

SÍNTESE DE NANOMATERIAIS HÍBRIDOS DE CARBONO POROSO E METAIS DE TRANSIÇÃO PARA ELETRORREDUÇÃO DE OXIGÊNIO

Rodrigo Gabriel Bueno (PIBIC/CNPq), Thelma S. P. Cellet (Coorientadora),
Guilherme Miranda Pereira (Orientador). E-mail: gmpereira2@uem.br

UEM - Campus Regional de Goioerê, Centro de Ciências Exatas

Química/Físico-Química

Palavras-chave: Carbono dopado com N; Eletrocatalise; ORR.

RESUMO

Um dos maiores desafios na pesquisa de tecnologias para combustíveis é encontrar combustíveis renováveis e limpos, destacando-se a necessidade de catalisadores eficazes para que o uso destes seja possível. O trabalho apresenta a síntese de materiais carbonáceos mesoporosos para uso em células a combustível. Esses catalisadores são derivados de resina de melamina-formaldeído contendo Co^{2+} ou Ni^{2+} e foram avaliados para a reação de eletrorredução de oxigênio (ORR). A caracterização das resinas e materiais carbonáceos, antes e após tratamento com HNO_3 , foi realizada por FTIR, DRX, espalhamento Raman, MEV, TEM, análise termogravimétrica. Os materiais carbonáceos foram usados como eletrocatalisadores na ORR, exibindo desempenho comparável a 20% de Pt em carbono, catalisador tido como “padrão ouro” para esta reação.

INTRODUÇÃO

Recentemente, na conferência do Clima COP26, quase 200 países reafirmaram o compromisso de limitar o aquecimento global em 1,5 °C, estabelecido na COP21. Além disso, foi reconhecida, pela primeira vez, a necessidade de se realizar a transição dos combustíveis fósseis para renováveis. Estes acordos impulsionam ainda mais a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias de baixo custo na produção de células a combustível (FC) em larga escala para mitigar o uso das commodities derivadas do petróleo.

As FC são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em eletricidade e calor usando catalisadores para aumentar a eficiência. As FC podem usar a reação de oxidação do H_2 no ânodo e redução de O_2 (ORR) no cátodo. Esse processo é ambientalmente correto, pois único produto gerado é água (EJIKEME; MAKGOPA; OZOEMENA, 2016). Pt e suas ligas são os catalisadores atualmente usados nas reações o que encarece a FC e incentiva a busca de alternativas.

Este trabalho apresenta uma rota sintética simples e econômica para criar materiais híbridos de carbono modificado com nitrogênio, usando resina melamina-formaldeído (RMF) como precursor. A presença de heteroátomos na estrutura do carbono e a combinação de com metais de transição pode gerar um efeito sinérgico potencializando a eficiência eletrocatalítica desses materiais.

MATERIAIS E MÉTODOS

A RMF foi sintetizada dissolvendo 2,50 g de Pluronic® 123 em 150 mL de água a 60°C, seguida da adição de melamina (17,6 mmol) e formaldeído (53,0 mmol). Após, 150 mg de NaOH foi adicionado e reação ficou sob agitação por 5h. A síntese da RMF-Co e RMF-Ni incluiu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ após as 5 h numa razão molar 2:1 melamina:metal, mantendo a solução por mais 30 min. As resinas foram submetidas reticulação a 180°C por 4 h.

A pirólise foi realizada com rampa de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 300°C, seguida de aquecimento a 700°C, mantendo por 30 min em cada patamar, gerando as amostras NC, NC-Co e NC-Ni. Após, as amostras foram tratadas com HNO_3 , gerando as amostras NC-H, NC-Co-H e NC-Ni-H. As RMF foram caracterizadas por FTIR e os materiais carbonáceos por DRX, Raman, sorção de N_2 , TGA (em ar), MEV, TEM e voltametria de varredura linear (LSV). Na LSV foi utilizado carbono vítreo como eletrodo de trabalho, calomelano saturado como referência, bastão de grafite como contra-eletrodo e KOH $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturado com O_2 como eletrólito. As amostras foram dispersas em solução de isopropanol:água contendo nafion, com a velocidade de varredura a $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese das resinas foi comprovada por FTIR. Nos espectros observa-se o desaparecimento das bandas de estiramento (em 1659 cm^{-1}) e a deformação de N-H ($3130\text{-}3472\text{ cm}^{-1}$) de amina primária da melamina. Ainda, há o surgimento de bandas em 1342 cm^{-1} e na região $2870\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ atribuídos ao estiramento de C-N de amina terciária e C-H de grupos metileno, respectivamente. Entretanto, no espectro da RMF observa-se dois ombros, em 1738 cm^{-1} , atribuído a C=O de formaldeído que não reagiu, e em 1659 cm^{-1} , referente ao N-H de amina primária da melamina (FRIEDEL; GREULICH-WEBER, 2023). Isto sugere que a reação de polimerização foi mais efetiva quando Co^{2+} ou Ni^{2+} foram adicionados ao processo de reticulação.

