

EXATAS E DA TERRA

SÍNTESE DE GRAFENO PARA SER UTILIZADO COM SUPORTE EM CATALISADORES PARA AS REAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

TURETA, Vitor F.

Estudante do Curso de Engenharia de Energia - ILATIT – UNILA.

E-mail: vitor.tureta@aluno.unila.edu.br

SALGADO, José Ricardo Cezar

Docente/pesquisador do Curso de Licenciatura em Química – ILACVN – UNILA.

E-mail: jose.salgado@unila.edu.br

1 Introdução

A energia em seu conceito define-se como “o ato de um corpo ou um sistema físico em exercer trabalho”, a mesma se encontra na natureza em absolutamente tudo e em diversas formas. O ser humano por sua vez, diferentemente dos outros seres vivos, além de utilizar a energia obtida dos alimentos, também faz uso da energia elétrica. Com o crescimento populacional e o desenvolvimento de novas tecnologias, o ser humano sentiu cada vez mais a necessidade da energia em sua forma elétrica para solucionar a problemática atual. Dentre várias fontes de energia alternativa para obtenção de energia elétrica uma das promissoras atuais são as células a combustível (CaC). Estas são destaques por serem de formas limpas, seguras e confiáveis de geração de energia. A CaC é um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química fornecida por um combustível, como por exemplo, o hidrogênio e por um oxidante, oxigênio, em energia elétrica. De maneira geral, a CaC se dispõe do ânodo e o cátodo, cada um revestido em um dos lados por uma camada de catalisador a base de platina, ou ligas de platina, suportado em materiais condutores, como carbono, e que são separados por um eletrólito. Assim, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de materiais multifuncionais para serem utilizados como suportes para preparação de catalisadores. Primeiramente, foi sintetizado o grafeno por uma metodologia adequada, e posteriormente, foi preparado o catalisador de platina suportado sobre este grafeno.

2 Metodologia

Inicialmente foi utilizado o pó de grafite comercial como material de partida para uma esfoliação química conforme a metodologia *Improved Synthesis of Graphene Oxide* [1]. Neste método, o grafite passou por um processo de acidificação com ácido sulfúrico, ácido fosfórico, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio, e posteriormente, filtrado e centrifugado. Foi realizada algumas lavagens com ácido clorídrico, água destilada e etanol, filtrando-o e coagulando-o para a obtenção de óxido de grafeno [1]. Por fim, obteve-se o grafeno com a redução direta com solução de borohidreto de sódio (NaBH_4) em um banho ultrassom a temperatura ambiente.

A síntese do catalisador foi realizada utilizando o grafeno e a solução de ácido cloroplátinico, e posteriormente, foi adicionado uma solução de NaBH_4 $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Por fim, o material foi filtrado e secado em uma estufa a 80°C por 2 h.

Foi utilizado o difratômetro de raios X da marca Pan Analytical com 2θ variando de 30° a 90° , empregando radiação do cobre, $\text{Cu K}\alpha$.

A caracterização eletroquímica foi realizada através do estudo em meia célula. Isto é, célula eletroquímica constituída de um eletrodo de referência de hidrogênio (ERH), carbono vítreo como eletrodo auxiliar, e uma tinta de catalisador depositado sobre carbono vítreo, como eletrodo de trabalho. As soluções empregadas foram ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em presença e ausência de metanol (CH_3OH). Foi utilizada a técnica de voltametria cíclica em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB para avaliar a superfície do catalisador obtido.

