

Síntese de ânodos baseados em Pb, Pd e Pt pelo método Sol-Gel e sua utilização na oxidação de ácido fórmico.

Nathalia Rodrigues Cattaccini (IC), Guilherme Soares Buzzo (PG), Hugo Barbosa Suffredini (PQ).

nathalia.cattaccini@ufabc.edu.br

Catálise heterogênea, sol-gel, ácido fórmico.

Introdução

As células a combustível aparecem como uma maneira promissora de gerar trabalho útil, por meio da transformação de energia química em elétrica. Dentre as células, sobressaem-se as que operam com ácido fórmico, por possuírem um baixo efeito de *crossover*^[1] e por serem mais eficientes que aquelas que operam com outros combustíveis, como o metanol e etanol. Os catalisadores mais eficientes que vêm sendo estudados são constituídos por metais nobres, como Pt, Pd e Pb, depositados sobre pó de carbono. Estudos eletroquímicos foram realizados para testar os melhores catalisadores para esses sistemas.

Para a síntese dos materiais foi utilizado o método Sol-Gel, que possui capacidade de gerar depósitos de óxidos metálicos bastante homogêneos e de dimensão nanométrica^[2]. Os estudos eletroquímicos foram conduzidos em uma célula eletroquímica convencional, constituída por um contra-eletródo de Pt, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um eletrodo de trabalho de carbono vítreo como suporte para os pós catalíticos, que foram dispersos em solução de 1 mL água ultra pura e 20 µL de Náfon.

Resultados e Discussão

Foram realizados estudos eletroquímicos em solução de HCOOH 1,0 mol L⁻¹, preparada em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Durante as análises por voltametria cíclica, observou-se que o eletrodo de Pd/C é o que possui aparentemente o melhor desempenho (Figura 1a), apresentando início de oxidação em potencial mais baixo e maiores valores de corrente durante o processo de oxidação. É importante salientar que as correntes não foram normalizadas e que o eletrodo de Pt-Pd-Pb/C possui um terço da quantidade de paládio que o eletrodo de Pd/C. Portanto, é importante considerar que o eletrodo de Pd-Pt-Pb/C também possui um resultado interessante. O eletrodo de Pd-Pb/C não exibiu bons resultados, pois apenas ocorreram processos superficiais de oxidação e redução, provavelmente devido a presença de Pb no catalisador. O Pd-Pt/C também não apresentou resultados significativos nos testes de voltametria cíclica.

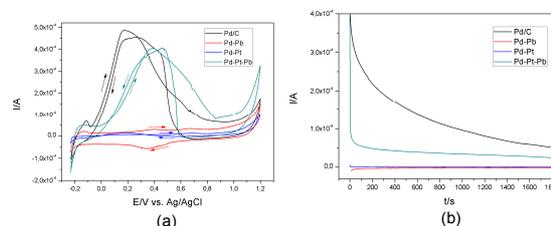


Figura 1. (a) Terceiro ciclo de voltametria para Pd/C (preto), Pd-Pb (vermelho), Pd-Pt (azul) e Pd-Pt-Pb (verde). (b) Cronoamperometrias para os eletrodos Pd/C (curva preta), Pd-Pb (curva vermelha), Pd-Pt (curva azul) e Pd-Pt-Pb (curva verde).

Os testes de cronoamperometria (Figura 1b) foram realizados em potencial fixo igual 80 mV vs. Ag/AgCl, durante 1800s. O eletrodo de Pd/C, apesar de possuir alto valor de corrente no início do processo, apresentou uma grande tendência de queda no decorrer do tempo. Logo, mesmo possuindo corrente mais baixa, o eletrodo de Pd-Pt-Pb/C pode ser mais vantajoso, já que apresentou corrente constante ao longo do processo. A menor atividade do eletrodo que contém Pt deve-se provavelmente ao envenenamento que esse material sofre quando adsorve CO no processo de oxidação do ácido fórmico. A alta atividade do eletrodo de Pd/C reflete a dominância da via direta de oxidação do ácido fórmico.

Conclusões

Destacaram-se os catalisadores Pd/C e Pd-Pt-Pb/C na oxidação do ácido fórmico em meio ácido. Aparentemente, os melhores resultados foram do Pd/C, por este ter apresentado maiores correntes de oxidação em um menor valor de potenciais. O catalisador Pd-Pt-Pb/C é bastante promissor, pois com menor quantidade de Pd obteve significativo pico de corrente e valor relativamente constante no teste de cronoamperometria, possivelmente pela fraca tendência em adsorver íons em solução.

Agradecimentos

FAPESP (Procs. 2009/06155-0 e 2007/05155-1) CNPq (Procs. 472476/2008-4 e 301863/2008-3).

¹ RHEE, Y.W.; HA, S. Y.; MASEL, R. I.; "Crossover of formic acid through Nafion membranes"; Journal of Power Sources, v.117 p.35-38, 2003.

² BUZZO, G. S.; "Materiais Catalíticos baseados em Pt, Pb e pó de carbono para a oxidação de ácido fórmico em meio ácido"; Tese de Mestrado, Universidade Federal do ABC; Santo André; 2009.