

Funcionalização de Carbono para Suporte de Partículas Nanocatalisadoras para a Reação de Eletro-oxidação de Etanol

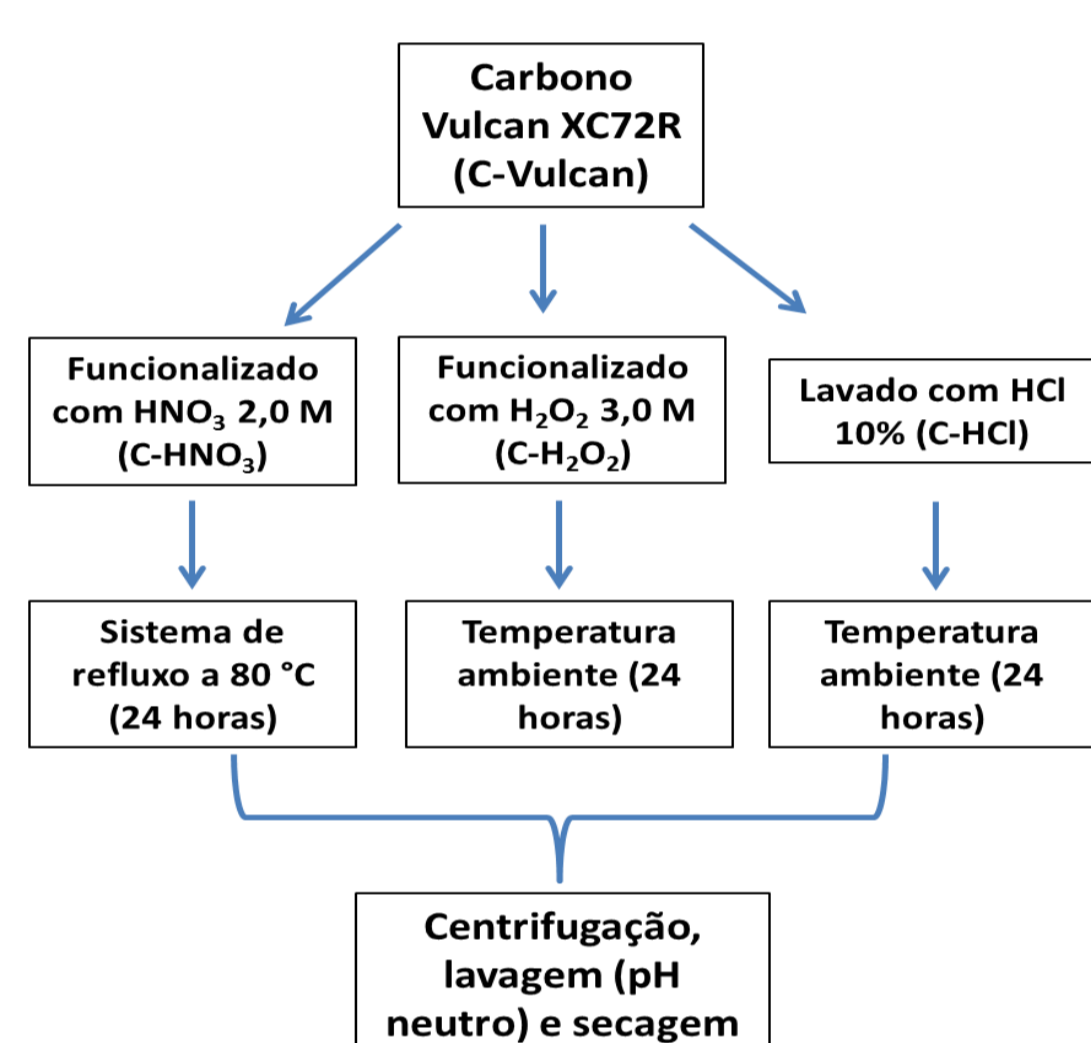
Gabriela Marcondes*
Patrícia dos Santos Correa
Elen Leal da Silva
Cláudio Radtke
Célia de Fraga Malfatti**

