

EOB16

**PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C
PELO MÉTODO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA
PARA APLICAÇÃO NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE
METANOL**

Marcelo Marques Tusi, Michele Brandalise, Olandir Vercino Correa, Almir Oliveira Neto,
Marcelo Linardi, Estevam Vitorio Spinacé*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP.
Fone (11) 3816-9445 Fax (11) 3816-9440
mmtusi@yahoo.com.br, espinace@ipen.br

Resumo: Os eletrocatalisadores PtRu/C foram preparados pelo método da 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 catalisadores do processo de carbonização e fonte de metais. O pH do meio reacional foi ajustado em 11 pela adição de KOH ou solução de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). Os materiais obtidos foram tratados termicamente sob atmosfera de argônio a $900^\circ C$ e caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX) e voltametria cíclica. A eletro-oxidação do metanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria usando o eletrodo de camada fina porosa. O material preparado usando TPAOH apresentou um desempenho superior para a eletro-oxidação do metanol.

Palavras-Chave: glicose, carbonização hidrotérmica, electrocatalisadores, eletro-oxidação de metanol, células a combustível

Abstract: PtRu/C electrocatalysts were prepared by hydrothermal carbonization method using starch as carbon source and reducing agent and $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ and $RuCl_3 \cdot xH_2O$ as catalysts of carbonization process and metal source. The pH of reaction medium was adjusted to 11 by addition of KOH or tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) solution. The obtained materials were thermally treated under argon atmosphere at $900^\circ C$ and characterized by TGA, XRD, cyclic voltammetry. The electro-oxidation of methanol was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry using the thin porous coating technique aiming fuel cell application. The material prepared using TPAOH showed a superior performance for methanol electro-oxidation.

Keywords: glucose, hydrothermal carbonization, electrocatalysts, methanol electro-oxidation, fuel cells.

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 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 [9–13].

Neste trabalho, eletrocatalisadores PtRu/C (com razão molar Pt:Ru de 50:50) foram preparados pelo processo de carbonização hidrotérmica [12,13]. Os materiais obtidos foram tratados termicamente sob atmosfera de argônio a 900 °C e caracterizados por TGA, EDX, difração de raios-X e voltametria cíclica. A eletro-oxidação do metanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria visando a aplicação como ânodo de células a combustível.

Experimental

Os eletrocatalisadores 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 (Aldrich). Uma suspensão de amido foi misturada com uma quantidade dos sais de metais nobres (razão molar de glicose/PtRu de 82). O pH da meio reacional foi ajustado em 11 através da adição de uma solução de KOH 1 mol L⁻¹ ou com solução de hidróxido de tetrapropilamônio (TPA). A mistura reacional foi submetida ao tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 200 °C por um período de 6 horas. 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 análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu D-50. As amostras foram aquecidas em um cadinho de platina, da temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento igual a 5 °C/min em atmosfera de oxigênio seco (30 mL/min) [14].

As análises de difração de raios-X foram realizadas usando um difratômetro Rigaku modelo Miniflex 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 [5,15,16]. 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 ultra-som por 10 minutos, filtrado e transferido para a cavidade do suporte do eletrodo de trabalho (profundidade de 0,4 mm e área de 0,47 cm²). Nos experimentos de voltametria cíclica os valores de corrente foram expressos em amperes e normalizados por grama de platina (A

$\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$). 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

Os eletrocatalisadores PtRu/C foram preparados pelo método da carbonização hidrotérmica. Nas condições de reação 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. Os resultados dos eletrocatalisadores PtRu/C obtidos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Rendimento da carbonização hidrotérmica, perda em massa após tratamento térmico, carga metálica PtRu e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados nos meios reacionais utilizando KOH ou TPAOH.

