

SÍNTESE HIDROTHERMAL DE MATERIAIS DE CARBONO A PARTIR DE FORMALDEÍDO, QUITOSANA E/OU RESORCINOL COMO ELETROCATALIZADORES NA REAÇÃO DE ELETRORREDUÇÃO DE OXIGÊNIO (ORR)

Eliza Edneide Oliveira Souza de Almeida (1); eliza.uepb@hotmail.com

Agustín Francisco Pérez Cadenas (2); afperez@ugr.es

Francisco Carrasco Marín (3); fmarin@ugr.es

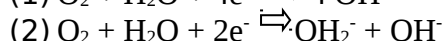
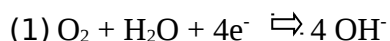
Jesica Castelo Qubén (4); jesticacastelo@ugr.es

Vandeci Dias dos Santos (5); vandeci@yahoo.com.br

Introdução

A crescente demanda energética mundial juntamente com a dependência que existe aos combustíveis fósseis supõe a necessidade de desenvolver novos processos de obtenção de energia de baixo impacto ambiental[1]. Nesse sentido, o desenvolvimento de veículos elétricos é uma das alternativas para substituir os motores de combustão.

A eletrorredução de oxigênio, ORR (da sigla proveniente do inglês, Oxygen Reduction Reaction) é a reação que tem lugar no cátodo e nas células de combustível. Esta reação pode ocorrer mediante duas vias; uma delas é a redução direta de O₂ a hidroxila (4e⁻) e outra que implica a formação de um intermediário, o peróxido (2e⁻), a qual não resulta interessante formar uma espécie intermediária que dificulta o processo e influencia negativamente a eficiência do mesmo que ocorre em meio alcalino [2]:



Atualmente o catalizador mais empregado nesse processo é o de Platino, mas levando em consideração sua escassez e seu elevado custo, resulta essencial o desenvolvimento de novos materiais. Desse modo, os materiais de carbono, devido a sua versatilidade, uma vez que é possível modificar suas características físico-químicas a demanda, converte-se em um dos candidatos idôneos para desenvolver esse processo [3]. Nos últimos anos dedicaram maior importância aos materiais de carbono dopados com heteroátomos [4] por serem capazes de realizar a redução de oxigênio via 4 e⁻.

Por outra parte, a quitosana é um biopolímero aminopolissacarídeo derivado da quitina que apresenta propriedades interessantes como biocompatibilidade, baixa toxicidade e biodegradabilidade, juntamente com a abundância, baixo custo e fácil acessibilidade convertem em uma atrativa opção ecológica para produzir materiais de carbono dopados com nitrogênio.

Nesse trabalho desenvolveram-se materiais de carbono dopados com nitrogênio procedente de um biopolímero (quitosana) como eletrocatalizadores para emprega-los na reação de eletrorredução de oxigênio.

Metodologia

Os materiais de carbono foram obtidos após carbonizar, a baixa atmosfera de nitrogênio, o polímero orgânico correspondente. Este polímero foi sintetizado mediante a condensação de

resorcinol(R)-quitosana(CH)-trioxano(T). Todos os reativos foram introduzidos em uma bomba solvotermal utilizando água como dissolvente. As relações de R/CH y T/CH modificaram-se com o objetivo de obter várias amostras com quantidades distintas de nitrogênio e grau de condensação.

Sintetizou-se uma amostra inicial RCHT com uma relação mássica $T/R=0.5$ y $T/CH=3$, posteriormente sintetizaram-se as amostras: R-CH-3T, R-2CH-6T y 2CH-6T onde os números representam a quantidade de reativo adicionado em relação à amostra inicial. A polimerização ocorreu em uma bomba solvotermal a 180°C durante 24h, posteriormente as amostras secaram-se abaixo de uma lâmpada de IR e, uma vez secas, foram carbonizadas a 650°C y 850°C . Estas amostras foram caracterizadas mediante isotermas de adsorção de N_2 y CO_2 , Porosimetria de Mercúrio, Análise Elementar, XPS, IR y DTP, também foi medido o pH_{pzc} para estudar seu comportamento ácido-base.

