

Estudo de catalisadores de Pd e PdNiSn para a eletrooxidação do etanol

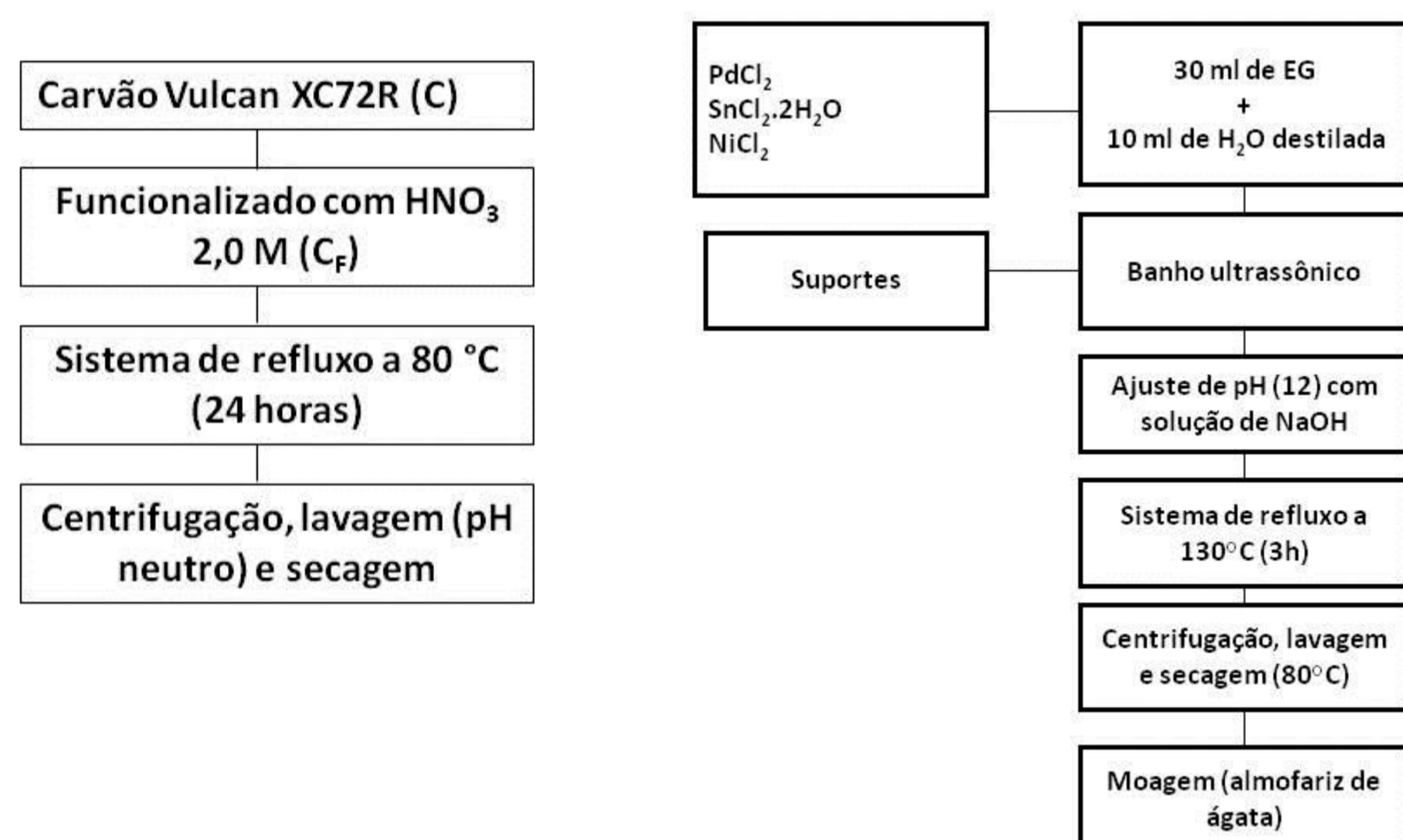
Mariana Machmann*
Célia de Fraga Malfatti**

