

Efeito da presença de CeO_2 no suporte de eletrocatalisadores a base de Pd utilizados para oxidação de etanol

Andressa Trentin¹ (PG)*, Elisete A. Batista¹ (PQ). andressinha.trentin@gmail.com.

¹ Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Cx. Postal 355, Araraquara, São Paulo, Brasil, 14800-060.

Palavras Chave: Eletrocatalise, Oxidação de etanol, Pd, Nanopartículas.

Introdução

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia das ligações em energia elétrica. As DAFCs (Direct Alcohol Fuel Cells) têm sido objeto de muitos estudos alternativos à célula de hidrogênio.

Para que as DAFCs operem em grande escala, um dos aspectos que precisam ser melhor desenvolvidos é o catalisador utilizado nas mesmas. O Pd tem apresentado bons resultados em relação à Pt¹ e estudos indicam que a adição de CeO_2 no suporte pode aumentar a atividade catalítica.

Neste trabalho, é feito um exame do papel do suporte na atividade catalítica do Pd, através do estudo da reação de eletro-oxidação de etanol em meio alcalino usando como catalisador Pd/ CeO_2 -C sintetizado em diferentes proporções de suporte CeO_2 /C (1:1, 1:3) e Pd/C.

Resultados e Discussão

Os catalisadores foram sintetizados em solução aquosa de citrato de sódio, com a adição de NaBH_4 (agente redutor), em presença do suporte.

Para a caracterização dos catalisadores foram utilizadas as técnicas de DRX (Difratometria de Raios X), MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X), XAS (Espectroscopia de Absorção de Raios X) e VC (voltametria cíclica).

Não foram observadas diferenças nas posições dos picos dos difratogramas (DRX) com a adição de CeO_2 , sugerindo que o óxido não interferiu na orientação cristalográfica dos átomos de Pd. As imagens de TEM mostraram boa dispersão sobre o suporte e estreita distribuição de tamanho, em torno de 3 nm. Os espectros de XPS mostraram um alto percentual de PdO na amostra, gerado provavelmente pela síntese em meio aquoso. A análise de XAS evidenciou que a adição de CeO_2 nas amostra provoca um preenchimento da banda de valência do Pd.

O comportamento dos catalisadores preparados frente à eletro-oxidação de etanol foi avaliado pelas técnicas VC, cronoamperometria e FTIRAS (espectroscopia no infravermelho por reflexão/absorção in-situ).

Os voltamogramas não apresentaram diferenças significativas para os três materiais testados. Nos experimentos de cronoamperometria (Fig. 1) observou-se que o catalisador Pd/ CeO_2 -C 20:80 apresentou melhor atividade eletrocatalítica para a reação.

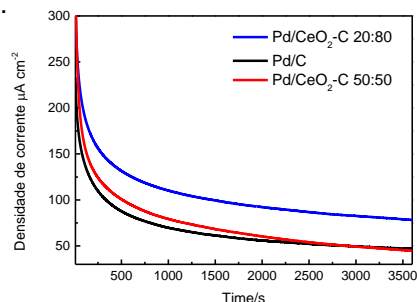


Figura 1. Curvas cronoamperométricas em meio de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com etanol em concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial: $0,5 \text{ V}$ vs ERH.

Os experimentos de FTIRAS mostraram a presença apenas de bandas referentes à formação de acetato. As áreas integradas da banda de acetato (1555 cm^{-1}) (Fig. 2), mostram uma maior formação de produto com o catalisador Pd/ CeO_2 -C 20:80, concordando com o resultado eletroquímico.

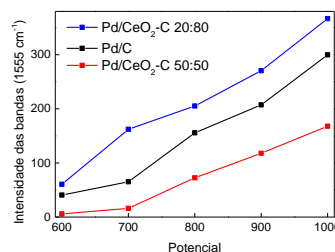


Figura 2. Intensidade das bandas 1555 cm^{-1} em função do potencial aplicado.

Conclusões

O método de síntese proporcionou a obtenção de nanopartículas com estreita distribuição de tamanhos (ca. 3,0 nm), e com boa dispersão sobre o suporte. Entre os materiais sintetizados, Pd/ CeO_2 -C 20:80 apresentou a maior atividade catalítica para oxidação de etanol. A adição de CeO_2 ao suporte preenche a banda de valência e auxilia na remoção dos adsorbatos (20%). O único produto observado na oxidação de etanol foi o íon acetato.

Agradecimentos

CNPQ, FAPESP, IQ/UNESP.

¹ Xu, C. W.; Shen, P.; Liu, Y. L. *J. Power. Sources*. **2007**, *164*, 530.