



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES $\text{PtSb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$
SUPPORTADOS EM CARBONO E ATO PELO MÉTODO DA
REDUÇÃO POR ÁLCOOL PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA
DO ETANOL**

Jamil Mahmoud Said Ayoub

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2013

*Dedico este trabalho a minha família em especial aos meus Pais “in memoriam”
Mahmoud Said Ayoub e Mariem Ahmad Ayoub, por todo esforço, carinho, dedicação e
amor incondicional que sempre tiveram comigo e por todos de nossa família.*

*Ao Munir Jamil Mahmoud Ayoub, meu filho,
Minha herança divina, grande companheiro e amigo de sempre*

AGRADECIMENTOS

- Agradeço à “Deus” que é o maior dos engenheiros, onde sem ele não conseguiria efetuar nenhuma realização.
- Aos meus pais em especial “Mahmoud Said Ayoub” e “Mariem Ahmad Ayoub” *“in memorium”* que foram meus alicerces para que eu pudesse chegar onde cheguei através do amor e dedicação recebida por eles.
- Aos meus irmãos pela compreensão, paciência e apoio recebidos por eles para que eu desse sequencia a este trabalho com a certeza de vitória.
- Ao Dr. Marcelo Linardi, Gerente do Centro CCCH.
- Ao Professor Dr. Almir Oliveira Neto, pela orientação, apoio, motivação e paciência dispensada ao longo deste trabalho.
- Ao professor Dr. Estevam Vitório Spinacé pela co-orientação;
- A Tânia da Cunha Costa e Ricardo Rodrigues Dias pela ajuda na execução dos ensaios exploratórios e pesquisa bibliográfica.
- Aos companheiros de jornada Vanderlei, Ivan, Fátima, Roberto, José Carlos, Rosely, Ricardo Band's, Nayara, Rudy, Julio, Dionisio, Adriana, Michele, Marcelo Gaúcho, Vilmária, Roberta, Shayene, Sirlane, Rita, Jéssica, Christina Forbicini.....
- Aos amigos da “Velha Guarda” do PROCON : Seneda, Edgar, Ary, Fornarolo, Kenji, Afonso, Adriano, Marcos Yovanovich
- Aos professores Mauro, Rodrigo e Julio (UFABC) – Ensaio de FTIR.
- Ao Nildemar (experimentos de micrografia) e Vinicius/POLI (ensaio EDX)
- A oficina mecânica do IPEN e seus técnicos por construírem artefatos importantes para essa pesquisa.
- Aos amigos do CCCH indistintamente
- A todos que de alguma forma colaboraram com minha formação e injustamente foram omitidos, divido este trabalho.

“Não se mede o valor de um homem pelas suas roupas ou pelos bens que possui, o verdadeiro valor do homem é o seu caráter, suas idéias e a nobreza dos seus ideais.”

Charles Chaplin

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtSb₂O₅.SnO₂ SUPORTADOS EM CARBONO E ATO PELO MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL

Jamil Mahmoud Said Ayoub

RESUMO

Os eletrocatalisadores PtSn / C-ATO com Pt e Sn com diferentes relações atômicas (90:10, 70:30 e 50:50) foram preparados em uma única etapa pelo processo de redução por álcool usando H₂PtCl₆.6H₂O e SnCl₂.2H₂O como fontes de metais e etileno glicol como solvente e agente redutor e de uma mistura física de carbono Vulcan XC72 (85% em peso) e ATO(Sb₂O₅.SnO₂) (15% em peso) como o suporte (C-ATO). Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A atividade catalítica para oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido foi investigada por voltametria cíclica e cronoamperometria em células unitárias de combustível de etanol direto (DEFC). As análises de DRX revelou que Pt (FCC), SnO₂, carbono e fases ATO coexistem nos materiais obtidos. Os estudos eletroquímicos mostraram que os eletrocatalisadores PtSn / C-ATO são mais ativos para oxidação eletroquímica do etanol em comparação ao eletrocatalisador de PtSn / C . As experiências a 100 ° C em células a combustível unitárias (DEFC) mostrou que a densidade de potencia da célula usando PtSn / C-ATO (90:10) foi de aproximadamente 100% mais elevado do que o obtido utilizando PtSn / C (50:50). Os experimentos de infra vermelho FTIR *in-situ* indicaram que a adição de ATO no suporte para eletrocatalisadores PtSn / C favorece a formação do ácido acético como produto, enquanto para PtSn / C o acetaldeído foi o principal produto formado.

