

1.06.03 - Química / Físico-química

Avaliando a atividade e estabilidade de nanopartículas metálicas candidatas a ânodo de células a combustível frente à eletro-oxidação de metanol utilizando sistema de análise por injeção em batelada

S. Fonseca⁽¹⁾, R. A. B. da Silva⁽²⁾, C. A. Martins⁽³⁾

1. Estudante de IC da Fac.de Ciências Exatas e Tecnologia da UFGD
2. Pesquisador da Universidade Federal de Uberlândia UFU
3. Pesquisador da Fac.de Ciências Exatas e Tecnologia UFGD / Orientador

Resumo:

O método desenvolvido trata de um dispositivo composto por uma célula de injeção em batelada feita de material polimérico adaptado para comportar um eletrodo impresso modificado com nanopartículas metálicas, uma tampa de altura regulável que acomoda uma micropipeta eletrônica e um potenciostato. O dispositivo desenvolvido é utilizado para avaliação de estabilidade eletroquímica de catalisadores candidatos a ânodo de células a combustível e/ou eletrolisadores alimentados por combustíveis líquidos. O objetivo deste método é expor as nanopartículas a condições menos limpas que as encontradas nos métodos clássicos da literatura e na presença de oxigênio e assim simular um ambiente mais próximo ao encontrado nas células a combustível, avaliando o desempenho de catalisadores metálicos nanoparticulados.

Autorização legal: Dispensado.

Palavras-chave: Célula a combustível, Catalisador nanoparticulado, Dispositivo portátil, Estabilidade eletroquímica.

Apoio financeiro: CNPq, Fundect e Capes

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFGD

Introdução:

As células a combustível (CCs) surgem como dispositivos alternativos para produzir energia com baixo impacto ambiental, por meio de duas reações eletroquímicas, a eletro-oxidação de combustível no ânodo e a redução de oxigênio no cátodo. As CCs são de fácil acondicionamento, podendo trabalhar a baixas temperaturas, além de serem silenciosas. Para que seja produzida energia de forma eficiente, tanto as reações que ocorrem no cátodo quanto as que ocorrem no ânodo precisam ser catalisadas por nanopartículas metálicas (NPs). Um dos maiores desafios para a comercialização de células a combustível que utilizam álcoois de cadeia pequena como combustível é a atividade e a estabilidade de NPs candidatas a ânodo. Neste contexto, muitas pesquisas têm sido realizadas para desenvolver novos catalisadores nanoparticulados mais ativos e estáveis. [1] No entanto, não existe um método padrão para avaliar a estabilidade eletroquímica desses novos catalisadores, isso dificulta a comparação entre os diferentes materiais. [2].

Atualmente os métodos encontrados para se avaliar a estabilidade de NPs metálicas são: (i) submeter o catalisador a sucessivos ciclos voltamétricos, apenas na presença do eletrólito, e monitorar ao longo desse período a queda na área superficial eletroquimicamente ativa [3]; (ii) submeter o catalisador a vários ciclos voltamétricos na presença de combustível, e assim observar a variação na densidade de corrente [4]; e (iii) submeter o catalisador a um transiente de potencial na presença de eletrólito e combustível e, com isso, medir a queda na densidade de corrente pseudo-estacionária [5]. Esses três métodos, embora muito úteis, são realizados em condições de limpeza extrema e na ausência de oxigênio, o que é um cenário distante do ambiente encontrado em células a combustível.

Neste contexto, desenvolvemos um método alternativo para avaliar a atividade e a estabilidade desses catalisadores metálicos baseada na técnica de análise por injeção em batelada.

Metodologia:

Utilizamos um eletrodo impresso modificado com NPs de Pt immobilizadas sobre carbono (Pt/C), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Pt/NTCPMs) e nanofitas de grafeno (Pt/NFs). Os materiais foram sintetizados e caracterizados segundo Teles e colaboradores [1]

Para o desenvolvimento do método, foram utilizados eletrodos impressos da marca Dropsens, modificados com as NPs citadas anteriormente, uma célula polimérica de *Batch Injection Analysis* (BIA) [6] e um potenciostato portátil, como mostra a Figura 1. O eletrodo de trabalho modificado é posicionado perpendicularmente ao fluxo de eletrólito + combustível na posição *wall-jet* (Fig. 1).

