



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
ELETROCATALISADORES A BASE DE PALÁDIO PARA  
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁLCOOIS EM MEIO  
ALCALINO**

Michele Brandalise

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto**

**São Paulo**

**2012**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
ELETROCATALISADORES A BASE DE PALÁDIO PARA  
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁLCOOIS EM MEIO  
ALCALINO**

Michele Brandalise

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto**

**São Paulo**

**2012**

*Dedico esta tese...*

*Ao amor da minha vida, Marcelo Marques Tusi,  
pela compreensão e paciência em meus momentos  
difíceis*

*Aos meus pais e meus irmãos,  
pelo carinho, apoio e confiança  
ao longo dessa jornada*

*Aos amigos que sempre me  
incentivaram durante a  
realização desse trabalho,  
muito obrigada.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Marcelo Marques Tusi por compartilhar a vida comigo e por ter estendido sua mão amiga nos momentos difíceis. Agradeço também por ter contribuído com algumas sugestões pertinentes para que esta tese pudesse ser concluída.

Aos meus pais Samara e Nelson e aos meus irmãos Karine e Guilherme pelo carinho, apoio e incentivo.

Aos Drs Almir Oliveira Neto e Estevam Vitório Spinacé pela amizade, conselhos, paciência, conhecimentos transmitidos e orientação.

Ao Dr. Mauro Coelho dos Santos por ter aberto as portas do seu laboratório para realização de experimentos imprescindíveis para o fechamento deste trabalho.

Ao Rodrigo Brambilla pela ajuda com os experimentos de infravermelho e interpretações dos espectros.

Aos amigos: Ricardo (Bands), Vilmária, Olandir, Rudy, Jamil Ayoub, Nataly Polanco, Dionísio, Adriana, Ricardo Dias, Júlio Nandenha, Zeca, José Carlos, Rafinha. Aos amigos da UFABC: Júlio C. Martins da Silva, Mônica, Daniel e André. AOS AMIGOS DISTANTES: Julio Trevas, Alik, Emerson (Vasca), Joana e Thaís Santoro.

Aos profissionais: Nildemar, Celso, Glausson e Larissa que realizaram as medidas de microscopia eletrônica. À Eliana Godoi e Jéssica que me auxiliaram na resolução de problemas burocráticos. Essas pessoas, além de excelentes profissionais tornaram-se bons amigos.

*“Procure ser uma pessoa de valor, em vez de procurar ser uma pessoa de sucesso. O sucesso é consequência.”*

*Albert Einstein*

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES A BASE DE PALÁDIO PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁLCOOIS EM MEIO ALCALINO

**Michele Brandalise**

## RESUMO

Neste trabalho foram produzidos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuPt/C, PdAuBi/C e PdAuIr/C a partir do método de redução por borohidreto para oxidação eletroquímica de metanol, etanol e etilenoglicol. No método de redução por borohidreto, adiciona-se de uma só vez uma solução alcalina contendo borohidreto de sódio a uma mistura contendo água/2-propanol, precursores metálicos e o suporte de carbono Vulcan XC72. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e voltametria cíclica. A oxidação eletroquímica do metanol, etanol e etilenoglicol foi estudada por cronoamperometria utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. O estudo do mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol foi estudado por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) *in situ*. Os melhores eletrocatalisadores foram testados em células alcalinas unitárias alimentadas diretamente por metanol, etanol e etilenoglicol. Estudos preliminares mostraram que a composição atômica adequada para preparar catalisadores ternários é igual a 50:45:05. De acordo com os experimentos eletroquímicos em meio básico, o eletrocatalisador PdAuPt/C (50:45:05) apresentou a maior atividade para oxidação eletroquímica de metanol, enquanto que, nas mesmas condições, o PdAuIr/C foi mais ativo para oxidação do etanol e o PdAuBi/C mais ativo para a oxidação do etilenoglicol. Estes resultados indicam que a adição de ouro na composição dos eletrocatalisadores contribui para uma maior atividade catalítica dos mesmos. Os resultados de FTIR mostraram que o mecanismo da oxidação do etanol se processa de modo indireto, ou seja, a ligação C–C não é rompida, formando acetato.

# PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ELECTROCATALYSTS BASED ON PALLADIUM FOR ELECTRO-OXIDATION OF ALCOHOLS IN ALKALINE MEDIUM

**Michele Brandalise**

## ABSTRACT

In this study Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuPt/C, PdAuBi/C and PdAuIr/C electrocatalysts were prepared by the sodium borohydride reduction method for the electrochemical oxidation of methanol, ethanol and ethylene glycol. This methodology consists in mix an alkaline solution of sodium borohydride to a mixture containing water/isopropyl alcohol, metallic precursors and the Vulcan XC 72 carbon support. The electrocatalysts were characterized by energy dispersive X-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and cyclic voltammetry. The electrochemical oxidation of the alcohols was studied by chronoamperometry using a thin porous coating technique. The mechanism of ethanol electro-oxidation was studied by Fourier Transformed Infrared (FTIR) *in situ*. The most effective electrocatalysts were tested in alkaline single cells directly fed with methanol, ethanol or ethylene glycol. Preliminary studies showed that the most suitable atomic composition for preparing the ternary catalysts is 50:45:05. Electrochemical data in alkaline medium show that the electrocatalyst PdAuPt/C (50:45:05) showed the better activity for methanol electro-oxidation, while PdAuIr/C was the most active for ethanol oxidation and PdAuBi/C (50:45:05) was the most effective for ethylene glycol oxidation in alkaline medium. These results show that the addition of gold in the composition of electrocatalysts increases their catalytic activities. The spectroelectrochemical FTIR *in situ* data permitted to conclude that C-C bond is not broken and the acetate is formed.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
2.1. ENERGIA E O FUTURO .....	17
2.2. AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	19
2.3. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ÁCIDAS A ÁLCOOL DIRETO .....	21
2.3.1. <i>Eletrocatalisadores para células a combustível ácidas</i> .....	22
2.4. MEMBRANAS .....	24
2.5. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ALCALINAS À ÁLCOOL DIRETO.....	28
2.5.1. <i>Catalisadores para células a combustível alcalinas</i> .....	29
2.6. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES .....	33
2.7. A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO METANOL, ETANOL E ETILENOGLICOL.....	38
2.7.1. <i>Oxidação eletroquímica do metanol</i> .....	38
2.7.2. <i>Oxidação eletroquímica do etanol</i> .....	41
2.7.3. <i>Oxidação eletroquímica do etilenoglicol</i> .....	43
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>46</b>
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>47</b>
4.1. PREPARAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES.....	47
4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES.....	49
4.2.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X</i> .....	49
4.2.2. <i>Difração de raios X</i> .....	50
4.2.3. <i>Microscopia eletrônica de transmissão</i> .....	52
4.2.4. <i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier</i> .....	53
4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	54
4.3.1. <i>Estudo da oxidação eletroquímica dos álcoois</i> .....	55
4.4. TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA ALCALINA.....	57
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>61</b>
5.1. RESULTADOS PRELIMINARES .....	61
5.2. NOVAS FORMULAÇÕES DE ELETROCATALISADORES TERNÁRIOS .....	80
5.3. TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA ALCALINA.....	93
5.4. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO “IN SITU”.....	96
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>102</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>104</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>105</b>



