

INFLUÊNCIA DO ÍON TETRAPROPILAMÔNIO NA SÍNTESE DE HÍBRIDOS PtRu/CARBONO POR CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

M. M. Tusi, N.S.O. Polanco, M. Brandalise, O.V. Correa, A.C. Silva, A.O. Neto, M.
Linardi, E.V. Spinacé
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP.
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN – SP
e-mail: espinace@ipen.br

RESUMO

Materiais híbridos PtRu/Carbônio foram preparados por carbonização hidrotérmica usando amido, como fonte de carbono e agente redutor, e $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $RuCl_3 \cdot xH_2O$, como fontes de metais e catalisadores do processo de carbonização. As sínteses foram realizadas nas seguintes condições: sem ajuste de pH, na ausência e na presença de cloreto de tetrapropilamônio (TPACl), e ajustando o pH através do uso de hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). Os materiais obtidos foram tratados sob atmosfera de argônio a 900 °C e caracterizados por MEV/EDX, isotermas de BET, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os estudos para oxidação eletroquímica do metanol foram realizados por cronoamperometria. A amostra preparada usando TPAOH apresentou o melhor desempenho na oxidação eletroquímica do metanol.

Palavras-chave: Carbonização hidrotérmica, amido, oxidação do metanol.

INTRODUÇÃO

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química de um combustível em energia elétrica. O hidrogênio é o combustível ideal, pois fornece as maiores densidades de corrente com geração nula ou desprezível de poluentes, entretanto apresenta problemas relacionados à sua produção, armazenamento e distribuição. Neste contexto, as células a combustível empregando diretamente álcoois como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cells* – DAFC) são fontes de energia atrativas para aplicações portáteis, móveis e estacionárias. Nas DAFCs, o álcool é injetado diretamente na célula a combustível, sem qualquer modificação química ou purificação prévia sendo oxidado no ânodo,

enquanto oxigênio é reduzido no cátodo. Esta característica aliada ao fato dos álcoois serem líquidos e possuírem uma infra-estrutura de produção, armazenamento e distribuição bem desenvolvida evita problemas análogos aos que, atualmente, inviabilizam o uso do hidrogênio ⁽¹⁻⁵⁾.

O metanol tem sido considerado o álcool mais promissor, uma vez que é mais eficientemente oxidado que outros álcoois devido à baixa complexidade de sua estrutura molecular. Os melhores resultados para este álcool têm sido alcançados pelo uso de nanopartículas de PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisador PtRu/C), sendo que a atividade catalítica desses materiais é fortemente dependente do método de síntese ⁽⁶⁻⁸⁾.

O uso de nanotubos de carbono e carbonos mesoporosos como suporte aumenta o desempenho dos eletrocatalisadores PtRu, entretanto, a síntese destes suportes são, normalmente, complexas ou envolvem condições drásticas. Recentemente, a síntese de nano-arquiteturas metal/carbono por uma etapa única e processo de carbonização hidrotérmica foram relatados utilizando amido ou glicose e sais de metais nobres ⁽⁹⁻¹⁴⁾.

Estudos ⁽¹⁵⁾ mostram a importância do ajuste do pH do meio reacional de preparação de eletrocatalisadores na diminuição do tamanho de partículas, melhor dispersão das nanopartículas no suporte de carbono e na melhora de desempenho dos eletrocatalisadores. Da mesma forma, estudos referentes à preparação de carbonos criogêis indicam a influência do uso de surfactantes na porosidade desses materiais ⁽¹⁶⁾.

Neste trabalho, a fim de avaliar importância do ajuste do pH bem como o uso de surfactante na preparação de híbridos PtRu/Carbono por carbonização hidrotérmica ⁽¹¹⁻¹⁴⁾, foram preparados materiais PtRu/Carbono (50:50) com carga metálica nominal de 5% em massa, em diferentes condições de pH na presença e ausência do surfactante hidróxido de tetrapropilamônio, usando amido como fonte de carbono. Os materiais obtidos foram testados para a oxidação eletroquímica do metanol visando a aplicação em células a combustível alimentadas diretamente por metanol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais híbridos PtRu/C foram preparados pelo processo de

carbonização hidrotérmica ⁽¹²⁻¹⁴⁾ usando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fontes de metal e, como fonte de carbono e agente redutor, amido (Aldrich). As sínteses foram realizadas nas seguintes condições: sem ajuste de pH, na ausência e na presença de cloreto de tetrapropilamônio (TPACl), e ajustando o pH, em torno de 11, através do uso de hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). Uma solução do composto fonte de carbono foi misturada com uma quantidade dos sais de metais nobres e então submetida ao tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 200 °C por 6 h. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com etanol e água e secos a 70 °C. Os sólidos foram tratados termicamente sob atmosfera de argônio a 900 °C por 3h.

