

PREPARAÇÃO DE NANOESTRUTURAS HÍBRIDAS PtRu/CARBONO PELO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

M. M. Tusi, M. Brandalise, O.V. Correa, 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

Nanoestruturas híbridas PtRu/Carbono foram preparadas pelo processo de carbonização hidrotérmica utilizando glicose e amido como fontes de carbono e agentes redutores, sais de platina e rutênio como catalisadores do processo de carbonização e fonte de metais a serem encapsulados. Os materiais obtidos foram caracterizados por MEV/EDX, XRD e voltametria cíclica. Os estudos frente a eletro-oxidação do metanol foram realizados por voltametria cíclica utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa visando aplicação em células a combustíveis do tipo PEMFC. A atividade catalítica do material apresentou dependência da fonte de carbono e do tempo de síntese.

Palavras-chave: glicose; amido; carbonização hidrotérmica; PtRu/C; DMFC.

INTRODUÇÃO

Células a combustível empregando diretamente álcoois como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC*) são extremamente atrativas como alternativas de fonte de energia para aplicações portáteis, móveis e estacionárias. 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. Isto evita problemas relacionados à produção, purificação e armazenamento do hidrogênio [1–5].

O metanol tem sido considerado o álcool mais promissor, pois é mais

eficientemente oxidado que outros álcoois devido a baixa complexidade de sua estrutura molecular. Os melhores resultados para este álcool têm sido conseguidos utilizando nanopartículas de PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisador PtRu/C), sendo este considerado o melhor eletrocatalisador para a eletro-oxidação do metanol. A atividade catalítica dos eletrocatalisadores PtRu/C é fortemente dependente do método de preparação, sendo este um dos tópicos mais estudados em células a combustível a metanol direto (DMFC, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*) [6–8].

O uso de nanotubos de carbono e carbonos mesoporosos como suporte aumenta a performance 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 [9–13].

Neste trabalho, materiais híbridos PtRu/C com razão molar Pt:Ru de 50:50 foram preparados pelo processo de carbonização hidrotérmica [12,13], sendo que os materiais obtidos foram testados frente à eletro-oxidação 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 [12,13] 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 ou D(+) - glicose (Aldrich). Uma solução do composto fonte de carbono foi misturada com uma quantidade dos sais de metais nobres (razão molar de glicose/PtRu de 8:2) e então submetida ao tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 200 °C por períodos de tempo variando de 6 a 12 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 inicialmente a 550 °C por 4h e posteriormente a 900 °C por 3h.

As razões atômicas foram obtidas por EDX usando um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe eletrônico de 10 e 20 keV e equipado com micro-analisador EDAX DX-4.

As análises de difração de raios-X foram realizadas usando um difratômetro

Rigaku modelo Multiflex com uma fonte de radiação Cu K_{α} .

Os estudos eletroquímicos com os materiais preparados foram feitos usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [5,14,15]. Uma quantidade de 20 mg do material foi adicionado a solução de 50 mL de água e 3 gotas de uma suspensão 6% de politetrafluoroetileno (PTFE). A mistura resultante foi tratada em um banho ultrassom por 10 minutos, filtrado e transferido para a cavidade do suporte do eletrodo de trabalho (profundidade de 0,4 mm e área de $\sim 0,47 \text{ cm}^2$). Nos experimentos de voltametria cíclica os valores de corrente foram expressos em amperes e normalizados por grama de platina (A_{gPt}^{-1}). A quantidade de platina foi calculada considerando a massa do material presente no eletrodo de referência multiplicada por sua porcentagem de platina. 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) interfaciados em um PC e usando o software Microquímica. As voltametrias cíclicas foram feitas em soluções de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol saturadas em N_2 .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta as razões atômicas juntamente com as cargas metálicas, considerando que todo metal foi ancorado no carbono no processo de síntese. Conforme pode ser observado na tabela, as medidas das razões atômicas de Pt:Ru dos eletrocatalisadores obtidos foram similares às relações atômicas nominais de partida.

Tabela 1 – Razões atômicas Pt:Ru, tamanho médio de partículas e carga metálica dos materiais híbridos PtRu/C preparados (200°C , razão atômica PtRu/glicose de 8:2 e razão atômica Pt:Ru de 50:50).

