

SÍNTESE DE NANOCATALISADORES A BASE DE Au/C, Pd/C E AuPd/C. INVESTIGAÇÃO ESPECTRO-ELETROQUÍMICA DA OXIDAÇÃO DE ETANOL EM MEIO ALCALINO

L. S. R. Silva¹, C. T. Meneses², E. A. Batista³, K. I. B. Eguiluz¹, G. R. Salazar-Banda¹

¹ Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia, Instituto de Tecnologia e Pesquisa / Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes

² Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Física

³ Universidade Estadual Paulista, Departamento de Físico-Química

lays.reis@yahoo.com.br

RESUMO – Neste trabalho foram desenvolvidas nanopartículas bimetálicas do tipo liga e casca-núcleo de Pd e/ou Au ($\text{Pd}_{1-x}\text{-Au}_x/\text{C}$, onde $x = 0,25; 0,33; 0,66; 0,75$), pela redução sequencial dos precursores PdCl_2 e $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A atividade catalítica dos catalisadores frente à oxidação de etanol foi estudada por voltametria cíclica e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ*, enfatizando a determinação quantitativa de intermediários e produtos envolvidos na reação de oxidação. Os espectros mostraram que para a estrutura casca-núcleo a maior parte do etanol não foi completamente oxidada a acetato. A partir da integração da banda de CO_2 em 2343 cm^{-1} a seletividade para a oxidação de etanol a CO_2 (existente como CO_3^{2-} em meio alcalino) do catalisador casca-núcleo ($\text{Pd}_{0,75}\text{@Au}_{0,25}/\text{C}$) de área igual a $14,502\text{ cm}^{-1}$ foi 77,8% superior ao catalisador liga $\text{Pd}_{0,75}\text{Au}_{0,25}/\text{C}$ com área de $1,738\text{ cm}^{-1}$. Imagens de MET revelaram que a superfície das nanopartículas é constituída por Pd, revelando que o Au foi encapsulado. Estes resultados concordam com testes iniciais de voltametria cíclica realizados em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de KOH, onde somente o eletrocatalisador casca-núcleo exibiu o perfil característico do Pd.

1. INTRODUÇÃO

A célula de combustível de álcool direto (DAFC) é um dispositivo promissor como fonte de energia altamente eficiente para a geração de energia elétrica relativamente limpa (Lamy *et al.*, 2004). O etanol é um combustível promissor em tais células a combustível, e tem atraído recentemente um interesse na pesquisa. Devido à sua elevada densidade de energia e o fato de ser uma fonte renovável de energia, que pode ser produzido em grande escala a partir da biomassa. O etanol é também considerado como "uma fonte de energia limpa", uma vez que é menos tóxico do que o metanol. Células a combustível de etanol Direto (DEFCs) podem ser ácidas ou alcalinas com base no eletrólito.

Com a intensa investigação no desenvolvimento de membranas de troca protônica a área de reação de oxidação do etanol (ROE), em meio alcalino tem atraído muita atenção e recentes avanços na ciência e tecnologia em nanoescala têm gerado novas ondas em várias áreas. Diversos materiais nanoestruturados têm manifestado as suas grandes potencialidades na compreensão dos processos de oxidação de moléculas orgânicas (Liang *et al.*, 2009).

Estudos pioneiros recentes têm demonstrado que os catalisadores bimetálicos mostram propriedades catalíticas superiores, que não são atingíveis pelos seus homólogos monometálicos, proporcionando perspectivas atraentes para o efetivo desempenho catalítico. Nanoestruturas casca-núcleo representam uma classe muito interessante de catalisadores. Por manipulação das suas composições e/ou características estruturais que apresentam. Desta forma pode-se induzir ao um maior efeito destes catalisadores para a oxidação de álcoois (Peng e Yang, 2009).

Apesar dos avanços impressionantes no design de sistemas de catalisadores casca-núcleo com multi-composições é de se notar que esses materiais nanoestruturados são geralmente preparados por um método de crescimento em várias etapas mediadas por sementes, em que o tamanho e forma da partícula é incontrolável, sem o uso de uma semente uniforme pré-formada (Wang *et al.*, 2010). Nanopartículas de Pd-Au são excelentes catalisadores para uma série de reações incluindo a oxidação de etanol (Ksar *et al.*, 2009). As propriedades catalíticas da junção de Au e Pd exibem resultados satisfatórios em eletroquímica. Camadas externas de Pd depositadas sobre superfícies de monocristais de Au foram estudadas em detalhe, como um sistema de modelo bem definido (Takahasi *et al.*, 2000).