A atividade como eletrocatalizadores procedeu com um potenciostato em uma célula com um sistema de 3 eletrodos utilizando um eletrodo de disco rotatório (RDE) como eletrodo de trabalho em uma solução 0.1M KOH. Para caracterizar as amostras eletroquimicamente foram empregadas voltametrias cíclicas em ausência de O_2 e posteriormente com a dissolução saturada de oxigênio. As voltametrias lineales (LSV), a distintas velocidades de rotação, obtiveram-se com a dissolução 0.1M KOH saturada de oxigênio, com um intervalo de potencial desde 0.4V a -0.8V. Os dados obtidos a partir das LSV ajustaram-se a equação de Koutecky-Leivich para avaliar o número de elétrons transferidos.

Resultados e discussão

Todos os compostos obtidos apresentam uma porosidade desenvolvida, entre 500-650 m^2/g , com um volume de micro e mesoporos elevados. Conforme esperava-se, ao aumentar a temperatura de carbonização aumenta o volume de microporos e, como consequência, ocorre de maneira similar para a superfície específica para todos os casos. O conteúdo de nitrogênio nas amostras carbonizadas a 650°C encontra-se entre um 1-1.7% e este se reduz a aproximadamente 35% ao aumentar a temperatura a 850°C . Em relação a atividade das amostras como eletrocatalizadores, todos os materiais são capazes de reduzir o oxigênio, via $2e^-$ ou via $4e^-$, incluso quando o conteúdo de nitrogênio é bastante baixo. Aquelas amostras obtidas a 650°C , a reação ocorre majoritariamente via $2e^-$ ou uma mistura entre $2e^-$ y $4e^-$ devido aos valores de transferência de $3e^-$. Todos os materiais obtidos a 850°C ocorre um intercâmbio de $4e^-$. Analisando este comportamento juntamente com as medidas de condutividade vemos uma clara correlação entre a resistência a transferência de corrente elétrica e a atividade catalítica, de modo que os carbonos a 850°C , apresentam uma condutividade bastante maior que os obtidos a 650°C e são capazes de transferir $4e^-$. Este comportamento possibilita analisar que a medida que aumenta a temperatura de carbonização aumenta a formação de clusters grafíticos, os quais incrementam a condutividade favorecendo a transferência eletrônica.

Conclusões

Mediante uma série de materiais de carbono variando distintos parâmetros experimentais onde obtiveram-se diferenças significativas nas suas propriedades tanto químicas como textural. Todos os materiais foram capazes de possibilitar a eletrorredução de oxigênio, porém destacam-se aqueles obtidos a uma temperatura de carbonização de 850°C , onde a

reorganização dos átomos de carbono gerou maior quantidade de clusteres gráficos favorecendo a transferência eletrônica.

Palavras-Chave:

Materiais de Carbono, síntese hidrotermal, quitosana, ORR.

Fomento

Este trabalho foi financiado com capital do FEDER, pela Junta de Andalucía (projeto P12-RNM-2892) e MINECO (projeto CTQ2013-44789-R) – Granada (Espanha).

Referências

- [1] International Energy Outlook 2016-World energy demand and economic outlook - Energy Information Administration, (n.d.). <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/world.cfm> (accessed February 27, 2017).
- [2] C. Song, J. Zhang, Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, in: J. Zhang (Ed.), PEM Fuel Cell Electrocatal. Catal. Layers Fundam. Appl., Springer London, London, 2008: pp. 89–134. doi:10.1007/978-1-84800-936-3_2.
- [3] U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002). doi:10.1021/jp013442l.
- [4] D.-W. Wang, D. Su, Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 576–591. doi:10.1039/C3EE43463J.