

Produção mecanoquímica de carbonos mesoporosos dopados com nitrogênio para a produção de hidrogênio em meio alcalino

Tiago Henrique Silva Madalena,¹ Luciano Andrey Montoro,¹ Ana Paula de Carvalho Teixeira,¹

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química, Belo Horizonte – MG

E-mail: tiagoasm@outlook.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo sintetizou carbonos mesoporosos dopados com nitrogênio via processo mecanoquímico livre de solventes, utilizando Pluronic F127 e tereftalaldeído, e os avaliou como eletrocatalisadores nas reações de evolução de oxigênio (OER) e hidrogênio (HER). A razão entre o precursor de carbono (Resorcinol) e o precursor de nitrogênio (melamina) (r/m) impactou significativamente as características texturais (tamanho, volume e distribuição de poros), resultando em estruturas porosas desordenadas que otimizaram o desempenho eletrocatalítico. O composto CMN14 destacou-se em ambas as reações devido à sua morfologia particular e estrutura porosa desordenada. Especificamente na OER, sua atividade catalítica foi superior, exigindo um sobrepotencial 785 mV menor para atingir 10 mA cm⁻² em comparação com outros materiais carbonáceos de referência. Adicionalmente, o CMN14 demonstrou considerável atividade na HER.

Palavras-chave: Eletrocatalisadores, Carbonos mesoporosos dopados com nitrogênio, Reação de evolução de hidrogênio, Reação de evolução de oxigênio, Sustentabilidade.

ABSTRACT - This study synthesized nitrogen-doped mesoporous carbons via a solvent-free mechanochemical process, using Pluronic F127 and terephthalaldehyde, and evaluated them as electrocatalysts in the oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER). The ratio between the carbon precursor (Resorcinol) and the nitrogen precursor (melamine) (r/m) significantly impacted the textural characteristics (pore size, volume, and distribution), resulting in disordered porous structures that optimized electrocatalytic performance. The CMN14 compound stood out in both reactions due to its morphology and disordered porous structure. Specifically, in the OER, its catalytic activity was superior, requiring a 785 mV lower overpotential to achieve 10 mA cm⁻² compared to other reference carbonaceous materials. Additionally, CMN14 demonstrated considerable activity in the HER. CMN14 also exhibited remarkable current stability (at 50 mA cm⁻²) for 6 hours, establishing itself as the most promising catalyst in the study.

Keywords: Electrocatalysts, Nitrogen-Doped Mesoporous Carbons, Oxygen Evolution Reaction (OER), Hydrogen Evolution Reaction (HER), Sustainability

Introdução

A crescente demanda por métodos de produção de energia mais sustentáveis e ambientalmente corretos, impulsionada pelas crises energéticas recorrentes e pelo aquecimento global, destaca o hidrogênio como um vetor energético crucial no processo de descarbonização. A eletrólise da água é um método eficiente para a produção de hidrogênio, mas enfrenta desafios significativos devido aos altos sobrepotenciais necessários para a Reação de evolução de Hidrogênio (HER) e, especialmente para a Reação de Evolução de Oxigênio (OER),¹ que possui uma cinética lenta e requer eletrocatalisadores eficazes e de baixo custo. Neste cenário, os carbonos mesoporosos dopados com nitrogênio (NMCs)² surgem como materiais promissores. A incorporação estratégica de nitrogênio na matriz carbônica não apenas melhora a condutividade elétrica, mas também introduz novos sítios ativos, alterando favoravelmente as propriedades eletroquímicas do material. Além disso, a busca por métodos de síntese mais sustentáveis, como processos mecanoquímicos livres de solvente, é

fundamental para o desenvolvimento desses catalisadores avançados, visando aliar alto desempenho à produção de baixo impacto ambiental para aplicações em tecnologias de conversão de energia.³⁻⁵

Experimental

Síntese dos materiais

Os carbonos mesoporosos dopados com nitrogênio (NMCs) denominados MCN_{xy} foram preparados por um método mecanoquímico isento de solvente, envolvendo a maceração de resorcinol (fonte de carbono), Pluronic F127 (template macio), tereftalaldeído (agente reticulante) e melamina (fonte de nitrogênio), com variação da razão resorcinol/melamina (r/m). Os compósitos resultantes foram submetidos a um tratamento térmico em duas etapas (carbonização a 400 °C e ativação a 800 °C) sob atmosfera de N₂.

