

## LIQUEFAÇÃO HIDROTHERMAL PARA A OBTENÇÃO DE ELETROCATALISADOR DE Ni/C PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL EM MEIO ALCALINO

E. Leal da Silva<sup>1\*</sup>; A. Cuña<sup>1,2</sup>, C. Reyes Plascencia<sup>2,3</sup>, J. Marcuzzo<sup>3,4</sup>, S. Khan<sup>1</sup>, M. R. Baldan<sup>3</sup>, N. Tancredi<sup>2,3</sup>, C. de Fraga Malfatti<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LAPEC/PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil; <sup>2</sup> Cátedra de Fisicoquímica, DETEMA- Facultad de Química - Universidad de la República, Montevideo, Uruguay;

<sup>3</sup> Laboratorio de Energías Renovables - Instituto Polo Tecnológico de Pando, Facultad de Química- Universidad de la República, Pando, Uruguay;

<sup>4</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, Laboratório Associado de Sensores - São José dos Campos, SP, Brasil; <sup>4</sup>FATEC-SJC - São Jose dos Campos, SP, Brasil.

\*[elenlealdasilva@gmail.com](mailto:elenlealdasilva@gmail.com)

### Resumo

Nos últimos anos eletrocatalisadores de Ni estão sendo estudados, mostrando que o níquel é um candidato importante para ser usado como catalisador para a reação de oxidação do etanol (ROE), embora seja necessário melhorar o desempenho eletrocatalítico e obter rotas de síntese mais simples e com baixo custo. Neste trabalho, o método de síntese utilizado para a preparação do eletrocatalisador a base de níquel metálico foi o da liquefação hidrotermal usando a madeira *Eucalyptus globulus* e um sal de níquel como material de partida. O desempenho eletrocatalítico foi testado através de voltametria cíclica numa solução de NaOH 1M + Etanol 0,5 M. A caracterização eletroquímica da amostra de Ni/CHa mostrou que este material é adequado para a sua utilização como catalisador para a ROE em meio alcalino. As densidades de corrente de oxidação máximas desenvolvidas são comparáveis às relatadas para outros tipos de catalisadores para o ROE no mesmo meio.

**Palavras-chave:** Eletro-oxidação do etanol, Liquefação hidrotermal, carvão hidrotermal ativado, Eletrocatalisador de Ni/C.

### Abstract

In the last years, Ni electrocatalysts are being studied, showing that nickel is an important candidate to be used as catalyst

for ethanol oxidation reaction (EOR), although it is necessary to improve the electrocatalyst performance and to use simpler and cheaper synthesis routes. In this work, the hydrothermal liquefaction method was used to prepare a metallic nickel based electrocatalyst using *Eucalyptus globulus* wood and nickel salt as raw materials. The electrocatalytic performance was tested through cyclic voltammetry in a 1 M NaOH + 0,5 M Ethanol solution. The electrochemical characterization of the Ni/CHa sample showed that this material is suitable for use as an EOR catalyst in alkaline media. The maximum current densities developed are comparable to the ones related for other types of EOR catalyst in alkaline media.

**Key-words:** Electro-oxidation, hydrothermal ethanol blending, hydrothermal liquefaction, hydrothermal activated carbon, Ni / C electrocatalyst.

### 1. Introdução

O estudo do desenvolvimento de células a combustível de etanol direto alcalinas (ADEFC) é de grande interesse científico atual<sup>[1,2]</sup>.

Considerando que estes sistemas funcionam a baixa temperatura, os catalisadores anódicos são necessários para promover a reação de oxidação do etanol (ROE). Eletrocatalisadores de Ni puro<sup>[3]</sup> ou compostos a base de Ni<sup>[4]</sup> estão sendo

estudados, considerando seu baixo custo e segurança química. Estes estudos mostraram que o níquel é um candidato importante para ser usado como catalisador para a ROE, embora sendo necessário obter rotas de síntese mais simples e com baixo custo.

