

Preparação de catalisadores de Pt-Zn para a reação de eletro-oxidação de ácido acético (ácido etanóico)

Caroline Teixeira Rodrigues, Flávio Colmati Júnior.
Instituto de Química-UFG, CP131, CEP 74001-970, Brasil
colmati@quimica.ufg.br

PALAVRAS-CHAVE: PEMFC, eletrocatalise, platina, etanol.

1 – INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda de energia e busca por novas fontes de energia limpa e renovável, as pesquisas na área da eletroquímica para geração de energia são cada vez mais recorrentes, visto que se pode transformar energia química em energia elétrica por meio de reação de oxido-redução.

Neste panorama, surge a células a combustível que é um sistema eletroquímico que converte energia química em energia elétrica (trabalho) com alta eficiência e com baixos índices de poluição¹.

Como aplicação tecnológica, células a combustível podem ser utilizadas no lugar de baterias em aparelhos eletroportáteis e motores elétricos nos veículos. Alguns protótipos demonstrativos já estão disponíveis.

As células a combustível são consideradas fontes de energia limpa uma vez que não liberam hidrocarbonetos, que são os principais gases responsáveis pelo efeito estufa, e materiais particulados na atmosfera e ainda possuem a vantagem de terem alta eficiência termodinâmica².

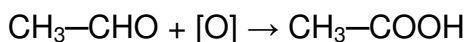
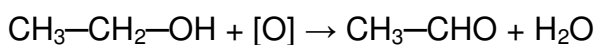
O resultado do funcionamento da célula é a energia elétrica, água, dióxido de carbono, e calor dissipado pelo sistema.

1.1 – Mecanismo de reação

O ânodo da célula a combustível é alimentado com etanol e a oxidação deste combustível passa por várias etapas intermediárias, e em geral quando se faz essa reação encontram-se como produtos: monóxido de carbono, ácido acético e acetaldeído, compostos intermediários dessa oxidação.



A quantidade de etanol convertida a CO_2 é pequena. Atualmente, o mecanismo proposto para essa reação é:



O que mostra a ineficiência dos catalisadores em geral³.

A oxidação completa do etanol é particularmente difícil de obter, pois apesar das ligações C—H e O—H serem fáceis de romper a ligação C-C é difíceis de romper o que acarreta na oxidação incompleta desta molécula. Por isso, a busca de eletrocatalisadores para esta reação é de fundamental importância para o desenvolvimento da eletrooxidação do etanol⁴.

1.2 – Eletrocatalisadores de Platina

A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores por ser um dos mais eficientes para uma série de reações eletroquímicas, pois no presente é o melhor catalisador para a quebra das ligações C—H e O—H nos potenciais de interesse de operação das células a combustível. A platina pode ser usada tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica, aumentando consideravelmente a cinética das reações eletródicas e possibilitando o desenvolvimento tecnológico das células a combustíveis.

Como a platina é um bom catalisador para romper ligações C-H e O-H⁵⁻⁷, é importante avaliar o desenvolvimento de eletrocatalisadores de ligas metálicas com um metal de transição, para romper a ligação C-C. Contudo, pode-se analisar a adição de um terceiro metal a esse catalisador. O segundo ou terceiro metal (co-catalisadores) ajudam a oxidar completamente o álcool tanto quanto desvenenar a platina, ou seja, oxidar intermediários de reação que ficam adsorvidos na superfície catalítica.

Com o intuito de aumentar a área superficial e diminuir a quantidade de metal utilizada tem sido relatado na literatura que o simples agregado de partículas de catalisador não é a melhor solução para obter eficiências elevadas. Com isso, pesquisas realizadas têm levado ao desenvolvimento dos chamados eletrocatalisadores dispersos ou suportados⁸.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um eletrocatalisador metálico suportado em carbono ativo para a oxidação de ácido acético.

2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 – Preparação dos Catalisadores

Os eletrocatalisadores foram preparados com a composição mássica de 20% de metal sobre carbono Vulcan XC72R de alta área superficial.

A preparação dos catalisadores foi realizada por redução química de íons metálico em solução utilizando-se dois agentes redutores⁹: via ácido fórmico e refluxo de etanol.

As soluções dos íons metálicos foram preparadas separadamente com água deionizada e antes de serem adicionadas ao carbono ativo foram misturadas em quantidades necessárias com o objetivo de se ter a proporção atômica desejada.

