

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PdAu/C PELO MÉTODO DA REDUÇÃO VIA BOROHIDRETO PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETILENOGLICOL EM MEIO ALCALINO

Michele Brandalise¹, Marcelo M. Tusi^{1,2}, Vilmária Aparecida Ribeiro¹, Mauro Coelho dos Santos²,
Estevam V. Spinacé¹, Almir Oliveira Neto¹

¹Centro de Células a Combustível e Hidrogênio, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, SP, Brasil;

²Centro de Ciências Naturais e Humanas, UFABC, Santo André-SP, Brasil.

aolivei@ipen.br, brandalise@usp.br

RESUMO: Eletrocatalisadores Pd/C, Au/C e PdAu/C foram preparados pelo método da redução por borohidreto usando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como fonte de metais, negro de fumo Vulcan XC72 como suporte e NaBH_4 como agente redutor. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios-X e MEV/EDX. Os estudos para a oxidação eletroquímica do etilenoglicol em meio alcalino foram realizados utilizando a técnica de cronoamperometria em uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. O eletrocatalisador PdAu/C (50:50) apresentou maiores valores de corrente em relação aos demais catalisadores preparados para os estudos realizados após 30 minutos de operação no potencial de 0,4 V.

Palavras-chave: Pd/C, PdAu/C, redução via borohidreto, eletro-oxidação de etilenoglicol, meio alcalino, células a combustível

INTRODUÇÃO

As células a combustível empregando álcool diretamente como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cells* – DAFC) são atrativas fontes de energia para aplicações portáteis, móveis e estacionárias. A utilização de um combustível líquido evita os problemas relacionados à produção, armazenamento e distribuição do hidrogênio. O etilenoglicol pode ser considerado um candidato promissor para DAFCs, porque é menos tóxico do que metanol, além de posuir uma densidade energética próxima a de outros álcoois (metanol e etanol) [1].

A maioria das pesquisas sobre DAFC tem sido feitas em meio ácido e, nestes estudos, catalisadores binários e ternários são amplamente utilizados, porém os eletrocatalisadores a base de platina apresentam um alto custo além da platina ser um metal pouco abundante na natureza. Portanto, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores livres de platina faz-se necessário [2].

Recentemente, com o desenvolvimento de novas membranas de troca iônica, o interesse nos estudos em meio alcalino tem aumentado e, neste meio, a utilização do eletrocatalisador Pd/C tem sido uma alternativa aos eletrocatalisadores de Pt/C. Vale ressaltar que em meio alcalino o Pd/C apresenta uma atividade eletrocatalítica superior ao eletrocatalisador Pt/C. Além disso, tem sido observado que o potencial de início da oxidação de etanol em meio alcalino sobre Pd/C apresenta-se deslocado para valores mais baixos em comparação com a Pt [1-2]. No entanto, estudos são necessários para aumentar a atividade catalítica do Pd para a oxidação de álcoois em meio alcalino. Uma maneira de melhorar a atividade do Pd para a oxidação de álcoois em geral é a adição de Au, formando eletrocatalisadores PdAu/C, pois o ouro é considerado um bom eletrocatalisador em meio alcalino [1].

Neste trabalho foram preparados eletrocatalisadores Pd/C, Au/C e PdAu/C (com diferentes razões atômicas Pd:Au) pelo método da redução por borohidreto de sódio. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por EDX, difração de raios-X e voltametria cíclica e testados para a oxidação eletroquímica do etilenoglicol em meio alcalino.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C e PdAu/C (20% em massa de carga metálica) foram preparados pelo método da redução por borohidreto [3] utilizando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fontes de metais e o negro de fumo Vulcan XC72 como suporte. Neste método de preparação, os sais metálicos, na proporção desejada, e o suporte de carbono são adicionados a uma solução contendo água e álcool isopropílico e, posteriormente, uma solução de borohidreto de sódio é adicionada, de uma vez sob agitação e à temperatura ambiente. Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X, MEV/EDX e voltametria cíclica em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH.

Os estudos eletroquímicos com os eletrocatalisadores obtidos foram realizados usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [3]. O eletrodo de referência foi o eletrodo de Ag/AgCl e o contraeletrodo foi uma placa de platina. As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT 30. As medidas de cronoamperometria foram obtidas em uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etilenoglicol durante 30 minutos de operação no potencial de -0,4 V na presença de N_2 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores para as razões atômicas nominais, razões atômicas obtidas por EDX e tamanho médio de cristalito obtido a partir dos difratogramas de raios-X utilizando a equação de Scherrer.

Tabela 1: Razões atômicas nominais e obtidas por EDX e tamanho médio de cristalito dos diferentes eletrocatalisadores preparados pela redução por borohidreto.

Eletrocatalisador	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Tamanho médio de cristalito (nm)
Pd/C	-	-	2
Au/C	-	-	12
PdAu/C	50:50	55:45	7
PdAu/C	95:5	95:5	2

As razões atômicas obtidas por EDX para os eletrocatalisadores PdAu/C estão próximas às composições nominais. Os difratogramas de raios X para os diferentes eletrocatalisadores obtidos são mostrados na Figura 1.