INTRODUÇÃO

Células a Combustível de Etanol Direto (DEFCs) são sistemas para conversão de energia química, proveniente da reação de eletro-oxidação do etanol, em energia elétrica. Para tanto, é necessário o uso de catalisadores, capazes de quebrar a ligação C-C da molécula de etanol, bem como permitir a sua total oxidação, para máxima conversão energética. Catalisadores à base de platina ligada com estanho e níquel, suportados em carbono, têm se mostrado eficientes para eletro-oxidar o etanol. Entretanto, a literatura mostra que a distribuição das partículas sobre o suporte de carbono apresenta irregularidades. Dentro deste contexto, nanopartículas catalisadoras à base de Pt, Sn e Ni torna-se necessário um pré-tratamento químico ao carbono, para aumentar a sua área superficial, aumentando também a distribuição e homogeneização das partículas catalisadoras. Além disso, o suporte de carbono pode afetar as propriedades estruturais e eletroquímicas do catalisador. Assim, o tipo de tratamento que o carbono recebe também merece atenção especial. O presente trabalho tem por objetivo estudar ligas de PtNi suportadas em carbono Vulcan sem tratamento e com processos de funcionalização. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Difração de Raios-X (DRX) e Voltametria Cíclica (VC). Os resultados obtidos até o momento mostraram que o tratamento químico dado carbono pode influenciar na formação de ligas de PtNi.

MATERIAIS E MÉTODOS

Funcionalização do Carbono



Síntese dos Catalisadores

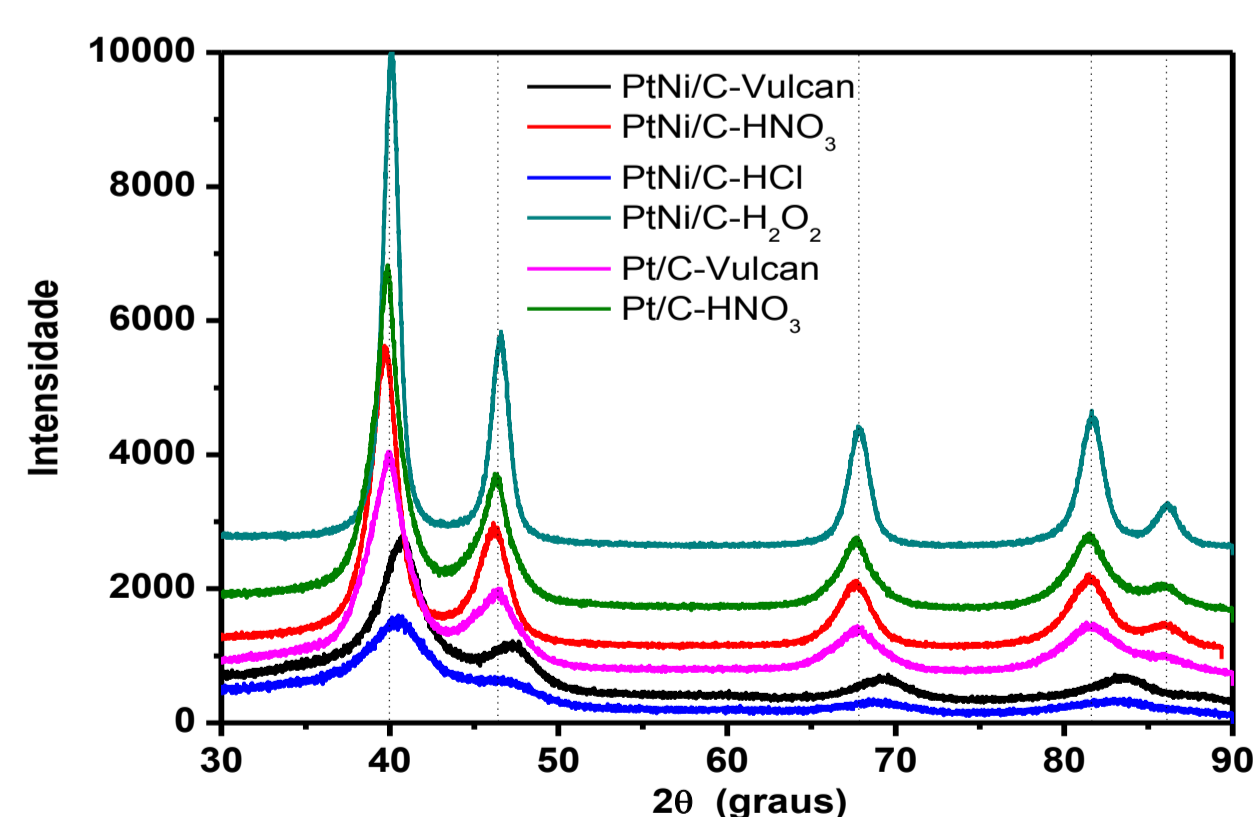
Método: impregnação/redução
Precusores: $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $NiCl_2$
Agente redutor: etilenoglicol
Material de suporte: C-Vulcan, C-HNO₃, C-H₂O₂, C-HCl
Carga Metálica: 40% em massa