Meio Reacional	Rendimento Carbonização Hidrotérmica (%) ¹	Perda em massa ² (%)	Carga metálica PtRu (% em massa) ²	Tamaho de cristalito (nm) ^{2,3}
KOH	59	50	5	8
TPAOH	76	55	6	9

¹ como sintetizado, ² após tratamento térmico do material como sintetizado e ³ calculado usando a Equação de Scherrer

O rendimento da carbonização hidrotérmica (% em massa) foi calculado considerando que todos os átomos de carbono da molécula de amido foram convertidos em uma estrutura de carbono. Assim, para o material como sintetizado preparado no meio reacional utilizando KOH foi observado um rendimento de 59%, enquanto que, para o material preparado usando TPAOH o rendimento obtido foi de 76%. Os materiais como sintetizados não apresentaram atividade catalítica na eletro-oxidação de metanol provavelmente devido a uma incompleta polimerização e carbonização da fonte de carbono nas condições de reação [12]. Assim, os materiais obtidos foram tratados termicamente a 900°C a fim de obter uma estrutura grafítica. Observou-se após este tratamento uma perda de massa de cerca de 50% para ambos os materiais. A carga metálica (PtRu) presente nestes materiais após o tratamento térmico foi determinada por análise termogravimétrica (Tabela 1 e Fig. 1). As análises mostram que o material preparado no meio reacional contendo KOH apresentou 5% em massa de metais e o material preparado com TPAOH o valor foi de 6%. Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C como sintetizados e após o tratamento térmico são mostrados na Fig. 2. Os materiais como sintetizados apresentam um pico largo em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$, o qual é associado a estrutura de carbono, e cinco picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ, 82^\circ$ e 87° , os quais são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de Pt e suas ligas [8, 17]. As reflexões (220) da estrutura CFC da Pt foram utilizadas para calcular o tamanho médio de cristalitos e para o material

preparado em KOH como sintetizado obteve-se um valor de 4 nm. Para o material preparado em TPAOH os picos da fase CFC não são claramente observados indicando que as nanopartículas metálicas apresentam um tamanho médio de cristalitos menores que 2 nm [17]. Após o tratamento térmico observa-se para ambos os materiais que os picos referente a estrutura de carbono são deslocados para ângulos maiores e os picos da estrutura CFC de Pt e suas ligas tornam-se mais estreitos e com maior intensidade indicando um aumento do tamanho médio dos cristalitos (na faixa de 8-9 nm). Após o tratamento observa-se também nos difratogramas um pico em aproximadamente $2\theta = 44^\circ$ atribuído a fase rutênio metálica com estrutura hexagonal compacta [17]. .

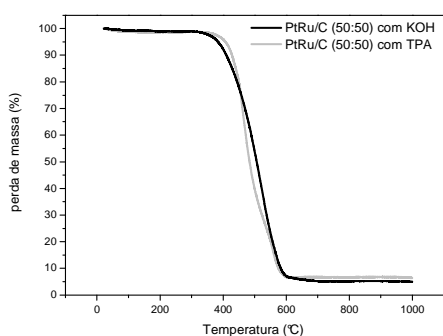


Figura 1 – Análise termogravimétrica dos eletrocatalisadores PtRu/C sob oxigênio seco (30 mL/min) e taxa de aquecimento de 5 °C/min.

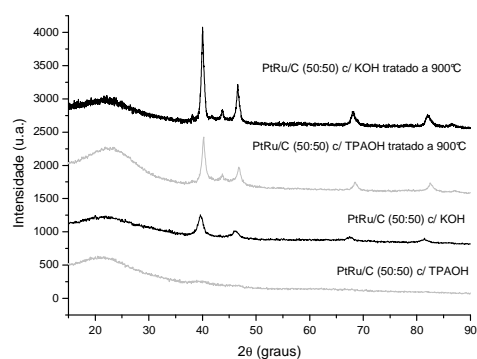


Figura 2 – Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C como sintetizado e tratados termicamente.

Os voltamogramas cíclico (CV) dos eletrocatalisadores PtRu/C em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ na ausência e na presença de 1,0 mol L⁻¹ de metanol são mostrados na Fig 3 a e b. Para ambos os eletrocatalisadores os VC em meio ácido mostram a região adsorção-dessorção do hidrogênio (0 – 0.4V) pouco definida e um alargamento na região de dupla camada (0.4 – 0.8V), o que é característico de materiais com razão atômica Pt:Ru de 50:50 [8]. Para o material preparado com KOH a eletro-oxidação do metanol inicia-se em potenciais acima de 0.55V e os valores de corrente são baixos, enquanto que, para o material preparado com TPAOH a eletro-oxidação do metanol já ocorre em 0.45V e os valores de corrente apresentam valores bem superiores.

