

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES Pd/C E PdAu/C VIA REDUÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO GLICEROL EM MEIO ALCALINO

Adriana Napoleão Geraldes¹, Dionisio Furtunato da Silva², Marcelo Linardi²,
Eddy Segura Pino², Estevam Vitório Spinacé², Almir Oliveira Neto², Mauro
Coelho dos Santos¹

¹Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166-Santo André, SP.

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Professor Lineu Prestes,
2242-São Paulo, SP. e-mail: drinager@ig.com.br

Foram preparadas nanopartículas de Pd e PdAu suportadas em carbono de alta área superficial (eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C) submetendo-se misturas água/isopropanol contendo os íons metálicos e o suporte de carbono à irradiação de feixe de elétrons. Os eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C (razão 90:10 e 50:50) obtidos foram caracterizados utilizando as técnicas de análise por energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), voltametria cíclica (VC) e curvas de polarização. Tais eletrocatalisadores foram testados por voltametria cíclica na oxidação eletroquímica de glicerol visando a aplicação como ânodo de células a combustível alcalinas alimentadas diretamente com glicerol (DG AFC). Os eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C nanoparticulados apresentaram-se ativos para a oxidação de glicerol à temperatura ambiente e na temperatura de operação da célula, sendo que a 90 °C a composição Pd:Au 90:10 apresentou melhor atividade que o Pd/C.

Palavras-chave: Pd/C, PdAu/C, eletrocatalisadores, feixe de elétrons, glicerol, célula a combustível.

INTRODUÇÃO

Dentre os diversos tipos de células a combustível uma das tecnologias mais promissoras é a da célula a combustível a membrana trocadora de prótons PEMFC^(1,2). Os inconvenientes operacionais de produção, armazenamento, transporte e distribuição para o gás hidrogênio fizeram aumentar o interesse por células a combustível que utilizam alcoóis diretamente (Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC - Células a combustível alimentadas diretamente a álcool)^(3,4). Recentemente têm surgido estudos sobre a oxidação eletroquímica do glicerol em DGFC (Células a combustível a glicerol direto) devido ao aumento da produção de biodiesel, visto que este

processo gera grandes quantidades de glicerol como subproduto da reação de transesterificação de óleos vegetais ⁽³⁾. Os trabalhos relacionados às DAGFCs (Direct Alkaline Glycerol Fuel Cell – Células a combustível alcalina alimentadas diretamente a glicerol) ⁽⁵⁻⁷⁾ estão focados na pesquisa de novas formulações de catalisadores a base de Pd com metais oxofílicos capazes de fornecer espécies oxigenadas a baixos potenciais a fim de reduzir o envenenamento do eletrodo provocado pela adsorção de espécies intermediárias produzidas durante a oxidação eletroquímica do glicerol que pode reduzir a atividade eletrocatalítica e a posterior desativação do eletrocatalisador ⁽⁸⁻¹⁰⁾. Neste estudo foram investigados os efeitos da temperatura e da composição dos catalisadores preparados via feixe de elétrons no desempenho das DAGFCs.

EXPERIMENTAL

Preparação dos eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C

Foram utilizados $\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) e $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) como fontes de íons metálicos, o álcool 2-propanol (Aldrich Chemical Company, Inc.) como solvente e capturador de radicais hidroxila e Carbon Vulcan[®] XC72R (Cabot Corporation) de alta área superficial (aproximadamente $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) como suportes das nanopartículas metálicas produzidas. Os sais metálicos e o suporte de carbono foram adicionados a uma solução água/álcool. O meio reacional foi irradiado, sob agitação, em um acelerador de elétrons com energia de 1,5 MeV e densidade de elétrons de $1,797 \times 10^{15}$ elétrons por cm^2 (Dynamitron - Radiation Dynamics Inc. – CTR-IPEN-CNEN/SP).

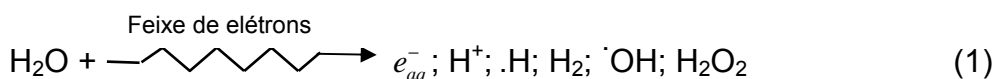
Caracterizações

Os eletrocatalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) realizadas em um difratômetro marca Rigaku, modelo Miniflex II. O tamanho médio de cristalito foi estimado usando a equação de Scherrer ⁽¹¹⁾. A determinação das razões atômicas Pd:M das nanopartículas formadas foi realizada por energia dispersiva de raios X (EDX) utilizando um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30. A atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores foi realizada por voltametria cíclica (VC) usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa ⁽⁹⁾ na presença do eletrólito suporte $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ glicerol. Os experimentos

