrication of bimetallic Pt-M (M = Fe, Co, and Ni) nanoparticle/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 188, p. 347-352, mar. 2009.
- LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2 ed. Chichester. Wiley, 2003.
- OLIVEIRA NETO, A. O. N. et al. Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO₂-C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 1315-1317, set. 2008.
- SALGADO, J. R. C. et al. Effect of functionalized carbon as Pt electrocatalyst support on the methanol oxidation reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 496-504, fev. 2011.
- TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 14884-14897, nov. 2011.
- VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a Combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, p. 28-34, maio 2002.
- WANG, J. et al. Structural designing of Pt-CeO₂/CNTs for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 555-560, fev. 2007.
- YOON, S. R. et al. Modification of polymer electrolyte membranes for DMFCs using Pd films formed by sputtering. **Journal of Power Sources**, v. 106, p. 215-223, abr. 2002.