PREPARATION OF CATALYSTS $\text{PtSb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ SUPPORTED ON CARBON AND ATO USING THE ALCOHOL REDUCTION METHOD FOR ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ETHANOL

Jamil Mahmoud Said Ayoub

ABSTRACT

PtSn/C-ATO electrocatalysts with different Pt:Sn atomic ratios (90:10, 70:30 and 50:50) were prepared in a single step by an alcohol-reduction process using $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as metal sources and ethylene glycol as solvent and reducing agent and a physical mixture of carbon Vulcan XC72 (85 wt%) and $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (15 wt%) as support (C-ATO). The obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The catalytic activity for ethanol electro-oxidation in acid medium was investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry and in single direct ethanol fuel cell (DEFC). XRD analyses showed that Pt(FCC), SnO_2 , carbon and ATO phases coexist in the obtained materials. The electrochemical studies showed that PtSn/C-ATO electrocatalysts were more active for ethanol electro-oxidation than PtSn/C electrocatalyst. The experiments at 100°C on a single DEFC showed that the power density of the cell using PtSn/C-ATO (90:10) was nearly 100% higher than the one obtained using PtSn/C (50:50). FTIR measurements showed that the addition of ATO to PtSn/C favors the formation of acetic acid as a product while for PtSn/C acetaldehyde was the principal product formed.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL CONDUTORA DE PROTONS (PEMFC).....	20
2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE METANOL DIRETO	22
2.2.1. Mecanismo bifuncional e efeito eletrônico.....	25
2.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL A ETANOL DIRETO (DEFC).....	26
2.3.1 Mecanismos da reação de oxidação eletroquímica do etanol em eletrocatalisadores de Pt pura.....	29
2.3.2 Mecanismos da reação de oxidação do etanol em eletrocatalisadores de PtSn/C.....	34
2.4. ELETROCATALISADOR PLATINA – ESTANHO.....	36
2.5 SUPORTE.....	41
2.6 MEMBRANAS	43
2.7 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES	44
3. OBJETIVOS.....	48
4. EXPERIMENTAL	49
4.1. SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES.....	49
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES	51
4.2.1. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.....	52
4.2.2 Difração de Raios X.....	53
4.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão.....	54
4.2.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). 55	
4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	56
4.3.1. Estudo da oxidação eletroquímica do Etanol e avaliação eletrocatalítica dos eletrocatalisadores	57

4.4 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO	60
4.4.1 Testes em células a combustível unitárias	60
4.4.2 Tratamento das membranas para confecção dos MEA's	60
4.4.3 Preparação dos eletrodos	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES UTILIZANDO CARBONO COMO SUPORTE.....	66
5.2 PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES UTILIZANDO CARBONO E ATO COMO SUPORTE	78
6. CONCLUSÕES	101
7. TRABALHOS PUBLICADOS	103
7.1 ARTIGOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS	103
7.2. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NO BRASIL	104
7.3. TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO NO EXTERIOR.....	104
8. TRABALHOS FUTUROS.....	105
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS

A – Ampere

A° - Angstrom – 1×10^{-10} m

AFC – Alkaline fuel cells

ATO – Antimony-doped tin oxide

ATR – Attenuated Total Reflectance

DAFC – Direct alcohol fuel cell

DEFC – Direct ethanol fuel cell

DMFC – Direct methanol fuel cell

EDX – Energy-dispersive X-ray

EOR - Ethanol oxidation reaction

FCC – Fase cúbica de faces centradas

FTIRS – In situ Fourier transform infrared spectroscopy

ITO – Indium-doped tin oxide

MCFC – Molten carbonate fuel cell

MEA – Membrane electrode assembly

PAFC – Phosphoric acid fuel cell

PEMFC – Proton exchange fuel cell

RHE – Reversible hydrogen electrode

SOFC – Solid oxide fuel cell

TEM – Transmission electronic microscopy

V – volt

VC – Voltametria Cíclica

XDR – X-ray diffraction

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) [45].....	21
FIGURA 2 - Representação esquemática do mecanismo de oxidação do metanol, proposto por Iwasita e Colaboradores [16].	23
FIGURA 3 - Representação da fórmula estrutural da molécula de etanol [97]	27
FIGURA 4 - Célula a combustível de Etanol Direto (adaptada)[45].	28
FIGURA 5 - Esquema das rotas paralelas de oxidação de etanol [35]	30
FIGURA 6 - Estrutura química da membrana Nafion® [16].	44
FIGURA 7 - Diagrama de Blocos do Processo de síntese via Redução por Álcool	50
FIGURA 8 . Célula espectroeletróquímica para experimentos de ATR-FTIR <i>in situ</i>	56
FIGURA 9 - Esquema simplificado da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de oxidação eletroquímica do etanol[111].	58
FIGURA 10 . Eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa[111]......	59
FIGURA 11 . MEA entre as molduras de teflon (a) e Conjunto eletrodos-membrana - MEA (b).....	62
FIGURA 12 . Placa condutora de carbono com destaque para os canais de condução de gás tipo serpentina (a) e para os espaçadores (MEA+Vedação) (b).....	62
FIGURA 13 . Prensa utilizada na prensagem dos MEA's.....	63
FIGURA 14 . Estação de testes utilizada na alimentação das células e nas medidas de potencial e corrente para o levantamento das curvas de polarização.....	64

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

