

DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES DE Pd SUPORTADOS EM GRAFENO MODIFICADO PARA OXIDAÇÃO DE ETANOL

João Augusto Marcello Bianchim

Seiti Inoue Venturini

Joelma Perez

Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo

joaobianchim2@usp.br

Objetivos

Os objetivos do trabalho foram sintetizar eletrocatalisadores nanoestruturados de Pd suportados em carbono Vulcan, grafeno e grafeno modificado com fluorocarbono, além de avaliar seus desempenhos frente à eletro-oxidação do etanol.

Métodos e Procedimentos

Para a preparação dos catalisadores, foi realizada a síntese pelo método BAE (do inglês, *Bromide Anion Exchange*)¹. Para caracterização física dos catalisadores foram feitas medidas de EDX, DRX e TG. Para a caracterização eletroquímica, o eletrodo de trabalho foi preparado com uma suspensão catalítica de 10 mg do catalisador, adicionando 2020 µL de álcool isopropílico, 674 µL de água e 83 µL de Náfion D-520 5% w/w. A suspensão foi então adicionada ao eletrodo com o auxílio de uma microseringa, e foram realizadas voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CR) em meio básico e posteriormente a isso, foi adicionado etanol e realizados testes de VC e CR em meio básico etanólico.

Resultados

Os resultados das análises físicas estão descritos na Tabela 1, a proporção (suporte:metal) dos catalisadores além do tamanho do cristalito.

Tabela 1. Proporção (suporte:metal) e tamanho do cristalito para os catalisadores sintetizados.

| Catalisador | EDX %C (Média) | EDX %Pd (Média) | TG % C | TG %Pd | DRX (Tamanho do cristalito) (nm)) |
|--------------------|----------------|-----------------|--------|--------|-----------------------------------|
| Pd/C-Vulcan_100 mg | 76 | 24 | 78 | 22 | 2,8 |
| Pd/C-Vulcan_200 mg | 78 | 22 | 77 | 23 | 6,8 |
| Pd/C-GRF_100 mg | 88 | 12 | 81 | 19 | 2,7 |
| Pd/C-GRFM_100 mg | 85 | 15 | 77 | 23 | 3,3 |

Pode-se observar que os catalisadores mantiveram um intervalo de 20% m/m na proporção entre o metal catalisador e o suporte, além de observar que para uma síntese com 100 mg de catalisador, o tamanho de cristalito ficou próximo de 3,0 nm, já para 200 mg de catalisador é possível observar um tamanho de cristalito próximo a 7 nm.

Posteriormente as análises físicas, foram realizados os ensaios eletroquímicos em meio básico, determinando a área eletroquimicamente ativa (AEA) do catalisador, através da voltametria cíclica, observadas na Figura 1. As AEA's foram calculadas a partir do pico de redução dos óxidos, devido à região de dessorção de hidrogênio se mostrarem mais divergentes.²

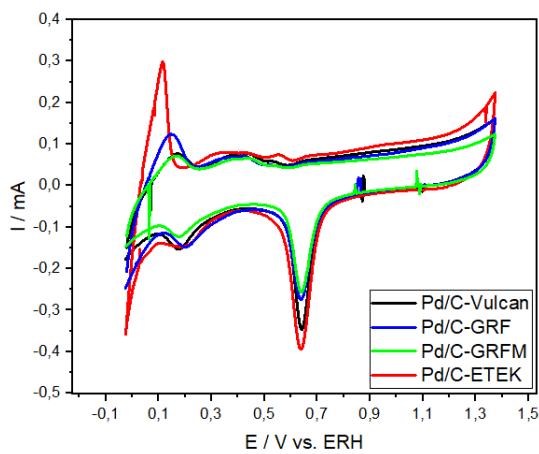


Figura 1. Voltametria cíclicas em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH a 20 mV s^{-1} .

Em meio básico etanólico, é possível observar na Figura 2 as diferentes atividades catalíticas na reação de oxidação do etanol. O catalisador Pd/C-GRFM apresenta maior densidade de corrente, o que pode ser explicado pela presença de átomos de flúor no suporte de grafeno.

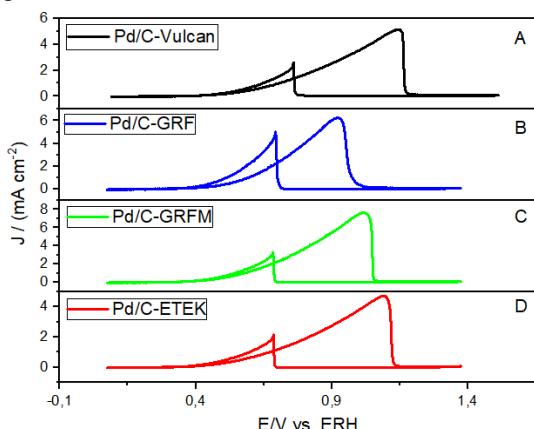


Figura 2. Voltametria cíclica em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ EtOH, a 20 mV s^{-1} para os catalisadores indicados na figura.

A Figura 3 apresenta os resultados de cronoamperometria, a qual além de servir como um parâmetro de estabilidade de corrente, também é utilizada para analisar o desempenho do catalisador na ROE.

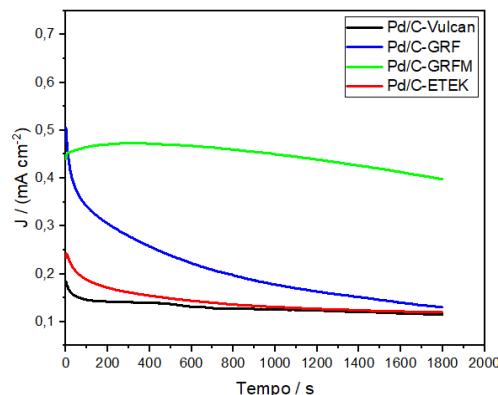


Figura 3. Curvas cronoamperométricas dos catalisadores em 600 mV vs. ERH em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ EtOH.

O catalisador Pd/C-GRFM apresenta a maior densidade de corrente quando comparada aos outros catalisadores, apresentando a melhor atividade catalítica frente a reação de oxidação do etanol.

Conclusões

Os estudos experimentais mostraram que as atividades frente a ROE dos catalisadores de Pd preparados são influenciadas pela natureza do suporte. O catalisador Pd/C-GRFM apresenta a maior densidade de corrente, o que pode ser explicado pela presença de átomos de flúor no suporte de grafeno, o que influencia no efeito eletrônico para a ROE. De maneira oposta, o catalisador de Pd/C-Vulcan apresentou a menor atividade frente a ROE.

Referências Bibliográficas

- [1] HU, Y.; WU, P.; YIN, Y.; ZHANG, H.; CAI, C. Effects of structure, composition, and carbon support properties on the electrocatalytic activity of Pt-Nigraphene nanocatalysts for the methanol oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 111–112, p. 208–217, 2012 t.
- [2] LUKASZEWSKI, M.; SOSZKO, M.; CZERWIŃSKI, A. Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview. **International Journal of Electrochemical Science**, [S. l.], v. 11, n. 6, p. 4442–4469, 2016 s