O catalisador de Pt-M/C onde M é Zn ou Fe foi preparado de modo semelhante aos de Pt/C. Assim a platina e o segundo metal foram reduzidos e ficaram ancorados na superfície do carbono. Após filtração, o material foi seco em estufa a 65 °C por 12h.

Como precursores metálicos foram utilizados o ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) a $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, óxido de zinco (ZnO) a $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, e nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) a $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, todos em solução aquosa.

2.1.1 Método de redução via ácido fórmico

A redução via ácido fórmico (metanóico) método consiste em uma solução do ácido fórmico, $2,5 \text{ mol L}^{-1}$, a qual se adiciona o pó de carbono e essa suspensão é colocada em banho-maria a uma temperatura de aproximadamente 55°C e sob agitação magnética. A esta mistura adicionou-se a solução dos precursores metálicos. A adição dos precursores foi realizada lentamente a fim de evitar que as partículas sintetizadas coalescessem.

2.1.2 Método de redução via refluxo de etanol

A redução via refluxo de etanol consiste em preparar uma mistura com as soluções dos íons precursores metálicos, o pó de carbono ativo e etanol, para que esta fique em refluxo por aproximadamente quatro horas em uma manta aquecedora. A proporção de etanol a ser utilizada é de 3:1 em relação ao volume das soluções dos precursores metálicos.

2.2 – Caracterização Física

A caracterização física dos catalisadores foi realizada por difração de raios-X, a fim de obter o tamanho médio de cristalito aplicando-se a equação de Scherrer e o parâmetro de rede através da equação de Bragg das partículas obtidas. Foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu XRD-6000. A velocidade de varredura utilizada foi de 2° s^{-1} e a faixa varrida foi de (2θ) 20 a 120° . O tamanho de cristalito é aproximadamente o tamanho médio das partículas do catalisador uma vez que as partículas são de tamanho nanométrico, esse dado não é válido para partículas que sejam de maior magnitude.

Por outro lado, o parâmetro de rede indica a distancia Pt-Pt, e com a adição do segundo metal (Zn ou Fe) o parâmetro de rede pode ser alterado indicando a inserção do segundo metal na rede cristalina da platina o que indica a formação de uma solução sólida (liga metálica).

2.3 – Caracterização Eletroquímica

Para a realização dos experimentos eletroquímicos foram preparados eletrodos com os catalisadores de PtZn e PtFe preparados. A preparação do eletrodo consiste em misturar uma parte do catalisador com o agente aglutinante (óleo Nujol® ou Teflon 6% v/v) formando uma pasta que foi colocada em um suporte de eletrodo de carbono pirolítico.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de vidro contendo três eletrodos: O eletrodo de trabalho com os catalisadores em estudo; o eletrodo de referencia de hidrogênio e o contra eletrodo composto de uma

rede de platina. Como eletrólito foi utilizado uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (QUIMEX).

Foram realizados experimentos de voltametria cíclica em um intervalo de potenciais de 250 a 1000 mV, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Essa varredura de potencial foi realizada na ausência e na presença de ácido acético em diferentes concentrações de ácido acético (VETEX).

Todos os experimentos de eletroquímicos foram realizados a temperatura ambiente utilizando um potenciostato micro Autolab conectado a um microcomputador.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram os difratogramas dos catalisadores Pt-Zn/C, Pt-Fe/C e da Pt-E-TEK.