Os materiais obtidos foram caracterizados por MEV/EDX, difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e análise termogravimétrica (TGA) para a determinação da carga metálica ⁽¹⁴⁾.

Os estudos eletroquímicos com os materiais preparados foram feitos usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa ⁽⁵⁾. O eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e o contra-eletrodo foi uma placa de platina. As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG01, Brasil). As voltametrias cíclicas foram em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H_2SO_4 saturada com N_2 . Os estudos para a oxidação eletroquímica do metanol foram realizados por cronoamperometria em solução 0,5 mol L⁻¹ de H_2SO_4 contendo 1,0 mol L⁻¹ de metanol na presença de N_2 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas condições de síntese, o amido, usado como fonte de carbono, é hidrolisado a unidades de glicose, as quais atuam como agente redutor dos íons Pt(IV) e Ru(III) e estes, como catalisadores do processo de carbonização. Em meio alcalino, ou seja, valores de pH acima de 9, ocorre a dissociação dos átomos de H dos grupos OH das moléculas de amido ou glicose ⁽¹²⁾ o que leva a uma melhor dispersão dos íons metálicos e a um menor tamanho de nanopartículas metálicas nos materiais obtidos após o processo de carbonização hidrotérmica. Durante a preparação dos materiais, sem ajuste do pH do meio reacional, o pH de síntese ficou entre 2 e 3. Alguns dados dos materiais obtidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Razão atômica Pt:Ru, rendimento de carbonização, perda de massa nos tratamentos térmicos, carga metálica, tamanho médio de cristalito, área superficial e volume total de poros dos híbridos PtRu/C (50:50) obtidos.

Aditivo	Razão atômica Pt:Ru EDX	Rendimento de carbonização (%)	Perda de massa (%)	Carga metálica (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Área superficial por BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
-	47:53	52	53	6,2	13	20	0,032
TPACl	66:34	48	57	8,2	12	233	0,169
KOH	66:34	88	53	6,2	13	28	0,028
TPAOH	51:49	71	51	4,8	11	117	0,084

Através dos dados de área superficial por BET e volume total de poros (Tabela 1) pode-se inferir que o íon hidroxila possui um efeito negativo na porosidade de híbridos metal/carbono preparados por carbonização hidrotérmica, embora, aparentemente, colabore para um pequeno aumento da área superficial. Por outro lado, o íon tetrapropilamônio (TPA^+) colabora para grandes incrementos da área superficial e na formação de uma estrutura de poros dos híbridos preparados pela carbonização hidrotérmica, conforme observado por Tonanon *et al* ⁽¹⁶⁾.

Os difratogramas de raios-X dos materiais PtRu/C preparados pela carbonização hidrotérmica e tratados a 900°C sob argônio são apresentados na Figura 1.

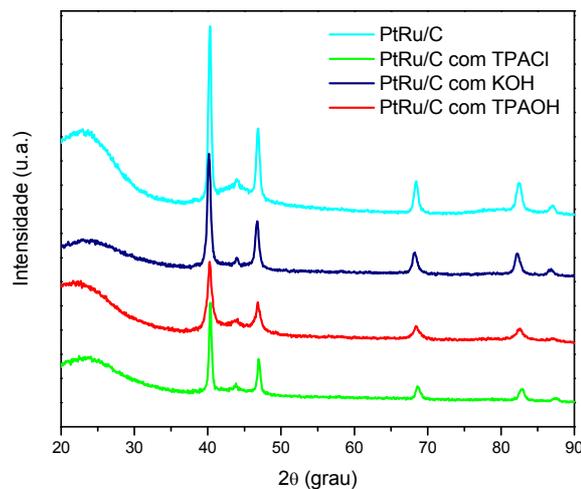


Figura 1 – Difratogramas de raios-X dos materiais PtRu/C preparados pela carbonização hidrotérmica e tratados termicamente.

Todos os materiais PtRu/C apresentaram picos referentes ao carbono, à estrutura cfc da platina e suas ligas e hcp do rutênio ^(8,14). O tamanho médio de cristalito estimado pela equação de Scherrer está na faixa de 11-13 nm.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos materiais PtRu/C preparados com TPACl, KOH e TPAOH, após tratamento térmico, são apresentados na Figura 2.