Nos difratogramas de raios-X para as resinas pirolisadas antes (Fig. 1-I) e após o tratamento com HNO_3 (Fig. 1-II) verifica-se um pico alargado em $26,1^\circ$ atribuído ao halo amorfo do carbono. Somente nas amostras contendo metais são observados 2 picos referentes a fase metálica em $45,6^\circ$ e $51,6^\circ$ para Co (JCPDS 01-1255) e $44,6^\circ$ e $51,9^\circ$ para Ni (JCPDS 01-1260). Também são observados picos menos intenso de óxidos, o que pode indicar que a oxidação não deve ter ocorrido na pirólise, mas no processo de lavagem e secagem das amostras. Após o tratamento ácido não foram observados picos da fase metálica e de óxidos.

Nos espectros de espalhamento Raman para as resinas pirolisadas antes e após o tratamento ácido (Fig. 1-III), verifica-se as bandas D, G e 2D do carbono. A banda D é referente ao grau defeitos na estrutura e a G ao grau de grafitização, já a 2D é usada para verificar o empilhamento das camadas gráficas. Observa-se que as bandas D e G possuem intensidades comparáveis, com isso pode-se avaliar o grau de organização utilizando a razão entre as intensidades destas bandas (I_D/I_G). A razão I_D/I_G para NC-Co e NC-Ni são praticamente as mesmas e pouco maior que da NC. Este resultado indica que os metais usados influenciam na grafitização. Após

o tratamento ácido houve diminuição de I_D/I_G na NC-Co e NC-Ni, sugerindo uma estrutura carbônica com menos defeitos. O HNO_3 é um ácido oxidante, assim o que pode estar ocorrendo é que a fração carbonácea com mais defeitos, que é mais susceptível à oxidação, oxida tornando a dispersão desta fração mais estável. Isto dificulta a precipitação da mesma na purificação tornando o material mais rico na fração com menos defeitos.

Nas isotermas de sorção de N_2 verifica-se que as amostras possuem isoterma tipo IV, caracterizada pela presença de histerese típica de materiais mesoporosos. NC-Ni e NC-Co apresentam histerese tipo H3 característica de poros em formato de fenda. Já a NC exibe histerese tipo H2, atributo de materiais com formato de poros indefinido (SING; EVERETT, HAUL *et al.* 1985). Verifica-se que os íons metálicos influenciam na área superficial do material carbonáceo. NC-Co e NC-Ni exibem área superficial de $57 \text{ m}^2/\text{g}$ e $145 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que NC possui $380 \text{ m}^2/\text{g}$. Com tratamento ácido, as áreas superficiais aumentaram para 294 e $439 \text{ m}^2/\text{g}$ na NC-Co-H e NC-Ni-H, indicando a remoção das partículas que anteriormente estavam oclusas nos poros, corroborando com o DRX.

O TGA foi realizado para avaliar a estabilidade oxidativa e a eficiência do tratamento ácido (Fig. 1-IV). Nota-se uma diminuição da estabilidade térmica de NC-Co e NC-Ni frente à NC. Isso se deve ao metal poder agir como catalisador na reação de decomposição de compostos orgânicos. As amostras exibem etapa de perda de massa em 300°C na NC-Co, 340°C na NC-Ni e 420°C na NC. Uma vez que a NC-Ni possui 60% de metal em sua composição, observa-se uma etapa de ganho de massa, que se deve a reação de formação de NiO pelo contato com o O_2 do fluxo. Verifica-se também, uma diminuição na quantidade de metal após o tratamento ácido de 91,6% de Co e 92,1% de Ni.