cronoamperométricos foram realizados na presença do eletrólito de 1,0 mol L⁻¹ KOH em 1,0 mol L⁻¹ glicerol em um potencial de -300 mV vs. Ag/AgCl durante 1800 segundos. As medidas em células unitárias foram realizadas em células de 5 cm². A célula foi alimentada no lado do anodo com glicerol numa concentração de 2,0 mol L⁻¹ em KOH 2,0 mol L⁻¹ e fluxo de 1,0 mL min⁻¹, à temperatura ambiente. O catodo foi alimentado com oxigênio saturado com água ultrapura a 85 °C. A temperatura da célula variou entre 50 e 90 °C. A preparação dos eletrodos de difusão gasosa para uso nas células a combustível unitárias foi realizada pintando com uma tinta catalítica sobre duas camadas difusoras de tecido de carbono teflonado (Carbon Cloth). Os conjuntos membrana-eletrodos foram preparados por meio da prensagem a quente do anodo e do catodo, um em cada lado da membrana alcalina Fumasep-FAA-3 PEEK (Fumasep reforçado com PEEK) (Fumatech), a 80 °C de temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Misturas aquosas, quando submetidas à irradiação com feixe de elétrons sofrem excitação e ionização das moléculas de água, formando as espécies mostradas na reação (1) ⁽¹²⁾.



Os elétrons aquosos, e_{aq}^- , e as espécies $\cdot\text{H}$ (radical hidrogênio), nas condições estudadas, são fortes agentes redutores e reduzem os íons metálicos, M^+ , ao estado de valência zero, M^0 , (Reações 2 e 3):



Similarmente, para íons multivalentes, no caso Pd(IV) e Au(III), a redução ocorre em múltiplas etapas. Por outro lado, os radicais $\cdot\text{OH}$ são capazes de oxidar os íons ou átomos recém formados para estados de oxidação mais altos e assim contrabalançar as reações de redução (Eq. 2 e 3). Assim, adiciona-se à solução capturadores de radicais $\cdot\text{OH}$ como 2-propanol, o qual reage com estes radicais levando a formação de radicais que são capazes

de reduzir os íons metálicos contidos no meio reacional ⁽¹³⁾. Nas condições de preparação utilizadas, os átomos metálicos formados nestas reações se aglomeram ocasionando a formação das nanopartículas metálicas Pd e PdM, suportadas em carbono (Eq. 4) ⁽¹²⁾.



Os eletrocatalisadores preparados apresentaram razões atômicas 91:09 e 58:42, obtidas por EDX, bem próximas das razões nominais, indicando que a maioria dos íons metálicos contidos nas misturas irradiadas foram quimicamente reduzidos a metais e ancorados nos grupos funcionais presentes no carbono utilizado como suporte das partículas metálicas.

Na FIG. 1 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C com razões atômicas nominais de 90:10 e 50:50.

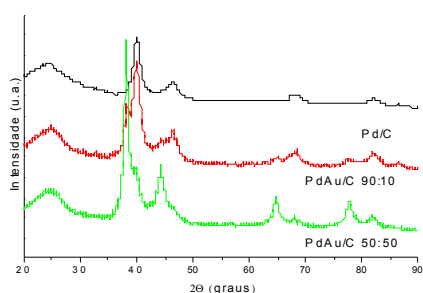


FIGURA 1. DRX dos eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C com razões atômicas 90:10 e 50:50.

O pico de difração que aparece próximo a $2\theta = 25^\circ$ refere-se ao plano (002) da estrutura hexagonal do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R e está presente em todos os difratogramas. Os picos que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 46° , 68° e 82° , também estão presentes em todos os difratogramas e são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) do paládio e suas ligas ^(7,14). O DRX do eletrocatalisador PdAu/C 90:10 apresenta fase rica em paládio mais pronunciada com picos levemente deslocados para ângulos menores em relação ao paládio, sugerindo a incorporação de pequena quantidade de ouro na estrutura cristalina do paládio e discreta fase ouro. No difratograma do PdAu/C 50:50 temos uma fase rica em ouro e fase paládio com picos ligeiramente deslocados para ângulos menores em relação aos picos do paládio puro, sugerindo a incorporação de maior quantidade de paládio na

estrutura cristalina do ouro. Os materiais analisados apresentaram tamanho médio de cristalito, estimados pela equação de Scherrer, em torno de 5,2 nm.

Na FIG. 2(A) são mostrados os VCs obtidos à temperatura ambiente, em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e, na FIG. 2(B) são mostradas as cronoamperometrias em potencial fixo de $-0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ durante 30 min, referentes aos eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C com razões atômicas 90:10 e 50:50.

