

ELETRODOS DE NEGRO DE FUMO MODIFICADO COM PLATINA PARA OXIDAÇÃO DE METANOL

Adir Hildo Kalinke¹, Jarem Raul Garcia² & Karen Whonrath²

1-UTFPR – Campus Pato Branco. 2-UEPG.

Resumo - Células de combustível produzem energia elétrica diretamente da energia química sem agredir o meio ambiente. As células abastecidas com H₂ permitem a obtenção de alta eficiência com baixíssima emissão de poluentes, no entanto, custo de produção, dificuldades na manipulação e armazenamento devido sua alta volatilidade levam a sua substituição por metanol e com isso a produção de células menores e mais práticas. Nestas células o metanol é convertido em CO₂ e H₂ no ânodo. O H₂ se quebra em prótons e elétrons e os prótons reagem com o O₂ formando H₂O. Entretanto, a cinética desta reação requer a presença de catalisadores eficientes. A Pt é reconhecida pela sua atividade catalítica, sendo a mais eficiente na quebra das ligações C-H e O-H do metanol. Para aumentar o número de sítios ativos a alternativa tem sido a incorporação de nanopartículas deste metal em materiais de carbono com grande área superficial como o negro de fumo. As medidas de Voltametria cíclica foram obtidas com velocidade de varredura de 30mV.s⁻¹ para os eletrodos de pasta de carbono com 16% de Pt em presença de 2,0mol.L⁻¹ de metanol usando como eletrólito 0,5mol.L⁻¹ de H₂SO₄. Constatou-se que os eletrodos modificados apresentam perfil voltamétrico característico da platina. Observou-se que os picos das correntes de oxidação do metanol para os eletrodos de Kp0/Pt e Kp20/Pt são maiores que os picos das correntes de oxidação do eletrodo de Pt lisa mesmo com carga reduzida de Pt, indicando que a Pt está desempenhando efeito catalítico esperado após a incorporação.

Palavras-Chave: Eletrodo, voltametria, nanopartículas, negro de fumo.

ELECTRODES OF CARBON BLACK MODIFIED WITH PLATINUM FOR OXIDATION OF METHANOL

Abstract- Fuel cells produce electricity directly from chemical energy without harm to the environment. The cells supplied with H₂ allow the attainment of high efficiency with very low pollutant emissions. However, cost of production, difficulties in handling and storage due to its high volatility lead to their replacement by methanol and with it the production of smaller and more practical cells. In these cells the methanol is converted into CO₂ and H₂ in the anode. The H₂ breaks into protons and electrons, and protons react with the O₂ forming H₂O. However, the kinetics of this reaction requires the presence of efficient catalysts. The Pt is recognized by its catalytic activity, being the most efficient in breaking the bonds C-H and O-H of the methanol. To increase the number of active sites the alternative has been the incorporation of this metal nanoparticles in carbon materials with large superficial area such as the carbon black. The measures of cyclical Voltammetry were obtained from scanning rate of 30mV.s⁻¹ for the carbon paste electrodes with 16% of Pt in the presence of 2,0 mol.L⁻¹ of methanol, using as electrolyte 0,5 mol.L⁻¹ of H₂SO₄. It was evidenced that the modified electrodes present voltammetric profile characteristic of platinum. It was observed that the current peaks of oxidation of methanol to the electrodes of Kp0/Pt and Kp20/Pt are bigger than the current peaks of the oxidation of the electrode of the plain Pt even with reduced load of Pt, indicating that the Pt is playing the catalytic effect expected after the incorporation.

KeyWord: Electrodes, voltammetry, nanoparticles, carbon black

1. INTRODUÇÃO

A Pt é conhecida pela sua atividade como eletrocatalisador em muitos processos onde ocorre a transferência de elétrons e o transporte de massa. No entanto, seu custo elevado tem motivado a busca de alternativas que aproveitem ao máximo sua eficiência com o mínimo de carga. Visando melhorar a ação catalítica, métodos alternativos de preparação de eletrocatalisadores são desenvolvidos através da síntese de novos materiais como os suportados monometálicos ou bimetálicos (SALGADO & GONZALEZ, 2003) onde a alta dispersão é obtida através da dissolução dos sais precursores de metais em solventes apropriados. O primeiro grande passo neste sentido deu-se nos anos 70 com imobilização de espécies na superfície de diferentes tipos de eletrodos (LANE, & HUBBARD, 1973). Outro progresso nesta área está relacionado a utilização de polímeros condutores como hospedeiros de vários tipos de espécies iônicas e moleculares com propriedades catalíticas promissoras, dependendo da reação eletroquímica a ser catalisada. Entre os muitos polímeros, os mais usados como matriz hospedeira estão o polipirrol (Ppy), polianilina (PANI).

Materiais a base de carbono como negro de fumo (NF) (BERGAMASKI, 2007), nanotubos de carbono (NTC), carbono vítreo, e carbono aerogel tem sido a escolha em muitos dos trabalhos, pois apresentam alta condutividade, estabilidade, porosidade, grande área superficial e facilidade de difusão das espécies reagentes para os sítios ativos do catalisador (JIA & WANG, 2006). Provavelmente a principal aplicação dos materiais suportados nanometálicos seja na fabricação de células de combustível por ser uma fonte de energia limpa que não agride o meio ambiente e converte energia química diretamente em energia elétrica com muita eficiência. A Pt continua sendo a escolha para nanopartículas suportadas em carbono, por causa da sua atividade eletrocatalítica tanto na oxidação de hidrogênio, metanol e etanol quanto na redução de oxigênio (LIU ET AL., 2007).