Procedimento:

- Dissolução dos sais em etilenoglicol e água;
- Adição do suporte e dispersão em banho ultrassônico;
- Ajuste de pH em torno de 12;
- Aquecimento a 130 °C com sistema de refluxo, sob agitação;
- Centrifugação e lavagem do material com água;
- Secagem em estufa a 80°C

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X (DRX)



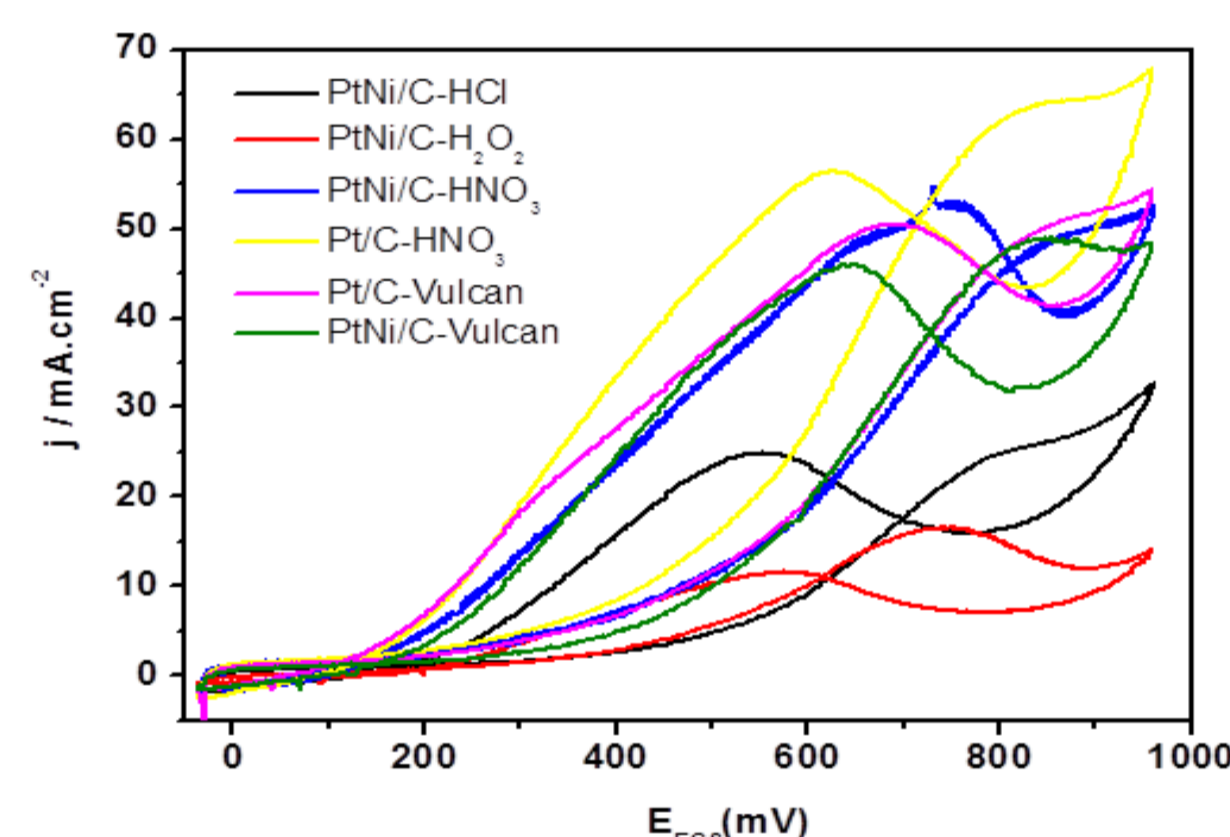
Amostra	Parâmetro de Rede a (Å)	Tamanho de Cristalito (nm)
Pt/C-Vulcan	3,914	3,55
Pt/C-HNO ₃	3,920	4,69
PtNi/C-Vulcan	3,838	3,21
PtNi/C-HNO ₃	3,924	4,25
PtNi/C-H ₂ O ₂	3,901	6,81
PtNi/C-HCl	3,860	2,60

Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Amostra	Composição Nominal (%)	Composição Experimental (%)
PtNi/C-Vulcan	Pt:Ni 67:33	Pt:Ni 74:26
PtNi/C-HNO ₃	Pt:Ni 67:33	Pt:Ni 100:0

PtNi/C-HNO₃ não apresentou Ni na sua composição. Este resultado mostra que, quando a superfície é funcionalizada com ácido nítrico, o níquel não consegue ser reduzido na superfície do carbono e nem precipitado na forma de óxido.

Voltametria Cíclica (VC)



Eletrocatalisador	Varredura Positiva			Varredura Negativa	
	i (mA.cm ⁻²)	E _{max} (mV)	E _{onset} (mV)	i (mA.cm ⁻²)	E _{max} (mV)
Pt/C - Vulcan	51,35	878,90	207,51	50,51	683,59
Pt/C - HNO ₃	63,89	839,84	236,81	56,40	617,67
PtNi/C - Vulcan	48,74	834,96	270	45,96	646,97
PtNi/C - HNO ₃	49,66	871,58	261,23	54,88	729,98
PtNi/C - H ₂ O ₂	16,58	740	168	11,62	574
PtNi/C - HCl	25	805,66	297,85	24,91	551,75

CONCLUSÕES

Verificou-se que a substituição de parte da Pt por Ni em carbono Vulcan promove resultados semelhantes aqueles observados para a Pt pura com relação a oxidação de etanol, evidenciando o efeito positivo da adição de Ni.

A funcionalização do carbono com ácido nítrico melhora o comportamento da Pt pura com relação a oxidação de etanol, entretanto, a funcionalização com HNO₃ impede a formação de ligas de Pt-Ni, não sendo possível verificar o efeito benéfico do Ni neste caso.

Os resultados de difração de raios-X indicam que a funcionalização com peróxido também impede a formação de ligas, porém um estudo mais detalhado de composição por RBS deve ser feito para comprovar este fenômeno. Além disso, a funcionalização com peróxido aumenta o tamanho de cristalito da Pt, o que prejudica a sua atividade catalítica.

A lavagem da superfície de carbono com um ácido não oxidante, HCl, apenas para remover as impurezas, permite a formação de ligas de Pt-Ni, conforme observado pela difração, entretanto, contribui para a obtenção de cristalitos muito pequenos, o quais não favorecem a catálise do etanol.