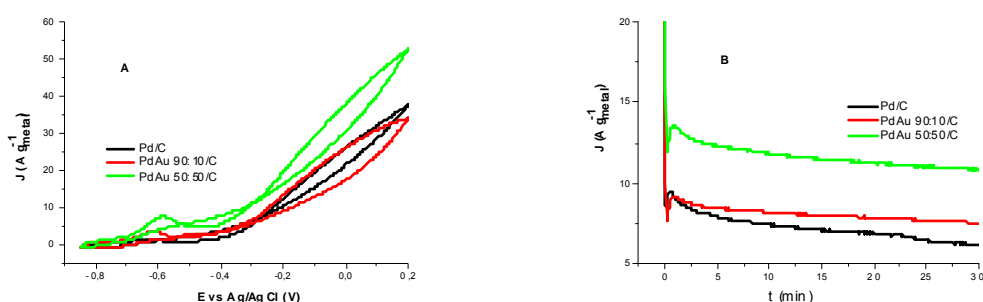


FIGURA 2. VCs dos eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C com razões atômicas 90:10 e 50:50, na presença de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (A), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e as cronoamperometrias (B) dos mesmos.

O voltamograma obtido durante a oxidação eletroquímica do glicerol no eletrocatalisador Pd/C apresentou potencial onset em $-0,650 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. O VC do eletrocatalisador PdAu/C 90:10 apresentou maior potencial onset ($-0,600 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) enquanto que o eletrocatalisador PdAu/C 50:50 apresentou maior densidade de corrente que os demais. Nas medidas cronoamperometricas o eletrocatalisador Pd/C apresentou uma queda mais pronunciada no valor de densidade de corrente, enquanto que os eletrocatalisadores PdAu/C com razão atômica 90:10 e 50:50 foram mais estáveis, uma vez que a queda na densidade de corrente foi menor.

Nas FIGs. 3 A, B e C são apresentadas as curvas de polarização e de densidade de potência dos MEAs preparados com os eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C 90:10 e 50:50.

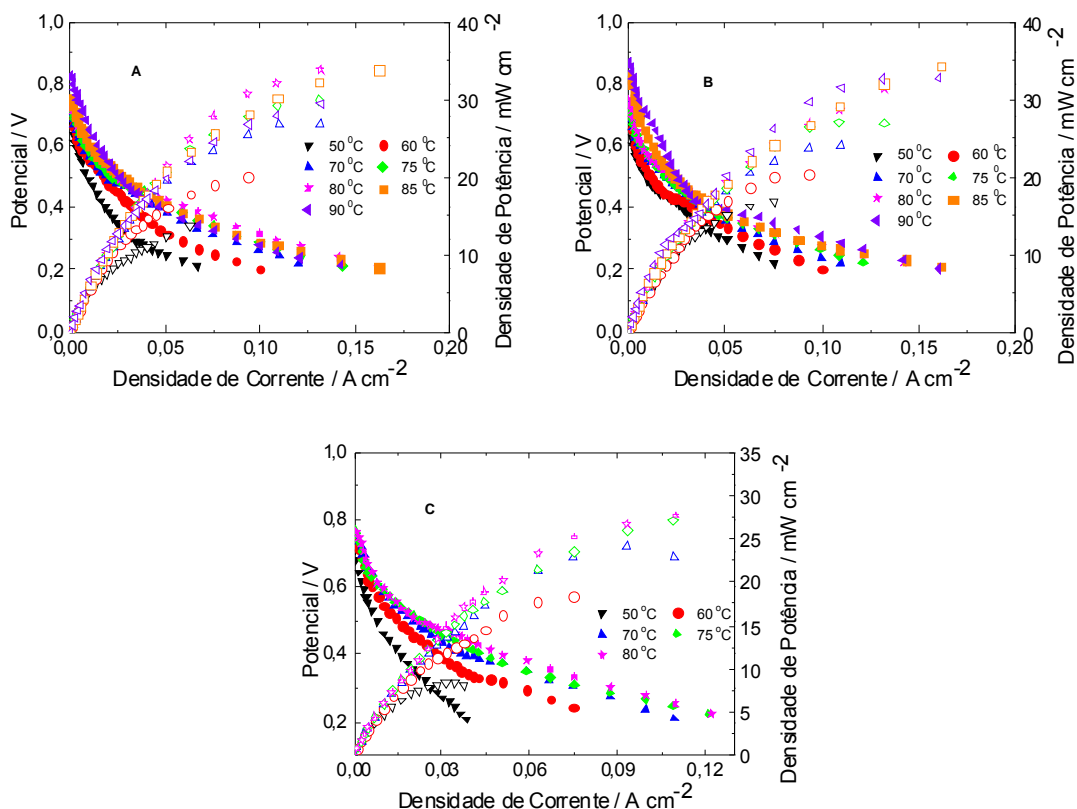


FIGURA 3. Curvas de polarização e densidade de potência do eletrocatalisador Pd/C (A) PdAu/C 90:10 (B) e 50:50 (C), em 2,0 mol.L⁻¹ glicerol.