Antes de cada medida, a condição superficial das NPs era investigada eletroquimicamente por voltametria cíclica entre -0,15 e 0,9 V (vs. pseudo referência de Ag) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Esta etapa é importante para assegurar reprodutibilidade entre medidas e para obter a área eletroquimicamente ativa, utilizada para normalizar a corrente produzida [7].

O uso da micropipeta eletrônica permite controlar o volume e a velocidade de combustível (+ eletrólito) que chega à superfície do eletrodo. Um transiente anódico é gerado quando o combustível alcança a superfície eletródica polarizada em potencial suscetível para que a reação aconteça (Fig. 2). Em seguida, a corrente diminui em função da dissolução do combustível intacto e dos produtos de oxidação.

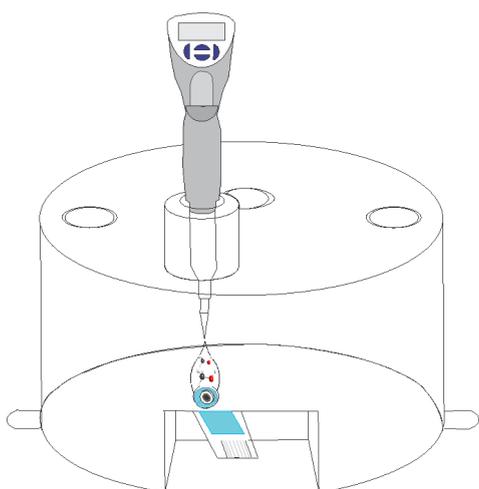


Figura 1. Sistema utilizado para avaliação da estabilidade eletroquímica de catalisadores metálicos nanoparticulados composto de uma célula polimérica adaptada para receber um eletrodo impresso contendo as NPs a serem avaliadas e uma micropipeta eletrônica na posição *wall-jet*. Dimensões meramente ilustrativas.

Por meio da detecção amperométrica é possível monitorar uma sequência de injeções,

gerando sucessivos transientes anódicos, como mostra a Figura 2. Dessa forma, o método consiste em monitorar a densidade de corrente produzida em função de sucessivas injeções de solução contendo um combustível. Os valores de corrente obtidos são normalizados pela carga ou pela área superficial eletroquimicamente ativa, sendo então correlacionados ao valor inicial de modo que a curva de estabilidade é construída utilizando esses valores e do número de injeções. O catalisador que apresenta a menor queda de corrente normalizada em função do número de injeções compreende àquele mais estável

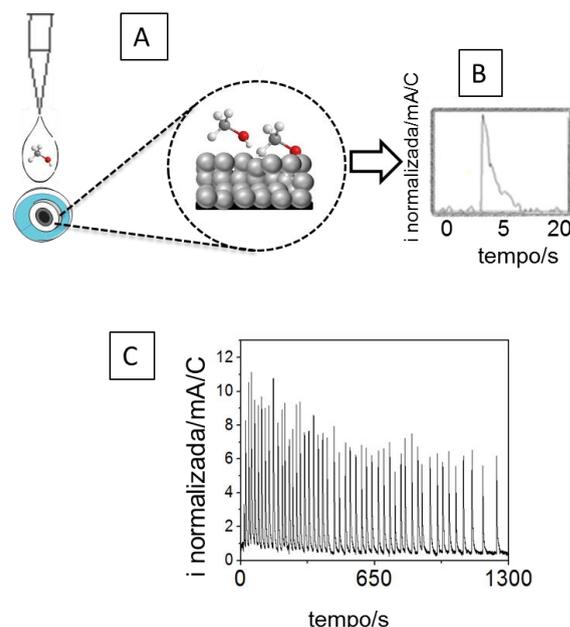


Figura 2. A) Representação da injeção de combustível sobre a superfície do catalisador, B) formação de um transiente anódico para uma injeção e C) formação de sucessivos transientes anódicos para 66 injeções consecutivas.

Considerando a versatilidade do método, investigamos a atividade e estabilidade das NPs de Pt/C, Pt/NTCPMs e Pt/NFs frente à eletro-oxidação de metanol em meio ácido.

