

ELETROCATALISADORES DE PALÁDIO PARA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL EM DEFC

L. P. R. de Moraes^{1,a}, A. Elsheikh², E. L. da Silva², C. Radtke³, S. C. Amico¹, C. F. Malfatti²

¹Laboratório de Materiais Poliméricos - LAPOL/PPGE3M.

²Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC/ PPGE3M.

³Instituto de Química – IQ/UFRGS.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Av. Bento Gonçalves, 9500,
prédio 75 - Porto Alegre - RS – Brasil - CEP 91501-970

^aleticiaprm@gmail.com

RESUMO

Células a combustível de etanol direto (DEFC) requerem o uso de eletrocatalisadores para promover a quebra da molécula de etanol de maneira eficiente. Atualmente, a maioria contém platina, por esta possibilitar o aumento da atividade catalítica e pela estabilidade em meio ácido. No entanto, a platina apresenta alto custo e baixa disponibilidade. Sendo assim, novos catalisadores têm sido desenvolvidos, como paládio e suas ligas, por apresentarem excelentes resultados na oxidação do etanol em meio alcalino. No presente trabalho, foram sintetizados, por impregnação-redução, catalisadores de Pd, PdNi e PdNiSn suportados em carbono Vulcan XC72R. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por RBS, DRX e voltametria cíclica. Pelos difratogramas foi possível observar que ocorreu formação da liga e não somente a deposição desses elementos separadamente. Resultados eletroquímicos comprovam que os catalisadores sintetizados possuem uma boa atividade catalítica, sendo o catalisador PdNiSn/C o que apresentou melhor resultado na reação de eletrooxidação do etanol em meio alcalino.

Palavras-chave: catalisadores, eletrooxidação do etanol, atividade catalítica.

INTRODUÇÃO

O interesse pela busca de fontes renováveis de energia tem crescido a cada ano e inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas a fim de buscar soluções para as questões energéticas. Dentro das tecnologias emergentes, a célula a combustível de etanol direto (DEFC) está recebendo atenção especial, por utilizar como combustível líquido o etanol, que é considerado renovável por ser proveniente de biomassa, e por apresentar alta densidade de corrente, não ser tóxico ao meio ambiente e de fácil produção e armazenagem ^(1, 2, 3, 4, 5). Entretanto, a reação de oxidação do etanol (EOR) requer o uso de eletrocatalisadores para promover a quebra da ligação C-C.

Atualmente, a maioria dos eletrocatalisadores empregados contém platina, que apresenta melhor atividade catalítica e estabilidade em meio ácido. Entretanto, esses catalisadores possuem algumas desvantagens, como elevado custo e alto envenenamento dos sítios ativos do catalisador por CO. Para diminuir o envenenamento, a literatura reporta o uso de catalisadores binários e ternários, onde os elementos de liga promovem um aumento na eficiência do catalisador frente às reações de oxirredução.

Com base nisso, novos catalisadores vêm sendo desenvolvidos, como os baseados em paládio, que têm apresentado excelentes resultados na oxidação do etanol em meio alcalino. Adicionalmente, ao utilizar o meio alcalino, reduz-se a taxa de *crossover* do álcool ⁽⁶⁾ pois reverte-se a direção da corrente iônica devido à condução dos íons de hidróxido contra o sistema convencional de condução de prótons que ocorre em meio ácido. Outra vantagem da DEFC alcalina é a maior velocidade da reação de redução do oxigênio, o que aumenta a performance da célula, mesmo com a utilização de eletrocatalisadores livres de platina ^(7, 8, 9, 10, 11).

Neste estudo, foram sintetizados pelo método de impregnação-redução catalisadores à base de paládio, adicionando níquel e estanho, sobre um suporte de carbono Vulcan XC72R, para avaliar o desempenho desses metais frente à eletrooxidação do etanol em meio alcalino.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos Catalisadores

Foram sintetizados pelo método impregnação-redução os seguintes catalisadores: Pd/C, PdNi/C (1,5:1) e Pd₄₀Ni₅₀Sn₁₀/C (4:5:1), todos suportados em carbono Vulcan. A carga metálica empregada foi de 40% em relação ao suporte. Os precursores metálicos (PdCl₂, NiCl₂, e SnCl₂) foram ultrassonificados em uma solução de etileno glicol (agente redutor) e água deionizada (75/25 v/v) até completa dispersão, sendo então adicionado o carbono Vulcan, permanecendo em banho ultrassônico por mais 30 min. O pH da solução foi ajustado na faixa alcalina (pH em torno de 12) e a suspensão foi mantida a 130 °C por 3 h, com sistema de refluxo, sob agitação, para promover a redução dos metais. As amostras passaram por um processo de lavagem e secagem em estufa a 80 °C.

Caracterização dos catalisadores

Para caracterizar a estrutura e a composição dos catalisadores, foi utilizada a técnica de DRX, em difratômetro de marca Brucker-Axe-Simens, modelo D5000, com goniômetro θ - θ . A radiação é de K α em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA, cujo λ é de 1,5418 Å. Essa análise foi empregada com o intuito de identificar as fases existentes no material, bem como determinar o tamanho de cristalito.