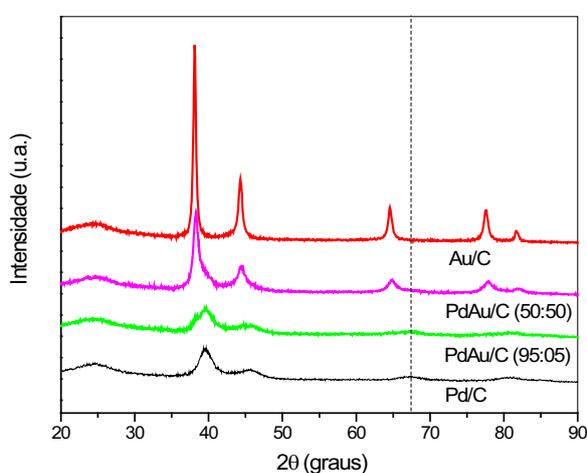


Figura 1: Difratogramas de Raios X para os diferentes eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C e Au/C apresentam cinco picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° os quais são associados, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de paládio e suas ligas. No difratograma de raios-X do eletrocatalisador PdAu/C (50:50) pode-se observar um deslocamento do pico associado ao plano (220) para menores ângulos em relação ao catalisador de Pd/C, indicando a formação de uma liga entre paládio e ouro. O tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores preparados está na faixa entre 2 a 12 nm, com os maiores valores encontrados para materiais ricos em ouro.

A Figura 2 mostra a voltametria cíclica, na ausência de etilenoglicol, em meio alcalino para os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C e Au/C e a Figura 3 apresenta os resultados de cronoamperometria da oxidação eletroquímica do etilenoglicol sobre os eletrocatalisadores citados.

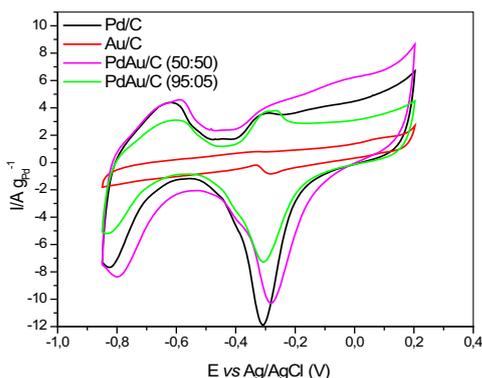


Figura 2: Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C (50:50) e PdAu/C (95:05), preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura de 10mVs⁻¹.

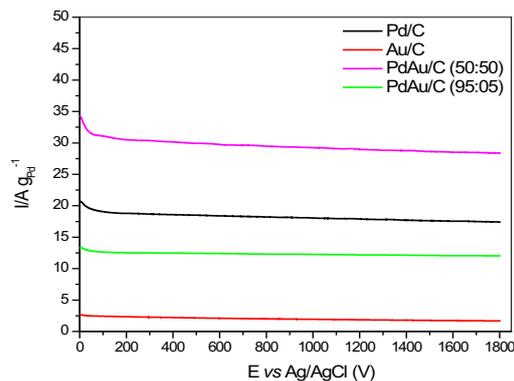


Figura 3: Resultados de cronoamperometria da oxidação do etilenoglicol, em 500mV e à temperatura ambiente, sobre os electrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C (50:50), PdAu/C (95:05) preparados pelo método da redução por borohidreto.

Os dados da Figura 2 mostram na varredura anódica picos na região de potenciais de -850 a -450 mV associados ao processo de adsorção de hidrogênio, sendo que os electrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (95:05) e PdAu/C (50:50) apresentaram uma região de adsorção-desorção de hidrogênio bem-definida, enquanto que o electrocatalisador de Au/C mostrou uma região bastante suprimida indicando que não há processos de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre o ouro. O processo que se inicia em -300 mV pode ser atribuído à formação de óxidos de paládio. Os picos catódicos em, aproximadamente, -300 mV podem ser atribuídos à redução dos óxidos de paládio. O electrocatalisador PdAu/C (50:50) apresentou um aumento no valor de corrente na região de dupla camada elétrica (-300 a 0,0 mV), em comparação com outros electrocatalisadores que poderia ser atribuído à uma maior formação de espécies oxigenadas.

Na Figura 3, os valores de corrente final, após a aplicação de um potencial de -0,4 V *versus* Ag/AgCl por 30 minutos, apresentaram a seguinte ordem: PdAu/C (50:50) > Pd/C > PdAu/C (95:05) > Au/C. Estes resultados mostram que o electrocatalisador PdAu/C (50:50) possui maior atividade catalítica para a oxidação eletroquímica do etilenoglicol que o Pd/C. Todos os electrocatalisadores preparados mostraram, no período de tempo estudado, uma boa estabilidade, sendo que o electrocatalisador PdAu/C (50:50) mostrou a maior estabilidade em comparação aos outros electrocatalisadores estudados.

CONCLUSÕES

O método da redução via boro hidreto mostrou-se efetivo para a obtenção de electrocatalisadores Pd/C e PdAu/C, os quais foram ativos para a eletro-oxidação de etilenoglicol em meio alcalino. Os difratogramas de raios-X destes electrocatalisadores mostraram a estrutura típica cúbica de face centrada do paládio e suas ligas.

Na oxidação eletroquímica do etilenoglicol os electrocatalisadores de Au/C e PdAu/C (95:05) apresentaram-se menos ativos em relação aos catalisadores PdAu/C (50:50) e Pd/C, no entanto o electrocatalisador PdAu/C (50:50) foi mais efetivo em relação as demais formulações preparadas.

AGRADECIMENTOS: CAPES, CNPQ E FAPESP.

REFERÊNCIAS

- [1] XU C., CHENG. L., SHEN P.K., LIU Y. "Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media", *Electrochemistry Communications* 9(5): 997-1001, 2007.
- [2] JIN C., SONG Y., CHEN Z. "A comparative study of the electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on PtAu nanocomposite catalysts in alkaline, neutral and acidic media", *Electrochimica Acta*, 54(16): 4136-4140, 2009.
- [3] SPINACÉ E.V., VALE L.A.I, NETO A.O., LINARDI M. "Preparation of PtRu/C anode electrocatalysts using NaBH₄ as reducing agent and OH⁻ ions as stabilizing agent", *ECS Transactions* 5(1): 89-94, 2006.