Caracterização físico-química

As propriedades físico-químicas dos materiais foram extensivamente caracterizadas utilizando fisissorção de N₂ (para determinação de área superficial BET, volume de poro e distribuição de tamanho de poro BJH), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os estudos eletroquímicos foram conduzidos em solução de KOH 0,1 M utilizando um sistema de três eletrodos sendo eletrodo de platina como contra-eletrodo e Ag/AgCl(3M) como referência. O eletrodo de trabalho foi preparado por deposição em papel de carbono resultando em uma carga de 200 µg·cm⁻². A atividade catalítica foi avaliada por Voltametria de Varredura Linear, com correção da queda ôhmica (iR).

Resultados e Discussão

A análise de sorção de N₂ mostrou que o teor de melamina diferenciou a porosidade dos materiais: CM e MCN12 são principalmente mesoporosos, enquanto MCN14 e MCN16 desenvolveram também macroporos com melhor acessibilidade. Estruturalmente, o CM é ordenado ("favo de mel"), mas o CMN14 possui poros 3D desordenados ("buraco de minhoca"), vantajosos para a catálise. Em meio básico, o CMN14 demonstrou sobrepotencial (η_{10}) de 810 mV para OER e um mais eficiente de 548 mV para HER.

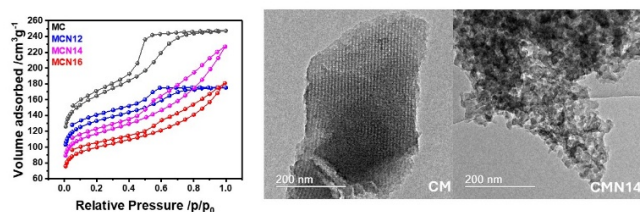


Figura 1. Isotermas de adsorção para os materiais sintetizados e micrografias de transmissão dos materiais CM e CMN14 aqui.

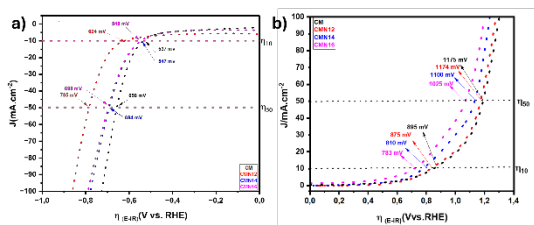


Figura 2. Curvas de voltametria linear de produção de (a)hidrogênio e (b)produção de oxigênio em meio básico.

Tabela 1. Área superficial específica, A_{bet} (m²g⁻¹) e sobrepotenciais obtidos em meio básico η_{10} OER e η_{10} HER

Composto	A_{bet} (m ² g ⁻¹)	η_{10} OER (mV)	η_{10} HER (mV)
CM	612	895	537
CMN12	469	875	547
CMN14	450	810	548
CMN16	310	783	624

Conclusões

A dopagem nitrogenada e a morfologia de carvões afetam suas propriedades texturais e catalíticas. O CMN14 exhibe poros 3D desordenados, vantajosos sobre a estrutura regular do CM. Eletroquimicamente, em meio básico, o CMN14 é ativo para OER (810 mV) e superior para HER (548 mV). Destaca-se assim seu potencial como eletrocatalisador para HER alcalina.

Agradecimentos

Ao Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) e o Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos para Armazenamento de Energia (GDDE) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Além disso, o presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

Referências

1. M. Tahir; L. Pan; F. Idrees, et al., Nano Energy **2017**, 37, 136-157.
2. N. Yuan; Q. Jiang; J. Li, et al., Arab. J. Chem. **2020**, 13, 4294-4309.
3. Q. Wang; Y. Mu; W. Zhang, et al., RSC Adv. **2014**, 4, 32113-32116.
4. N. Yoshida; Y. Hirota; Y. Uchida, et al., Microporous Mesoporous Mater. **2018**, 272, 216-223.
5. R. C. F. Silva; P. S. Pinto; A. P. de Carvalho Teixeira, Chem. Eng. J. **2021**, 407, 127219.