



Preparação de nanopartículas PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisadores PtRu/C) utilizando radiação gama

Dionísio F. Silva, Almir Oliveira Neto, Eddy S. Pino, Marcelo Linardi, Estevam V. Spinacé*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP)

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo, SP

espinace@ipen.br, dfsilva@ipen.br

Resumo-Abstract

Foram preparadas nanopartículas PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisadores PtRu/C) submetendo-se uma mistura água/etileno glicol contendo os íons metálicos e o suporte de carbono à radiação gama. A razão água/etileno glicol (v/v) e a dose total recebida (kGy) foram variadas. Os eletrocatalisadores PtRu/C obtidos foram caracterizados por EDX, XRD e voltametria cíclica e testados na eletro-oxidação direta de metanol visando aplicação em células a combustível. A atividade eletrocatalítica dos materiais obtidos apresentou-se bastante dependente da razão água/etileno glicol utilizada no meio reacional.

Carbon-supported PtRu nanoparticles (PtRu/C electrocatalysts) were prepared submitting a water/ethylene glycol mixture containing the metal ions and the carbon support to gamma radiation. The water/ethylene glycol (v/v) and the total dose (kGy) were studied. The electrocatalysts were characterized by EDX, XRD and cyclic voltammetry and tested for methanol electro-oxidation aiming fuel cell application. The electrocatalytic activity of the prepared electrocatalysts depend on the water/ethylene glycol ratio used in the reaction medium.

Introdução

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletrotração. Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária é a do tipo membrana polimérica (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Estas células que utilizam uma membrana condutora de prótons como eletrólito, consistem de um anodo, onde o hidrogênio é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio é reduzido, produzindo água como produto. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha assim formada produz trabalho elétrico. No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura, o que dificulta o seu uso para certas aplicações como a utilização em veículos e em equipamentos portáteis [1,2]. Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC*) vêm despertando bastante interesse. O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados, sendo o sistema PtRu/C o mais ativo atualmente [3-6]. Estudos recentes têm mostrado que o

desempenho dos eletrocatalisadores nanoestruturados é bastante dependente do método de preparação [7]. Delcourt e colaboradores [8] através do uso de radiação gama obtiveram nanopartículas de platina por meio da redução do K_2PtCl_4 em uma solução água/2-propanol saturada com CO. A redução ocorreu por um efeito combinado do CO e de radicais produzidos pela radiólise resultando na formação de nanopartículas de platina estabilizadas pelo CO. Numa segunda etapa, as nanopartículas formadas foram impregnadas em um suporte de carbono. Recentemente preparamos em uma única etapa as nanopartículas PtRu suportadas em carbono utilizando água/2-propanol como meio reacional [9]. No entanto, os eletrocatalisadores PtRu/C obtidos apresentaram atividade eletrocatalítica inferior à do eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK, o qual é considerado como referência na eletro-oxidação direta de metanol [7]. A menor atividade eletrocatalítica foi atribuída principalmente ao enriquecimento de rutênio na superfície das nanopartículas e também ao maior tamanho médio de partículas quando comparado ao eletrocatalisador comercial.

Neste trabalho os eletrocatalisadores PtRu/C foram preparados no meio reacional água/etileno glicol e

testados na eletro-oxidação do metanol. O etileno glicol além de funcionar como um capturador de espécies oxidantes, como o 2-propanol, pode também funcionar como um estabilizante das nanopartículas formadas.

Experimental

2.1. Preparação e caracterização dos eletrocatalisadores PtRu/C

Na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais, razão atômica Pt:Ru de 50:50) foram utilizados $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RuCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ como fonte de metais e Carbon Vulcan[®] XC72R como suporte, os quais foram dispersos em uma solução água/etileno glicol (v/v). A mistura resultante foi submetida à irradiação em uma fonte de ^{60}Co de 800 Ci e as doses totais aplicadas variaram entre 1 e 15 kGy (Taxa de dose = 0,5 kGyh⁻¹). Após a irradiação a mistura foi filtrada e o sólido foi lavado com água e seco [10].