Os materiais de carbono são um tipo de suporte catalítico amplamente utilizado pelo fato de possuir alta estabilidade química em meio ácido e básico, ter boa condutividade elétrica e alta área superficial específica. Nos últimos anos, a preparação de materiais de carbono a partir da madeira foi estudada para sua aplicação como suporte em eletrocatalisadores para a ROE<sup>[5, 6, 7]</sup>.

A liquefação hidrotermal (LHT) é um processo de decomposição térmica que é usada para produzir um biocombustível líquido a partir de diferentes precursores com alto conteúdo de carbono, por exemplo, a biomassa. No processo de LHT, além da fase líquida, também é produzida uma fase gasosa e uma fase sólida rica em carbono, denominado carvão hidrotermal (CH)<sup>[7,8]</sup>. Os CH também podem ter propriedades interessantes como suportes de catalisadores<sup>[9,10]</sup> e seu uso constitui uma valorização do processo de LHT.

Neste trabalho, foi estudada uma nova rota que é simples, de baixo custo e ambientalmente correta para a preparação de eletrocatalisador de Ni suportado em carvão hidrotermal ativado.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

A obtenção do eletrocatalisador de Ni/CHa estudado nesse trabalho foi realizada utilizando um sal precursor de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, madeira de *E. globulus*, água deionizada em um reator em batelada de aço inoxidável. Para o tratamento térmico e ativação com CO<sub>2</sub> utilizou-se um forno de Carbolite horizontal (CTF 12/75).

### 2.2. Metodologia

O eletrocatalisador Ni/CHa foi sintetizado pelo método de liquefação hidrotermal com um tratamento térmico e ativação, a descrição do método está detalhada no trabalho de Cuña et al.<sup>[7]</sup>. A mistura da solução aquosa com o sal metálico mais a madeira de *E. globulus* foi realizada em um reator em batelada de aço inoxidável Parr (modelo 4575) com agitação contínua de 150 rpm. A LHT ocorreu a 350 °C a uma pressão de 2500 ± 37 psi durante 30 min. As fases líquida e sólida foram separadas por filtração e a fase sólida foi lavada com água destilada e finalmente seca a 100 °C até o produto final atingir uma massa constante. Essa fase sólida corresponde ao NiO suportado em carvão hidrotermal (NiO/CH). Em seguida, NiO/CH foi submetido ao tratamento térmico e de ativação com CO<sub>2</sub> obtendo assim o eletrocatalisador de Ni suportado em carvão hidrotermal ativado (Ni/CHa).

#### 2.2.1. Caracterização estrutural

A análise de difração de raios-X foi realizada em um equipamento Rigaku Ultima IV, operando com radiação Cu- K $\alpha$ 1 (1.54 Å).

#### 2.2.2. Caracterizações eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e em solução de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de etanol + 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em uma célula padrão de três eletrodos conectado a um potenciostato / galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Todos os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência Hg/HgO, e utilizou-se um fio de platina como contra-eletrodo. As voltametrias cíclicas foram realizadas com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>, na faixa de potencial de 0.1 até 0.8 V vs. eletrodo de Hg/HgO<sup>[7]</sup>. As medidas de cronoamperometria foram realizadas utilizando 0,5 mol L<sup>-1</sup> etanol + 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH durante 60 min em diferentes potenciais.

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Caracterização estrutural

Os difratogramas de raios-X das amostras NiO/CH e Ni/CHa estão sendo mostrados na Fig. 1. Para a amostra NiO/CH pode-se ver os picos em  $37^\circ$ ,  $43^\circ$  e  $62,8^\circ$  que são atribuídos aos planos (111), (200) e (220) do NiO suportados em material de carvão amorfo<sup>[11]</sup>. A formação de NiO na primeira fase de preparação estudada neste trabalho pode estar associada com a decomposição térmica do sal de níquel durante a LHT. Os picos em  $44,4^\circ$  e  $51,8^\circ$  correspondem aos planos (111) e (200) do Ni<sup>0</sup><sup>[12,13]</sup>. Outros picos pequenos podem ser vistos indicando pequenas quantidades de partículas de NiO remanescentes do processo de preparação da amostra. A intensidade dos picos de Ni<sup>0</sup> é claramente mais intensa do que aquelas correspondentes a NiO que provam a conversão quase total de partículas NiO em Ni<sup>0</sup> após o tratamento térmico.

