

Síntese e caracterização de cérias como eletrocatalisadores para pilha a combustível alimentadas com etanol

Vinícius A. Neves¹ (IC), Marta E. Medeiros¹ (PQ)*, Francisco M. S. Garrido¹ (PQ), Emerson S. Ribeiro¹ (PQ), Luiz Fernando B. Malta¹ (PQ)

¹Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Palavras Chave: céria, eletrocatalisador, paládio, reforma de etanol, célula à combustível

Introdução

As demandas energéticas atuais evidenciam a necessidade de usar técnicas alternativas para geração de energia. Dentre estas, pilhas a combustível de temperatura intermediária permitem o emprego de alcoóis como substratos para eletrooxidação¹. Neste entorno podem ser aplicados eletrocatalisadores a base de metais tais como Pd e Pt de forma a aumentar as correntes anódicas geradas². Este aumento pode ser maior, segundo a literatura², se houver a associação destes metais com óxidos de níquel ou cério, por exemplo, com melhores resultados para o último. O presente trabalho propõe o emprego, como eletrocatalisador, de paládio suportado em cérias (óxido de cério IV) dopadas ou não com Ca^{2+} e sintetizadas via tratamento hidrotérmico, na eletrooxidação de etanol.

Resultados e Discussão

As cérias foram precipitadas a partir de soluções aquosas de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizando NaOH 1molL^{-1} ou 5molL^{-1} até $\text{pH}=14$, sendo submetidas, ou não, a tratamento hidrotérmico (TH) de 24h ou 48h e isoladas por filtração a vácuo. Os eletrodos de pasta de carbono foram preparados por mistura mecânica de Pd/C (Vulcan), grafite e céria, seguida de sonicação da dispersão em água (método MMUS); e por dispersão de Pd, grafite e céria em água com agitação magnética, seguida de centrifugação e calcinação a 450°C , sendo o paládio proveniente da redução, em solução aquosa, de Na_2PdCl_4 com NaBH_4 (método BHC).

A difratometria de raios-X (DRX) das cérias permitiu avaliar a evolução do tamanho médio de cristalito, calculado pela fórmula de Scherrer. A céria precipitada com NaOH 5molL^{-1} e submetida a TH de 48 h apresentou a maior cristalinidade (3,8 nm de cristalito, em comparação aos 2,3nm do gel de céria). A dopagem com Ca^{2+} na faixa de 20 mol% proporcionou a diminuição do tamanho médio de cristalito (3,2nm). Ainda a respeito da céria, a análise BET permitiu verificar a evolução da área superficial de $77\text{m}^2\text{g}^{-1}$, relativa ao gel de céria, para $154\text{m}^2\text{g}^{-1}$ relativa ao material dopado e tratado hidrotérmicamente.

Foi realizada análise de voltametria cíclica (VC) dos eletrodos preparados, em cela eletroquímica de três eletrodos: eletrodo de trabalho de pasta de carbono, eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e contra-eletrodo de fio de platina; em eletrólito de KOH 1molL^{-1} com EtOH 1molL^{-1} . Nos voltamogramas (Figura 1) é possível notar dois picos do corrente, atribuídos a eletrooxidação do etanol e formação de PdO (-0,19V) e a redução do PdO (-0,38V), segundo a literatura³.

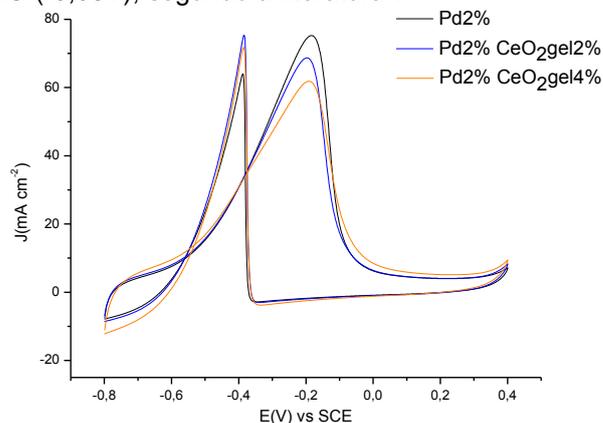


Figura 1. Voltamogramas dos eletrodos MMUS. Os materiais preparados por MMUS não demonstraram efeito eletrocatalítico da céria, tendo sua presença diminuído proporcionalmente a intensidade de corrente. Tal fato se atribui a pouca interação Pd-CeO₂. Já os eletrodos BHC não foram devidamente testados ainda. Outros métodos de preparação de eletrodos ainda serão utilizados.

Conclusões

O TH proporcionou a obtenção de cérias mais cristalinas e com maior área superficial, enquanto os eletrodos preparados pelo método MMUS, descrito, não demonstraram efeito eletrocatalítico das cérias.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, CAPES.

¹Amado, R.S.; Malta, L.F.B.; Garrido, F.M.S.; Medeiros, M.E. *Quim. Nova* **2007**, vol. 30, nº 1, 189-197.

²Xu, C.; Shen, P.K.; Liu, Y. *Journal of Power Sources* **2007**, 164, 527-531.

³Liang, Z.X.; Zhao, T.S.; Xu, J.B.; Zhu, L.D. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 2203-2208.