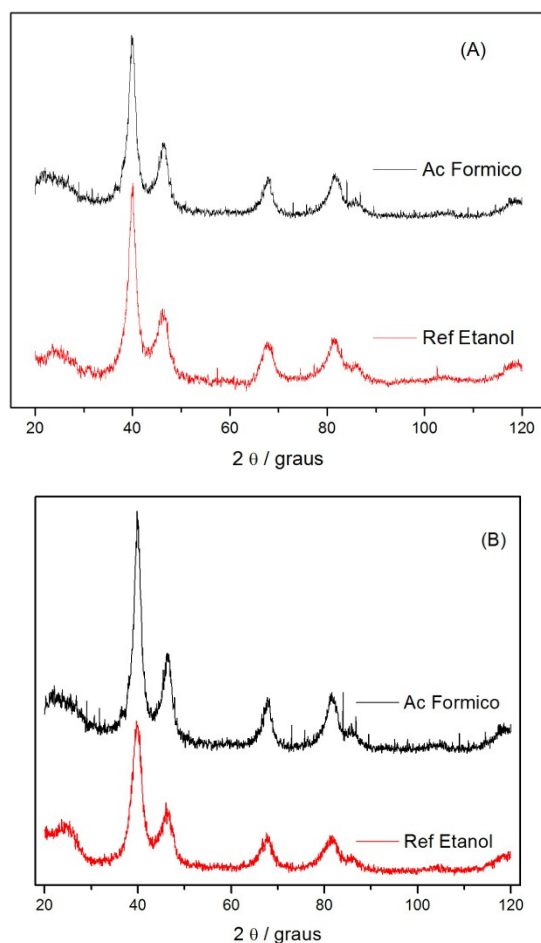


Figura 1 – Difração de raios-X dos catalisadores de Pt-Zn/C (A), e Pt-Fe/C (B), todos com 20% metal/C.

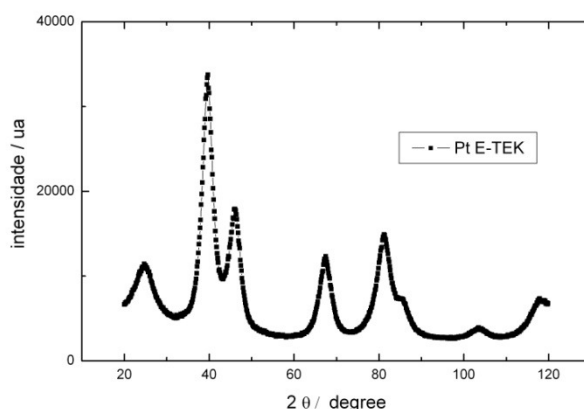


Figura 2 – Difração de raios-X do catalisador de Pt/C E-TEK (C), com 20% metal/C.

A caracterização física dos materiais mostrou que o tamanho de cristalito varia de 1,28 a 4,83 nm. Para o cálculo do tamanho de cristalito e do parâmetro de rede dos materiais foi utilizado o pico 220 que aparece em 2θ aproximadamente igual a 67° . Na tabela 1 podem-se observar os valores obtidos do tamanho médio das partículas e do parâmetro de rede. Para efeito de comparação, o retículo cristalino da platina é cúbico de face centrada, e possui parâmetro de rede teórico de 0,229379452 nm. Também para comparações utiliza-se o catalisador comercial da E-TEK, o qual possui alto desempenho catalítico em PEMFC.

Tabela 1 – Tamanho de cristalito e parâmetro de rede dos catalisadores.

Método de redução	Tamanho (nm)	Parâmetro de rede (nm)
Pt-Zn (ác. fórmico)	4,38	0,39084
Pt-Zn (ref. etanol)	1,93	0,39054
Pt-Fe (ác. fórmico)	2,56	0,39156
Pt-Fe (ref. etanol)	2,52	0,39095
Pt E-TEK	3,0	0,39070

Por análise dos valores de parâmetro de rede, observa-se que houve pequenas variações nos parâmetros de rede excesso para o material de PtFe obtido via ácido fórmico o que indica que neste material ocorreu uma maior inserção de átomos Fe na rede cristalina da platina.

Os resultados eletroquímicos são mostrados em relação ao potencial constante de 0,4; 0,6 e 0,9 V. Isso porque em 0,4, em princípio ainda não existe potencial suficiente para iniciar a reação de oxidação, por outro lado, 0,6 V é um potencial desejado que o catalisador apresente um melhor desempenho eletroquímico. Já em 0,9V todos os materiais devem apresentar atividade eletrocatalítica.

Foram preparados e estudados dois materiais distintos para a reação de oxidação do ácido acético. As Figuras 3 e 4 mostram as curvas de corrente eletroquímica em função da concentração do ácido acético para os materiais de PtZn e PtFe, respectivamente, preparados pelo método de redução via ácido fórmico. Nos dois casos observa-se que a atividade eletrocatalítica aumenta com o aumento do potencial e que mesmo em altas concentrações do ácido acético a corrente em 0,4V é praticamente zero.

Em 0,6V observa-se que a corrente aumenta com o aumento da concentração do ácido acético. Ainda, em 0,9V pode-se observar que a atividade eletrocatalítica acontece mesmo em baixas concentrações de ácido acético para os dois catalisadores preparados (PtZn e PtFe, respectivamente).