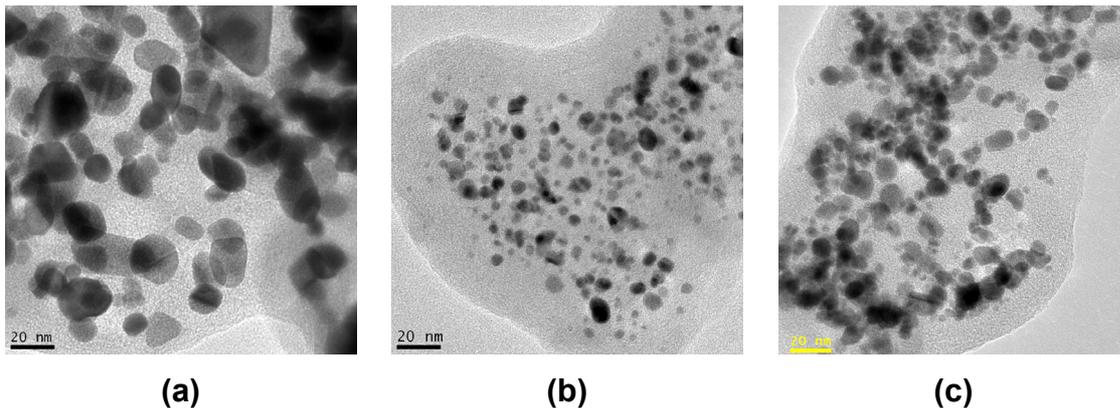


Figura 2 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos materiais PtRu/Carbono, após tratamento térmico, preparados com **(a)** TPACl, **(b)** KOH e **(c)** TPAOH.

As micrografias revelam que, nos três materiais, as nanopartículas metálicas estão razoavelmente dispersas no suporte de carbono. Os tamanhos médio de partículas, calculados a partir das micrografias, foram de 13,9 nm para o PtRu/C – TPACl, 8,8 nm para o PtRu/C – KOH e 8,2 nm para o PtRu/C – TPAOH. Portanto, o meio básico favorece um menor tamanho de partículas comparado com a síntese conduzida em meio ácido conforme encontrado na literatura ⁽¹⁵⁾.

A Figura 3 mostra as voltametrias cíclicas dos materiais PtRu/C e cronoamperometrias para a oxidação do metanol, após o tratamento térmico, em solução de H₂SO₄. Observa-se, para todos os materiais, uma queda brusca da corrente nos primeiros minutos seguido por uma lenta queda da corrente no intervalo estudado. Os valores de corrente final, após 30 minutos de aplicação de um potencial de 0,5 V *versus* ERH, apresentam a seguinte ordem: PtRu/C (TPAOH) > PtRu/C (TPACl) = PtRu/C (KOH) > PtRu/C.

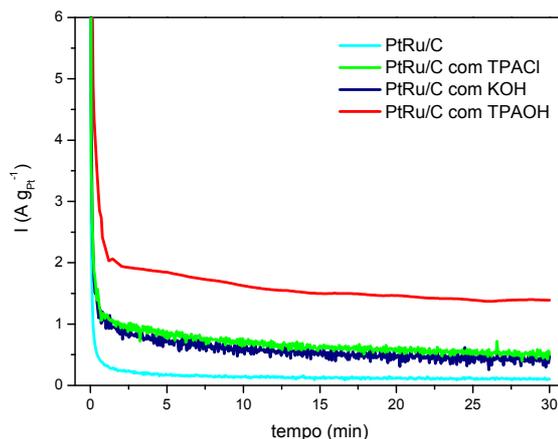


Figura 3 –Cronoamperometricas dos materiais PtRu/C em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol L⁻¹ de metanol em 0,5 V, durante 30 minutos.

Aparentemente, a atividade catalítica desses materiais preparados pela carbonização hidrotérmica, em diferentes condições de pH e na presença e ausência de surfactante, é dependente de três fatores: tamanho de partícula, volume total de poros e área ativa de platina. Apesar de apresentar o maior volume de poros, o material PtRu/C (TPACl) possui o maior tamanho de partícula e, conseqüentemente, um desempenho fraco. Os materiais PtRu/C (KOH) e PtRu/C (TPAOH) apresentam tamanhos de partícula semelhantes, porém valores de área superficial e volume total de poros bastante diferentes, sendo que o material preparado com TPAOH apresenta os maiores valores dessas propriedades, além de uma área ativa de platina maior, resultando em um melhor desempenho para a oxidação eletroquímica do metanol.