Neste estudo foi realizada a síntese dos eletrocatalisadores Pd, Au e Pd_{1-x}-Au_x/C (Pd_{0,75}-Au_{0,25}/C, Pd_{0,66}-Au_{0,33}/C, Pd_{0,50}-Au_{0,50}/C, Pd_{0,66}-Au_{0,33}/C, Pd_{0,25}-Au_{0,75}/C e Pd_{0,75}@Au_{0,25}/C). O tamanho das partículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), Difração de raios X (DRX), e um dos métodos mais modernos de espectroscopia in situ como FTIR foi empregado para identificar os intermediários de superfície. As propriedades eletroquímicas dos suportes foram caracterizadas por técnicas eletroquímicas utilizando um potenciostato/galvanostato.

2. Metodologia

2.1 Seção experimental

Na síntese das nanopartículas de Pd-Au/C foram utilizados AuCl₃ e PdCl₂ (Sigma-Aldrich), como sais metálicos. Inicialmente o catalisador Pd@Au/C foi preparado por deposição de AuCl₃ em carbono Black (Alfa Aesar/Acetylene, 99.9 % – A Johnson Matthey Company). O carbono foi adicionado a uma solução de HCl 0.4 mol L⁻¹ + AuCl₃ e a mistura foi ultrasonificada para dispersão do carbono e em seguida levada a agitação durante 1 h. Hidróxido de amônio (NH₄OH, Vetec) a 32 % foi então adicionado gota a gota à solução mistura, e esta agitada durante 10 min, a

fim de atingir o $\text{pH} \approx 10$. O NaBH_4 , agente redutor dos sais, foi dissolvido em cerca de 10 ml de H_2O ultrapura (Millipore) e esta foi rapidamente adicionada à mistura. Uma vez que a suspensão teve uma cor amarela clara após a adição de NaBH_4 , isto resultou em um sobrenadante límpido e a mistura foi submetida a 24 h de agitação vigorosa. Após esse tempo o catalisador suportado foi centrifugado a 3200 rpm (CENTRIBIO, 80-2BSN). O composto foi lavado com água, submetido à filtração a vácuo e seco por evaporação a 25°C . Então, o pó com nanopartículas de Au/C Black foi recuperado.

Supondo-se que neste ponto todos os íons metálicos na solução tinham sido reduzidos por NaBH_4 e depositado sobre o carbono, resultando em nanopartículas de Au/C Black. Então, uma solução de 0.4 mol L^{-1} de $\text{HCL} + \text{PdCl}_2$ foi preparada e o pó contendo 5 % de ouro foi utilizado como suporte para deposição das partículas de paládio. A solução foi submetida à agitação por mais 24 h e o pó obtido foi recuperado por centrifugação, lavado com água e seco mais uma vez por evaporação. Os catalisadores Pd/C, Au/C e $\text{Pd}_{1-x}\text{-Au}_x/\text{C}$ ($\text{Pd}_{0,75}\text{-Au}_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pd}_{0,66}\text{-Au}_{0,33}/\text{C}$, $\text{Pd}_{0,50}\text{-Au}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pd}_{0,66}\text{-Au}_{0,33}/\text{C}$, $\text{Pd}_{0,25}\text{-Au}_{0,75}/\text{C}$ e $\text{Pd}_{0,75}@\text{Au}_{0,25}/\text{C}$) foram sintetizados por um procedimento similar. O carbono foi adicionado a uma solução de 0.4 mol L^{-1} de $\text{HCL} + \text{AuCl}_3 + \text{PdCl}_2$. Os metais foram impregnados no carbono Black com a utilização de NaBH_4 , resultando em ligas de PdAu/C.