Neste trabalho, incorporou-se nanopartículas de Pt em uma matriz orgânica de negro de fumo denominada de Eeônômero (Kp0, Kp20 e Kpy20 da Eeonyx®) utilizando ácido fórmico como agente redutor. A incorporação foi confirmada por medidas de EDX acoplada a MEV, XRD e Voltametria Cíclica (VC). O tamanho das partículas foi calculado pela equação de Scherrer (SCHERRER, 1918).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do material utilizou-se o NF (Kp0) o NF modificado com 20% de polianilina (Kp20) e o NF modificado com 20% de polipirrol (Kpy20)

provenientes da Eeonyx para a síntese de 16%, 37% e 58% de Pt fornecidos pelo ácido cloroplático (H_2PtCl_6) empregando o ácido fórmico como agente redutor. Com esses materiais modificados construíram-se eletrodos de pasta (EPC) utilizados na oxidação de metanol por voltametria cíclica (VC). As medidas foram obtidas em Microprocessador Controlled Potentiostat (OMNI-101) com concentrações de metanol de 0,1 mol.L⁻¹, 0,5 mol.L⁻¹, 1,0 mol.L⁻¹ e 2,0 mol.L⁻¹ na presença de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ utilizando como referência o eletrodo normal de hidrogênio, como auxiliar eletrodo de Pt e com velocidade de varredura de 30 mV.s⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

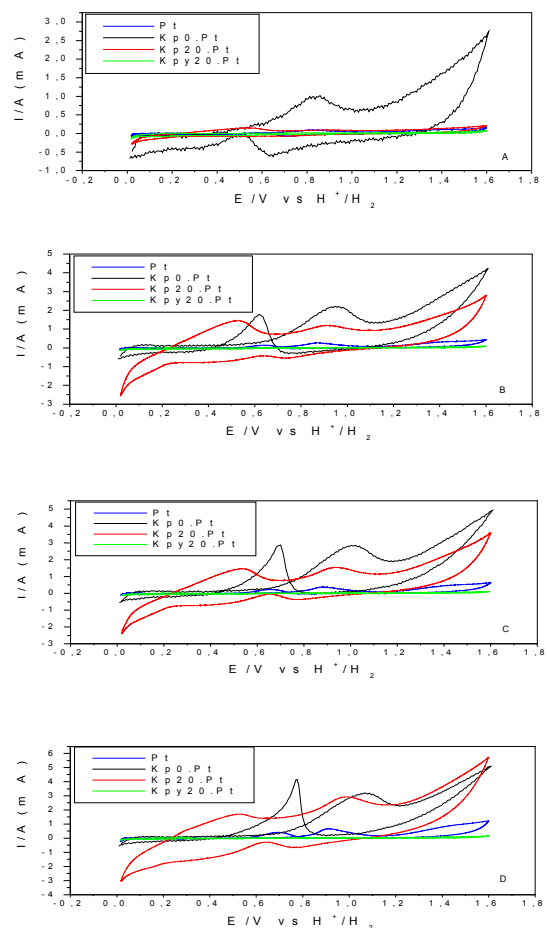


Figura 01. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt, EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt com carga de 16% de Pt para as concentrações de metanol de (A) 0,1 mol.L⁻¹, (B) 0,5 mol.L⁻¹, (C) 1,0 mol.L⁻¹ e (D) 2,0 mol.L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs H⁺/H₂.

A Figura 01 mostra um estudo comparativo entre os eletrodos de Pt lisa e eletrodos modificados com 16% de Pt para todas as concentrações de metanol

investigadas. Pela observação destes gráficos constata-se que os eletrodos de EPC/Kp0/Pt e EPC/Kp20/Pt apresentaram maiores valores de corrente de pico de oxidação que a platina lisa em todas as medidas voltamétricas realizadas. Já o eletrodo de EPC/Kpy20/Pt, embora tenha oxidado o metanol nas concentrações de 16% e 37% de Pt, apresentou correntes de picos de oxidação menores que a platina em todas as situações investigadas.

4. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos através de VC percebe-se que as nanopartículas de Pt foram incorporadas com sucesso nas matrizes dos Eeonômeros, devido ao aumento nas correntes faradaicas nos extremos positivo e negativo. Fica evidente também que as melhores respostas nas condições dos experimentos são obtidas para o Eeonômero não modificado com polímeros condutores (kp0/Pt). O

perfil dos voltamogramas para o Kp0/Pt e Kp20/Pt demonstra que os mesmos apresentam maiores valores de picos de oxidação e que os mesmos podem ser utilizados na oxidação do metanol em substituição a platina lisa. O completo entendimento das respostas eletroquímicas descritas neste trabalho deve ser alcançado por meio de medidas de MET e DRX que estão sendo realizadas.

REFERÊNCIAS

- BERGAMASKI, K.; PINHEIRO, A. L. N.; NETO, E. T.; NART, F. C. *J. Phys. Chem. B*. n. 110, p. 19271-19279, 2006.
- LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. J. *Phys. Chem.* v.77, p.1401, 1973.
- LIU, Z.; SHAMSUZZOHA, M.; ADA, E. T.; REICHERT, W. M.; NIKLES, D. E. *Journal of Power Sources*, n. 164, p. 472-480, 2007.
- SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. *Eclética Química*, v. 28, n. 2, 2003.
- SCHERRER, P. *Gött. Nachr.* v. 2, p. 98, 1918.