

Materiais a base de céria, nanopartículas de paládio e ciclodextrina para eletrodos de pilha a combustível de baixa temperatura.

Adriano dos S. Marques(IC)^{1*}, Jaqueline D. Senra (PG)², Aires da Conceição Silva (PG)¹, Renata A. Simão (PQ)³, Luiz Fernando B. Malta(PQ)¹, Marta E. Medeiros(PQ)¹ * Linkadriano@hotmail.com

¹Instituto de Química, UFRJ, CT, Bloco A, Laboratórios 638 e 641, Rio de Janeiro.

²Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, UFRJ, CCS, Bloco H, Rio de Janeiro.

³Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE-UFRJ, CT, Bloco F, Rio de Janeiro.

Palavras Chave: céria, paládio, ciclodextrina

Introdução

O dióxido de cério (ou Céria) vem sendo estudado como eletrólito sólido para sensores de oxigênio e pilhas a combustível¹. Também tem encontrado uso como suporte de nanopartículas metálicas (NPs), sendo assim promissor como eletrodo na oxidação de álcoois². A aplicação de géis de céria como suporte de NPs metálicas permite a obtenção de um material com alta área superficial, propriedade esta realçada após a dopagem da céria, com vantagens para aplicação em catálise e em eletroquímica. O presente trabalho visa a obtenção de materiais a base de géis de céria, dopada ou não com cálcio, e de nanopartículas de paládio (PdNPs) estabilizadas com ciclodextrinas para eletrodos em processos eletroquímicos de oxidação de álcoois.

Resultados e Discussão

Os géis de céria foram obtidos com a precipitação em pH=14 dos hidróxidos a partir da solução aquosa dos precursores (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ e Ca(NO₃)₂ (apenas no caso da céria dopada) utilizando-se NaOH 1M. Posteriormente as nanopartículas de paládio (PdNPs) estabilizadas com ciclodextrina (CD)³ foram suportadas nestes géis via impregnação úmida⁴ de modo a se ter 1% m/m de Pd. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia vibracional no infravermelho (IV), espectroscopia Raman, análise térmica DTA-TGA, análise textural via isoterma BET, difratometria de raios-X (DRX, método do pó), fluorescência de Raios-X (FRX) e microscopia de força atômica (AFM).

Dados de FRX indicaram a fórmula Ce_{0,88}Ca_{0,12}O_{1,88}, como a composição nominal do gel de céria com cálcio. Os refinamentos dos dados de DRX indicam para esta céria maior valor de parâmetro de cela que a céria pura (5,4204 e 5,4160 angstroms, respectivamente), o que indica que o processo de dopagem já ocorre no gel. O espectro Raman para a céria com cálcio mostra uma menor intensidade e maior largura da banda do modo de estiramento CeO₈ (~450 cm⁻¹) o que sugere uma desorganização estrutural a curta distância para

este material, provavelmente devido a dopagem. As curvas de DTA-TGA indicam até 170°C maior perda de água para o gel de céria com cálcio, devido a maior área superficial específica deste material para adsorção, o que também está relacionado a dopagem. Esta hipótese é corroborada pelos dados de análise B.E.T. (184 m²/g e 117 m²/g para as cérias dopada e pura, respectivamente). Por fim os espectros de IV mostram bandas correspondentes a modos vibracionais de H₂O e NO₃⁻, sendo todas mais intensas para o gel de céria com cálcio. Os resultados aqui apresentados parecem indicar que há formação de céria dopada com cálcio. A análise de AFM (Figura 1) mostra a impregnação de paládio sobre partículas de céria com até 100 nm, imagem A, visível pelos pontos mais brilhantes da imagem de contraste de fase, B. A aquisição de imagens com melhor resolução está em curso

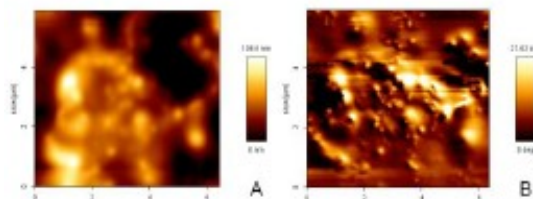


Figura 1. Imagens de contraste topográfico (A) e de fase (B) por AFM para as PdNPs em céria

Conclusões

O gel de céria dopada foi obtido e é promissor para a aplicação desejada. Imagens de AFM mostraram a impregnação das PdNPs no gel de céria.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, NUCAT-UFRJ

¹ Amado, R.S.; Malta, L.F.B.; Garrido, F.M.S.; Medeiros, M.E. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 189.

² Costa, L.O.O.; Silva, A.M.; Borges, L.E.P.; Mattos, L.V.; Noronha, F.B. *Catal. Today* **2008**, *138*, 147.

³ Senra, J.D.; Malta, L.F.B.; da Costa, M.E.H.M.; Michel, R.C.; Aguiar, L.C.S.; Simas, A.B.C.; Antunes, O.A.C. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2411

⁴ Amoroso, F.; Colussi, S.; Del Zotto, A.; Llorca, J.; Trovarell, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *315*, 197.