Resultados e Discussão:

De modo geral, a estabilidade dos catalisadores Pt/C, Pt/NTCPMs e Pt/NFs frente à eletro-oxidação de metanol diminui em função do número de injeções, como mostra a Figura 3. Nota-se que a estabilidade dessas NPs é similar, isso se deve ao fato de que os três materiais possuem Pt como catalisador. As pequenas alterações se devem a diferença entre os suportes de carbono [1]. O uso de nanofitas de grafeno parece diminuir a estabilidade do catalisador. Esse resultado é diferente ao encontrado por Teles e colaboradores [1]. Uma das razões está no fato de que o método desenvolvido neste

trabalho utiliza o combustível na presença de oxigênio, que compete pelos sítios ativos da Pt.

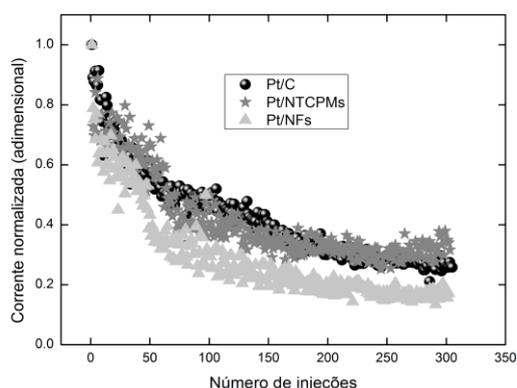


Figura 3. Curva de estabilidade de nanopartículas de Pt imobilizadas sobre diferentes suportes em meio ácido frente à eletro-oxidação de metanol.

A estabilidade eletroquímica avaliada pelo método desenvolvido foi comparada à estabilidade determinada pelo método de monitoramento de densidade de corrente de pico em função de ciclos voltamétricos em célula eletroquímica convencional (não mostrado neste resumo). No método clássico, Pt/NFs apresentaram melhor desempenho, assim como encontrado previamente [4]. Dessa forma, nosso método apresenta resultados adicionais àqueles obtidos pelo método clássico, e sugere que algumas interpretações podem não estar completas.

Conclusões:

- O método desenvolvido mostra um cenário com transporte de massa hidrodinâmico e na presença de oxigênio, o que representa um cenário mais próximo ao encontrado em células a combustível.
- O método desenvolvido possui robustez, é portátil, simples e reproduzível.
- A comparação do método desenvolvido com um método clássico revela novas informações que auxiliam no desenvolvimento de novos catalisadores candidos a ânodos de células a combustível.

Referências bibliográficas

¹TELES, Rodrigo et al. Understanding the Influence of the Biomass-Derived Alcohols on the Activity and Stability of Pt Nanoparticles Supported on Graphene Nanoribbons. **Electrocatalysis**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.151-163, 7 jan. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12678-016-0349-3>

²S. F. Silva, J. Fernandes, R. Teles, R. A. B. da Silva, C. A. Martins. 2016, Brasil. Patent BR1020160083834. Deposited on 04/14/2016.

³MARTINS, Cauê. A et al. Remarkable electrochemical stability of one-step synthesized Pd nanoparticles supported on graphene and multi-walled carbon nanotubes. **Nano Energy**, v. 9, p.142-151, out. 2014.

⁴WANG, Haibo et al. Pd Nanoparticles on Carbon Nitride–Graphene for the Selective Electro-Oxidation of Glycerol in Alkaline Solution. **ACS Catalysis**, [s.l.], v. 5, n. 6, p.3174-3180, 5 jun. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b00183>.

⁵ZHOU, Lin-nan et al. Monolayer of close-packed Pt nanocrystals on a reduced graphene oxide (RGO) nanosheet and its enhanced catalytic performance towards methanol electrooxidation. **Rsc Adv.**, [s.l.], v. 5, n. 57, p.46017-46025, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra03007b>.

⁶QUINTINO, Maria .S. M.; ANGNES, Lúcio. Batch Injection Analysis: An Almost Unexplored Powerful Tool. **Electroanalysis**, [s.l.], v. 16, n. 7, p.513-523, abr. 2004. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200302878>.

⁷ MARTINS, Cauê A. et al. Agglomeration and Cleaning of Carbon Supported Palladium Nanoparticles in Electrochemical Environment. **Electrocatalysis**, [s.l.], v. 5, n. 2, p.204-212, 16 jan. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12678-014-0184-3>