A constituição dos catalisadores sintetizados foi avaliada por RBS, usando-se um feixe de He⁺ a 2 MeV produzido em um acelerador TANDEM de 3 MgV. Em todos os casos, a direção de incidência do feixe foi perpendicular à superfície da amostra e o ângulo de detecção foi de 165° em relação à direção do feixe.

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados para avaliar o comportamento eletroquímico dos catalisadores estudados em solução de etanol 1,0 M e NaOH 1,0 M. As medidas foram realizadas a 25 °C em meio desaerado, borbulhando nitrogênio na solução por 10 min antes de cada medida, para retirar o oxigênio presente. As medidas foram realizadas em um potenciostato Omnimetra PG39A, com velocidade de varredura de 50 mV/s, na

faixa de potencial de -0,14 a 0,96 V (*versus* ECS), e as curvas apresentadas neste trabalho representam o décimo ciclo de voltametria em cada caso. Utilizou-se para isso uma célula de três eletrodos constituída por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho. O procedimento de preparo do eletrodo de trabalho consiste em dispersar as partículas de catalisador em etanol (Merck) e Nafion® (5% em peso, Aldrich) e depositar essa mistura em um disco de carbono de área conhecida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tab. 1 apresenta os resultados de RBS dos catalisadores sintetizados. Nota-se que a proporção calculada para a síntese da liga ternária foi praticamente a mesma da observada por RBS, enquanto a liga binária apresentou valores ligeiramente diferentes dos calculados, indicando que não houve redução total do paládio.

Tabela 1. Composição nominal e composição obtida por RBS

Catalisador	Porcentagem atômica nominal	Porcentagem atômica por RBS
PdNi/C	Pd:Ni – 60:40	53:47
PdNiSn/C	Pd:Ni:Sn – 40:50:10	39:50:11

A Fig. 1 mostra os difratogramas de raios-X dos catalisadores preparados. Observam-se picos de difração de planos de Pd CFC (111), (200), (220) e (311) a 40,48°, 46,95°, 68,45° e 82,42°, respectivamente. Observa-se um deslocamento dos picos para a esquerda em relação aos picos de Pd/C, indicando a formação da liga, e não somente a deposição dos metais separadamente.

A partir dos difratogramas de raios-X (Fig. 1), foi calculado o tamanho de cristalito de acordo com a equação de Scherrer e o parâmetro de rede em Å de acordo com a equação de Bragg. A Tab. 2 apresenta os valores calculados para os catalisadores e pode-se observar com a adição de elementos de liga

uma diminuição do tamanho de cristalito e um aumento no parâmetro de rede, indicando a formação da liga, como inferido por RBS.

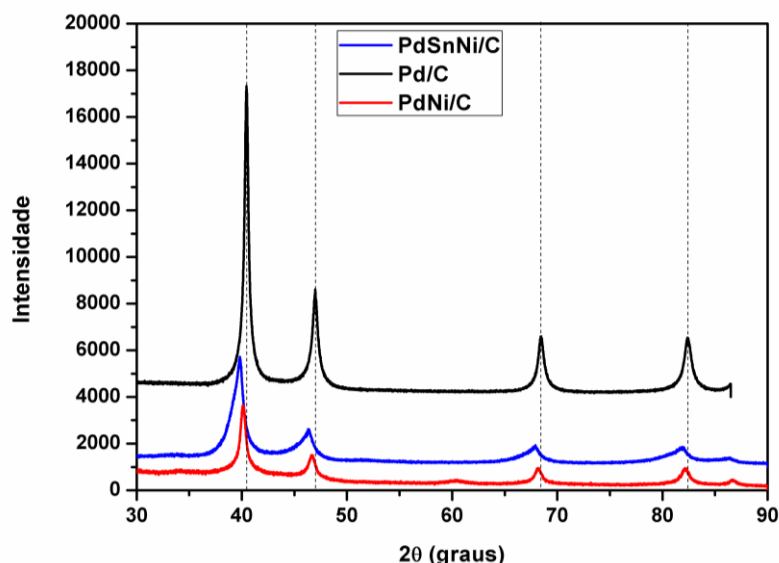


Figura 1. Difratogramas dos eletrocatalisadores de Pd/C, PdSnNi/C e PdNi/C.

Tabela 2: Tamanho de cristalito e parâmetro de rede dos catalisadores sintetizados

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)
Pd/C	13,43	3,87
PdNi/C (1,5:1)	11,57	3,89
PdNiSn/C (4:5:1)	10,40	3,91

A Fig. 2 mostra os voltamogramas obtidos para os catalisadores preparados. Fica claro que a adição de um segundo elemento (Sn ou Ni) provoca um aumento na atividade catalítica em relação ao catalisador unitário de Pd/C. Observa-se também que o catalisador mais ativo para EOR foi o catalisador ternário PdNiSn/C (4:5:1), que apresentou o menor potencial de início da oxidação do etanol (300 mV) e o maior pico de densidade de corrente ($166,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) a 892 mV. Por outro lado, o pior desempenho catalítico foi observado para o Pd/C, para o qual a oxidação do etanol começou a 500 mV, e atingiu somente $47,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 958 mV. Para o catalisador PdNi/C (1,5:1), a

EOR iniciou em 320 mV e apresentou pico de densidade de corrente de 83 mA.cm⁻² a 721 mV.

