

# PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS Ni/CARBONO POR CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTES PARA NANOPARTÍCULAS DE PtRu

Marcelo M. Tusi<sup>1</sup>, Nataly S.O. Polanco<sup>1</sup>, Michele Brandalise<sup>1</sup>, Olandir V. Correa<sup>2</sup>,  
Juan C. Villalba<sup>3</sup>, Fauze J. Anaissi<sup>3</sup>, Almir Oliveira Neto<sup>1</sup>, Estevam V. Spinacé<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Células a Combustível e Hidrogênio - IPEN-CNEN/SP, São Paulo - SP - Brasil;

<sup>2</sup> Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais - IPEN-CNEN/SP, São Paulo - SP - Brasil;

<sup>3</sup> Departamento de Química - UNICENTRO, Guarapuava - PR - Brasil.

[espinace@ipen.br](mailto:espinace@ipen.br), [mmtusi@usp.br](mailto:mmtusi@usp.br)

**RESUMO:** Híbridos Ni/Carbônio foram preparados por carbonização hidrotérmica a 200 °C por 48 horas usando glicose como fonte de carbono, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O como agente oxidante e catalisador do processo de carbonização e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Foram estudadas razões molares CTAB:glicose igual a 0 e 1:10. Posteriormente, os híbridos obtidos foram tratados a 900 °C sob atmosfera de argônio e nanopartículas de PtRu foram depositadas sobre esses híbridos pelo método da redução por álcool, resultando nos materiais denominados eletrocatalisadores PtRu/C. Os híbridos Ni/Carbônio e os catalisadores PtRu/C foram caracterizados por MEV/EDX, TGA, TEM e difração de raios-X. Os eletrocatalisadores PtRu/C foram testados para a oxidação eletroquímica do metanol por cronoamperometria.

**Palavras-chave:** CTAB, PtRu/C, carbonização hidrotérmica, oxidação de metanol

## INTRODUÇÃO

Células a combustível empregando diretamente álcoois como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cells* – DAFC) são atrativas fontes de energia 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. Isto evita problemas relacionados à produção, armazenamento e distribuição do hidrogênio [1].

O metanol tem sido considerado o álcool mais promissor, pois é mais eficientemente oxidado que outros álcoois e os melhores resultados para este álcool têm sido conseguidos utilizando nanopartículas de PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisador PtRu/C), sendo que a atividade catalítica dos eletrocatalisadores PtRu/C é fortemente dependente do método de preparação [2].

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 [3]. Recentemente, foi mostrado que é possível obter de uma forma relativamente simples nanoestruturas metal/carbono pelo método de carbonização hidrotérmica [1].

Estudos mostram que surfactantes, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), podem ser utilizados na preparação de diversos materiais nanoestruturados [4]. Recentemente, Zhou et al [4] suportou nanopartículas de Pt em um carbono mesoporoso ordenado na presença de CTAB obtendo maiores valores de área ativa.

Neste trabalho, híbridos Ni/Carbônio (com carga metálica nominal de 10 % em massa) foram preparados por carbonização hidrotérmica na presença de diferentes quantidades de CTAB. Esses materiais foram usados como suporte na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C pelo método da redução por álcool. Os eletrocatalisadores obtidos foram testados na oxidação eletroquímica de metanol utilizando técnicas eletroquímicas.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os híbridos Ni/Carbônio com carga metálica nominal de 10% em massa foram preparados por carbonização hidrotérmica usando glicose (Aldrich) como fonte de carbono e NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Aldrich) como agente oxidante e catalisador do processo de carbonização e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB – Fluka). Foram estudadas razões molares CTAB:glicose igual a 0 e 1:10. Uma solução contendo 5 g de glicose em 13 mL de água foi misturada com uma quantidade de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 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 48 h em uma autoclave revestida de Teflon. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com etanol e água, secos a 70 °C e, posteriormente, tratados termicamente sob atmosfera de argônio a 900 °C por 3h.

Nanopartículas de PtRu foram depositadas sobre os híbridos Ni/Carbônio pelo método da redução por álcool resultando em eletrocatalisadores PtRu/C com razão atômica Pt:Ru de (50:50) e carga metálica nominal igual a 20%. Tal deposição foi realizada de maneira sucessiva: na primeira etapa depositou-se a platina e na segunda etapa

o rutênio. Foram utilizados  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) e  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) como fontes de metais e etilenoglicol (Acros Organics) como solvente e agente redutor. Uma quantidade de sais metálicos foi dissolvida em uma mistura de etilenoglicol/água (75/25, v/v) juntamente com o suporte de carbono (híbridos Ni/Carbono). A mistura resultante foi sonicada por 5 min e colocada em refluxo por 2 h. A mistura foi filtrada e os sólidos lavados com água e secos a 70 °C por 2 h. Os materiais obtidos foram caracterizados através de MEV/EDX, TGA, TEM e difração de raios-X.

