Eletrocatalisadores baseados na combinação de carbonos do tipo Printex L6 e Printex XE2B aplicados na reação de redução de oxigênio

Bruna M. A. Monte

Fausto E. Bimbi-Júnior, Géssica O.S.Santos

Marcos R. V. Lanza

Instituto de Química de São Paulo / Universidade de São Paulo

brunamidori@usp.br

Objetivos

Materiais carbonáceos são amplamente utilizados como eletrocatalisadores para a reação de redução de oxigênio (RRO) devido às suas características de estabilidade química, condutividade elétrica, elevada área superficial específica e baixo custo, além de apresentar alta seletividade pelo mecanismo de dois elétrons, devido aos grupos oxigenados presentes em suas estruturas [1]. Apesar de serem eletrocatalisadores promissores, a performance eletrocatalítica destes materiais pode ser melhorada a partir da incorporação de diferentes grupos funcionais em sua estrutura, aderindo maior quantidade de sítios ativos com a função de aumentar a atividade eletrocatalítica durante a RRO via $2e^-$. Nesse sentido, este trabalho avalia o efeito da combinação de diferentes materiais carbonáceos comerciais (Printex L6 (CPL6) e Printex XE2B (CPXE2B)) para aplicação como eletrocatalisadores nos processos de RRO, buscando a obtenção de efeitos eletroquímicos semelhantes aos modificadores metálicos (como íons metálicos, nanopartículas e compostos organometálicos).

Métodos e Procedimentos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em eletrólito suporte 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 (pH 9,0), saturados com $O_{2(g)}$. A RRO foi avaliada por voltametria cíclica (VC) e voltametria de varredura linear (VL), sendo esta realizada em diferentes rotações (300-1500 rpm). Estes ensaios foram conduzidos em uma célula contendo três eletrodos: eletrodo de referência de Ag|AgCl, contra-eletrodo de Pt e como eletrodo de trabalho, um eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE, do inglês *rotating ring-disk electrode*) de anel de Pt e disco de carbono vítreo. A tinta catalítica foi composta pela combinação dos materiais carbonáceos em diferentes proporções de CPL6:CPXE2B (20:80, 40:60, 60:40 e 80:20 (m/m)). Experimentos de eletrogeração de H_2O_2 em sulfato de potássio K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} como eletrólito suporte (pH 9) foram conduzidos em uma célula eletroquímica de vidro sob fluxo de O_2, utilizando diferentes eletrodos de difusão gasosa (EDG) como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 mol L^{-1}) e contra-eletrodo de placa de platina. O sistema foi agitado mecanicamente com controle de temperatura (20 ºC) e um multímetro para registrar os valores de potencial de célula. Por meio de cronoamperometrias aplicou-se os potenciais de -0,7; -1,05; -1,4; -1,75; -2,1; -2,45 e -2,80 V vs Ag/AgCl durante 90 minutos.

Resultados

Verificou-se que as composições com maior porcentagem de CPL6 apresentaram maiores seletividade para a RRO via dois elétrons. A composição com 80% (m/m) alcançou seletividade para H_2O_2 de 76% e nº de elétrons médio de 2,5. Por outro lado, a composição com 80% (m/m) de CPXE2B apresentou seletividade de 43%, nº de elétrons médio de 3,0, além de um deslocamento no início da RRO para potenciais mais positivos.

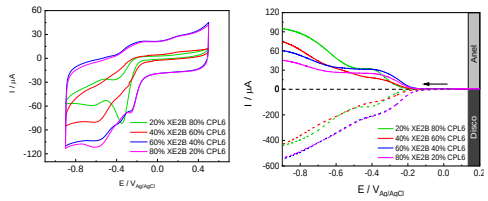

Figura 1: Voltametrias cíclica (A) e lineares (B) para as combinações dos materiais carbonosos do tipo CPL6 e CPXE2B em pH 9,0.

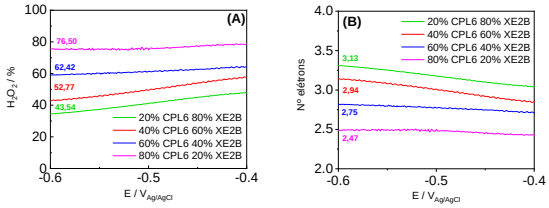

Figura 2: Seletividade (A) e nº de elétrons (B) envolvido na RRO a 900 rpm para as diferentes combinações dos materiais carbonosos do tipo CPL6 e CPXE2B em pH 9,0.

Ao utilizar o EDG de composição 80:20 (CPL6:CPXE2B) foi observado um aumento no acúmulo de H_2O_2 para praticamente todos os potenciais analisados, o que indica um efeito eletrocatalítico sinérgico entre o CPL6 e o CPXE2B para a RRO via 2*e*-. Vale ressaltar a melhora significativa deste efeito eletrocatalítico nos potenciais de valor menos negativos, principalmente para o potencial de -1,4 V, que foi capaz de apresentar acumulação de 352,5 mg L^{-1} de H_2O_2 para o EDG 80:20 (CPL6:CPXE2B). Por meio dos dados calculados de consumo energético (C.E.) e eficiência de corrente (E.C.) observa-se na Figura 3 que o EDG 80:20 apresenta uma melhora nos efeitos eletrocatalíticos mais pronunciado para a eletrogeração de H_2O_2 na faixa de potencial entre -0,70 V e -1,40 V em relação aos EDG de CPL6 e CPXE2B puros. Ao se analisar o potencial de -1,05 V, o EDG 80:20 (CPL6:CPXE2B) demonstrou possuir o menor gasto energético e a maior eficiência energética, apresentando C.E. de 21 kWh Kg^{-1} e E.C. de 21%, superando significativamente os resultados dos outros EDG composto pelos materiais carbonáceos puros, sendo que o EDG de CPL6 apresentou valores de 116 kWh Kg^{-1} e 4%, enquanto o CPXE2B obteve 73 kWh Kg^{-1} e 5%.

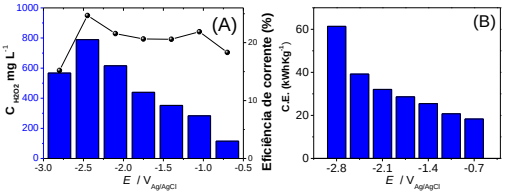

Figura 3: Acúmulo de H_2O_2 e E.C. (%) (B) e C.E. (C) para EDG de 80:20 (CPL6:XE2B).

Conclusões

Com este trabalho, verifica-se que a combinação de dois materiais carbonáceos que possuem propriedades físico-químicas diferentes demonstra efeitos eletrocatalíticos diversos, direcionando a RRO para 2 ou 4 elétrons, em função da sua composição do compósito.

Agradecimentos

Agradeço a Universidade de São Paulo (USP), a FAPESP (#2022/12895-1) e ao Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais (GPEA).

Referências

[1] Cordeiro-Junior, P.J.M. Kronka, M.S. Goulart, L.A. Veríssimo, N.C. Mascaro, L.H. Mauro Bertazzoli, M.C.S.R. Lanza, M.R.V. Catalysis of oxygen reduction reaction for H2O2 electrogeneration: The impact of diferente conductive carbon matrices and their physicochemical properties. Journal of Catalysis, Volume 392, 2020, 56-68. doi.org/10.1016/j.jcat.2020.09.020.