As razões atômicas Pt:Ru foram determinadas por análise de raios X por energia dispersiva (EDX) usando um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe de elétrons de 20 KeV e equipado com um microanalisador EDAX DX-4.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Multiplex usando uma fonte de radiação CuK α . O tamanho médio das partículas foi calculado utilizando a equação de Scherrer [11].

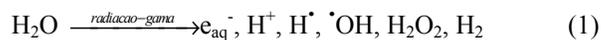
2.2. Eletro-oxidação do Metanol

A eletro-oxidação do metanol foi estudada por voltametria cíclica utilizando-se a técnica do eletrodo de camada fina porosa [12]. O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela adição de 20 mg do eletrocatalisador e 3 gotas de solução de Teflon em 50 ml de água. A mistura resultante foi colocada em um sistema de ultra-som por 10 min. Após este período a mistura foi filtrada em um filtro Millipore HAWP04700. A mistura ainda úmida foi então retirada do filtro com o auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo (0,30 mm de profundidade e 0,36 cm² de área), sob leve pressão, procurando deixar a superfície mais homogênea possível. A quantidade de eletrocatalisador no eletrodo de trabalho foi determinada com precisão de 0,0001 g. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQP01 acoplado a um computador. Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os experimentos foram realizados em solução de H_2SO_4 0,5 molL⁻¹ com velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹. Os estudos da eletro-oxidação do metanol foram realizados em solução 1,0 molL⁻¹ de metanol em 0,5 molL⁻¹ de H_2SO_4 . Nestes experimentos os

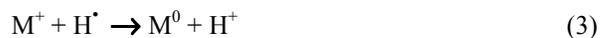
valores de corrente (I) forma expressos em Amperes e normalizados por grama de platina ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$). A quantidade de platina foi calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina. O eletrocatalisador PtRu/C E-TEK (20% massa, razão atômica Pt:Ru de 50:50, Lote #3028401) foi utilizado para comparação, por ser considerado como referência em termos de desempenho na eletro-oxidação direta de metanol [7].

Resultados e Discussão

A preparação das nanopartículas PtRu suportadas em carbono (PtRu/C) foi realizada através da redução dos íons metálicos na presença do suporte de carbono utilizando como meio reacional uma solução água/etileno glicol, a qual quando submetida à radiação gama leva à excitação e ionização das moléculas de água ocasionando a formação das espécies mostradas na equação 1 [13].



Os elétrons aquosos, e_{aq}^- , e as espécies H^\cdot , nas condições estudadas, são fortes agentes redutores e reduzem os íons metálicos, M^+ , ao estado de valência zero, M^0 , (equações 2 e 3):



Similarmente, para íons multivalentes, no caso Pt(IV) e Ru (III), a redução ocorre em múltiplas etapas. Por outro lado, os radicais $\cdot\text{OH}$ tanto podem reagir com estes agentes redutores quanto oxidar os íons ou átomos metálicos para estados de oxidação mais altos e assim reduzir a concentração de agentes redutores e/ou contrabalançar as reações de redução (equações 2 e 3). Assim, adiciona-se à solução capturadores de radicais $\cdot\text{OH}$ como, por exemplo, o etileno glicol, o qual reage com estes radicais levando a formação de outros radicais (equação 4) com potencial de redução que, junto com os radicais redutores provenientes da radiólise da água, realizam a redução dos íons metálicos contidos na mistura (equações 4 e 5) [13]:



Nas condições de preparação utilizada, os átomos metálicos formados nestas reações se aglutinam ocasionando a formação das nanopartículas metálicas PtRu suportadas no carbono.

Na Tabela 1 são apresentadas as influências da razão volumétrica água/etileno glicol e da dose total recebida

nas razões atômicas dos metais depositados e no tamanho das nanopartículas formadas.

Tabela 1. Influência da razão volumétrica água/etileno glicol e da dose total recebida na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C com 20% em massa de metais, razão atômica Pt:Ru de 50:50 e taxa de dose 0,51 kGy h⁻¹.