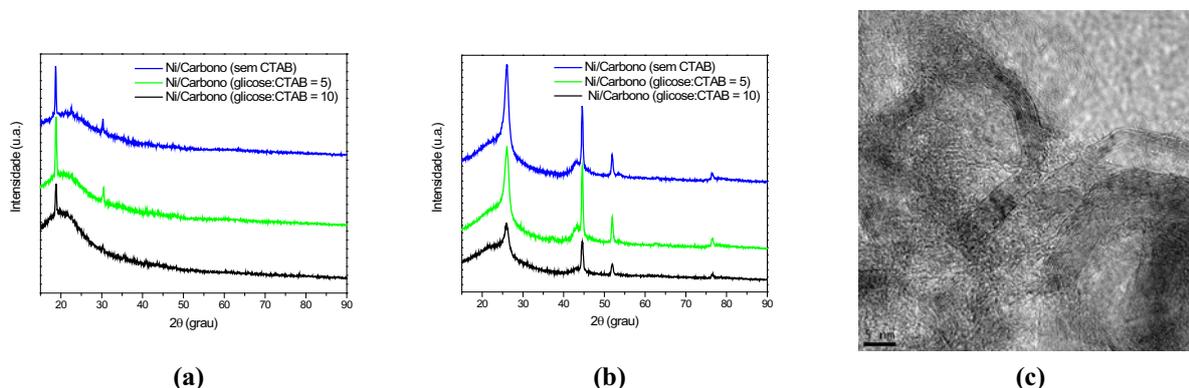
Os estudos eletroquímicos foram realizados usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [1,4]. O eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e o contra-eletrodo foi uma placa de platina. As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG01, Brasil). Os estudos para a oxidação eletroquímica do metanol foram realizados por voltametria cíclica e cronoamperometria em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol na presença de  $\text{N}_2$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Tabela 1.** Rendimento de carbonização, perda de massa nos tratamentos térmicos, carga metálica e tamanho médio de cristalito de níquel dos híbridos Ni/Carbono preparados com teores de CTAB.

Razão molar CTAB:glicose	Rendimento de carbonização (%)	Perda de massa (%)	Carga metálica (%)	Tamanho de cristalito (nm)
0	73	53	8	11
1:10	71	54	5	13

As cargas metálicas determinadas por análise termogravimétrica apresentaram valores menores que o nominal na faixa de 5-8% em massa. Os valores de rendimento de carbonização foram na faixa de 71 a 73%. As perdas de massa após os tratamentos térmicos foram na faixa de 53 a 54%. Os tamanhos médios de cristalito, calculados a partir das reflexões (220) da estrutura cúbica de face centrada do níquel, pela equação de Scherrer, foram na faixa de 11-13 nm.



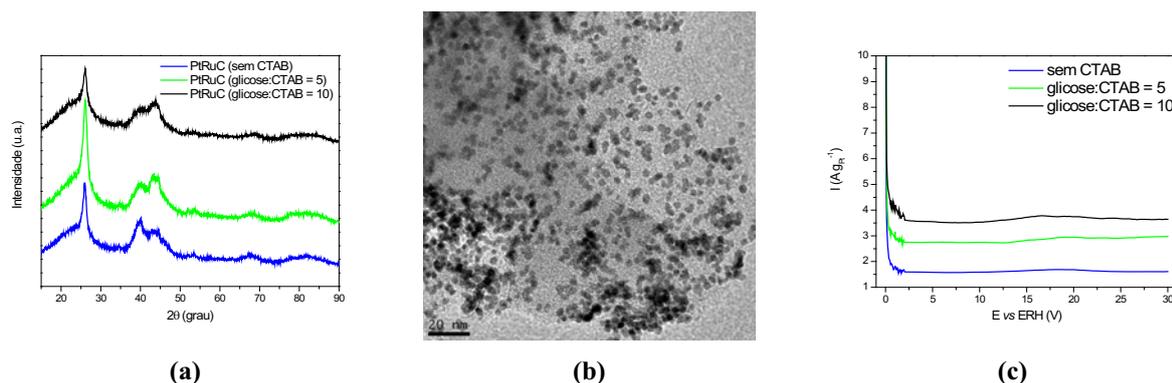
**Figura 1.** Difratomogramas dos híbridos Ni/Carbono (a) como-sintetizado e (b) tratados a 900 °C. (c) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão do híbrido preparado com razão CTAB:glicose igual a 1:10 após tratamento a 900 °C.

