

ESTUDOS DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE NANOPARTÍCULAS DE NiFeOOH E NiCoOOH PARA APLICAÇÃO NO SISTEMA DE REFORMA ELETROQUÍMICA DE ETANOL EM MEIO ALCALINO

Handro Silva Navas Lourenço

Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

Dra. Tuani Carla Gentil

Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos

Handro.navas@usp.br

Objetivos

Este projeto visou a síntese e a investigação da atividade catalítica de oxi-hidróxidos de NiFeOOH e NiCoOOH dopados com pequenas quantidades de Pd para a reforma eletroquímica do etanol e o estudo do mecanismo reacional para a eletro-oxidação do etanol.

Métodos e Procedimentos **Síntese dos eletrocatalisadores** **NiFeOOH e NiCoOOH**

Ambos os materiais foram sintetizados da mesma maneira, com a diferença do precursor metálico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para o NiFeOOH e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para o NiCoOOH). As sínteses foram realizadas seguindo o procedimento descrito na literatura [1], e detalhado a seguir. Em um béquer, foi adicionado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, estes foram então dissolvidos em água purificada (mili-q) contendo de ureia ($(\text{NH}_2)_2$), o conteúdo

foi levado em frasco de autoclave revestido de teflon à aquecimento em mufla a 140°C por cerca de 24h para o NiFeOOH e por 3h para o NiCoOOH. Após o resfriamento do material o mesmo foi lavado com água mili-q e centrifugado a 4000RPM por três vezes [1].

Dopagem dos eletrocatalisadores **com 5% Paládio (Pd)**

Os oxi-hidróxidos de NiFeOOH e NiCoOOH foram dopados com 5% em massa de Pd. A dopagem foi realizada a partir do material precursor (NiMOOH). Em um béquer de 100mL, foi adicionado 2mL de uma solução de 10mmol de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ preparada em água, então, em agitação, foi adicionado 10mg do respectivo oxi-hidróxido, a mistura ficou em agitação por 24h, então foi adicionado 5mL de uma solução 1mmol de agente redutor NaBH_4 , a mistura final ficou em agitação por mais 3h, o material suspenso foi lavado com água purificada (mili-q) e centrifugado a 4000RPM por três vezes, e seco em estufa a 90°C por 12h.

Resultados

Voltametrias Cíclicas – NiFeOOH e NiCoOOH

A Figura 1 apresenta as voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores NiFeOOH (Fig. 1A) e NiCoOOH (Fig. 1B) em eletrólito de KOH 0,1 M saturado com Ar em presença de EtOH 1M, em uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

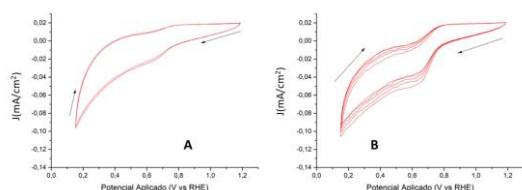


Figura 1: Voltametrias Cíclicas – A) NiFeOOH e B) NiCoOOH

Não foi possível detectar atividade para a reação de oxidação de etanol nesta etapa, então as dopagens foram realizadas.

Voltametrias Cíclicas – NiFeOOHPd e NiCoOOHPd

A Figura 2 apresenta as voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores NiFeOOHPd (Fig. 2A) e NiCoOOHPd (Fig. 2B) em eletrólito de KOH 1 M saturado com Ar em presença de EtOH 1M em uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

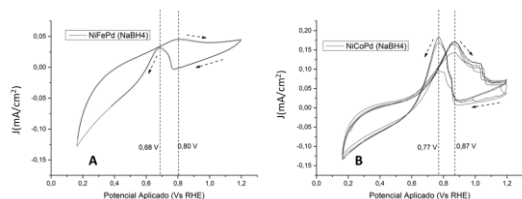


Figura 2: Voltametrias Cíclicas – A) NiFeOOHPd e B) NiCoOOHPd

A partir das curvas foi possível determinar atividade para reação de oxidação de etanol para ambos os materiais, onde o NiCoOOHPd apresenta uma atividade muito maior que o NiFeOOHPd, com suas densidades de corrente no pico de oxidação direta sendo respectivamente de 0,171 mA/cm² e 0,045 mA/cm², assim o mecanismo reacional foi proposto utilizando FTIR *in-situ*.

Mecanismo Reacional

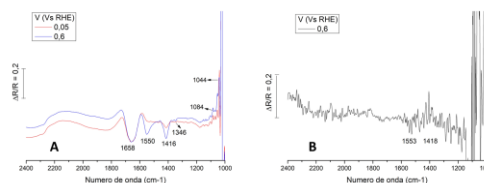


Figura 3: Espectros de FTIR – A) NiFeOOHPd e B) NiCoOOHPd

Com a variação de diferentes potenciais, experimentos de cronoamperometria foram realizados e espectros de FTIR foram realizados simultaneamente [2], a Figura 3 apresenta os espectros finais para cada material. A Figura 3A mostra o espectro para o NiCoOOHPd e indica atividade e mecanismo reacional de formação de acetaldeído, gerando, posteriormente, íons acetato. Os experimentos realizados com o NiFeOOHPd não concluem o mecanismo, mas existe a tendência semelhante.

Conclusões

FTIR *in-situ*, indicaram o mecanismo reacional do material NiCoOOHPd, ocorrendo por formação de acetaldeído diretamente, já para o NiFeOOHPd não foi possível determinar o mecanismo devido a sua baixa atividade. O material NiCoOOHPd apresentou melhor atividade a para reação de oxidação de etanol em meio alcalino em relação aos demais eletrocatalisadores estudados.

Referências

1. Nicolas Schlegel, Baiyu Wang, Olivia Aalling-Frederiksen, Damin Zhang, Etienne Berner, Rebecca Pittkowski, Kirsten Marie Ørnsbjerg Jensen, Matthias Arenz, ChemRxiv, 2023
2. 15. Guo, J., Chen, R., Zhu, F., Sun, S., & Villullas, H. M. (2018). New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells. Applied Catalysis B Environment and Energy, 224, 602–611.