As medidas eletroquímicas foram realizadas numa célula de vidro Pyrex[®] de um único compartimento, usando um potenciostato Autolab/Galvanostato, PGSTA Modelo T128N. O eletrodo de trabalho para cada teste foi preparado a partir de uma camada ultrafina de suspensão sobre um eletrodo de carbono vítreo. Para isso, foi utilizada uma suspensão contendo o composto catalítico, 1000 μL de álcool isopropílico e 15 μL de solução a 0,50 % de Náfon (Sigma-Aldrich). A mistura resultante foi levada ao banho de ultrassom para se tornar homogênea e, em seguida, uma camada de 10 μL foi depositada no eletrodo de carbono vítreo com 10 mm de diâmetro. Em seguida, seco ao ar ambiente e hidratado por 1 min. Para todos os resultados, uma placa de Pt de 1 cm^2 foi utilizada como contra eletrodo. O eletrólito utilizado foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ KOH (Sigma-Aldrich 99 %) e as concentrações do álcool utilizadas durante os testes de oxidação foram de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol (Sigma-Aldrich, 96 %). Os potenciais foram determinados utilizando um eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) isolado por um capilar de Luggin.

A atividade catalítica frente à oxidação de etanol também foi estudada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ*. Para os experimentos espectro-eletroquímicos, os espectros foram coletados nas mesmas condições após saltos sucessivos de potencial desde 50 mV até 1200 mV. A radiação passou sequencialmente em uma janela de CaF_2 e atingiu uma camada fina (de 2 μL) da suspensão do catalisador posta sobre um eletrodo de ouro polido e refletida pela superfície do eletrodo. Os padrões de difração dos catalisadores Pd@Au/C foram obtidos em um difratômetro de raios X (RIGAKU modelo ULTIMA UNIVERSAL + RINT 2000/PC) operando com a radiação Cu K_α ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) com padrões de difração gerados a 40 KV e 40 mA, com velocidade de 2° min^{-1} . As fases de composição do catalisador foram obtidas através do programa (*Match-phase identification from powder diffraction*) de acordo com os padrões JCPDS-International Centre For Diffraction Data. E os tamanho e

morfologia dos eletrocatalisadores foram analisados por um microscópio eletrônico de transmissão (MET).

3. Resultados e discussões

Para conhecer a morfologia das nanopartículas e a estrutura da fase dos catalisadores formados após a síntese, foram realizadas microscopias para as amostras (Pd:Au) 50:50, 66:33 e 33:66. Além dos padrões de DRX dos catalisadores Pd, Au, e das amostras modificadas com Pd-Au. Resultados comparados conforme a Figura 1.