Os materiais como-sintetizados apresentaram um alo em, aproximadamente,  $2\theta = 23^\circ$  atribuído à fase amorfa de carbono e também outros três picos em, aproximadamente,  $2\theta = 18^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $58^\circ$  associados à fase de  $\beta\text{-NiOOH}$ . Após o tratamento térmico em 900 °C, foram observados três picos em  $2\theta = 44^\circ$ ,  $52^\circ$  e  $76^\circ$  que são atribuídos aos planos (111), (200) e (220) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) do níquel. Foram observados também quatro novos picos em, aproximadamente,  $2\theta = 26^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $54^\circ$  e  $78^\circ$  associados, respectivamente, às reflexões dos planos (002), (100), (004) e (110) da cadeia grafítica. A imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão do híbrido preparado com razão CTAB:glicose igual a 1:10 após tratamento a 900 °C evidencia a presença de domínios grafíticos juntamente com uma fase amorfa de carbono.

**Tabela 2.** Razão atômica Pt:Ru, carga metálica, tamanho médio de cristalito e grau de liga dos eletrocatalisadores PtRu/C (50:50), com carga metálica nominal de 20% em massa, preparados pelo método da redução por álcool usando híbridos Ni/Carbono como suporte.

Razão molar CTAB:glicose no suporte	Razão atômica Pt:Ru EDX	Carga metálica (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)
0	41:59	13	2
1:10	37:63	10	3

Os valores de razão atômica Pt:Ru determinados por EDX são razoavelmente similares aos valores nominais. Todos os eletrocatalisadores apresentaram uma carga metálica igual a, aproximadamente, 50% do valor nominal.



**Figura 1.** (a) Difratomogramas dos eletrocatalisadores PtRu/C. (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador PtRu/C preparado a partir do híbrido com razão CTAB:glicose igual a 1:10. (c) Cronoamperometrias da oxidação do metanol sobre os eletrocatalisadores PtRu/C.

A difração de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C mostraram a presença de fases de carbono amorfo e grafítico bem como picos associados à estrutura cfc da platina. Os tamanhos médios de cristalito para os eletrocatalisadores PtRu/C, calculados pela equação de Scherrer, foram na ordem de 2-3 nm. A micrografia do eletrocatalisador preparado a partir do híbrido com razão CTAB:glicose igual a 1:10 revelou uma boa distribuição das nanopartículas no suporte de carbono com um tamanho médio das partículas metálicas igual a 4 nm. A cronoamperometria revelou que o eletrocatalisador PtRu/C (CTAB:glicose = 1:10) apresentou a maior eletroatividade para a oxidação do metanol.

## CONCLUSÕES

A carbonização hidrotérmica mostrou-se promissora para a preparação de híbridos Ni/Carbono para aplicação como suportes de carbono. A adição de CTAB durante a preparação dos híbridos produz materiais que, quando utilizados como suportes de nanopartículas de PtRu, geram catalisadores mais ativos para a oxidação do metanol, por motivos que necessitam de estudos adicionais para serem elucidados.

**AGRADECIMENTOS:** MCT-FINEP Pro-H<sub>2</sub>, CNPQ, FAPESP e CAPES.

## REFERÊNCIAS

- [1] TUSI M.M., BRANDALISE M., CORREA O.V., NETO A.O., LINARDI M., SPINACÉ E.V. "Preparation of PtRu/Carbon Hybrids by Hydrothermal Carbonization Process", *Materials Research* 10(2): 171-175, 2007.
- [2] 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 Power Sources* 155(2): 95-110, 2006.
- [3] SERP P., CORRIAS M., KALCK P. "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysts", *Applied Catalysis* 253(2): 337-358, 2003.
- [4] ZHOU J.H., HE J.P., JI Y.J., DANG W.J., LIU X.L., ZHAO G.W., ZHANG C.X., ZHAO J.S., FU Q.B., HU H.P. "CTAB assisted microwave synthesis of ordered mesoporous carbon supported Pt nanoparticles for hydrogen electro-oxidation", *Electrochimica Acta* 52(14): 4691-4695, 2007.