



Efeito da adição de CTAB na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C por carbonização hidrotérmica.

Marcelo Marques Tusi¹, Gabriela G. Magalhães¹, Michele Brandalise¹, Olandir Vercino Correa², Rudy Crisafulli¹, Almir Oliveira Neto¹, Marcelo Linardi¹, Estevam V. Spinacé^{1*}

¹Centro de Células a Combustível e Hidrogênio, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP), Av. Lineu Prestes, 2242 – CEP 05508-000, São Paulo – SP, Brasil. e-mail: mmtusi@yahoo.com.br, espinace@ipen.br

²Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP), Av. Lineu Prestes, 2242 – CEP 05508-000, São Paulo – SP, Brasil

Resumo-Abstract

Eletrocatalisadores PtRu/C (razão atômica Pt:Ru 50:50) foram preparados por carbonização hidrotérmica na ausência e na presença de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Foi utilizado glicose como fonte de carbono e agente redutor, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $RuCl_3 \cdot xH_2O$ como fontes de metais e catalisadores da reação de carbonização. Foram estudadas razões molares glicose: CTAB de 1, 5 e 10. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X, análise de energia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). A eletro-oxidação do metanol foi avaliada por cronoamperometria. Nas condições estudadas, os eletrocatalisadores preparados na presença de CTAB apresentaram atividades inferiores a do material preparado na ausência de CTAB.

PtRu/C electrocatalysts (Pt:Ru atomic ratio of 50:50) were prepared by hydrothermal carbonization in the absence and in the presence of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Glucose was used as carbon source and reducing agent and $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ and $RuCl_3 \cdot xH_2O$ as metals sources and catalysts of the carbonization process. Glucose:CTAB molar ratios of 1, 5 and 10 were studied. The obtained electrocatalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X ray diffraction (XRD), energy dispersive X ray analysis (EDX) and scanning electron microscopy (SEM). The electro-oxidation of methanol was evaluated by chronoamperometry. In the studied conditions, the electrocatalysts prepared in the presence of CTAB showed inferior performances compared to the electrocatalyst prepared in the absence of CTAB.

Introdução

O uso de hidrogênio em células a combustível apresenta ainda problemas relacionados à produção, distribuição e principalmente ao armazenamento. Assim, o uso de álcoois diretamente em células a combustível (*Direct Alcohol Fuel Cells* – DAFC) vem despertando bastante interesse para aplicações móveis e portáteis (1-5). O metanol tem sido considerado o álcool mais promissor, pois é mais eficientemente oxidado que outros álcoois devido à 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).

Além disso, o uso de diferentes suportes de carbono, como nanotubos de carbono e carbonos mesoporosos, aumenta o desempenho dos eletrocatalisadores PtRu/C, entretanto, a síntese destes suportes são, normalmente, complexas ou envolvem condições drásticas (ref.).

Recentemente, foi mostrado que é possível obter de uma forma relativamente simples nanoestruturas metal/carbono pelo método de carbonização hidrotérmica (9-13). Dessa forma, preparamos pelo processo de carbonização hidrotérmica eletrocatalisadores PtRu/C (14) utilizando uma fonte de carboidratos e sais de Pt(IV) e Ru(III). Os materiais obtidos apresentaram-se ativos na eletro-oxidação do metanol (14).

Estudos tem mostrado que surfactantes, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), podem ser utilizados na preparação de diversos materiais nanoestruturados (15,16). Recentemente, Zhou et al (17) suportou nanopartículas de Pt em um carbono mesoporoso ordenado na presença de CTAB. Os estudos

eletroquímicos mostraram que a área ativa dos eletrocatalisadores preparados na presença de CTAB eram maiores que a obtida na ausência deste.

Neste trabalho, eletrocatalisadores PtRu/C (com razão molar Pt:Ru de 50:50 e carga metálica nominal de 5 % em massa) foram preparados pelo processo de carbonização hidrotérmica na presença de diferentes quantidades de CTAB. Os materiais obtidos foram testados na eletro-oxidação de metanol utilizando técnicas eletroquímicas.