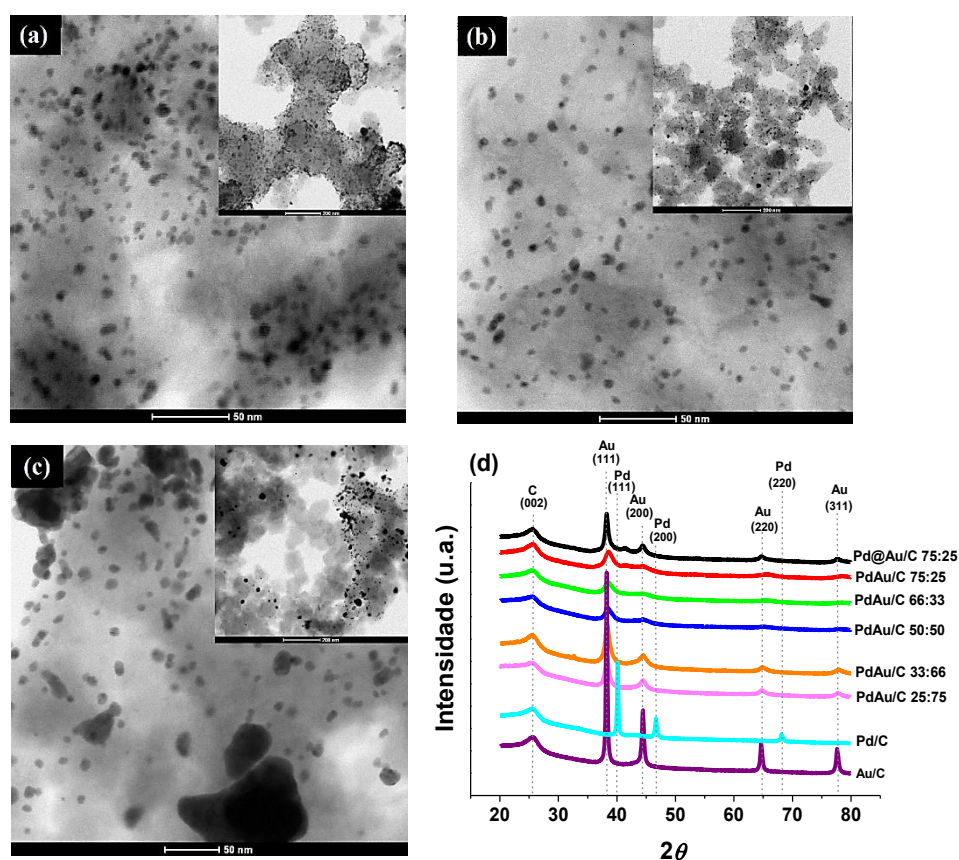


Figura 1. (a), (b) e (c) Imagens de MET dos eletrocatalisadores Pd:Au (50:50), (66:30) e (75:25). (d) Difratoogramas de raios X para os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, para a estrutura casca-núcleo Pd@Au/C (75:25) e ligas PdAu/C (75:25, 66:33, 50:50, 33:66 e 25:75) obtidos com irradiação por feixe de elétrons. As linhas verticais correspondem aos valores dos planos CFC do Au/C e do Pd/C.

As imagens de MET para as composições 50:50 e 66:33 (Figura 1 (a) e Figura 1(b)) indicam um espalhamento uniforme das nanopartículas sobre o suporte de carbono. Na composição 33:66 (Figura 1 (c)) observa-se aglomerados no suporte de carbono. As figuras inseridas à direita das micrografias representam as mesmas amostras em uma escala de 200 nm.

De acordo com a Figura 1 (d), para todas as amostras, a existência de picos de difração em torno de $2\theta = 26.0^\circ$, característico do plano (002) apresenta a estrutura hexagonal do carbono (JCPDF N° 00-001-0640) (Duo *et al.*, 2009). Para as amostras de Pd/C e Au/C são encontradas difrações de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), o que corresponde à estrutura dos metais puros em grandes quantidades (Nie *et al.*, 2007). Para uma leitura realizada de 20 a 80° em 2θ , o difratograma do Pd/C mostrou três picos de difração a cerca de $2\theta = 40.2, 46.6$ e 68.1° , que estão associados com os planos (111), (200) e (220) do Pd, respectivamente. O eletrocatalisador Au/C apresentou quatro picos de difração em torno de $2\theta = 38.2, 44.6, 65.1$ e 77.8° , atribuídos aos planos (111), (200), (220) e (311) do Au (Zhu *et al.*, 2009). Resultados mostram que os eletrocatalisadores liga PdAu/C (25:75) e (33:66) exibem apenas picos característicos de uma estrutura CFC rica em Au. A partir dos difratogramas das amostras PdAu/C da Figura 1(d) (50:50), (66:30) e (75:25), torna-se claramente visível deslocamentos de picos para valores positivos (para ângulos maiores que 2θ), sugerindo a incorporação de átomos de Pd na rede cristalográfica do Au.

Conforme a Figura 2, as varreduras voltamétricas foram realizadas na faixa de potenciais de $E_i = 0.05$ V a $E_f = 1.0$ V em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio preparado em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ KOH. E em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ KOH + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Figura 2 (b)). Na Figura 2 (a) e 2(b), estão os perfis diferentes de VC para as nanoestruturas $\text{Pd}_{1-x}\text{-Au}_x/\text{C}$. Assim, três regiões podem ser observadas durante a varredura direta para os eletrodos liga com 75 e 50 % de Pd em sua composição, as que são atribuídas a diferentes processos eletroquímicos ocorrendo na superfície dos eletrodos à base de Pd. Os picos I e II, compreendidos entre os potenciais 0,1–0,25 V e 0,25–0,40 V, respectivamente, corresponde aos picos decorrentes à oxidação do hidrogênio adsorvido. O pico III, aproximadamente acima de 0,75 V, é atribuído à formação de óxidos de paládio sobre a superfície dos catalisadores (Liang *et al.*, 2009). Embora o mecanismo do processo de oxidação ainda não esteja claro, tem sido aceito que OH^- é formado quimicamente na fase inicial de óxidos, e em seguida, transformado em óxidos de valências superiores a potenciais mais elevados. Os picos durante a varredura catódica, entre 0,6 e 0,9 V, são atribuídos à redução de óxidos de Pd (pico IV) (Zhou *et al.*, 2007).