INTRODUÇÃO

As células a combustível de etanol direto alcalinas (ADEFC) requerem o uso de eletrocatalisadores para promover a decomposição eletroquímica da molécula de etanol de maneira eficiente. Atualmente, a maioria dos catalisadores testados é à base de platina, devido a sua alta atividade catalítica. No entanto, a platina é um metal nobre de custo elevado, o que encarece os eletrodos da ADEFC e posterga sua comercialização. Sendo assim, novos catalisadores têm sido desenvolvidos, como ligas à base de paládio, por apresentarem alto desempenho para a reação de oxidação do etanol (EOR) em meio alcalino. Tais catalisadores são geralmente suportados em condutores de elétrons de elevada área de superfície específica, como o carvão, o qual pode ser submetido a funcionalização para a introdução de espécies oxigenadas em sua superfície que podem auxiliar nas propriedades eletrocatalíticas. Catalisadores de Pd e PdNiSn suportados em carvão Vulcan XC72R funcionalizado foram sintetizados pelo método de impregnação-redução. Os suportes utilizados foram caracterizados por análise textural, e elementar. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por TGA, energia dispersiva de raios X (EDX), voltametria cíclica (CV), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET). Observou-se que os catalisadores suportados em carvão funcionalizado apresentaram desempenhos superiores aos seus respectivos pares suportados em carvão não funcionalizado, evidenciando o efeito benéfico da funcionalização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Funcionalização do Carbono Síntese dos Catalisadores



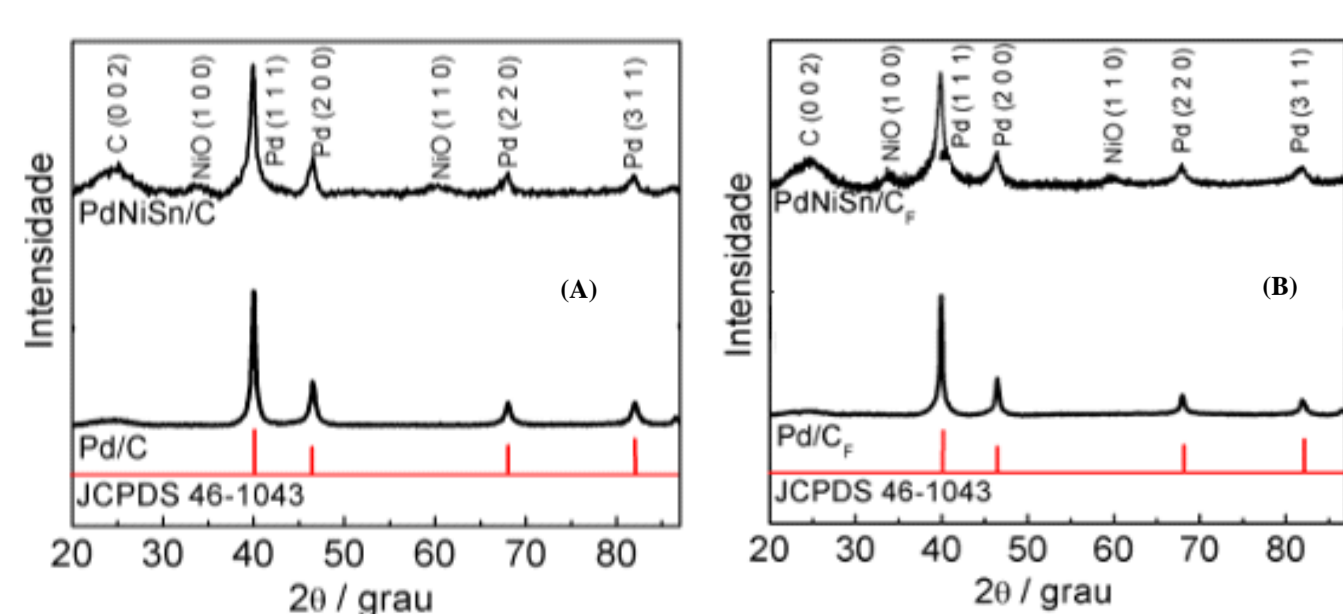
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos suportes Análise Textural e Elementar

Amostra	V_T (cm ³ g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	L (nm)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Cinzas (%)
C	0,44	216	8,20	96,42	0,61	0,00	0,61	0,20	2,16
C _F	0,53	196	10,70	91,88	0,15	0,22	0,17	6,57	1,01