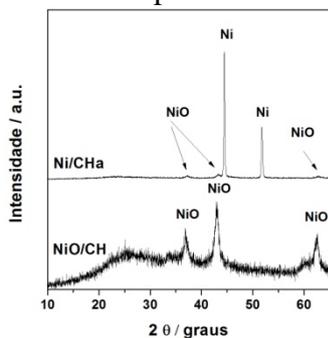


Fig. 1. Difratograma de raios-X das amostras NiO/CH e Ni/CHa.

#### 3.2. Caracterizações eletroquímicas

A Fig. 2a apresenta a voltametria cíclica da amostra Ni/CHa em solução de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . No voltamograma (Fig. 2a) é claramente observado um pico anódico a  $0,56 \text{ V}$  e um pico catódico a  $0,35 \text{ V}$  vs. Hg/HgO. Essas reações redox foram associadas à formação e redução do óxido superficial, que pode ser interpretado como a transição entre o oxi-hidróxido de níquel trivalente e o hidróxido de níquel 2-valente<sup>13</sup>. A atividade catalítica da amostra de Ni/CHa com relação à EOE tem sido claramente evidente no voltamograma na

Fig. 2b. Neste voltamograma, obtido em solução de etanol a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , observa-se um aumento significativo na densidade de corrente de  $0,45 \text{ V}$  vs. Hg/HgO, desenvolvendo densidades de corrente maiores do que aquelas observadas na voltametria cíclica realizada sem etanol. O valor do  $E_{\text{onset}}$  é inferior aos valores determinados por outros autores para a ROE em diferentes catalisadores de níquel em meio alcalino<sup>[14]</sup>. Esses resultados sugerem que o electrocatalisador de Ni/CHa tem boas qualidades para ROE em meio alcalino.

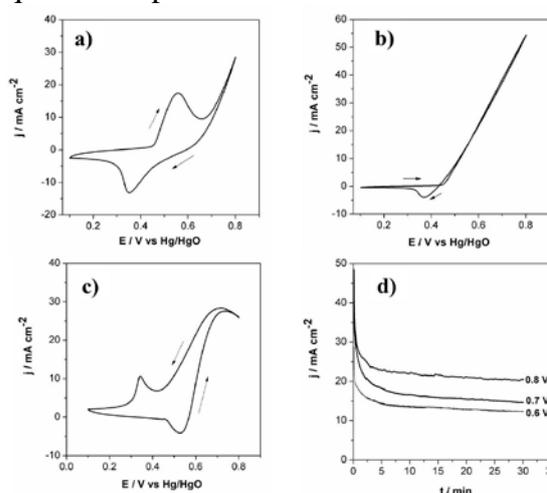


Fig. 2. (a) Voltamograma cíclico em solução de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , (b) voltamograma cíclico em solução de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  + etanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , (c) voltamograma resultante da subtração da curva representada em (a) pela curva representada em (b) e (d) Curvas de cronoamperometria a diferentes potenciais numa solução de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol por 30 min.

O voltamograma resultante (as densidades de corrente de Ni/CHa em solução de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  durante a voltametria cíclica foram subtraídas das registradas na presença de etanol) é mostrado na Fig. 2c. Observa-se que a partir de  $0,55 \text{ V}$  vs. Hg / HgO a densidade de corrente resultante aumenta significativamente até o valor máximo de  $28,5 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $0,71 \text{ V}$ . Este valor potencial ( $0,55 \text{ V}$ ) corresponde ao valor correspondente ao pico catódico observado

na Figura 2a. Este fato confirma claramente a relação direta entre a formação de (NiO)OH e a ROE no eletrocatalisador.

