

Projeto para o Programa PIBIC/CNPem

Catalisadores bifuncionais para as reações eletroquímicas de redução e desprendimento de oxigênio em armazenadores e conversores de energia

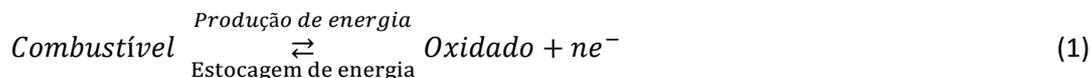
Dr. Mathias Strauss – Divisão de Síntese/LNNano

Introdução

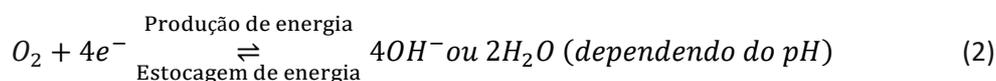
Em virtude da pressão ambiental para contornar os efeitos danosos causados pela emissão exagerada de gases do efeito estufa proveniente do uso de combustíveis fósseis, há uma necessidade de substituição dessas fontes com alto impacto ambiental por opções renováveis e consideravelmente mais limpas como eólica e solar, para um desenvolvimento sustentável frente à crescente demanda energética[1]. Entretanto, estas fontes renováveis são intermitentes e a produção e consumo energético da sociedade nem sempre estão alinhados, e por isto em picos de produção se faz necessário a utilização de dispositivos armazenadores e conversores de energia como baterias avançadas ou células a combustível do tipo regenerativas (URFC – *Unitized Regenerative Fuel Cell*) para estocar o excedente energético [2]. Esses dispositivos se apresentam como alternativas de baixo impacto ambiental aliado a fatores de ordem econômica, no que tange ao custo do quilowatt-hora gerado por essa fonte se comparado ao custo de fontes que utilizam combustíveis fósseis [3].

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que operam de forma semelhante às baterias convencionais, fornecendo trabalho útil a partir de reações espontâneas, com a exceção de que os combustíveis são supridos externamente à célula, ao invés de estarem armazenados internamente. Assim, tem-se um fluxo externo de elétrons, gerados por meio da reação de oxidação de um combustível e a redução de moléculas de oxigênio advindas da atmosfera. Portanto, estes dispositivos podem ser utilizados como fontes de energia elétrica e têm como vantagem sustentarem longos tempos de operação, de acordo com o suprimento e quantidade de combustível armazenado. No caso particular das URFC, o hidrogênio molecular ou moléculas com um alto conteúdo de hidrogênio agregado, como ácido fórmico ou íons formato, são produzidos durante o ciclo de carga (aproveitando excedentes de energia

proveniente de fontes renováveis como solar e eólica) a partir, por exemplo, da redução eletroquímica de CO₂, e estes combustíveis podem ser oxidados no dispositivo, quando operado no modo de células a combustível de acordo com a Equação 1 [1].



No outro eletrodo, há a eletro-oxidação de moléculas de água ou de íons hidróxido (dependendo do pH) com a evolução de oxigênio. Durante a operação no modo de estocagem de energia (carga) e, durante a produção de energia (modo de célula a combustível), há a eletro-redução de oxigênio molecular, produzindo íons hidroxila ou água (dependendo do pH) de acordo com a Equação 2 [4].



Assim, o comportamento de funcionamento é semelhante ao de baterias em termos de ciclos de carga e descarga, porém a densidade de energia não é afetada pelo grau de descarga ou tempo de duração de cada ciclo enquanto existir combustível nos reservatórios [5,6].

Entretanto, esse tipo de célula a combustível encontra um obstáculo relacionado com a baixa potência e densidade de energia, devido, principalmente, ao eletrodo bifuncional das reações de oxigênio (cátodo durante a produção de energia e ânodo durante a estocagem de energia), que é responsável por apresentar altos valores de sobrepotenciais (diminuindo a densidade de energia prática do dispositivo) e cinética lenta das reações de redução do oxigênio (RRO) e de desprendimento de oxigênio (RDO), o que contribui para diminuição da potência. Estes fatores justificam a necessidade de desenvolver novos eletrocatalisadores e/ou arranjos eletródicos para permitir aplicações de longa escala.

