

DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES DE Pt-Pd SUPPORTADOS 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

joobianchim2@usp.br

Objetivos

Os objetivos do trabalho foram sintetizar eletrocatalisadores nanoestruturados de Pt-Pd suportados em carbono Vulcan®, grafeno e grafeno modificado com fluorcarbono, avaliar seus desempenhos frente a eletro-oxidação do etanol e estudar a distribuição dos produtos por meio da técnica de HPLC.

Métodos e Procedimentos

A síntese dos catalisadores, foi realizada pelo método do poli-ol modificado.¹ As caracterização física dos materiais, foram feitas técnicas como EDX, DRX e TG. Para a caracterização eletroquímica, foi utilizado um sistema de três eletrodos e realizadas medidas realizadas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CR) em meio básico e meio básico etanólico. Para a quantificação dos produtos formados na reação de oxidação do etanol (ROE), o eletrodo de trabalho foi preparado com uma tinta catalítica contendo 20% de carga metálica. Para quantificação dos produtos formados na ROE, foram realizadas eletrólises. As amostras no fim de cada eletrólise foram injetadas no HPLC

Resultados

Os resultados das análises físicas estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados obtidos através das análises físicas dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores	Proporção (Pd/Pt)	TG (%)	Tamanho do cristalito (nm)
Pd/C	X	20,4	3,7
Pd/GRF	X	21,4	3,7
PdPt/C	53/47	15,0	2,6
PdPt/GRF	56/44	13,1	2,4
PdPt/GRFM	51/49	16,9	2,6

Pode-se observar que os catalisadores não se mantiveram no intervalo de 20% m/m na proporção entre o metal:suporte, de acordo com os dados de TG além de notar a proporção da liga metálica. Entretanto, ficaram próximas a nominal com razão atômica de 50/50 (n/n). As AEA's dos materiais foram determinadas por meio de ensaios eletroquímicos em meio básico. As AEA's foram calculadas a partir do pico de redução dos óxidos, devido à região de desorção de hidrogênio do Pd se mostrar mais divergente.² Em meio básico etanólico, é possível observar que os catalisadores suportados em grafeno apresentam maior densidade de corrente, o que pode ser explicado pela presença de

átomos de flúor no suporte de grafeno, motivo qual influência no efeito eletrônico para a ROE (Figura 1).

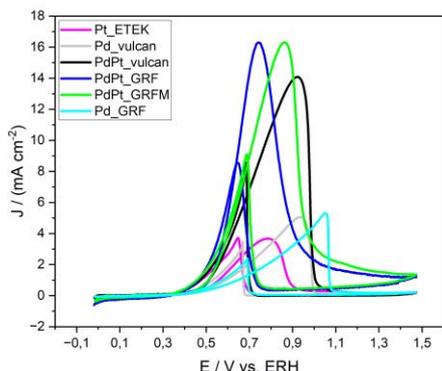


Figura 1. Voltametrias cíclicas em 1,0 mol L⁻¹ NaOH + 1,0 mol L⁻¹ EtOH à 20 mV s⁻¹.

A Figura 2 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 frente a ROE.

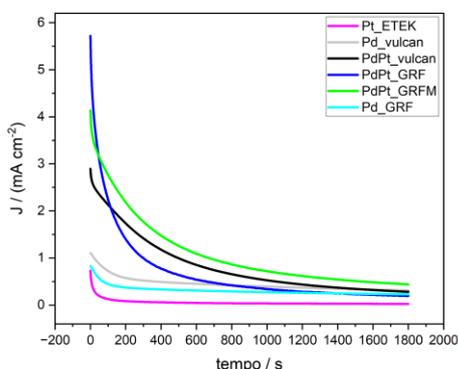


Figura 2. Curvas cronoamperométricas em 1,526 V vs. ERH em 1,0 mol L⁻¹ NaOH + 1,0 mol L⁻¹ EtOH à 20 mV s⁻¹.

O catalisador de PdPt/GRFM apresentou maior densidade de corrente quando comparado aos outros catalisadores frente a ROE. A Figura 3 apresenta a concentração de CO₂ formado no final do processo da eletrólise.

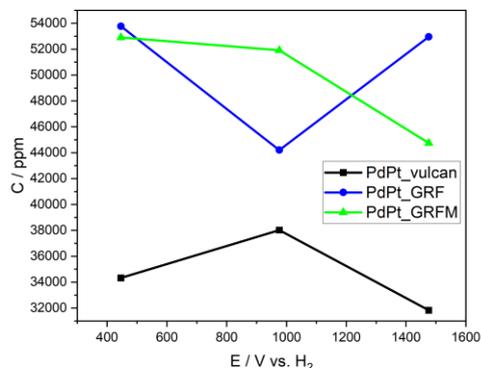


Figura 3. Concentração de CO₂ formado após as eletrólises nos diferentes potenciais. Medidas realizadas em 1,0 mol L⁻¹ NaOH + 1,0 mol L⁻¹ EtOH, após 3600 s.

Nota-se que os catalisadores suportados em grafeno apresentaram maior concentração de CO₂ ao decorrer das eletrólises.

Conclusões

Os estudos mostraram que as atividades frente a ROE são influenciadas pela natureza do suporte. O catalisador PdPt/GRFM apresentou a maior densidade de corrente. Além disso, catalisadores suportados em grafeno apresentaram melhores resultados frente a ROE. De maneira oposta, o catalisador PdPt_vulcan apresentou menor atividade frente a ROE e menor formação do CO₂.

Agradecimentos



Referências

- CORRADINI, P. G. et al. Pt-rare earth catalysts for ethanol electrooxidation: modification of polyol synthesis. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 20, n. 9, p. 2581-2587, 2016-06-24 2016. ISSN 1433-0768. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-016-3296-2>>.
- LUKASZEWSKI, M.; SOSZKO, M.; CZERWIŃSKI, A. *Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview.*: International Journal of Electrochemical Science. 11: 4442-4469 p. 2016 s.