As curvas cronoamperométricas obtidas por polarização a 0,6, 0,7 e 0,8 V vs. Hg / HgO por 30 min estão mostradas na Fig. 2d. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos a partir do voltamograma cíclico (Figura 2b), estavam na faixa de potencial de 0,6 a 0,8 V, a densidade de corrente é diretamente proporcional ao potencial aplicado. Observa-se uma diminuição gradual da densidade de corrente de oxidação com o tempo, o que é geralmente atribuído ao envenenamento do eletrodo por intermediários gerados durante o ROE.

#### 4. Conclusões

Um método simples, de baixo custo e ambientalmente correto foi utilizado para a preparação do eletrocatalisador a base de níquel metálico. A caracterização eletroquímica da amostra de Ni/CHa mostrou que esta amostra é adequada para a sua utilização como eletrocatalisador para a eletro-oxidação do etanol em meio alcalino. As densidades de corrente de oxidação máximas desenvolvidas são comparáveis às relatadas para outros tipos de catalisadores para o ROE em meio alcalino.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa CAPES/UdelaR e do CNPq. E. Leal da Silva agradece ao CNPq pela bolsa de PDJ (Bolsista CNPq/Brasil 152027/2016-5 – PDJ). A. Cuña agradece a CAPES pela bolsa recebida (Bolsista CAPES/Brasil). C. Reyes Plascencia agradece ao Conselho Nacional de Ciência e Tecnologia no México (CONACYT) pela bolsa de doutorado.

#### Referências

[1]STAMBOULI, A. B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 15, p. 4507–4520, Sept. 2011.

[2]ANTOLINI, E. et al. Alkaline direct alcohol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 195, p. 3431–3450, Jun. 2010.

[3]MUENCH, F. et al. Electroless synthesis of nanostructured nickel and nickel–boron tubes and their performance as unsupported ethanol electrooxidation catalysts. **J. Power Sources**, v. 222, p. 243–252, Jan. 2013,

[4]SILVEIRA PARREIRA, L. et al. PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study. **Electrochim. Acta**, v. 96, p. 243–252, Apr. 2013.

[5]LEAL DA SILVA, E. et al. Influence of activated carbon porous texture on catalyst activity for ethanol electro-oxidation. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 39, p. 14760–14767, Sept. 2014.

[6]LEAL DA SILVA, E. et al. Influence of the support on PtSn electrocatalysts behavior: Ethanol electro-oxidation performance and in-situ ATR-FTIRS studies. **Appl. Catal. B**, v. 193, p. 170–179, Sept. 2016.

[7]CUÑA, A. et al. Electrochemical and spectroelectrochemical analyses of hydrothermal carbon supported nickel electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Appl. Catal. B**, v. 202, p. 95, Mar. 2017.

[8]FUNKE, A. et al. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels Bioprod. Bior.**, v. 4, p. 160–177, 2010.

[9]XIONG, H. et al. Fischer–Tropsch synthesis: Iron catalysts supported on N-doped carbon spheres prepared by chemical vapor deposition and hydrothermal approaches. **J. Catal.**, v. 311, p. 80–87, Mar. 2014.

[10]MATOS, J. et al. Methane conversion on Pt–Ru nanoparticles alloy supported on hydrothermal carbon. **Appl. Catal., A**, v. 386, p. 140, Sept. 2010.

[11]ZHANG, L. et al. One-pot synthesis of NiO/C composite nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries. **J. Alloys Compd.**, v. 671, p. 60–65, Jun. 2016.

[12]GOULA, M. A. et al. Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 40, p. 9183–9200, Aug. 2015.

[13]XU, C. et al. Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. **Electrochem. Comm.**, v. 9, p. 2009–2012, Aug. 2007.

[14]LIU, Z. et al. Synthesis of multi-walled carbon nanotube supported nickel catalysts by hydrazine reduction and their electrocatalytic activity on ethanol electro-oxidation. **Mater. Lett.**, v. 65, p. 3396–3398, Jul. 2011.