Água/etile no glicol (v/v)	Dose total (kGy)	Cor do meio reacional após a irradiação	Razão atômica – EDX (Pt:Ru)	*Tamanho médio partículas (nm)
100/0	12,24	Marrom	--	--
95/5	12,24	Amarela	81:19	2,5
90/10	12,24	Amarela	83:17	3,0
75/25	12,24	Amarela	81:19	2,5
50/50	12,24	Amarela	85:15	2,8
25/75	12,24	Amarela	94:6	2,7
0/100	12,24	Verde claro	--	--

* O tamanho médio de partículas foi estimado a partir dos difratogramas de raios X utilizando a equação de Scherrer [11].

Inicialmente o meio reacional, antes de ser irradiado e de se acrescentar o suporte de carbono, apresenta uma coloração marrom devido à presença dos íons Pt(IV) e Ru(III) em solução. Após a irradiação da mistura reacional e a separação do sólido (eletrocatalisador PtRu/C) por filtração, o meio reacional torna-se incolor quando ocorre a redução total dos íons metálicos presentes na mistura como observado para o meio água/2-propanol [9]. Contudo, para o meio reacional água/etileno glicol após o período de irradiação, a redução completa dos íons metálicos não foi observada como sugere as colorações observadas nos meios reacionais com diferentes razões volumétricas. Quando se irradia o meio reacional contendo somente água ou etileno glicol observa-se após um período de 24 horas (Dose recebida 12,24 kGy) que meio reacional apresenta uma forte coloração marrom e verde clara, respectivamente, sugerindo que a maior parte dos íons metálicos ainda permanecem em solução. Nas análises por EDX destes eletrocatalisadores não foi possível determinar as razões atômicas Pt:Ru devido à baixa quantidade de metais presentes nestes materiais. Recentemente, Soroushian e colaboradores [13] estudaram a irradiação de íons Ag⁺ em etileno glicol e mostraram que, dependendo das condições utilizadas, as diferentes espécies redutoras geradas na radiólise do etileno glicol podem preferencialmente se recombinar ocasionando um baixo rendimento da redução dos íons metálicos.

Para razões volumétricas água/etileno glicol de 95/5, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75 o meio reacional apresenta uma coloração amarela clara após o período de 24 h de irradiação (Dose recebida 12,24 kGy) indicando que ainda pode existir espécies metálicas na solução. Nestas condições, para todas as amostras, as razões atômicas Pt:Ru obtidas foram de aproximadamente 80:20, diferente da razão atômica de partida (50:50). Para estas razões volumétricas, mesmo aumentando o tempo de exposição para 48 horas (Dose recebida 24,48 kGy) a coloração amarela clara ainda permaneceu, e também não ocorreram mudanças nas razões Pt:Ru obtidas. Os testes qualitativos para detecção de platina e rutênio nos meios reacionais, após a separação do eletrocatalisador, mostraram que apenas o rutênio permanece em solução.

Na Figura 1 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meios reacionais com diferentes razões volumétricas água/etileno glicol.

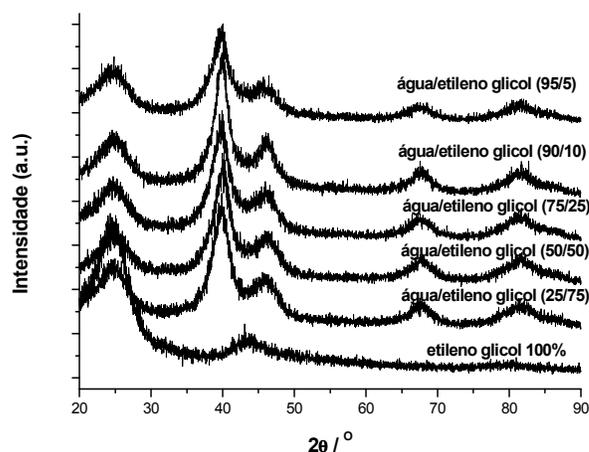


Figura 1. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional com diferentes razões volumétricas água/etileno glicol.