CONCLUSÕES

As diferentes condições de pH e o uso de surfactante mostraram uma grande influência na estrutura de poros e tamanho de partículas, resultando em materiais com diferentes atividades eletrocatalíticas. O material PtRu/Carbono preparado utilizando TPAOH para ajuste do pH do meio reacional apresentou a melhor atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do metanol, possivelmente devido à sua estrutura de poros e menor tamanho de partículas.

AGRADECIMENTOS

IPEN/CNEN-SP, MCT-FINEP Pro-H₂, CNPQ, FAPESP e CAPES.

REFERÊNCIAS

1. SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M.; NETO, A.O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. ***Electrochemistry Communications***, v. 7, n. 4, p. 365-369, 2005.
2. NETO, A.O.; VASCONCELOS, T.R.R.; VERJULIO-SILVA, R.W.R.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol reduction process. ***Journal of Applied Electrochemistry***, v. 35, n. 2, p. 193-198, 2005.
3. WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. ***Química Nova***, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
4. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. ***Química Nova***, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
5. GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e poluição ambiental. ***Química Nova***, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
6. ZHOU, W.J.; ZHOU, B.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SONG, S.Q.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. ***Journal of Power Sources***, v. 126, n. 1-2, p.16-22, 2004.
7. LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D.P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. ***Journal of Power Sources***, v. 155, n. 2, p. 95-110, 2006.
8. SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; VASCONCELOS, T.R.R.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. ***Journal of Power Sources***, v. 137, n. 2, p. 17-23, 2004.
9. SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. ***Applied Catalysis A: General***, v. 253, n. 2, p. 337-358, 2003.
10. PARK, K.W.; SUNG, Y.E.; HAN, S.; YUN, Y.; HYEON, T. Origin of the Enhanced Catalytic Activity of Carbon Nanocoil-Supported PtRu Alloy Electrocatalysts. ***Journal of Physical Chemistry B***, v. 108, n. 3, p. 939-944, 2004.
11. LIU, Y.C.; QIU, X.P.; HUANG, Y.Q.; ZHU, W.T. Methanol electro-oxidation on

- mesocarbon microbead supported Pt catalysts. *Carbon*, v. 40, n. 13, p. 2375-2380, 2002.
12. YU, S.H.; CUI, X.; LI, L.; LI, K.; YU, B.; ANTONIETTI, M.; CÖLFEN, H. From Starch Metal/Carbon Nanostructure: Hydrothermal Metal-Catalyzed Carbonization. *Advanced Materials*, v. 16, n. 18, p. 1636-1640, 2004.
 13. ZHENG, M.; LIU, Y.; JIANG, K.; XIAO, Y.; YUAN, D. Alcohol-assisted hydrothermal carbonization to fabricate spheroidal carbons with a tunable shape and aspect ratio. *Carbon*, v. 48, n. 4, p. 1224-1233, 2010.
 14. TUSI, M.M.; BRANDALISE, M.; VERJULIO-SILVA, R.W.R.; CORREA, O.V.; VILLALBA, J.C.; ANAISSI, F.J.; NETO, A.O.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Preparation of PtRu/C electrocatalysts by hydrothermal carbonization using different carbon sources. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 175, p. 551-554, 2010.
 15. REN, L.; XING, Y. Effect of pH on PtRu electrocatalysts prepared via a polyol process on carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 17, p. 5563-5568, 2008.
 16. TONANON, N.; TANTHAPANICHAKOON, W.; YAMAMOTO, T.; NISHIHARA, H.; MUKAI, S.R.; TAMON, H. Influence of surfactants on porous properties of carbon cryogels prepared by sol-gel polycondensation of resorcinol and formaldehyde. *Carbon*, v. 41, n. 15, p. 2981-2990, 2003.

ABSTRACT

PtRu/Carbon hybrid materials were prepared by hydrothermal carbonization using starch as carbon source and reducing agent and $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $RuCl_3 \cdot xH_2O$ as metals source and catalyst of the carbonization process. The materials were prepared in the following conditions: without pH adjustment, in the absence and in the presence of tetrapropylammonium chloride (TPACl), and adjusting the pH using potassium hydroxide (KOH) or tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH). The obtained materials were treated under argon atmosphere at 900 °C and characterized by SEM/EDX, BET isotherm, XRD and TEM. The electro-oxidation of methanol was studied by chronoamperometry. The material prepared using TPAOH showed the best performance for methanol electro-oxidation.

Keywords: Hydrothermal carbonization, starch, methanol electro-oxidation