Na Figura 2 (c) a densidade de corrente de pico do catalisador Pd/C foi $j = 631 \text{ A g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (o da área geométrica do eletrodo), inferior aos catalisadores PdAu/C (66:33), PdAu/C (50:50) e PdAu/C (33:66), apresentando densidades de corrente de pico de 1556, 841 e $2271 \text{ A g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente. O catalisador PdAu/C (66:33) mostrou-se atividade superior durante a oxidação do etanol, com maior densidade de corrente de pico anódico e menor potencial de início de oxidação (0,47 V vs. EHMS), em comparação com outros eletrocatalisadores binários na região de interesse de uma célula a combustível (0,50 a 0,60 V) diretamente alimentada com etanol.

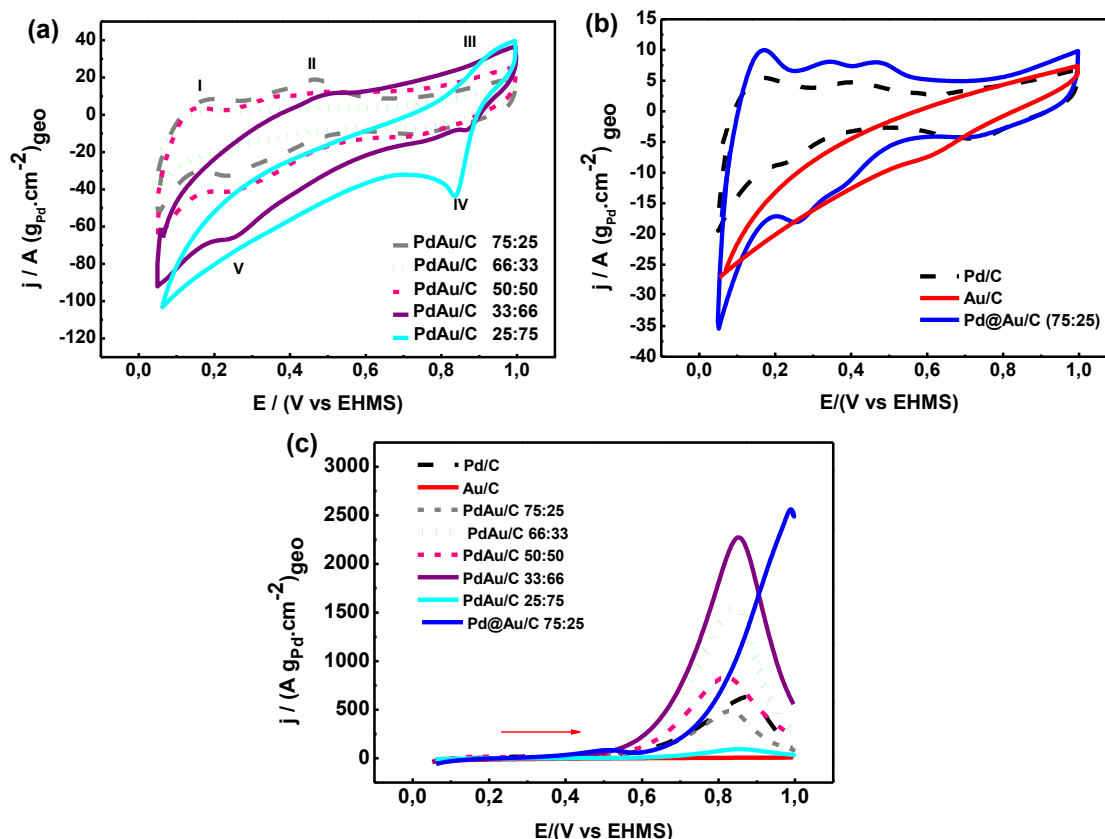


Figura 2. (a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores e ligas Pd_{1-x}-Au_x/C (75:25, 66:33, 50:50, 33:66 e 25:75) e (b) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pd@Au/C (75:25), Pd/C e Au/C em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄. (c) Oxidação de etanol sobre os eletrocatalisadores Pd, Au e Pd_{1-x}-Au_x/C em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ CH₃CH₂OH, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A maior atividade catalítica deste catalisador pode ser atribuída ao mecanismo bifuncional onde espécies