Em todos os difratogramas observa-se em aproximadamente 25° um pico largo proveniente do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R. Os eletrocatalisadores PtRu/C preparados com razões água/etileno glicol (v/v) de 95/5, 90/10, 75/25, 50/50 e 25/75 apresentam cinco picos de difração a aproximadamente 2θ = 40°, 47°, 67°, 82° e 87°, os quais são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de ligas de platina [11]. Nestes difratogramas não se observa o pico em aproximadamente 2θ = 44° que corresponde a rutênio metálico ou uma fase rica em rutênio com estrutura hexagonal compacta [11], como observado para o meio reacional água/2-propanol [9]. Apenas o eletrocatalisador PtRu/C preparado em etileno glicol apresentou um pico em 2θ = 44° correspondente à estrutura hexagonal compacta (hcp) do

rutênio, não apresentando o pico correspondente à fase platina em $2\theta = 40^\circ$, no entanto, a quantidade de metais depositada no material foi pequena.

O tamanho médio de partículas obtido para os eletrocatalisadores preparados no meio reacional água/etileno glicol encontra-se na faixa de 2,5-3,0 nm, e são menores que os observados (3,0-5,0 nm) para os eletrocatalisadores preparados no meio água/2-propanol [9]. O efeito estabilizante do etileno glicol observado por Wang e colaboradores [14] pode ser o responsável pela redução no tamanho de partícula observado no meio água/etileno glicol.

Na Figura 2 é mostrada a microscopia eletrônica de transmissão (MET) do eletrocatalisador PtRu/C preparado no meio água/etileno glicol com razão volumétrica 75/25 (v/v). A barra de escala representa 40 nm.

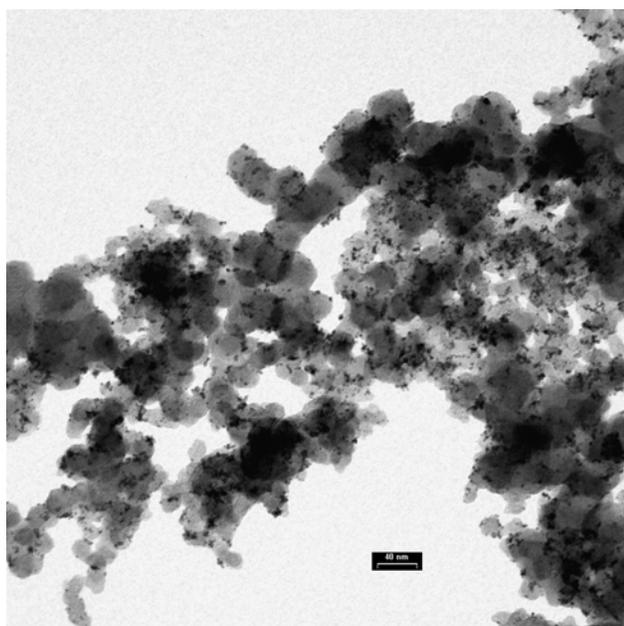


Figura 2. Micrografia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador PtRu/C preparado no meio reacional água/etileno glicol (75/25, v/v).

O eletrocatalisador apresentou uma boa distribuição das nanopartículas no suporte de carbono e tamanho de na faixa de $3,2 \pm 0,9$ nm, sendo similares ao do eletrocatalisador comercial E-TEK [7].

Na Figura 3 são apresentados os voltamogramas cíclicos (VC) dos eletrocatalisadores obtidos em $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} , na ausência de metanol, para as diversas razões volumétricas água/etileno glicol.