3 Fundamentação teórica

A estrutura de uma CaC consiste de uma camada de eletrólito em contato com um ânodo e um cátodo, um de cada lado e ambos porosos. Em modelos típicos, o ânodo é alimentado por um gás combustível, por exemplos hidrogênio ou álcoois, enquanto o cátodo recebe um oxidante, geralmente o oxigênio ou ar. Escolhe-se o tipo de CaC através do eletrólito, no qual também define a sua temperatura de operação. Uma das CaC mais estudadas é a célula de eletrólito polimérico sólido (*PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) por operar a baixa temperatura (25°C – 90°C). A PEMFC utiliza como eletrólito uma membrana de intercambio de prótons (Nafion), e eletrodos de difusão de gás, constituídos por camadas catalíticas depositadas sobre os meios difusores de reagentes. O ânodo da PEMFC pode ser alimentado com hidrogênio gasoso ou soluções de álcoois, a eletro-oxidação destes combustíveis gera uma corrente elétrica e prótons que atravessam a membrana até o compartimento catódico onde o oxigênio ou ar é reduzido. Com relação aos álcoois são poucos os materiais eletrocatalíticos que os oxidam em baixas temperaturas, um exemplo é a platina que apresenta alta atividade e estabilidade, porém não é um catalisador ideal para a eletro-oxidação de álcoois pois sua superfície é facilmente coberta por monóxido de carbono (CO), e esse CO requer altos sobrepotenciais para oxidar a CO₂ sobre a Pt [2]. Contudo, nas aplicações práticas em CaC alimentadas com álcoois, os materiais catalíticos precisam estar dispersos em um substrato conveniente, geralmente o carbono, a fim de estabilizar as partículas, reduzir a quantidade de metais nobres usados, e assim reduzir custos. Para esta finalidade, são usados materiais na forma de partículas suportadas em carbono, ou a base de carbono, de alta área superficial. Assim, as propriedades físico-química do carbono são fortemente dependentes da natureza inicial do material e das condições de tratamento. Neste sentido, a recém-descoberta do grafeno tornou-se um material útil para ser aplicado como suporte para os metais catalíticos. É um material bidimensional formado por carbono hibridizado sp² em estrutura hexagonal densamente compactada, com propriedades notáveis, como elevada condutividade elétrica e elevada área superficial (~2620 m² g⁻¹) [3].

4 Resultados e Discussões

Os resultados mostraram que foi possível sintetizar o grafeno pela metodologia aplicada. Os resultados mostraram também que foi possível a deposição do sal de platina e sua redução com a solução de NaBH_4 na sua forma cristalina. O difratograma de raios X obtido para o catalisador mostrou-se uma estrutura cristalina de platina suportada sobre as partículas de grafeno. Assim, estes resultados mostram claramente os cinco picos principais característicos da face centrada cúbica cristalina de Pt, dos quais são aproximadamente 40° , 43° , 65° , 84° e 86° . O tamanho de partículas e a área superficial foram na ordem de 4,8 nm e $58,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A voltametria cíclica é uma técnica muito utilizada para caracterizar superficialmente os catalisadores de platina e suas ligas suportadas em carbono. Esta técnica foi usada também para determinar a área eletroquimicamente ativa do catalisador platina suportado sobre o grafeno produzido. Os resultados das voltametrias cíclicas mostraram comportamento eletroquímico relacionados a platina policristalina [2]. Neste sentido, observou-se os picos definidos na região de adsorção e dessorção de hidrogênio, na região de oxidação da quinona à hidroquinona, e também, foi possível observar as regiões de desprendimento de oxigênio e hidrogênio. Pela região de dessorção de hidrogênio, foi possível obter o valor da área eletroativa pela integração da carga corrigida pela carga da região de dupla camada. Foi assumida uma carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a superfície da platina. O valor foi de $0,5861 \text{ m}^2$. Esta área comparada com a literatura foi baixa devido a baixa adsorção de hidrogênio. Embora não foi possível realizar outras técnicas para conhecer melhor o catalisador Pt/GRA, tem apresentado um desempenho considerável e mostram bastante promissores.

5 Conclusões

O resultado de difração de raios X para o catalisador Pt/GRA evidenciou um tamanho de partícula que pode levar ao desempenho ótimo do catalisador para diferentes reações em células a combustível, também demonstrando uma área superficial satisfatória. Na voltametria cíclica para oxidação de metanol foi possível observar que houve densidades de corrente consideráveis para aplicações práticas.

6 Agradecimentos

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – PIBITI-CNPq. Ao Professor Doutor Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso do Instituto Latino-americano de Ciências da Vida e da Natureza pelas análises de difratometria de raios X.

6 Referências bibliográficas

[1] Marcano, D. C.; Kosynkin, D.V.; Berlin, J. M.; et.al. **Improved Synthesis of Graphene Oxide**, ACSNano. v.4, n.8, p. 4806-4814, 2010.

[2] Salgado, J. R. C. **Desenvolvimento de catalisadores de Pt-Co/C para reação de redução de oxigênio em células a combustível de membrana de troca protônica**. São Carlos, 2005. 102p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Paulo/ Universidade de São Paulo.

[3] W.Li; Y. J. Yang **J. Solid State Electrochem. 2014, 18, 1621.**