Caracterização dos catalisadores EDX e TGA

Catalisador	Razão atômica nominal (%)	Razão atômica EDX (%)	Carga metálica TGA (%)	Conteúdo de Pd no catalisador (%)
Pd/C	100	-	21,5	21,5
Pd/C _F	100	-	22,6	22,6
PdNiSn/C	40:50:10	43:44:13	40,0	17,2
PdNiSn/C _F	40:50:10	42:45:13	42,1	17,7

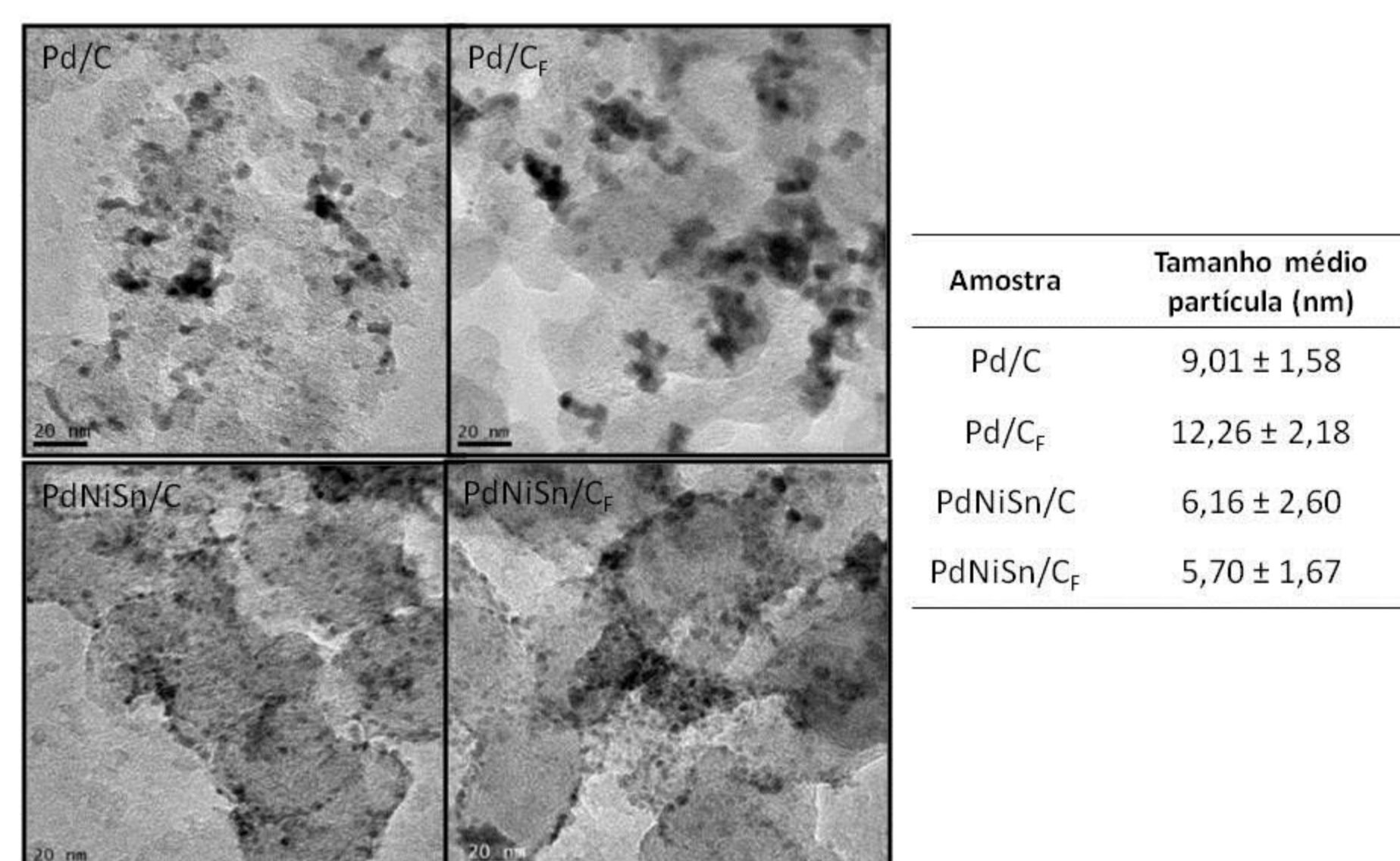


DRX

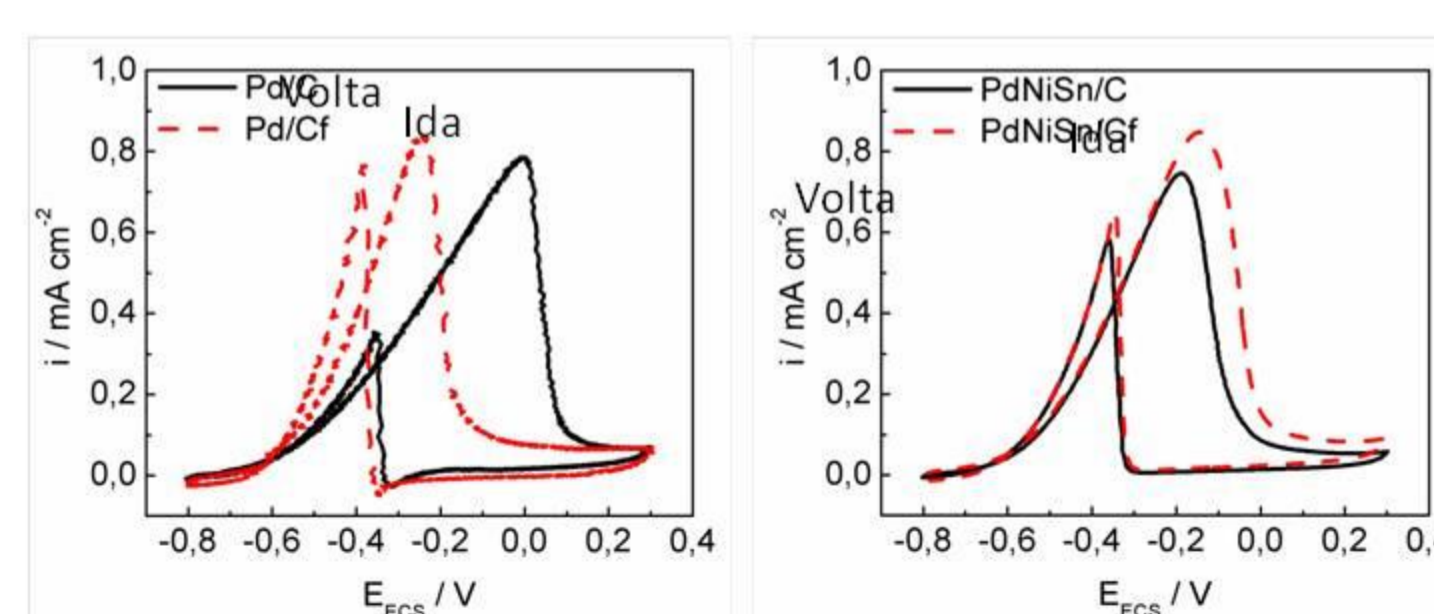
Catalisador	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de cristalito (nm) DRX
Pd/C	3,90	12,94
Pd/C _F	3,91	14,43
PdNiSn/C	3,91	7,07
PdNiSn/C _F	3,92	6,32

Formação de liga

MET



Voltametria Cíclica



Voltamogramas cíclicos dos catalisadores sintetizados, em solução de EtOH 1 M + NaOH 1 M, à 25 °C e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹

Catalisador	EASA (m ² g)	E _{oxidação} (V)	E _{emissão} (V)	i _{máx} (mA cm ⁻²)	E _{máx} (V)
Pd/C	39,47	-0,55	-0,60	0,78	-0,005
Pd/C _F	37,88	-0,51	-0,62	0,86	-0,210
PdNiSn/C	49,10	-0,40	-0,60	0,74	-0,190
PdNiSn/C _F	46,07	-0,42	-0,60	0,87	-0,150

Conclusão

O método de síntese escolhido para a preparação dos eletrocatalisadores foi eficiente na obtenção de partículas na escala nanométrica e a formação de liga como comprovado pelos resultados de DRX.

A proporção metálica obtida também apresentou boa aproximação com a proporção desejada, como visto nos resultados de EDX, bem como a carga metálica em relação ao suporte, apresentado nos resultados de TGA.

A funcionalização do suporte melhorou a atividade catalítica frente à eletrooxidação do etanol em meio alcalino, observada na voltametria cíclica.