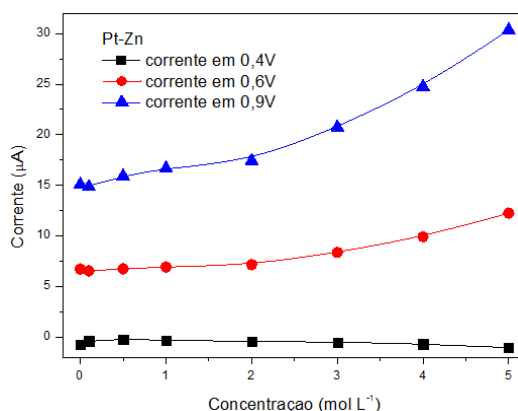


Figura 3 – Corrente em função da concentração de ácido etanóico obtidas com eletrodo de PtZn/C polarizado em potenciais fixo 0,4 V, 0,6V e 0,9 V.

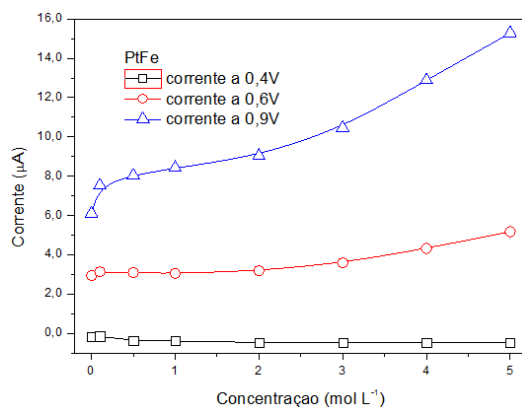


Figura 4 – Corrente em função da concentração de ácido etanóico obtidas com eletrodo de PtFe/C polarizado em potenciais fixo 0,4 V, 0,6V e 0,9 V.

Para uma melhor comparação entre os diferentes materiais (PtFe e PtZn) foi realizada uma comparando o desempenho eletroquímico destes materiais em 0,6V (potencial de trabalho desejado) conforme apresentado na Figura 5 (normalizada em termos de corrente, admitindo corrente zero em concentração zero de ácido acético) observa-se que o PtZn apresenta um aumento de corrente em baixas concentrações do ácido acético. Isto pode ser visto na Figura 4, haja vista que o vetor gradiente da curva da corrente em função da concentração de ácido acético, em 0,6V, é maior no electrocatalisador de PtZn, por outro lado, o PtFe começa ter atividade catalítica apenas em altas concentrações de ácido acético.

Como foram realizados dois métodos de preparação de catalisadores, uma comparação de eficiência eletroquímica entre os métodos é fundamental para a continuidade deste trabalho de pesquisa.

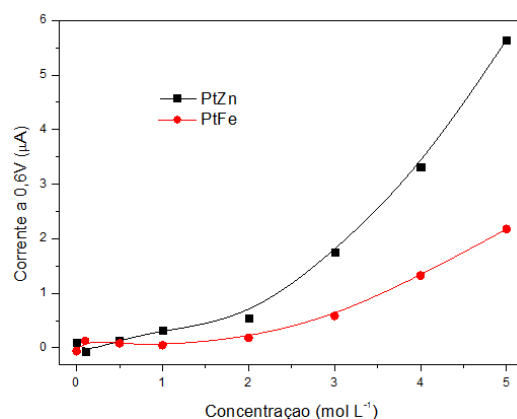


Figura 5 – Comparação da corrente vs. a concentração de ácido acético obtida com o eletrodo polarizado em 0,6V eletrodos de trabalho de PtZn/C e PtFe/C.

Comparando o desempenho do catalisador de PtZn em 0,6V, observou-se que o método de redução via refluxo de etanol mostrou uma maior atividade eletroquímica quando comparado ao método de redução via ácido fórmico, o que é mostrado na Figura 6. Isto pode ser devido à redução mais efetiva dos íons metálicos neste método, principalmente para o segundo metal. Além disso, o tamanho das partículas obtidas da redução via refluxo de etanol são menores, proporcionando uma maior área eletroquimicamente ativa. Em baixos potenciais a atividade eletroquímica dos materiais ainda é similar.

O catalisador de Pt/C comercial fornecido pela E-TEK foi utilizado como padrão de comparação para avaliar a atividade catalítica dos materiais preparados para este trabalho.