de Pd estão disponíveis para adsorção de etanol e Au fornece espécies oxigenadas para a oxidação de intermediários adsorvidos (Bianchini e Shen, 2009). É provável que a atividade catalítica mais elevada durante a oxidação do etanol para o eletrodo Pd@Au/C corresponda ao recobrimento de átomos de Au por nanopartículas de Pd, já que resultados por HAADF-STEM comprovam a estrutura casca-núcleo deste catalisador. Este comportamento pode ser devido à doação de elétrons a partir do orbital-*d* do Au, ou melhor, devido às distâncias interatômicas de Pd-Pd e/ou Au-Au (Roudgar e Grob, 2003).

A Figura 3 mostra os espectros de FTIR in situ da oxidação de etanol sobre o eletrocatalisador casca-núcleo (Pd@Au/C) e a liga de PdAu/C nas mesmas composições. Os resultados foram obtidos em potenciais que variam entre 400 a 1000 mV com um intervalo de 100 mV. As três bandas de IR para baixo em 1551, 1413 e 1345 cm⁻¹ são atribuídas aos íons acetato (CH₃COOH⁻) aparecem quando E > 600 mV, para ambos os catalisadores. Observa-se uma banda em 2343 cm⁻¹, correspondente do CO₂ (existente como CO₃²⁻ em meio alcalino) resultado da oxidação completa de etanol (Zhou *et al.*, 2010).

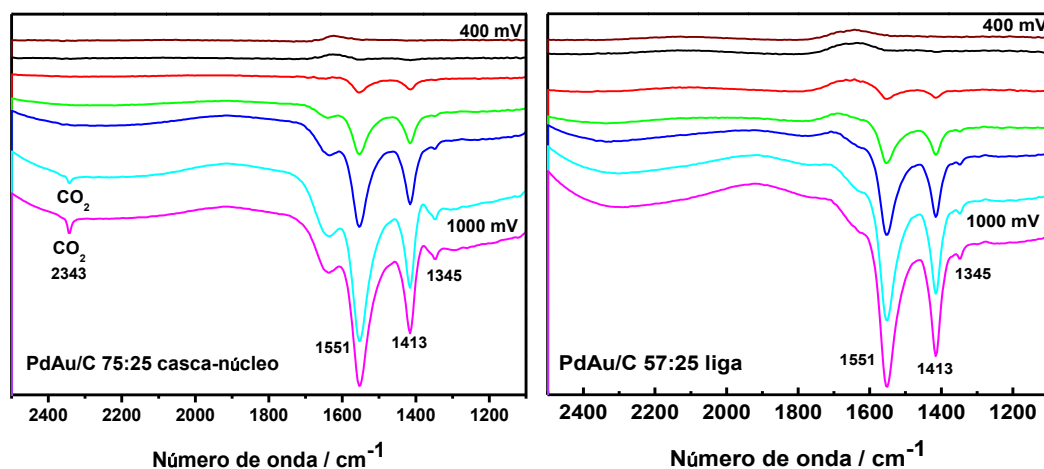


Figura 3. FTIRs de 400 a 1000 mV Pd@Au/C (75:25), PdAu/C (75:25) em solução de KOH 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹.

