

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

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, em baixas concentrações de amônia, utilizando catalisadores de Pt suportados em carbono e grafeno com diferentes tamanhos de partícula.

Métodos e Procedimentos

Foi realizado testes eletroquímicos, de catalisadores comerciais PT/C ETEK em concentrações de Pt 20 e 30 (m/m). Os catalisadores comerciais foram diluídos até a concentração de 20% (m/m) com carbono Vulcan XC72R (Cabot Corporation) (tratado a 850 °C por 5 horas).

A partir desses foram preparadas suspensões, que foram depositadas em eletrodo de carbono vítreo (área geométrica de 0,196 cm²). Para o preparo da suspensão, 10 mg de catalisador são pesados em balança analítica e adicionados a 674 µL de água ultrapura, 2020 µL de álcool isopropílico e 83 µL de Nafion®. A mistura é sonicada por 60 minutos em ultrasom, produzindo a suspensão de nanopartículas. O eletrodo contém uma carga metálica de 29 µg cm⁻².

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciómetro modelo PAR (263A), utilizando uma célula convencional de 3 compartimentos, o contra eletrodo utilizado foi um eletrodo de carbono grafite e o de

referência, um eletrodo de Hg/HgO em [NaOH] = 0,1 mol L⁻¹.

Os testes foram feitos em meio básico em 100 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (99,99%, Sigma-Aldrich), e para os em meio amoniacal, foram adicionados 140 µL de amônia (25-30%, Sigma-Aldrich) a fim de realizar as medidas em solução de [NH₃] 10⁻² mol L⁻¹.

Testes em meio não amoniacal foram realizados a fim de determinar a área eletroquimicamente ativa (AEA)^[1].

Para avaliar a ROA, realizou-se medidas de voltametria cíclica (VC) (3 ciclos) em meio alcalino-amoniacal e comparou-se os resultados do catalisador após as VC com um eletrodo onde foi realizado um processo de regeneração por cronoaperometria (0,1 V vs. ERH durante 60s), para avaliar a capacidade de regeneração do catalisador^[2]. Após este procedimento, estudos da variação do potencial inicial e final da VC foram realizados a fim de avaliar os efeitos destes na ROA^[2, 3].

Resultados

Com os testes em meio alcalino, a área dos picos de adsorção de hidrogênio da região anódica foi calculada para a determinação da AEA dos eletrodos (Figura 1). Para os catalisadores, a média foi 1,09 cm² para os de Pt20, e 0,93 cm² para os de Pt30. Todos os resultados de corrente apresentados estão normalizados pelas áreas dos respectivos eletrodos.

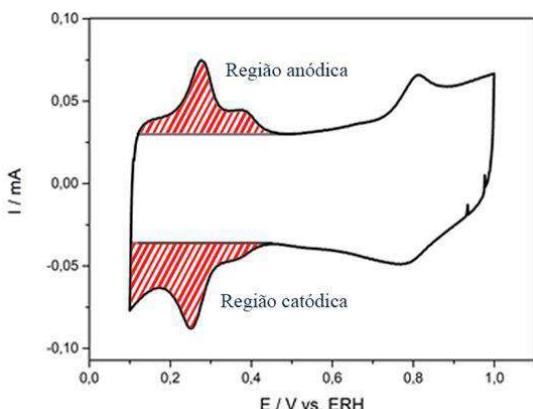


Figura 1 - Voltamograma catalisador Pt20 em meio alcalino ($[NaOH]$ 0,1 mol L^{-1}), $v = 20mV\ s^{-1}$. Há destaque na área de hidrogênio, desconsiderando a contribuição da dupla camada.

Nos testes de regeneração encontrou-se que os eletrodos têm um coeficiente de regeneração próximos entre si, de 83,34% e 87,34% para os eletrodos de Pt20 e Pt30, respectivamente.

A Figura 2 apresentam os estudos de variação do potencial final (E_f) da VC, e um estudo similar foi realizado para a variação do potencial inicial (E_i).

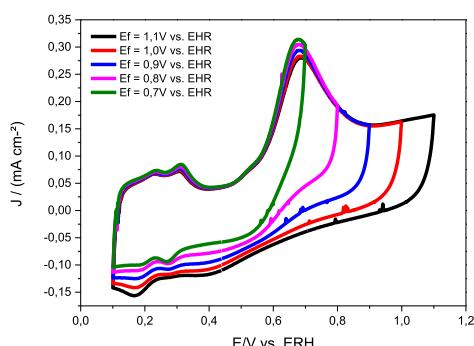


Figura 2 - Voltametria cíclica do eletrodo Pt30, potencial inicial fixo (0,1V vs. ERH), e potencial final: variável, $v=20\ mV\ s^{-1}$. Meio alcalino-amoniácal ($[NaOH]$ 0,1 mol L^{-1} , $[NH_3]$ 10⁻² mol L^{-1})

Variando o potencial final das VCs estudamos o efeito da produção de óxidos no catalisador e a influência no seu desgaste^[3]. Conforme se afasta da região de óxidos (0,8 - 1,6 V vs. ERH) conseguimos observar um aumento na queda da densidade de corrente gerada pela ROA.

Esse resultado concorda com o de Zhe-fei, et al^[2], que os óxidos formados no potencial acima de 0,8 vs. ERH são os principais responsáveis pelo formação de espécies fortemente adsorvidas no eletrodo, possivelmente N fortemente adsorvido ao catalisador.

Conclusões

Este projeto foi prejudicado pela Pandemia da COVID-19, não sendo possível finalizar todas as medidas experimentais propostas no projeto. As medidas realizadas apresentadas permitiram o aprendizado de várias técnicas eletroquímicas, tais como, voltametria cíclica e cronoamperometria. Para os catalisadores Pt20 e Pt30 foram realizados: i) estudos da regeneração do catalisador, ii) estudos dos efeitos da variação de velocidade de varredura, limites de potencial e iii) determinação da área eletroquimicamente ativa.

Referências Bibliográficas

- [1] F. C. Nart, W. Vielstich, *Handbook of Fuel Cells* **2010**.
- [2] Z.-F. Li, Y. Wang, G. G. Botte, *Electrochimica Acta* **2017**, 228, 351-360.
- [3] H. Angerstein-Kozlowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, 43, 9-36.