



XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

ESTUDO DA RAZÃO ATÔMICA Pt:Ru NA PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C PELO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

Marcelo M. Tusi¹ (PG), Gabriela G. Magalhães¹ (IC), Michele Brandalise¹ (PG), Olandir V. Correa² (TC), Rudy Crisafulli¹ (PG), Almir Oliveira Neto¹ (PQ), Marcelo Linardi¹ (PQ), Estevam V. Spinacé¹ (PQ)

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

²Centro de Ciências e Tecnologia dos Materiais, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO: Eletrocatalisadores PtRu/C com diferentes razões atômicas Pt:Ru foram preparados pelo método da carbonização hidrotérmica usando amido como fonte de carbono e agente redutor, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $RuCl_3 \cdot xH_2O$ como fonte de metais e catalisadores da reação de carbonização. Os materiais obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica, difração de raios-X, EDX e voltametria cíclica. Os eletrocatalisadores foram testados frente a eletro-oxidação do metanol utilizando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. O eletrocatalisador PtRu/C com razão atômica Pt:Ru igual a 50:50 apresentou o melhor desempenho frente a eletro-oxidação do metanol, seguido do eletrocatalisador PtRu/C com razão atômica de 60:40.

Palavras-Chave: carbonização hidrotérmica, PtRu/C, eletro-oxidação de metanol, células a combustível

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 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*) [2,3].

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 [4,5].

Neste trabalho, eletrocatalisadores PtRu/C, com razões atômicas Pt:Ru de 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10 foram preparados pelo processo de carbonização hidrotérmica [5] e testados na eletro-oxidação do metanol utilizando técnicas eletroquímicas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os eletrocatalisadores PtRu/C foram preparados pelo processo de carbonização hidrotérmica [5] usando amido (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. Uma solução aquosa contendo amido e os sais metálicos 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. Os sólidos foram tratados termicamente sob atmosfera de argônio inicialmente a 550 °C por 4h e posteriormente a 900 °C por 3h.

Os materiais obtidos foram caracterizados através de análise termogravimétrica [6], difração de raios-X e MEV/EDX.

Os estudos eletroquímicos com os materiais preparados foram feitos usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [7]. 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). As voltametrias cíclicas foram em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturada com N₂. Os estudos frente a eletro-oxidação do metanol foram realizados por voltametria cíclica e cronoamperometria em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol L⁻¹ de metanol na presença de N₂.



XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os electrocatalisadores 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 electrocatalisadores PtRu/C obtidos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Razões atômicas, rendimento da carbonização hidrotérmica, perda em massa após tratamento térmico, carga metálica PtRu e tamanho médio de cristalito dos electrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes razões atômicas.

Razão Atômica Pt:Ru - Nominal	Razão Atômica Pt:Ru - EDX ¹	Rendimento Carbonização (%) ²	Perda em massa (%) ¹	Carga metálica PtRu (% em massa) ¹	Tamanho de cristalito (nm) ^{1,3}
50:50	51:49	71	51	4,8	12
60:40	61:39	74	55	6,1	12
70:30	65:35	59	56	8,3	11
80:20	74:26	62	50	4,7	10
90:10	87:13	63	50	6,0	11

¹ após tratamento térmico do material como sintetizado, ² 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. As análises de EDX mostram que a razões atômicas Pt:Ru obtidas são similares às composições nominais de partida. Os materiais como sintetizados não apresentaram atividade catalítica na eletro-oxidação de metanol sendo necessário um tratamento térmico a 900°C.

Os difratogramas de raios-X dos electrocatalisadores PtRu/C como sintetizados e após o tratamento térmico são mostrados na Figura 1. 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. O pico em $2\theta = 43^\circ$ é atribuído a uma fase de rutênio. As reflexões (220) da estrutura CFC da Pt foram utilizadas para calcular o tamanho médio de cristalitos. O tamanho médio de cristalito estimado está na faixa de 10-12 nm.

Os voltamogramas cíclicos, na ausência de metanol, dos materiais obtidos após o tratamento térmico são apresentados na Figura 2. Todos os materiais presentes na Figura 2 não apresentaram uma região bem-definida para a adsorção-desorção de hidrogênio (0,05 - 0,4V). Percebe-se que a diminuição do teor de rutênio nos electrocatalisadores provoca um estreitamento do voltamograma na região da dupla camada elétrica (0,4 - 0,8V), indicando uma menor formação de óxidos.

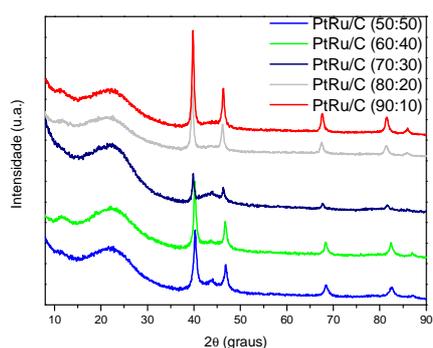


Figura 1: Difratogramas de raios-X dos electrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da carbonização hidrotérmica.