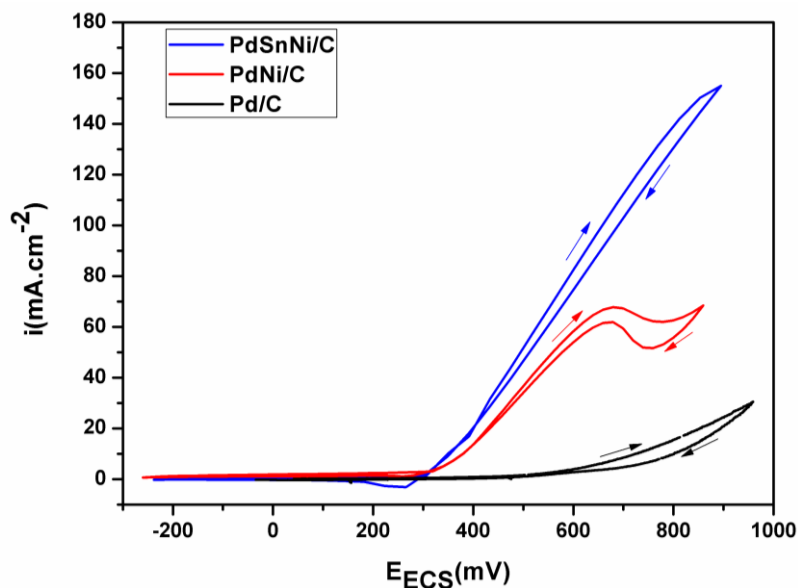


Figura 2. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pd/C, PdNi/C e PdSnNi/C obtidos em solução de 1 M etanol e 1 M NaOH.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sintetizados pelo método de impregnação-redução catalisadores baseados em paládio para o estudo da reação de oxidação do etanol em meio alcalino. Pelos resultados de RBS, observou-se que os metais estão presentes no catalisador na proporção esperada, indicando que o método de síntese utilizado foi efetivo na obtenção dos catalisadores. Este resultado foi comprovado também por DRX, que apresentou os picos indicados na literatura.

Pela análise do comportamento eletroquímico dos catalisadores, observou-se que a adição de Ni ao Pd aumentou a atividade catalítica em relação ao Pd puro. Ao se adicionar uma pequena quantidade de Sn à liga de PdNi, verificou-se um aumento ainda maior da densidade de corrente, e além disso, foi possível a EOR em valores menores de potencial.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-ANP 38). Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq.

REFERENCIAS

1. HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J. C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 19, p. 4915–4935, out. 2008.
2. ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.-M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 18–24, jul. 2006.
3. CHETTY, R.; SCOTT, K. Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 12, p. 4073–4081, mar. 2007.
4. DEMIRCI, U. B. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. **Journal of Power Sources**, v. 169, n. 2, p. 239–246, jun. 2007.
5. KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: Direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9438–9453, jul. 2013.
6. KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: Direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9438–9453, 26 jul. 2013.
7. ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3431–3450, 1 jun. 2010.
8. SPENDELOW, J. S.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 21, p. 2654, 2007.
9. TARASEVICH, M. R.; KORCHAGIN, O. V.; KUZOV, A. V. Electrocatalysis of anodic oxidation of ethanol. **Russian Chemical Reviews**, v. 82, n. 11, p. 1047–1065, 30 nov. 2013.
10. LI, Y. S.; ZHAO, T. S.; LIANG, Z. X. Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 2, p. 387–392, fev. 2009.
11. AN, L.; ZHAO, T. S. An alkaline direct ethanol fuel cell with a cation exchange membrane. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 2213, 2011.

PALLADIUM-BASED ELECTROCATALYSTS FOR ETHANOL OXIDATION REACTION IN DEFC

Abstract

Direct ethanol fuel cells require the use of electrocatalysts to promote bond cleavage of the ethanol molecule in an efficient way. Currently, most electrocatalysts contain platinum, which enables improved catalytic activity and stability in acidic media. However platinum presents high cost and low availability. Based on that, novel catalysts have been developed, such as those based on palladium and its alloys, which have attained excellent results in the oxidation of ethanol in alkaline media. In this work, Pd, PdSn and PdNiSn catalysts supported on Vulcan XC72R carbon were synthesized via impregnation/reduction. The electrocatalysts were characterized by RBS, XRD and cyclic voltammetry. The X-ray diffraction results showed the formation of an alloy and not the deposition of isolated elements. The synthesized catalysts displayed good catalytic activity, as observed by cyclic voltammetry, being the best electrochemical performance achieved by the ternary alloy.

Keywords: catalysts, ethanol electrooxidation, catalytic activity.