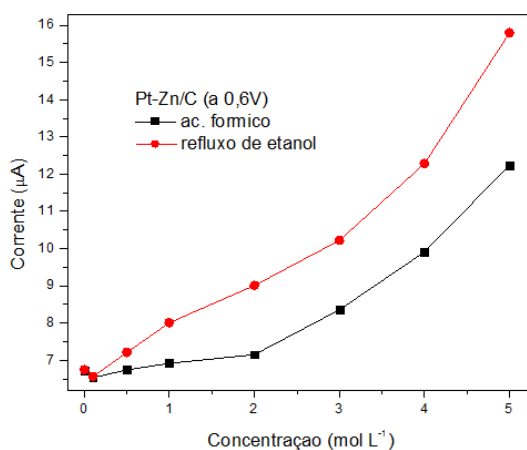


Figura 6 – Curvas de corrente vs. a concentração de ácido acético para o catalisador de Pt-Zn/C polarizado em 0,6V obtido por redução via ácido fórmico e via refluxo de etanol.

Na Figura 7 são apresentadas as curvas de corrente de oxidação de ácido acético em função da concentração deste ácido no eletrólito suporte, estas curvas foram obtidas em 0,6 V para os materiais de PtZn, PtFe e Pt, todos dispersos em carbono ativo de alta área superficial.

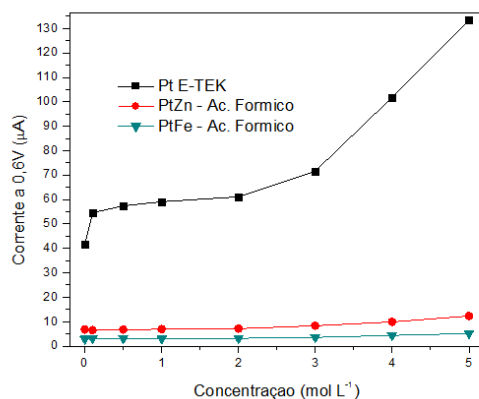


Figura 7 – Curvas de corrente vs. concentração de ácido acético obtidas com os catalisadores de PtZn/C, PtFe/C, redução via ácido fórmico e o catalisador comercial Pt/C (E-TEK).

Observa-se na Figura 7 que a platina comercial apresenta uma maior corrente de oxidação do ácido acético, mesmo em baixas concentrações de ácido. Apesar de o catalisador comercial ter um tamanho de cristalito menor que a maioria dos materiais sintetizados, existe a possibilidade de ter ocorrido formação de aglomerados nas amostras preparadas, o que leva a uma redução da área ativa e, conseqüentemente, menor densidade de corrente.

Foram realizados também experimentos adicionando etanol e depois ácido etanóico. Os resultados do catalisador de PtZn/C reduzido via ácido fórmico, com teflon como agente aglutinante são mostrados na Figura 8. Podemos observar que a corrente elétrica diminui com o aumento da concentração de ácido etanóico no meio reacional.

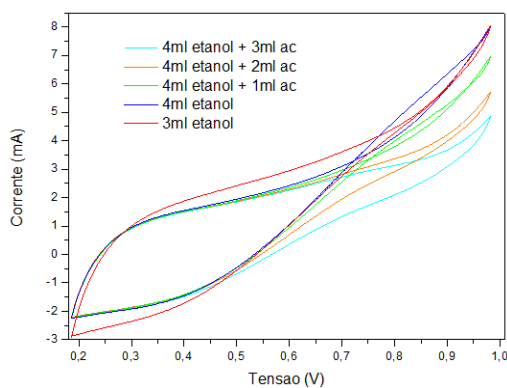


Figura 8 – Voltametria cíclica de PtZn/C, redução via ácido fórmico, na oxidação de etanol e ácido acético.

Na Figura 9, tem-se o voltamograma do catalisador de PtZn/C, com redução via refluxo de etanol, na oxidação de ácido etanóico, utilizando o teflon como agente aglutinante. O pico de oxidação em aproximadamente 0,4V – onde há elevação de corrente com pouco aumento de potencial seguido de queda de corrente com pouco aumento de potencial – visto diminui com o aumento da concentração de ácido etanóico no meio reacional. Mostrando também que o aumento de ácido acético não oxidado no meio diminui a eficiência do catalisador na reação oxidação do ácido nas células a combustível.