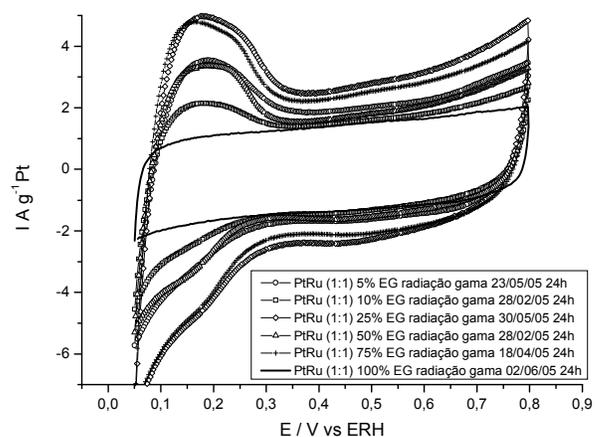


Figura 3. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes razões volumétricas água/etileno glicol.

O VC do eletrocatalisador preparado em etileno glicol indica que este material apresenta baixas quantidades de platina e rutênio suportados no carbono, como já observado no difratograma de raios X (Fig. 1). Os VC dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com razões volumétricas água/etileno glicol 90/10, 75/25, 50/50 e 25/75 apresentaram a região de oxidação/redução do hidrogênio (0,05 V a 0,4 V) melhor definida, que a observada para os eletrocatalisadores preparados em água/2-propanol [9]. Observa-se também um aumento de corrente na região de dupla camada (0,4-0,8V), o que pode ser atribuído às espécies de rutênio na forma de óxidos [15], no entanto, este aumento é bem menos pronunciado que o observado para os eletrocatalisadores preparados no meio água/2-propanol [9]. Assim, pode-se inferir que a melhor definição na região do hidrogênio (0,05 v – 0,4 V RHE) deve-se a uma superfície catalítica mais rica em platina do que em rutênio. O estreitamento da área do voltamograma na região da dupla camada (0,4 v – 0,8 V RHE), em relação aos eletrocatalisadores preparados no meio água/2-propanol, é conseqüência da redução da quantidade de óxidos de rutênio na superfície das nanopartículas.

Na Figura 4 apresenta-se os voltamogramas lineares com os desempenhos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de metanol obtidos com uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} , considerando somente a varredura anódica corrigida em relação ao eletrólito suporte.

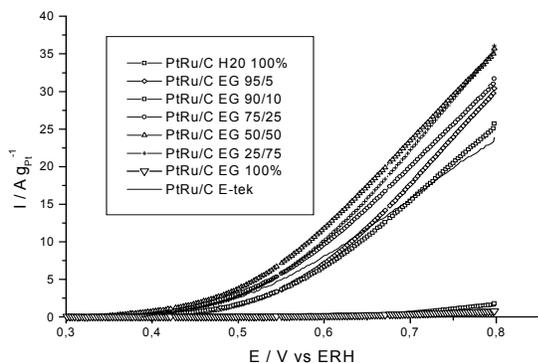


Figura 4. Voltamogramas lineares dos electrocatalisadores PtRu/C preparados em diversas razões volumétricas água/etileno glicol.

Nestes voltamogramas, os valores de corrente na ausência de metanol (corrente de fundo) foram subtraídos dos valores de corrente na presença de metanol e o resultado foi normalizado por grama de platina, considerando que a adsorção e desidrogenação do metanol, à temperatura ambiente, ocorrem somente nos sítios de platina [16]. Os electrocatalisadores preparados utilizando como meio reacional apenas água ou etileno glicol praticamente não apresentaram atividade electrocatalítica, pois como mostrado anteriormente praticamente não ocorreu a deposição de metais sobre o suporte de carbono.

Os electrocatalisadores PtRu/C preparados com razões água/etileno glicol de 75/25, 50/50 e 25/75 apresentaram valores de correntes semelhantes e maiores que os obtidos para os electrocatalisadores preparados com razões volumétricas 95/5 e 90/10, sendo que os primeiros apresentaram atividades semelhantes ou superiores ao electrocatalisador comercial da E-TEK na faixa de potencial de interesse para oxidação direta de metanol em células a combustível (0,3 – 0,6V).

