

Estudo da reação de oxidação da amônia em meio alcalino em catalisadores de Pt suportados em grafeno modificados

André Molina Gregório

Seiti Inoue Venturini

Profa. Dra. Joelma Perez

Universidade de São Paulo

andremolina74@usp.br

Objetivos

Melhorar a eficiência catalítica da reação de oxidação da amônia (ROA) em meio alcalino utilizando catalisadores de Pt suportados em grafeno e grafeno modificado, analisando a influência do tamanho de partícula.

Métodos e Procedimentos

Para a síntese das nanopartículas foram utilizados dois métodos, baseados na deposição de platina reduzida em um suporte de carbono, sendo estes o método do ácido fórmico e o método BAE (Bromide Anion Exchange). Os dois métodos são utilizados a fim de formar catalisadores em concentrações de 20% de platina m/m.

É fato conhecido que as propriedades das nanopartículas estão diretamente correlacionadas com suas características físicas como tamanho, formato e estrutura cristalina. Por isso é importante termos conhecimento de tais particularidades de cada sistema, a fim de realizarmos comparações válidas, sem interferência de fenômenos desconhecidos. Neste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas para determinar tais qualidades: Termogravimetria (TG); Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX); e Difração de Raio X (DRX). As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciómetro modelo PAR (263A), utilizando uma célula convencional de 3 compartimentos, em configuração voltada ao

método da camada ultrafina. Esta foi preparada depositando 8 μL de suspensão do catalisador em eletrodo de carbono vítreo ($0,196 \text{ cm}^2$) com o uso de microseringa, e seca ao ar. O eletrodo contém uma carga metálica de $29 \mu\text{g}$ de Pt cm^{-2} . O contra eletrodo utilizado foi um eletrodo de carbono grafite e o de referência, um eletrodo de Hg/HgO em $[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os ensaios em meio básico foram feitos em $\text{NaOH} 1 \text{ mol L}^{-1}$ (99,99%, Sigma-Aldrich), e para o meio amoniacal, foi utilizada a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_3 (25%, Sigma-Aldrich). As análises eletroquímicas foram divididas em 2 estudos: determinação da área eletroquimicamente ativa (AEA); e determinação da atividade frente a ROA.

Resultados

Foram analisadas as propriedades físicas dos diversos catalisadores sintetizados. As características físicas mais importantes desses são mostrados na tabela 1. Os resultados dos estudos de AEA são mostrados na tabela 2. Pode-se observar uma tendência de aumento da AEA para os catalisadores de grafeno não dopados, em relação aos dopados com N e F. A Figura 1 apresenta a densidade de corrente obtida das cronoamperometrias realizadas em 500 mV e 600 mV no tempo de 30 minutos, para os catalisadores estudados. A Figura 2 apresenta a voltametria cíclica dos catalisadores realizadas a 20 mV s^{-1} em $\text{NaOH} 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_3 .

Index	Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Pt (%) (m/m)
1	Pt/Graf NA 200 A	4,2	21,8
4	Pt/Graf NA 100 A	2,3	18,9
6	Pt/Graf F 100 B	5,0	20,2
7	Pt/Graf N 100 B	5,2	21,4

Tabela 1: Principais características físicas dos catalisadores sintetizados.

Nome	Pt/Graf NA 200 A	Pt/Graf NA 100 A	Pt/Graf F 100 B	Pt/Graf N 100 B
AEA (cm ²)	1,08	1,07	0,60	0,66

Tabela 2: Eletrocatalisadores com suas respectivas AAEs determinadas por voltametria cíclica (20 mV s⁻¹) realizadas em meio alcalino [NaOH] 1 mol L⁻¹

A densidade de corrente (j / mA cm⁻²), apresenta maiores valores para os catalisadores dopados com N e F, indicando a influência da modificação do suporte de grafeno.

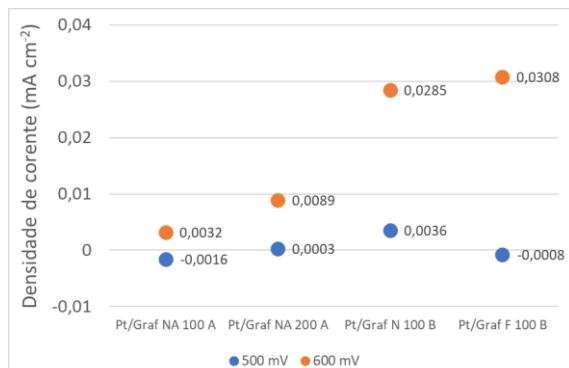


Figura 1: Densidade de corrente em 30 minuto para cronoamperometricas, realizadas em 500 mV e 600 mV, para os catalisadores estudados.

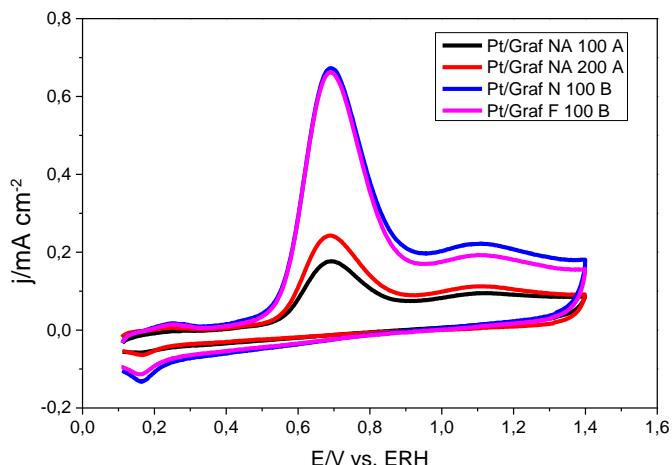


Figura 2: Voltametria cíclica realizada a 20 mV s⁻¹ de 0,1 a 1,4 V vs ERH para a ROA em NaOH 1 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹ de NH₃

Conclusões

Com as sínteses realizadas foi possível estudar alguns dos diferentes aspectos que guiam a formação das nanopartículas sintetizadas, sendo esses, quantidade de suporte inicial para a formação das NPs, e a dopagem com outros elementos no grafeno.

Em relação as propriedades catalíticas, conseguiu-se observar que a presença de flúor ou nitrogênio no suporte de grafeno gera um aumento significativo na atividade eletrocatalítica frente a ROA, sendo muito mais significante que diferenças de tamanho de cristalito. O catalisador platina suportado em grafeno dopado com nitrogênio apresentou a melhor atividade catalítica para a ROA, com resultados muito próximos do dopado com flúor.

Referências Bibliográficas

1. E. V. e. a. Spinacé, in *Química Nova [online]*. (2004), vol. v. 27,, pp. 648-654.
2. Y. Holade *et al.*, New Preparation of PdNi/C and PdAg/C Nanocatalysts for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium. *Electrocatalysis* **4**, 167-178 (2013).