Experimental

Os eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) com carga metálica nominal de 5% em massa foram preparados pelo processo de carbonização hidrotérmica usando glicose (Aldrich) como fonte de carbono e agente redutor e $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) e $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich) como fontes de metais e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB – Aldrich). Uma solução contendo 5 g de glicose em mL de água foi misturada com uma quantidade de sais metálicos e CTAB. O pH da solução foi ajustado em 11 através da adição de uma solução de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, 20% em água). A mistura resultante foi submetida ao tratamento hidrotérmico a 200 °C por 6 h em uma autoclave revestida de Teflon. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com etanol e água e secos a 70 °C. Finalmente, foram tratados termicamente sob atmosfera de argônio a 900 °C por 3h.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com um equipamento Shimadzu D-50. As amostras foram aquecidas em um cadinho de platina da temperatura ambiente até 650 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em atmosfera de oxigênio seco (30 mL min⁻¹) (14,18).

As razões atômicas foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura marca Philips XL30 com um feixe de 10 keV equipado com um micro-analisador EDAX DX-4.

As análises de difração de raios X foram realizadas usando um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com fonte de radiação CuK_{α} .

Os estudos eletroquímicos com os materiais preparados foram feitos usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa (5,19). 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). Os estudos frente a eletro-oxidação do metanol foram realizados por cronoamperometria em solução 0,5 mol L⁻¹ de H_2SO_4 + 1,0 mol L⁻¹ de metanol na presença de N_2 .

Resultados e Discussão

Na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C a glicose atua como agente redutor dos íons Pt(IV) e Ru(III) e

estes, como catalisadores do processo de carbonização. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Razões atômicas Pt:Ru, carga metálica e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados (carga metálica nominal de 5% em massa, razão atômica Pt:Ru de 50:50).

Razão molar Glicose:CTA B	Rendimento carbonização hidrotérmica. (%)	Razão atômica Pt:Ru (EDX)	Carga metálica (% em massa)
1:0	75	58:42	4,3
10:1	90	47:53	3,6
5:1	80	56:44	3,6
1:1	42	55:45	6,6

O rendimento da carbonização hidrotérmica foi calculado considerando-se a massa de material obtido dividida pela massa de átomos de carbono contida na glicose utilizada. Assim, o rendimento obtido na ausência de CTAB foi de 75% e para os materiais preparados na presença de CTAB foram de 90, 80 e 42% para as razões molares glicose:CTAB de 10:1, 5:1 e 1:1, respectivamente. Observa-se, portanto, uma diminuição no rendimento com o aumento da quantidade de CTAB. Posteriormente, os materiais obtidos foram tratados termicamente a 900°C e a perda de massa observada neste processo para as amostras preparada na presença de CTAB encontra-se ao redor de 60%, enquanto que, para a amostra preparada na ausência de CTAB foi de 50%. As análises por TGA dos eletrocatalisadores PtRu/C após o tratamento térmico mostram que para as razões glicose:CTAB de 1:0, 10:1 e 5:1 a massa de metal presente nestas é de cerca de 4%. Para a amostra preparada com razão glicose:CTAB de 1:1 a quantidade de metais aumentou para 6,6%. As razões atômicas Pt:Ru dos eletrocatalisadores obtidas por EDX são bastante similares às razões atômicas nominais (50:50).

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C após o tratamento térmico são mostrados na Figura 1. A análise dos difratogramas de raios X mostra que todos os materiais apresentam um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, o qual é associado a estrutura de carbono, e cinco picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° , os quais são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e suas ligas (X). O pico em $2\theta = 43^\circ$ é atribuído a uma fase hexagonal compacta (HCP) de rutênio metálico(X). As reflexões (220) da estrutura cúbica de face centrada da platina foram utilizadas para calcular o tamanho médio de cristalitos. O tamanho médio de cristalito estimados para todos os eletrocatalisadores foi de cerca de 10 nm.