Fonte de carbono	Tempo de síntese (h)	Rendimento PtRu/C (g) ¹	Razão atômica Pt:Ru – EDX	Carga metálica PtRu (%) ²	Tamanho de partículas (nm) ³
glicose	6	1,734	44:56	6	9
amido	6	1,518	39:61	7	11
amido	12	1,990	48:52	6	11

¹após a síntese, ²após a síntese e o tratamento térmico, ³calculado a partir dos difratogramas de raios-X pela equação de Debye-Scherrer.

Os difratogramas de raios-X das amostras, antes e após o tratamento térmico, são apresentados nas Figura 1.

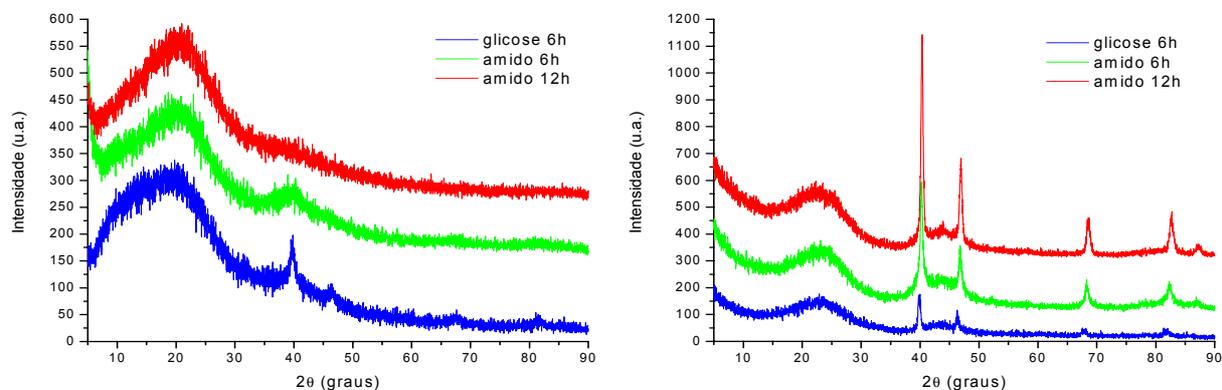


Figura 1 – Difratogramas de raios-X das amostras (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico.

O pico em $2\theta = 20^\circ$ foi associado com o material suporte, ou seja, carbono. Os materiais sem tratamento térmico apresentaram-se amorfos, não sendo possível distinguir os picos característicos da estrutura cfc da platina e suas ligas (Figura 1a). Conforme pode ser observado na Figura 1b, os difratogramas dos materiais tratados termicamente apresentaram os quatro picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° , característicos da platina e suas ligas [16,17]. A análise dos difratogramas dos materiais tratados termicamente revelam um aumento da cristalinidade relacionada ao aumento do tamanho médio de partícula, provavelmente, decorrente da aglomeração das nano partículas no suporte devido aos tratamentos térmicos a que estes materiais foram submetidos. Os difratogramas da Figura 1b revelam um pico em $2\theta = 43^\circ$, atribuído a uma fase de rutênio [17].

A Figura 2 apresenta as micrografias dos materiais obtidos após tratamento térmico, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Pode-se perceber que, em geral, os materiais estudados, independente das condições de síntese utilizadas, possuem uma morfologia esférica. Entretanto, utilizando esta técnica, não se pode afirmar a respeito de outras características como, por exemplo, o tamanho e a distribuição das partículas metálicas e da morfologia do suporte de carbono.