Conclusões

Foi possível preparar electrocatalisadores PtRu/C em uma única etapa submetendo-se uma solução água/etileno glicol contendo os íons metálicos e o suporte de carbono à radiação gama, simplificando consideravelmente o procedimento de preparação em relação às metodologias semelhantes descritas na literatura. Nas condições estudadas, a redução dos íons metálicos, o tamanho das partículas formadas e a atividade electrocatalítica dos materiais obtidos mostraram-se bastante dependentes da razão água/etileno glicol utilizada no meio reacional.

Quando se utiliza somente água ou etileno glicol no meio reacional praticamente não se observa a redução dos íons metálicos. Para os electrocatalisadores preparados

utilizando no meio reacional água/etileno glicol com razões volumétricas de 95/5, 90/10, 75/25, 50/50 e 75/25 foram obtidas razões atômicas Pt:Ru de aproximadamente 80:20, indicando que nem todo o rutênio foi reduzido e ancorado no suporte de carbono, sendo isto observado até mesmo para doses totais de até 30 kGy. Provavelmente, deve ocorrer a formação de alguma espécie de rutênio bastante estável no meio reacional nas condições estudadas.

Os electrocatalisadores obtidos apresentaram uma estrutura cúbica de face centrada características de Pt e suas ligas. As nanopartículas formadas apresentam tamanho na faixa de 2,5-3,0 nm sendo menores que as obtidas no meio água/2-propanol, o que deve ser provavelmente devido ao efeito estabilizante do etileno glicol. A atividade electrocatalítica desses materiais foi similar ou superior à atividade do electrocatalisador comercial PtRu/C da E-TEK.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelos auxílios recebidos. A Elisabeth S.R. Somessari, Carlos Gaia da Silveira, Helio Paes e Samir L. Somessari do CTR – IPEN/CNEN pelo apoio à pesquisa.

Referências Bibliográficas

Modelos de referências bibliográficas:

1. H. Wendt; M. Gotz; M. Linardi *Quím. Nova* **2000**, 23, 538.
2. E.R. Gonzalez *Quím. Nova* **2000**, 23, 262.
3. S. Wasmus; A. Kuver *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 461, 14.
4. A. Heinzl; V.M. Barragan *J. Power Sources* **1999**, 84, 70.
5. M. Goetz; W. Wendt *J. Appl. Electrochem.* **2001**, 31, 811.
6. J.W. Long; R.M. Stroud; K.E. Swider-Lyons; D.R. Rolison *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9772.
7. E.V. Spinacé; A. O. Neto; E.G. Franco; M. Linardi; E.R. Gonzalez *Quím. Nova* **2004**, 27, 648.
8. B. Le Gratiot; H. Remita; G. Picq; M.O. Delcourt *J. Catal.* **1996**, 164, 36.
9. E.V. Spinacé; D.F. Silva; V.A. Cruz; A. O. Neto; L.D.B. Machado; E.S. Pino; M. Linardi in Anais do International Nuclear Atlantic Conference - INAC, Santos, 2005, CDROM.
10. E. V. Spinacé; A. O. Neto; M. Linardi; D.F. Silva; E.S. Pino; V.A. Cruz Pedido de depósito de Patente INPI - RJ PI0505416-8, **2005**.
11. V. Radmilovic; H.A. Gasteiger; P.N. Ross Jr. *J. Catal.* **1995**, 154, 98.
12. A.O. Neto; M.J. Giz; J. Perez; E.A. Ticianelli; E.R. Gonzalez *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A272.

13. B. Soroushian; I. Lampre; J. Belloni; M. Mostafavi
Radiat. Phys. Chem. **2005**, 72, 111.
14. Y. Wang; J. Zhang; X. Wang; J. Ren; B. Zuo; Y.
Tang *Top. Catal.* **2005**, 35, 35.
15. K. Lash; L. Jorissen; K.A. Friedrich; J. Garche *J.*
Solid State Electrochem. **2003**, 7, 619.
16. T. Iwasita *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 3663.