Materiais a base de Pt para a RRO e materiais a base de Ir ou Ru para a RDO ainda são materiais que apresentam as melhores atividades eletroquímicas tanto em meio ácido quanto em meio básico apesar do seu elevado custo [4]. Entretanto, uma alternativa viável que tem atraído atenção é incorporar materiais a base de metais abundantes como Fe, Ni e Co atômica e dispersos em suporte de carbono dopado com hetero átomos como nitrogênio e enxofre que estabilizam os sítios metálicos.

Os catalisadores possuem uma eletroatividade específica (mássica ou volumétrica) limitada pela homogeneidade da dispersão de sítios catalíticos e pela área ativa exposta para as reações de interesse. Por isso, é imprescindível utilizar suportes com altas áreas superficiais, e

com porosidade na escala meso e macroporosos facilitando o transporte mássico em sua estrutura. Neste caminho, a utilização de suportes de carbono preparados a partir de papel que aproveita as estruturas hierárquicas da matriz se torna uma estratégia promissora para incorporar e dispersar esses eletrocatalisadores, uma vez que são abundantes, baixa reatividade e apresentam alta área superficial e volume de poros[7,8]. Adicionalmente, apesar do papel ser isolante elétrico isto é contornado durante a sua conversão em material de carbono a partir de tratamento térmicos em altas temperaturas com atmosferas controladas e isentas de oxigênio [9].

Neste contexto, este projeto visa a investigação da atividade eletrocatalítica de materiais constituídos pela incorporação de metais nobres como Pt, Ir ou metais de transição dispersos atômicamente em suportes de carbono produzidos a partir de papel. O suporte carbonáceo será modificado com heteroátomos (N ou S) a partir da funcionalização do papel precursor com polímeros orgânicos (polipirrol, polianilina ou polidopamina), para uma aplicação em protótipos de células regenerativas ou baterias de metal-ar.

Objetivos

Este projeto propõe investigar a atividade eletrocatalítica de eletrodos de carbono oriundos de papel contendo metais nobres como Pt, Ir ou metais de transição dispersos atômicamente que atuem como sítios eletrocatalíticos bifuncionais para as reações de redução e desprendimento de oxigênio em armazenadores e conversores de energia.

Objetivos específicos e Métodos

- Modificar a estrutura hierárquica e porosa do papel (filtro Whatman #1) com polímeros orgânicos (polipirrol, polianilina e polidopamina) contendo os heteroátomos (N ou S) para estabilização dos sítios metálicos.

- Adicionar os metais nobres ou de transição por troca-iônica.

- Pirolisar em atmosfera inerte as estruturas de papel com e sem os precursores de catalisador, para estudar o comportamento de carbonização e melhor rota para dispersão dos sítios metálicos;

- Investigar a atividade eletrocatalítica frente a RRO e RDO dos materiais sintetizados em meio ácido e básico, utilizando técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria (mimetizando o funcionamento dos sistemas em longo prazo) e investigação de mecanismo de reação com eletrodos disco/anel rotatórios;

- Relacionar a atividade electrocatalítica com parâmetros estruturais e morfológicos para definir rotas de síntese favoráveis, fazendo uso de técnicas disponíveis na infraestrutura do CNPEM como difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS), espectroscopia Raman na região do infravermelho e principalmente por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) com a utilização do microscópio Titan para identificar a dispersão atômica dos sítios electrocatalíticos;

- Propor a construção de protótipos de células unitárias para monitorar o desempenho dos electrocatalisadores sintetizados em condições de operação.