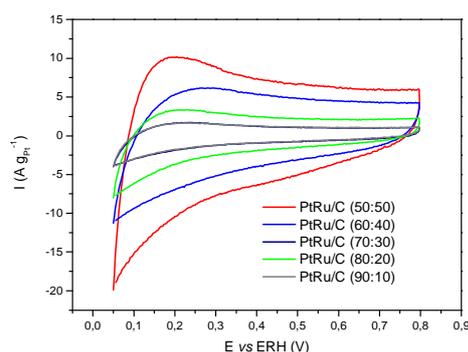


Figura 2: Voltametria cíclica em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, dos electrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da carbonização hidrotérmica.

A Figura 3 apresenta os voltamogramas cíclicos em solução de 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico contendo 1,0 mol L⁻¹ de metanol. A amostra com maior teor de rutênio (electrocatalisador PtRu/C 50:50) apresenta o melhor desempenho para a eletro-oxidação do metanol, seguido do electrocatalisador PtRu/C (60:40). Estes dados estão de acordo com os resultados de cronoamperometria (Figura 4). Os electrocatalisadores PtRu/C com menores quantidades de rutênio apresentam uma atividade inferior, em relação aos demais electrocatalisadores preparados, frente a eletro-oxidação do metanol.



XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

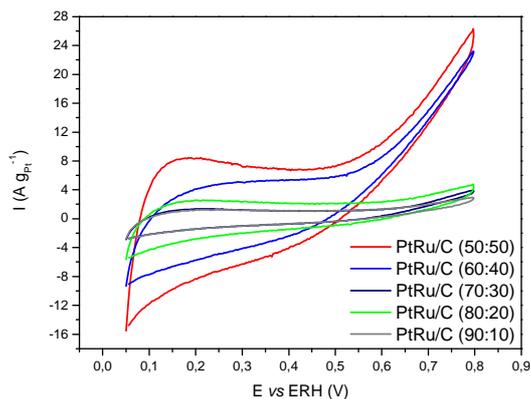


Figura 3: Voltametria cíclica em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da carbonização hidrotérmica.

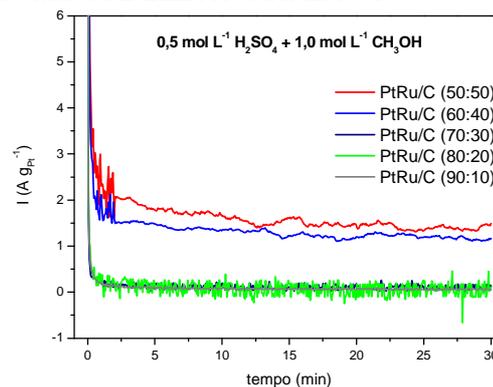


Figura 4: Resultados de cronoamperometria em 500 mV e intervalo de 30 minutos para os eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da carbonização hidrotérmica frente a eletro-oxidação do metanol a 25°C .

CONCLUSÕES

As razões atômicas obtidas por EDX para os diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da carbonização hidrotérmica mostraram-se similares às razões atômicas nominais de partida. Os resultados de difração de raios X para todos os eletrocatalisadores PtRu/C apresentados neste estudo mostraram a estrutura cúbica de face centrada da platina e suas ligas, além de fases de rutênio (HCP).

A redução do teor de rutênio nos eletrocatalisadores preparados pelo método da carbonização hidrotérmica provoca um decréscimo na atividade catalítica dos mesmos frente a eletro-oxidação do metanol. Possivelmente, esse fato deve-se ao maior envenenamento dos sítios de platina, uma vez que há uma menor quantidade de espécies oxigenadas formadas, dificultando assim a oxidação do CO a CO_2 .

AGRADECIMENTOS: MCT-FINEP Pro- H_2 , CNPQ, FAPESP e CAPES.

REFERÊNCIAS

- [1] SPINACÉ E.V., LINARDI, M., NETO A.O. "Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts", *Electrochemistry Communications* 7(4): 365-369, 2005.
- [2] ZHOU W.J., ZHOU B., LI W.Z., ZHOU Z.H., SONG S.Q., SUN G.Q., XIN Q., DOUVARTZIDES S., GOULA M., TSIKARAS P. "Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalyst", *Journal of Power Sources* 126(1-2): 16-22, 2004.
- [3] 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.
- [4] SERP P., CORRIAS M., KALCK P. "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysts", *Applied Catalysis* 253(2): 337-358, 2003.
- [5] YU A.H., CUI X., LI L., LI K., YU B., ANTONIETTI M., CÖLFEN H. "From Starch to Metal/Carbon Hybrid Nanostructures: Hydrothermal Metal-Catalyzed Carbonization", *Advanced Materials* 16(18): 1636-1640, 2004.
- [6] 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.
- [7] GONZALEZ E.R. "Eletrocatalise e a poluição ambiental", *Química Nova* 23(2): 262-266, 2000.

e-mail do autor principal: espinace@ipen.br e mmtusi@usp.br