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Distribuição do consumo médio final de energia no mundo no ano de 2008 [37].	18
FIGURA 2. Representação esquemática de uma célula a combustível [1].	20
FIGURA 3. Estrutura da membrana Nafion® [1].	25
FIGURA 4. Fenômeno de transporte de espécies no Nafion® [63].	25
FIGURA 5. Representação esquemática do mecanismo de oxidação eletroquímica do metanol em meio ácido e seus intermediários [111].	39
FIGURA 6. Representação esquemática do mecanismo geral de oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino e seus intermediários e produtos [125].	42
FIGURA 7. Representação esquemática das possíveis vias para oxidação eletroquímica do etilenoglicol em meio alcalino [130].	44
FIGURA 8. Método da redução por borohidreto: (a) mistura de água, 2-propanol e Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, (b) mistura anterior após adição de carbono e agitação, (c) sonicação da mistura, (d) adição da solução de NaBH <sub>4</sub> e (e) agitação por 30 minutos.	48
FIGURA 9. Célula espectroeletroquímica para experimentos de ATR-FTIR <i>in situ</i> [133].	54
FIGURA 10. Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos.	55
FIGURA 11. Potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT 30 utilizado para os estudos eletroquímicos de voltametria cíclica.	56
FIGURA 12. Célula unitária da ElectroChem e conjunto membrana e eletrodo (MEA) empregados nos testes em célula a combustível a álcool direto alcalina.	58
FIGURA 13. Estação de Teste da Electrocell para os estudos em uma célula a combustível alimentada diretamente por álcool.	59
FIGURA 14. Difractogramas de raios X dos eletrocatalisadores (a) binários e (b) ternários (sintetizados em diferentes composições atômicas) preparados pelo método de redução do borohidreto. # fases de paládio; o fases de ouro; x fases de óxido de bismuto.	62
FIGURA 15. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores preparados pelo método do borohidreto: (a) Pd/C, (b) Au/C, (c) PdAu/C (50:50), (d) PdAu/C (95:05), (e) PdAuBi/C (50:45:05) e (f) PdAuBi/C (90:05:05).	65
FIGURA 16. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Bi/C, Au/C, AuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L <sup>-1</sup> de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs <sup>-1</sup> .	67
FIGURA 17. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores binários sintetizados em diferentes composições atômicas e preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L <sup>-1</sup> de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs <sup>-1</sup> .	68
FIGURA 18. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários sintetizados em diferentes composições atômicas e preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L <sup>-1</sup> de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs <sup>-1</sup> .	70

- FIGURA 19. Resultados de cronoamperometria da oxidação do metanol, em -0,4V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto. .... 72
- FIGURA 20. Valores de corrente, em -0,4V após 1800 s para oxidação de metanol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto. .... 74
- FIGURA 21. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em -0,4 V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto. .... 75
- FIGURA 22. Valores de corrente, em -0,4V após 1800s para oxidação de etanol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto. .... 77
- FIGURA 23. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etilenoglicol, em -0,4 V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto. .... 78
- FIGURA 24. Valores de corrente, em -0,4 V após 1800 s para oxidação de etilenoglicol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto. .... 80
- FIGURA 25. Difratoogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método de redução do borohidreto. # fases de paládio; o fases de ouro. .... 82
- FIGURA 26. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto: (a) PdAu/C (50:50); (b) PdAuBi/C (50:45:05), (c) PdAuPt/C (50:45:05), (d) PdAuIr/C (50:45:05). .... 84
- FIGURA 27. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L<sup>-1</sup> de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs<sup>-1</sup>. .... 86
- FIGURA 28. Resultados de cronoamperometria da oxidação do metanol, em -0,4 V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método da redução por borohidreto. .... 87
- FIGURA 29. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em -0,4V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05), preparados pelo método da redução por borohidreto. .... 89
- FIGURA 30. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etilenoglicol, em -0,4V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05), preparados pelo método da redução por borohidreto. .... 90
- FIGURA 31. Valores de corrente, em -0,4V após 30 min para oxidação eletroquímica do metanol, etanol, etilenoglicol para os eletrocatalisadores mais efetivos. .... 92
- FIGURA 32. Desempenhos eletroquímicos de uma DMFC 5cm<sup>2</sup> em 100°C usando eletrocatalisadores anódicos Pd/C, PdAu/C (95:05), PdAuPt/C (90:05:05), preparados pelo

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