De acordo com Zhou *et al.* (2010), o aparecimento de CO₂ sugere que a maior parte das moléculas da base (KOH) em solução foram neutralizadas devido à oxidação do etanol. A banda de CO₂ para o catalisador casca-núcleo (Pd_{0,75}@Au_{0,25}/C) foi 77,8% superior ao catalisador liga Pd_{0,75}Au_{0,25}/C. A partir da integração da banda 1413 e 1551 cm⁻¹ de acetato em um potencial de 900 mV onde ocorre o pico de oxidação do álcool por voltametria os valores encontrados para o catalisador liga PdAu foram 616,37 cm⁻¹ e 279,34 cm⁻¹ comparados ao PdAu casca-núcleo 445,23 e 176,97 cm⁻¹, respectivamente. Isso indica que para o eletrocatalisador liga o produto principal é o acetato, resultando numa oxidação incompleta.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, a oxidação do etanol sobre eletrodos de PdAu em solução de 0,5 mol L⁻¹ KOH foi estudada por meio de voltametria cíclica e espectroscopia FTIR *in situ*. Os testes de voltametria indicam que a oxidação do etanol ocorre em 0,85 V (Pd:Au) e 0,90 V (Pd@Au), na varredura de potencial positivo, e que para a estrutura Pd@Au/C (75:25) em 0,9 V ocorre a oxidação a CO₂, o que não foi observado para liga, com maiores intensidades de bandas de acetato nos espectros de FTIR. Nos resultados de FTIR *in situ*, durante a oxidação de etanol evidencia-se uma alta quantidade de produção de CO₂ para o catalisador Pd@Au/C (75:25) comparado ao catalisador liga que apresentou na integração da banda 2343 cm⁻¹ uma área de 1.738 cm⁻¹. Isso mostra que essa maior reatividade para o catalisador Pd@Au/C pode ser atribuída a facilidade da quebra da ligação C-C. Além disso foi observada uma menor quantidade de ácido acético a potenciais de 0,9 V para a nanoestrutura Pd@Au/C. O presente estudo indica que eletrocatalisadores de Pd puro e Au puro apresentam baixa eficiência para a oxidação do etanol em soluções alcalinas, e uma maior exploração de catalisadores de casca-núcleo à base de PdAu mostra-se eficiente para quebrar ligação C-C sendo importante para as células a combustível alcalinas de etanol direto.

5. REFERÊNCIAS

- BIANCHINI, C.; SHEN, P. K., Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells, *Chem. Rev.*, v. 109, p. 4183–4206, 2009.
- DU CY; CHEN M; CAO XY; YIN GP. SHI PF. A novel CNT@SnO₂ core-sheath nanocomposite as a stabilizing support for catalysts of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochem. Commun.*, v. 11, p. 496–498, 2009.
- LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts, Z.X. LIANG, T.S; ZHAO, J.B.; XU. L.D. ZHU, Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media, *Electrochim. Acta*, v. 54, p. 2003–2208, 2009.
- LIANG ZX.; ZHAO TS. XU JB. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochim. Acta*, v. 54, p. 2203–2208, 2009.
- KSAR, F. A.; RAMOS, L.; KEITA, B.; NADJO, L.; BEAUNIER, P.; REMITA, H.; Bimetallic Palladium-Gold Nanostructures: Application in Ethanol Oxidation, *Chem. Mater.*, v. 21, p. 3677–3677, 2009.
- NIE M.; SHEN PK. WEI ZD. Nanocrystalline tungsten carbide supported Au–Pd electrocatalyst for oxygen reduction. *J. Power Sources*, v. 167, p. 69–73, 2007.
- PENG, Z. YANG, H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property, *Nano Today*, v. 4, p. 143–164, 2009.
- ROUDGAR A. and A. GROß, Local reactivity of thin Pd overlayers on Au single crystals, *J. Electroanal. Chem.*, v. 548, p. 121–130, 2003.
- TAKAHASI, M.; Y.HAYASHI; J. MIZUKI, K.; TAMURA; T. KONDO; H. NAOHARA and K. UOSAKI, "Pseudomorphic Growth of Pd Monolayer on Au(111) Electrode Surface", *Surf. Sci.*, v. 461, p. 213–218, 2000.
- WANG, D.; XIN, H. L.; YU, Y.; WANG, H.; RUS, E.; MULLER, D. A. ABRUÑA, H.D.; Pt-Decorated PdCo@Pd/C Core-Shell Nanoparticles with Enhanced Stability and Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, p. 17664–17666, 2010.
- ZHOU WJ, LEE JY. Highly active core-shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochem. Commun.*, v. 9, p. 1725–1729, 2007.
- ZHOU, Z.-Y.; WANG, Q.; LIN, J.-L., TIAN, N. SUN, S.-G., In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media, *Electrochim. Acta*, v. 55, p. 7995–7999, 2010.
- ZHU LD.; ZHAO TS.; XU JB. LIANG ZX. Preparation and characterization of carbon supported submonolayer palladium decorated gold nanoparticles for the electrooxidation of ethanol in alkaline media. *J. Power Sources*, v. 187, p. 80–84, 2009.