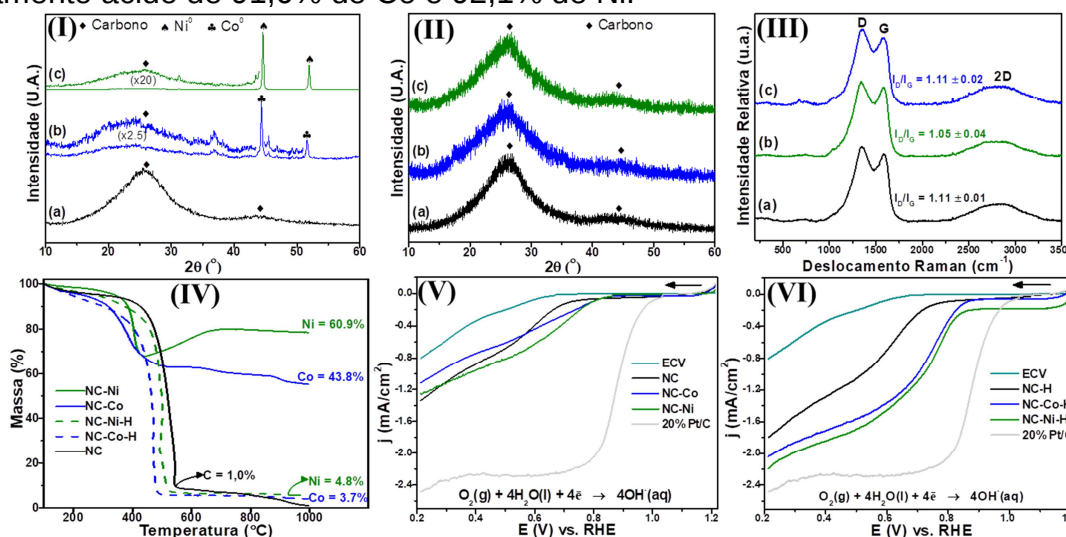


Figura 1 – (I) e (II) DRX de NC, NC-Co e NC-Ni, antes e após tratamento ácido. (III) Raman de NC-H, NC-Co-H e NC-Ni-H. (IV) TGA. (V) LSV de NC, NC-Co e NC-Ni. (VI) NC-H, NC-Co-H e NC-Ni-H.

As medidas de LSV mostram que a presença do metal altera a corrente e o sobrepotencial na ORR. Após o tratamento ácido, observou-se uma melhoria na atividade, evidenciada por um deslocamento positivo de 40 mV no sobrepotencial de início e um aumento na densidade de corrente. Embora o aumento de área

superficial devido à remoção dos metais possa explicar parte dessa melhoria, as diferenças de atividades entre amostras não podem ser atribuídas apenas à área superficial. Além disso, na amostra com diminuição na área superficial, como a NC-H, houve um aumento na atividade, sugerindo que a estrutura carbonácea contribui significativamente para a atividade eletrocatalítica. Por fim, a NC-Ni-H foi a que apresentou o melhor resultado, com densidade de corrente comparável ao catalisador padrão de 20% de Pt/C, indicando um potencial promissor para aplicações na ORR.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, resinas de Melamina-Formaldeído pura e contendo Co ou Ni, foram sintetizadas e confirmadas via FTIR, indicando que a presença dos metais melhora a polimerização. A caracterização dos materiais mesoporosos de carbono sintetizados a partir das resinas com e sem Co ou Ni foi realizada por DRX, espalhamento Raman, sorção de N₂, TGA, MET e TEM. O DRX revelou que a pirólise produziu espécies metálicas de Co ou Ni, com traços de óxidos. A relação I_D/I_G obtida pelos espectros Raman indicou a presença de áreas grafitizadas e defeituosas na estrutura carbonácea. A introdução de diferentes metais antes da pirólise reduziu a área superficial, porém o tratamento ácido aumentou a área por desobstrução dos poros, confirmado por TGA. Os materiais carbonáceos exibiram atividade eletrocatalítica na ORR, com melhora significativa após a remoção dos metais, alcançando densidades de corrente comparáveis ao "padrão ouro" 20% Pt/C. No entanto, medidas eletroquímicas adicionais são necessárias para entender o mecanismo e a cinética da reação, bem como análises composicionais superficiais como XPS para esclarecer a origem dos sítios catalíticos ativos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES, à Fundação Araucária e à UEM.

REFERÊNCIAS

EJIKEME, P. M.; MAKGOPA, K.; OZOEMENA, K. I. **Nanomaterials for Fuel Cell Catalysis**. Berkeley (USA): Editora Springer, 2016. p. 518.

FRIEDEL, B.; GREULICH-WEBER, S. Preparation of monodisperse, submicrometer carbon spheres by pyrolysis of melamine-formaldehyde resin. **Small**, v. 2, n. 7, p. 859-863, Jul. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sml.200500516>. Acesso em: 21 de agosto de 2023.

SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985. Disponível em: <https://publications.iupac.org/pac/57/4/0603/index.html>. Acesso em: 21 de agosto de 2023.