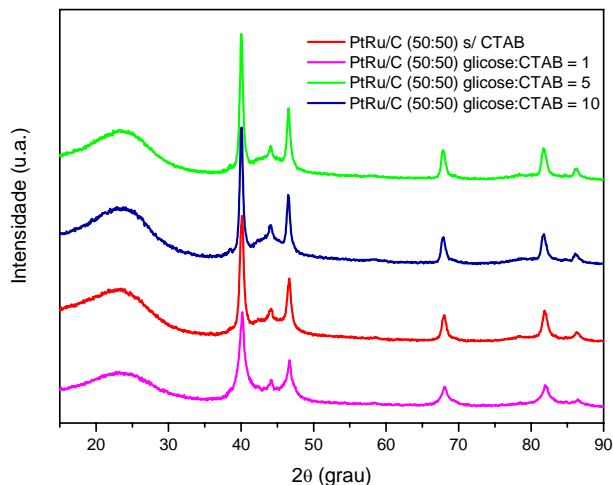


Figura 1. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores.

A Figura 2 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos eletrocatalisadores PtRu/C após o tratamento térmico.

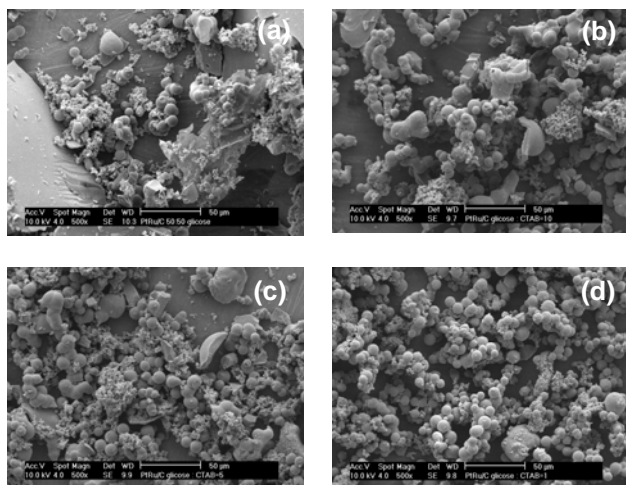


Figura 2. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos eletrocatalisadores PtRu/C (a) sem CTAB; (b) glicose:CTAB = 01; (c) glicose:CTAB = 05 e (d) glicose:CTAB = 10.

Observa-se nas micrografias que na ausência de CTAB a morfologia apresenta-se irregular e com o aumento da quantidade de CTAB a morfologia apresenta-se predominantemente esférica.

A eletro-oxidação de metanol foi estudada por cronoamperometria em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol, com potencial fixado em 500 mV e 30 min de operação são apresentados na Figura 3.

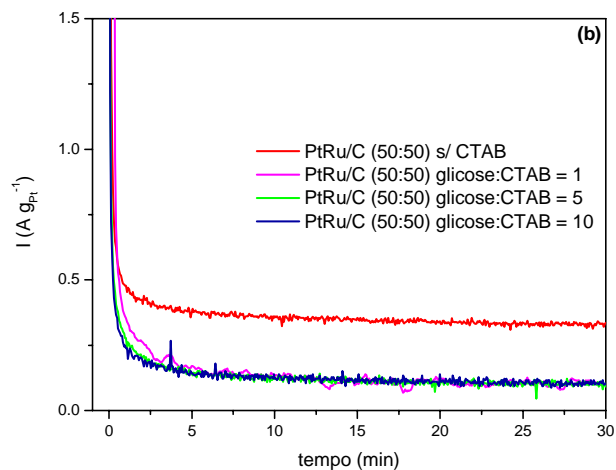


Figura 3. Cronoamperometrias em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol, com uma potencial fixado em 500 mV e 30 min de operação.

