

# 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

joabianchim2@usp.br

## Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram sintetizar eletrocatalisadores nanoestruturados de Pt-Pd suportados em carbono Vulcan®, grafeno e grafeno modificado com fluorocarbono, além de avaliar seus desempenhos frente à eletro-oxidação do etanol e a distribuição dos produtos por meio da técnica de OLEMS (*Online Electrochemical Mass Spectrometry*).

## Métodos e Procedimentos

Para a preparação dos catalisadores, foi realizada a síntese pelo método do poliol modificado.<sup>1</sup> Para as caracterizações físicas, foram utilizadas as técnicas de EDX, DRX e TGA. Estudos eletroquímicos foram conduzidos em uma camada ultrafina e o eletrodo foi preparado com uma suspensão contendo 1,8 mg de catalisador, água Milli-Q® e Nafion D-520 5% w/w. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometrias (CR) em meio básico e em meio básico etanólico. Para o estudo da distribuição dos produtos após a reação de oxidação de etanol (ROE), foram preparados eletrodos de difusão gasosa (EDG). A tinta catalítica foi preparada com uma carga metálica 20% utilizando isopropanol e Nafion D-520 5% w/w. Em seguida foram realizados ensaios de VC e CR

em meio básico etanólico, acoplados ao espectrômetro de massas.

## Resultados

Os resultados das análises físicas estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Resultado obtidos através das caracterizações físicas de EDX, TGA e DRX, respectivamente.

Catalisadores	Proporção atômica (Pd/Pt)	Proporção metálica (%)	Tamanho do cristalito (nm)
Pd/C	—	20,4	3,7
PtPd/C	53/47	15	2,6
PtPd/GRF	56/44	13,1	2,4
PtPd/GRFM	51/49	16,9	2,6

Pode-se observar que a proporção atômica dos catalisadores se manteve próximas ao valor nominal 50/50 (%at.). No entanto, as análises de TGA mostraram que a proporção metálica não se manteve próximas ao valor nominal (20%) o que resultou em uma correção de carga para os estudos eletroquímicos. O tamanho do cristalito se manteve próximos ao desejado, em torno de de 3 nm. Posteriormente, foram realizados ensaios eletroquímicos, para determinar a área eletroquimicamente ativa (AEA) dos

catalisadores através de VC. As AEAs foram calculadas a partir do pico de redução dos óxidos.<sup>2</sup> As AEAs são utilizadas para normalizar as correntes das VC em meio básico etanólico, conforme ilustrado na Figura 1.

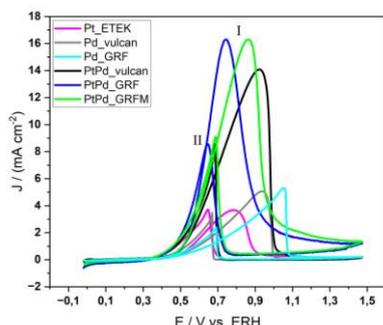


Figura 1. VC em eletrodos de camada fina porosa em 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH + 1,0 mol L<sup>-1</sup> EtOH. Velocidade de varredura = 20 mV s<sup>-1</sup>.

É possível observar diferentes atividades catalíticas na ROE. Os catalisadores a base de Pt-Pd mostraram a maior densidade de corrente comparado aos catalisadores de Pt e Pd.

A Figura 2(A) apresenta os resultados de CR e VC para acompanhamento no espectrômetro de massas dos sinais massa carga: m/z 29 (acetaldeído), m/z 31 (etanol), m/z 43 (ácido acético) e m/z 44 (CO<sub>2</sub>) apresentados na Figura 2B. Foi possível observar o consumo de etanol e a produção dos intermediários: acetaldeído (m/z 29), ácido acético (m/z 43) e CO<sub>2</sub> (m/z 44). Os catalisadores de Pt, Pd e PtPd indicaram a produção de ácido acético, acetaldeído e CO<sub>2</sub>. Entretanto, o catalisador de Pt/C apresentou a maior produção de CO<sub>2</sub> sugerindo sua eficiência em facilitar a oxidação completa do etanol.

## Conclusões

Os estudos experimentais mostraram que as atividades frente à ROE são influenciadas pelo suporte metálico utilizado. Embora o catalisador de Pt/C tenha demonstrado maior eficiência na oxidação completa do etanol, a formação de alguns intermediários evidencia a diversidade nas vias reacionais.

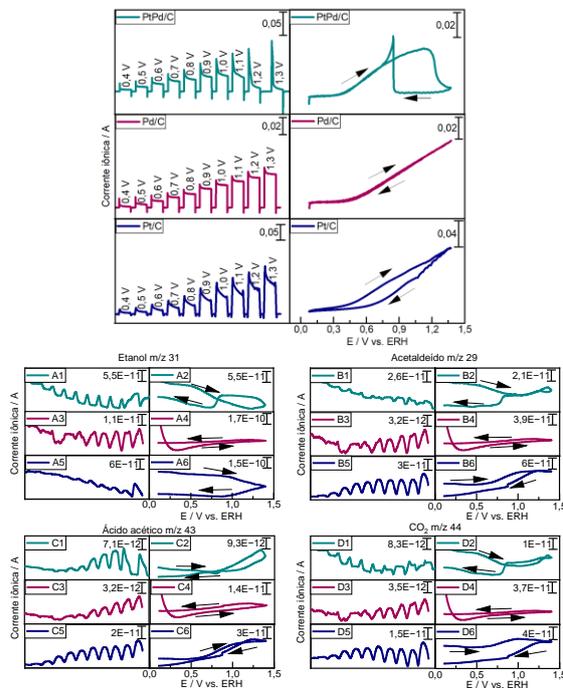


Figura 2. (A) CR e VC em 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH + 1,0 mol L<sup>-1</sup> EtOH. Velocidade de varredura = 1 mV s<sup>-1</sup>. (B) Correntes iônicas obtidas nos experimentos OLEMS. A) m/z = 31; B) m/z = 29; C) m/z = 43; D) m/z = 44; em 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH + 1,0 mol L<sup>-1</sup> EtOH. PtPd/C (verde) e Pd/C (roxo) e Pt/C (azul).

## 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.
- 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.