As densidades máximas de potência obtidas com os MEAs preparados com eletrocatalisadores estão reunidas na TAB. 1.

TABELA 1. Densidades máximas de potência obtidas com o MEA Pd/C e PdAu/C – Fumasep-FAA-3 PEEK –Pd/C, alimentado com glicerol em KOH 2,0 mol.L⁻¹.

T _{célula} / °C	P _{max} / mW.cm ⁻²		
	Pd/C	PdAu/C 90:10	PdAu/C 50:50
50	13	17	8
60	20	21	18
70	27	24	24
75	30	27	27
80	34	31	28
85	34	34	-
90	30	33	-

Pmax = densidade de potência máxima.

As maiores densidades de potência obtidas com os MEAs foram geradas à temperatura de 85 °C é um indicativo da melhor temperatura de operação para os MEAs baseados em paládio sendo que a 90 °C a composição Pd:Au 90:10 apresentou melhor atividade que o Pd/C.

CONCLUSÕES

A atividade dos eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C preparados neste trabalho foi avaliada na oxidação direta de glicerol em células alcalinas unitárias em condições reais de uso por meio de curvas de polarização obtidas em estação experimental de testes. Todos os eletrocatalisadores também foram caracterizados por EDX, DRX, VC. A temperatura de operação da célula variou de 50 a 90 °C, e foi constatado que a melhor faixa de temperatura está entre 75-85 °C, sendo que a 90 °C a atividade em célula do eletrocatalisador PdAu/C 90:10 superou a atividade do eletrocatalisador Pd/C.

REFERÊNCIAS

1. M. Linardi, Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível, São Paulo, SP, Artiber, 2010.
2. E. A. Ticianelli, E. R. Gonzáles, Química Nova, 12 (1989) 268-272.
3. L. Schlapbach, A. Züttel, Nature, 414 (2001) 353-358.
4. D. F. Silva, A. N. Geraldes, A. O. Neto, E. S. Pino, M. Linardi, E. V. Spinacé, W. A. A. Macedo, J. D. Ardisson, Materials Science & Engineering. B, Solid-State Materials for Advanced Technology 175 (2010) 261-265.
5. M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, Applied Catalysis B Environmental 93 (2010) 354-362.
6. C. Bianchini, P. K. Shen, Chemical Review, 109 (2009) 4183.
7. V. Bambagioni, C. Bianchini, A. Marchionni, J. Fillipi, F. Vizza, J. Teddy, P. Serp, M. Zhiani, Journal of Power Source 190 (2009) 241-251.
8. P. Liu, A. Logadottir, J. K. Nørskov, Electrochimica Acta, 48 (2003) 3731-3742.

9. T. Iwasita, Handbook of Fuel Cells, Technology and Applications, New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 2003. Cap. 41, Methanol and CO electrooxidation, v. 2, p. 603-624.
10. G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, Boca Raton, FL: CRC, 2003.
11. K.Y. Chan, J. Ding, J. Ren, S. Cheng, K.Y. Tsang, Journal of Materials Chemistry 14(2004) 505-516.
12. J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.O. Delcourt, New Journal of Chemistry 22 (1998) 1239-1255.
13. B. Soroushian, I. Lampre, J. Belloni, M. Mostafavi, Radiation Physics and Chemistry 72 (2005) 111-118.
14. A. F. Lee, C. J. Baddeley, C. Hardacre, R. M. Ormerod, R. M. Lambert, J. Phys. Chem. 99 (1995) 6096-6102.

**Pd/C AND PdAu/C ELECTROCATALYSTS PREPARED BY ELECTRON
BEAM IRRADIATION FOR GLYCEROL ELECTRO-OXIDATION IN
ALKALINE MEDIUM**

ABSTRACT

Pd/C and PdAu/C electrocatalysts (Pd:Au atomic ratios 90:10 and 50:50) were prepared using electron beam irradiation. The obtained electrocatalysts were characterized by EDX, XRD, and tested for glycerol electro-oxidation in alkaline medium, using electrochemical techniques, and in single alkaline direct glycerol fuel cell (ADGFC). Experiments on single ADGFC were carried out from 50 °C to 90 °C and the composition Pd: Au 90:10 showed better activity than Pd/C at 90 °C.

Keywords: Pd/C, PdAu/C electrocatalysts, electron beam, glycerol, fuel cell.