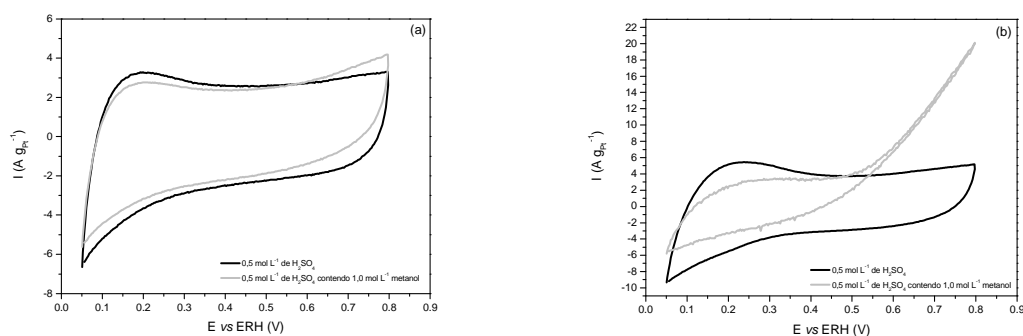


Figura 3 -. Voltametria cíclica em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ na ausência e na presença de 1,0 mol L⁻¹ de

metanol, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos electrocatalisadores PtRu/C (a) com KOH e (b) com TPAOH.

Os estudos por cronoamperometria foram realizados em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol a 0.5V por 30 min (Fig. 4). Os valores de corrente foram normalizados por grama de Pt, considerando que a adsorção de metanol e a deshidrogenação ocorrem somente nos sítios de Pt a temperatura ambiente [18].

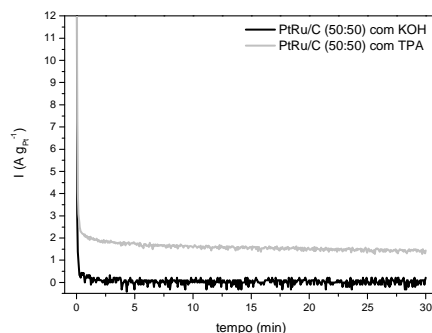


Figura 4 – Cronoamperometria dos electrocatalisadores PtRu/C em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol com potencial fixado em 500 mV .

Observa-se para ambos os electrocatalisadores uma queda brusca da corrente nos primeiros minutos seguido por uma lenta queda da corrente no intervalo estudado. Assim, como observado por voltametria cíclica, os valores de corrente para o electrocatalisador preparado com TPAOH são superiores aos obtidos para o material preparado com KOH. Uma possível explicação para este melhor desempenho provavelmente pode ser atribuída ao íon TPA^+ que pode atuar como um *template* e levar a formação de uma estrutura de carbono com poros e maior área superficial [19].

Conclusões

Electrocatalisadores PtRu/C ativos para a eletro-oxidação do metanol podem ser obtidos pelo método da carbonização hidrotérmica. Os materiais como sintetizados não apresentaram atividade catalítica para a eletro-oxidação do metanol e devem ser tratados termicamente para obtenção de uma estrutura gráfica. Os materiais obtidos apresentaram a estrutura cúbica de face centrada de Pt e suas ligas e também a presença de uma fase Ru HCP. Os estudos electroquímicos da eletro-oxidação do metanol mostraram que o material preparado com TPAOH é o mais ativo. Os materiais obtidos necessitam ser ainda caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a área superficial (BET) determinada. O método mostra-se promissor, porém, necessita ainda ser aprimorado a fim de obter materiais mais ativos.

Agradecimentos

Ao CNPq, a CAPES, a FAPESP e ao IPEN pelos auxílios e bolsa concedidos.

Referências Bibliográficas

- [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. Baturina, S.R. Aubuchon, K.J. Wynne *Chem. Mater.* 1498-1504, 18 (2006)
- [15] A.O. Neto, M.J. Giz, J Perez, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez. *J. Electrochem. Soc.* 272-279, 149 (2002).
- [16] F. Colmati Jr., W.H.L. Valbuena, G.A. Camara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez. *J. Braz. Chem. Soc.* 474-482, 13 (2002).
- [17] M.M. Tusi, M. Brandalise, O.V. Correa, A.O. Neto, M. Linardi, E.V. Spinacé *Mat. Research* 171-175, 10 (2007).
- [18] V. Radmilovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross *J. Catal.* 98-106, 154 (1995).
- [19] J.H. Dong, Y.S. Lin, M.Z.C. Hu, R.A. Peascoe, E.A. Payzant, *Microp. Mesop. Mat.* 241-253, 34 (2000).