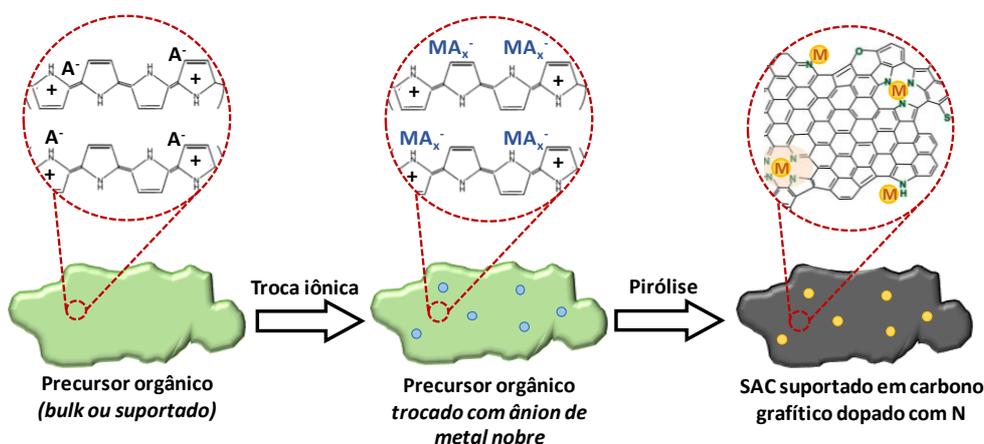


Figura 1. Rota esquemática de produção dos catalisadores contendo metais nobres ou de transição atômica dispersos.

Equipe do projeto

O bolsista de iniciação científica será orientado por mim. Fazem parte da equipe também o Dr. Murilo Santhiago (Pesquisador) e o Dr. Nelson Galote (pós-doc) especialistas nos ensaios electroquímicos. A preparação e caracterização dos materiais será realizada utilizando a infraestrutura das divisões de Síntese, Dispositivos e Caracterização do LNNano para as quais o projeto contará com o suporte das equipes de analistas e especialistas.

Referências

- [1] T. Vo, K. Purohit, C. Nguyen, B. Biggs, S. Mayoral, J.L. Haan, Formate: an Energy Storage and Transport Bridge between Carbon Dioxide and a Formate Fuel Cell in a Single Device, *ChemSusChem*. 8 (2015) 3853–3858. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500958>.
- [2] J.R. Varcoe, P. Atanassov, D.R. Dekel, A.M. Herring, M.A. Hickner, P.A. Kohl, A.R.

- Kucernak, W.E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xu, L. Zhuang, Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3135–3191. <https://doi.org/10.1039/C4EE01303D>.
- [3] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H.-L.L. Wang, L. Dai, Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition, *Nano Energy.* 29 (2016) 83–110. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.12.032>.
- [4] Y.J. Wang, B. Fang, X. Wang, A. Ignaszak, Y. Liu, A. Li, L. Zhang, J. Zhang, Recent advancements in the development of bifunctional electrocatalysts for oxygen electrodes in unitized regenerative fuel cells (URFCs), *Prog. Mater. Sci.* 98 (2018) 108–167. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.06.001>.
- [5] S.G. Silva, J.C.M. Silva, G.S. Buzzo, E. V Spinacé, A.O. Neto, M.H.M.T. Assumpção, PdAu/C Electrocatalysts as Anodes for Direct Formate Fuel Cell, *Electrocatalysis.* 6 (2015) 442–446. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0262-1>.
- [6] T.Q. Nguyen, A.M. Bartrom, K. Tran, J.L. Haan, Operation of the Alkaline Direct Formate Fuel Cell in the Absence of Added Hydroxide, *Fuel Cells.* 13 (2013) 922–926. <https://doi.org/10.1002/fuce.201200224>.
- [7] Y. Kuang, C. Chen, D. Kirsch, L. Hu, Thick Electrode Batteries: Principles, Opportunities, and Challenges, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1–19. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901457>.
- [8] Y. Kuang, C. Chen, G. Pastel, Y. Li, J. Song, R. Mi, W. Kong, B. Liu, Y. Jiang, K. Yang, L. Hu, Conductive Cellulose Nanofiber Enabled Thick Electrode for Compact and Flexible Energy Storage Devices, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802398>.
- [9] J. Han, Q. Ding, C. Mei, Q. Wu, Y. Yue, X. Xu, An intrinsically self-healing and biocompatible electroconductive hydrogel based on nanostructured nanocellulose-polyaniline complexes embedded in a viscoelastic polymer network towards flexible conductors and electrodes, *Electrochim. Acta.* 318 (2019) 660–672. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.132>.