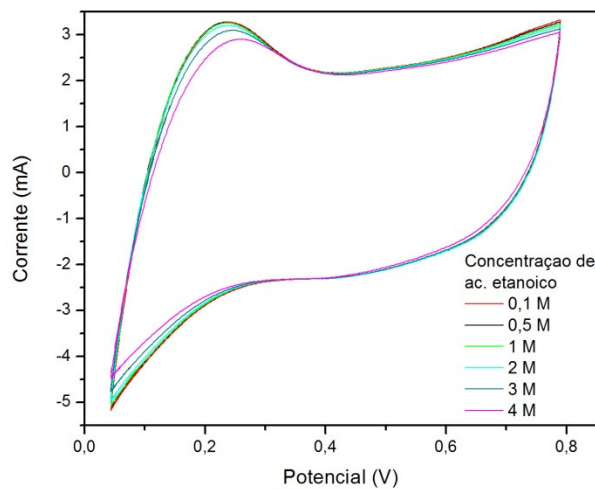


Figura 9 – Voltametria cíclica de PtZn/C, redução via refluxo de etanol, na oxidação de ácido acético, utilizando o teflon como agente aglutinante.

Na Figura 10, tem-se o voltamograma do catalisador de PtZn/C, preparado via redução de refluxo de etanol, porém utilizando o óleo Nujol® como agente aglutinante.

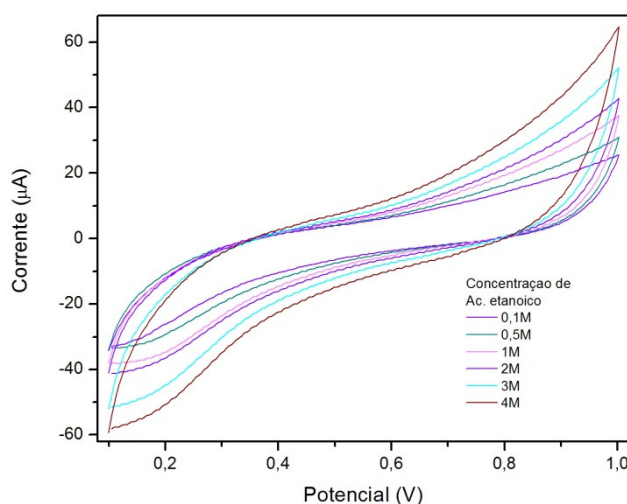


Figura 10 – Voltametria cíclica de PtZn/C, redução via refluxo de etanol, na oxidação de ácido acético, utilizando o óleo Nujol como agente aglutinante.

A análise dos dados obtidos sugere que o eletrodo preparado com óleo Nujol® é mais resistivo ademais, aparentemente o óleo recobre as partículas de PtZn modificando drasticamente o perfil do voltamograma cíclico.

4 – CONCLUSÃO

Os métodos de preparação dos catalisadores dispersos de PtZn e PtFe, suportados em carbono ativo de alta área superficial, utilizados são adequados para a preparação destes materiais produzindo catalisadores ativos para a reação em estudo.

Os catalisadores de PtZn apresentaram uma maior atividade catalítica para a reação de oxidação do ácido acético comparada com a atividade observada para os materiais de PtFe.

O método de redução utilizado para a preparação dos materiais proporciona materiais com diferentes atividades catalíticas sendo que uma maior corrente de oxidação foi observada no material preparado por redução via refluxo de etanol.

5 – AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo 554569/2010-8) e a FUNAPE (01/2008)

REFERÊNCIAS

1. GONZALEZ, E. R., Eletrocatalise e poluição ambiental. *Química Nova*, v. 23, n. 2, p.262-266, 2000.
2. ANTOLINI, E., Review: Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, v. 170, p. 1-12, 2007.
3. IANNIELLO, R.; SCHIMIDT, V.M.; RODRIGUEZ, J. L.; PASTOR, E. J., *J. Electroanal. Chem.*, v. 471, p. 167-179, 1999.
4. LIZCANO-VALBUENA, W. H.; PAGANIN, V. A.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F.; GONZALEZ, E. R., Catalysts for DMFC: relation between morphology and electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 3869-3878, 2003.
5. SALAZAR-BANDA, G. R.; SUFFREDINI, H. B.; CALEGARO, M. L.; TANIMOTO, S. T.; AVACA, L. A., Sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium. *J. Power Sources*, v. 162, p. 9-20, 2006.
6. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M., Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
7. YU, X.; YE, S., Review: Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. *J. Power Sources*, v. 172, p. 133 – 144, 2007.
8. STARZ, K. A. AUER, E.; LEHMANN, Th.; ZUBBER, R, Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications. *J. Power Sources*, v. 84, p. 167-172, 1999.
- 9 SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. G.; LAINARDI, M. GONZALEZ, E. R., Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membranas trocadora de prótons. *Química Nova*, v. 27, n4., p. 648-654, 2004.