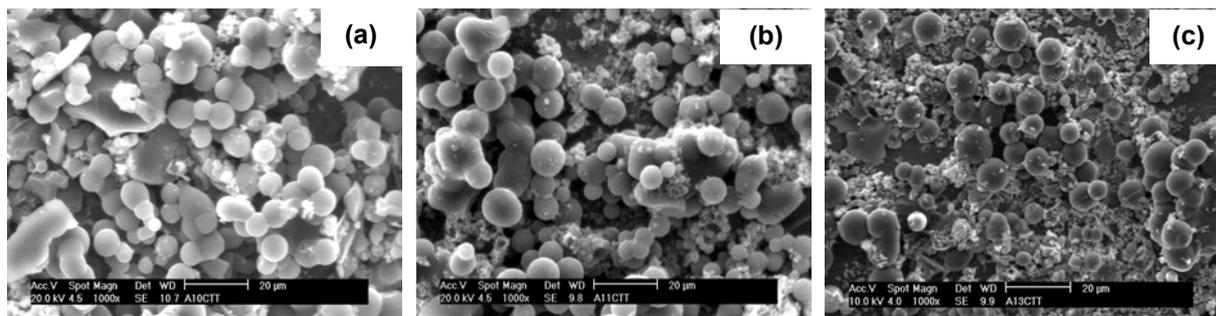


Figura 2 – Micrografias obtidas por MEV dos eletrocatalisadores (a) glicose 6h; (b) amido 6h e (c) amido 12 h.

Os voltamogramas cíclicos, na ausência de metanol, dos materiais obtidos após o tratamento térmico são apresentados na Figura 3.

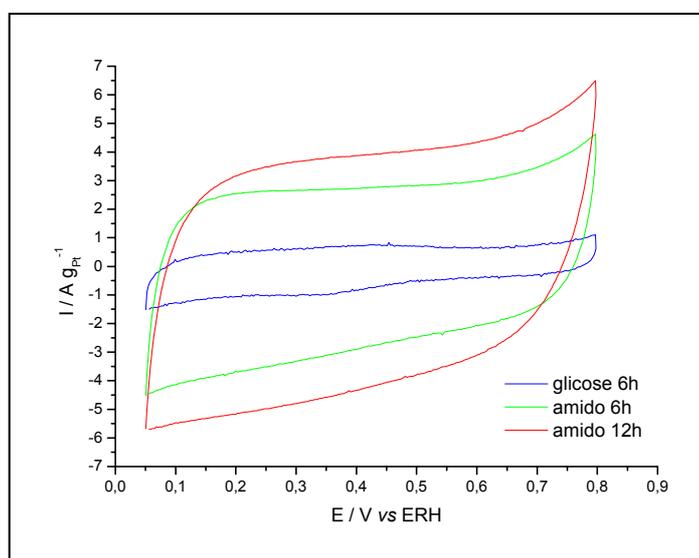


Figura 3 – Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Todos os materiais presentes na Figura 3 não apresentaram uma região bem-definida para a adsorção-desorção de hidrogênio ($0,05 - 0,4\text{V}$). Percebe-se ainda que os voltamogramas, aparentemente, apresentam um perfil característico de uma superfície rica em rutênio [18–20]. Este fenômeno está relacionado ao fato de a platina ser mais nobre do que o rutênio e, conseqüentemente, a platina possui uma cinética de deposição mais rápida que o rutênio. Acredita-se que, durante a síntese destes materiais, a platina é reduzida antes que o rutênio, ocasionando a deposição de rutênio sobre a platina, tornando a superfície rica em rutênio.

Para os materiais preparados a partir do amido observou-se um aumento da

corrente na curva voltamétrica na faixa de potencial de 0,4 a 0,8 V (região de dupla camada elétrica). Esse fenômeno pode estar associado ao aumento de espécies oxigenadas na superfície destes materiais, as quais favorecem a eletro-oxidação do metanol [20].

Os voltamogramas cíclicos que mostram o desempenho dos materiais obtidos após tratamento térmico para eletro-oxidação de metanol em diferentes concentrações são mostrados na Figura 4.

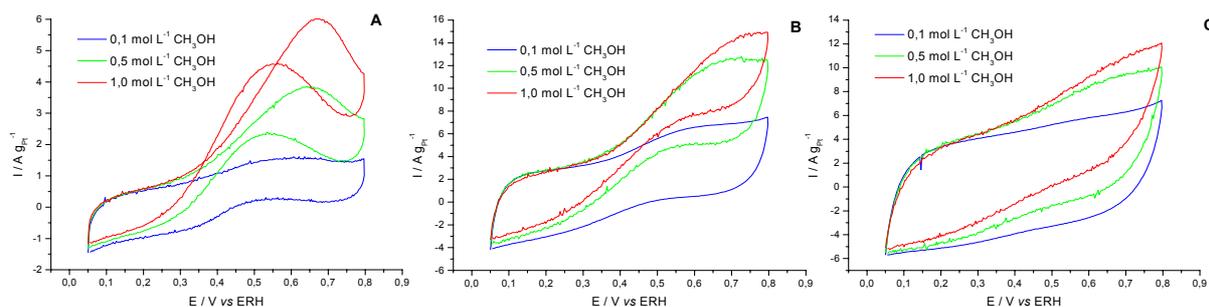


Figura 4 – Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e diferentes concentrações de metanol com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . (a) Glicose 6h; (b) amido 6h e (c) amido 12h.