Os resultados mostram que os eletrocatalisadores PtRu/C preparados na presença de CTAB apresentaram atividades catalíticas semelhantes na eletro-oxidação de metanol. Por outro lado, o eletrocatalisador preparado na ausência de CTAB mostrou-se o mais ativo. Provavelmente, a adição de CTAB na preparação direta de eletrocatalisadores PtRu/C por carbonização hidrotérmica leva a obtenção de nanopartículas metálicas revestidas por carbono (estruturas tipo *core/shell*). Trabalhos recentes (15,20), mostram que estruturas metal/carbono tipo *core/shell* podem ser preparadas por carbonização hidrotérmica na presença de CTAB. Dessa forma, as nanopartículas metálicas encontrariam-se revestidas por carbono e o acesso do metanol aos sítios ativos metálicos seria dificultado ou impedido levando a baixa atividade desses eletrocatalisadores.

Conclusões

Eletrocatalisadores PtRu/C podem ser preparados por carbonização hidrotérmica na ausência e na presença de CTAB. Os resultados de difração de raios X para todos os eletrocatalisadores mostram a presença de uma fase de carbono amorfo e nanopartículas com estrutura cúbica de face centrada da platina e suas ligas e também de uma fase hexagonal compacta de rutênio metálico. A adição de CTAB nas quantidades estudadas levou a uma diminuição no desempenho dos eletrocatalisadores na eletro-oxidação do metanol provavelmente devido a estrutura metal/carbono tipo *core/shell* dos materiais obtidos na presença de CTAB. A caracterização desses materiais por microscopia eletrônica de transmissão encontra-se em andamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem a IPEN/CNEN-SP, MCT-Finep Pro-H₂, CNPq, FAPESP e CAPES pelo suporte financeiro. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais-

Referências Bibliográficas

1. E.V. Spinacé; M. Linardi; A.O. Neto. *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 365.
2. A.O. Neto; T.R.R. Vasconcelos; R.W.R.V. da Silva; E.V. Spinacé. *J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, 193.
3. H. Wendt; M. Linardi; E.M. Aricó. *Quim Nova* **2004**, 25, 470.
4. H. Wendt; M. Götz; M. Linardi. *Quím Nova* **2000**, 23, 538.
5. E. R. Gonzalez. *Quím. Nova* **2000**, 23, 262.
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. *J. Power Sources* **2004**, 16.
7. H. Liu; C. Song; L. Zhang; J. Zhang; H. Wang; D.P. Wilkinson. *J. Power Sources* **2006**, 155, 95.
8. E.V. Spinacé; A.O. Neto; T.R.R. Vasconcelos; M. Linardi. *J. Power Sources* **2004**, 137, 17.
9. P. Serp; M. Corrias; P. Kalck. *Appl. Catal. A: General* **2003**, 253, 337.
10. K.-W. Park; Y.-E. Sung; S. Han; Y. Yun; T. Hyeon. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 939.
11. Y. C. Liu; X.P. Qiu; Y.Q. Huang; W.T. Zhu. *Carbon* **2002**, 40, 2375.
12. S.-H. Yu; X. Cui; L. Li; K. Li; B. Yu; M. Antonietti; H. Cölfen. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1636.
13. H.-S. Qian; S.-H. Yu; L.-B. Luo; J.-Y. Gong; L.-F. Fei; X.-M. Liu. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2102.
14. M.M. Tusi; M. Brandalise; O.V. Correa; A.O. Neto; M. Linardi; E.V. Spinacé. *Mat. Research* **2007**, 10, 171.
15. Z. Fang; K. Tang; S. Lei; T. Li. *Nanotechnology* **2006**, 16, 3008.
16. Y. Song, R.M. Garcia, R.M. Dorin, H. Wang, Y. Qiu, E.N. Coker, W.A. Steen, J.E. Miller, J.A. Shelnett. *Nano Letters* **2007**, 7, 3650..
17. J.-H. Zhou; J.-P. He, Y.-J. Ji; W.-J. Dang; X.-L. Liu; G.-W. Zhao; C.-X. Zhang; J.-S. Zhao; Q.-B. Fu; H.-P. Hu. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 4691
18. O.A. Baturina; S.R. Aubuchon; K.J. Wynne. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1498.
19. A.O. Neto; M.J. Giz; J. Perez; E.A. Ticianelli; E.R. Gonzalez. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, 272.
20. B. Deng; A-W. Xu; G-Y. Chen, R-Q. Song; L. Chen. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11711.