Observa-se para todos os materiais um aumento apreciável do valor de corrente de oxidação do metanol para potenciais acima de 0,3 V decorrentes do aumento da concentração de metanol de 0,1 para $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. No caso de aumentarmos a concentração de 0,5 para $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ observamos um pequeno aumento nos valores de corrente. Os aumentos nos valores de corrente para a eletro-oxidação do metanol não são proporcionais ao aumento da concentração. Este fato pode estar associado a uma desativação parcial destes materiais devido a um maior número de moléculas de metanol adsorvidas sobre os sítios catalíticos de platina.

A Figura 5 apresenta as curvas de varredura anódica em solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol dos materiais obtidos após o tratamento térmico. O início da oxidação do metanol para os materiais preparados a partir do processo de carbonização hidrotérmica ocorre em potenciais de aproximadamente 0,25V. Considerando a região de interesse para aplicações tecnológicas (0,3 a 0,6V) o material sintetizado em 6h e tendo o amido como fonte de carbono apresentou maiores valores de corrente com relação às sínteses com glicose em 6h e amido em 12h. Analisando a região de interesse tecnológico também percebe-se que o

material sintetizado a partir do amido como fonte de carbono, 6h de síntese e após ser submetido ao tratamento térmico, apresenta melhor performance que o catalisador comercial PtRu/C E-TEK, uma vez que inicia a oxidação do metanol em valores de potencial mais baixo e mantém um melhor desempenho na faixa de potencial de interesse tecnológico. Estes resultados indicam que esta rota de síntese é bastante promissora para a síntese de eletrocatalisadores PtRu/C para os estudos frente a eletro-oxidação do metanol

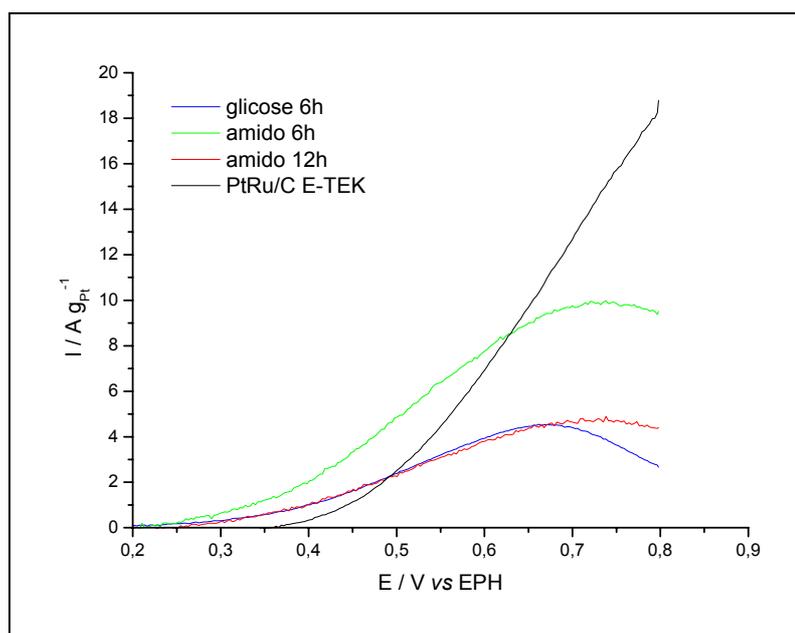


Figura 5 – Curvas de varredura anódica dos eletrocatalisadores em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

O melhor desempenho observado para o material sintetizado em 6h e tendo amido como fonte de carbono está associado a uma maior velocidade de oxidação do CO a CO₂. Este fenômeno pode estar relacionado a uma maior formação de espécies oxigenadas na superfície deste material, as quais poderiam de certa forma favorecer a eletro-oxidação do metanol.

CONCLUSÕES

Foi possível preparar estruturas híbridas PtRu/Carbono pelo processo de carbonização hidrotérmica. As razões atômicas Pt:Ru observadas nos materiais obtidos foram semelhantes às razões nominais. O perfil voltamétrico desses materiais sugere que a superfície do material encontra-se enriquecida em rutênio,

provavelmente devido à redução dos íons platina ocorrer antes dos íons rutênio, os quais acabam depositando sobre as partículas de platina já formadas. Os materiais obtidos apresentaram-se ativos para a eletro-oxidação de metanol, sendo que, nas condições estudadas, o material preparado utilizando amido como fonte de carbono e com tempo de síntese de 6 h apresentou-se mais ativo. Atualmente estamos caracterizando os materiais obtidos por microscopia eletrônica de transmissão a fim de avaliar o tamanho e a distribuição das partículas metálicas bem como as características morfológicas do suporte de carbono. Estamos também estudando a preparação desses materiais utilizando outras condições reacionais (razão glicose/água, temperatura, tempo, etc) a fim de obter materiais mais ativos para a oxidação de álcoois.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq. Processo nº 471288/2004-7) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo FAPESP 03/03127-0) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. E.V. Spinacé, M. Linardi, A.O. Neto. *Electrochem. Commun.* 365-369, 7 (2005).
2. A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, R.W.R.V. da Silva, E.V. Spinacé. *Journal of Applied Electrochemistry* 193-198, 35 (2005).
3. H. Wendt, M. Linardi, E.M. Aricó. *Química Nova* 470-476, 25 (2004).
4. H. Wendt, M. Götz, M. Linardi. *Química Nova* 538-546, 23 (2000).
5. E. R. Gonzalez. *Química Nova* 262-266, 23 (2000).
6. W.J. Zhou, B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras. *Journal Power Sources* 16-22, 126 (2004).
7. H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson. *Journal Power Sources* 95-110, 155 (2006).
8. E.V. Spinacé, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi. *Journal Power Sources* 17-23, 137 (2004).

9. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. *Applied Catalysis A: General*, 337–358, 253 (2003).
10. K.-W. Park, Y.-E. Sung, S. Han, Y. Yun, T. Hyeon. *J. Phys. Chem. B* 939-944, 108 (2004).
11. Y. C. Liu, X.P. Qiu, Y.Q. Huang, W.T. Zhu. *Carbon* 2375-2380, 40 (2002).
12. S.-H. Yu, X. Cui, L. Li, K. Li, B. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen. *Adv. Mater.* 1636-1640, 16 (2004).
13. H.-S. Qian, S.-H. Yu, L.-B. Luo, J.-Y. Gong, L.-F. Fei, X.-M. Liu. *Chem. Mater.* 2102-2108, 18 (2006).
14. A.O. Neto, M.J. Giz, J Perez, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez. *J. Electrochem. Soc.* 272-279, 149 (2002).
15. F. Colmati Jr., W.H.L. Valbuena, G.A. Camara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez. *J. Braz. Chem. Soc.* 474-482, 13 (2002).
16. V. Radmilović, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Jr. *Journal of Catalysis* 98-106, 154 (1995).
17. E. Antolini, F. Caderlini. *Journal of Alloys and Compounds* 118-122, 315 (2001).
18. J.W. Long, K.E. Swider, C.I. Merzbacher, D.R Rolison. *Langmuir* 780-785, 15 (1999).
19. G. Wu, L. Li, B.-Q. Xu. *Electrochimica Acta* 1-10, 50 (2004).
20. J.W. Long, R.M Stroud, K.E.S.-Lyons, D.E. Rolison. *J. Phys. Chem. B* 9772-9776, 104 (2000).

PtRu/CARBON HYBRID NANOSTRUCTURES PREPARED BY HIDROTHERMAL CARBONIZATION

ABSTRACT

PtRu/C hybrid nanostructures were prepared by hydrothermal carbonization process using glucose and starch as carbon sources and reducing agents and platinum and ruthenium salts as catalysts of carbonization process and metals source. The obtained materials were characterized by SEM/EDX, XRD and cyclic voltammetry. The electro-oxidation of methanol was studied by cyclic voltammetry using the thin porous coating technique aiming fuel cell application. The catalytic activity was dependent of carbon source and time used in the synthesis.

Key-words: glucose, starch; hydrothermal carbonization; PtRu/C; DMFC.