

## ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN DEL MEDIO DE REACCIÓN EN LA PREPARACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES PtRu/C POR EL METODO DE LA CARBONIZACIÓN HIDROTERMICA.

**Marcelo M. Tusi<sup>a</sup>, Gabriela G. Magalhães<sup>a</sup>, Michele Brandalise<sup>a</sup>, Olandir V. Correa<sup>b</sup>, Rudy Crisafulli<sup>a</sup>, Almir Oliveira Neto<sup>a</sup>, Marcelo Linardi<sup>a</sup>, Estevam V. Spinacé<sup>a,\*</sup>**

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

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

**Palabras Claves/Key words: PtRu/C, carbonización hidrotérmica, metanol, celdas de combustible**

### *Resumen*

En este trabajo, electrocatalizadores PtRu/C fueron preparados por el método de la carbonización hidrotérmica usando diferentes fuentes de carbono (almidón y glucosa) y diferentes razones atómicas (50:50 y 60:40). Fue usado  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  y  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como fuentes de metales y catalizadores del proceso de carbonización. Los materiales obtenidos fueron tratados térmicamente en atmósfera de argón en 900 °C y caracterizados por análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos-X (XRD), análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y voltametría cíclica (VC). Los electrocatalizadores preparados fueron testados para la oxidación de metanol por las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría utilizando la técnica del electrodo de camada fina porosa. El electrocatalizador preparado con almidón y razón atómica Pt:Ru de 50:50 presentó el mejor desempeño para la electro-oxidación del metanol.

### *Abstract*

In this work PtRu/C electrocatalysts were synthesized by hydrothermal carbonization method using different carbon sources (starch and glucose) and different Pt:Ru atomic ratios (50:50 and 60:40). It used  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  and  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  as metal source and catalyst of carbonization process. The obtained materials were thermally treated under argon atmosphere at 900 °C and characterized by thermogravimetrics analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray analysis (EDX), transmission electron microscope (TEM) and cyclic voltammetry (CV). The electrocatalysts were tested for methanol electro-oxidation using cyclic voltammetry and chronoamperometry using the thin porous coating technique. The electrocatalyst using starch as carbon source and Pt:Ru atomic ratio of 50:50 showed the better performance for the methanol electro-oxidation.

## INTRODUCCIÓN

Celdas de combustible empleando directamente alcoholes como combustible (*Direct Alcohol Fuel Cells*) son extremadamente atractivas como fuentes de energía para aplicaciones portátiles, móviles y estacionarias. El alcohol es inyectado directamente en la celda a combustible, sin cualquier modificación química o purificación previa, siendo oxidado en el ánodo, mientras oxígeno es reducido en el cátodo. Esto evita problemas relacionados a la producción, purificación y almacenamiento del hidrógeno [1-5].

El metanol ha sido considerado el alcohol más prometedor, pues es más eficientemente oxidado que otros alcoholes debido a la baja complejidad de su estructura molecular. Los mejores resultados para este alcohol se han alcanzado utilizando nanopartículas de PtRu soportadas en carbono (electrocatalizador PtRu/C), siendo esto considerado el mejor electrocatalizador para la oxidación del metanol. La actividad catalítica de los electrocatalizadores PtRu/C es fuertemente dependiente del método de preparación, siendo esto uno de los tópicos más estudiados en celdas de combustible a metanol directo (*DMFC* – do inglés *Direct Methanol Fuel Cells*) [6-8].

La utilización de nanotubos de carbono y carbonos mesoporosos como soporte aumentan el desempeño de los electrocatalizadores PtRu/C, pero, la síntesis de estos soportes son, normalmente, complejas o envuelven condiciones drásticas. Recientemente, la síntesis de nanoarquitecturas metal/carbono por una única etapa y proceso de carbonización hidrotérmica fueron relatados utilizando almidón o glucosa y sales de metales nobles [9-13].

Kin y colaboradores [12] prepararon carbono esférico amorfo por el método de carbonización hidrotérmica utilizando sucrose y  $\text{FeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Este material fue adicionalmente tratado a 900 °C para obtener carbono esférico grafitico. Fue encontrado que el tratamiento hidrotérmico y la acción de hierro (Fe) fueron esenciales para la formación de una estructura grafitica. Las especies de Fe fueron removidas de los carbonos y los carbonos usados como soporte para preparar electrocatalizadores PtRu/C por lo método de reducción por  $\text{NaBH}_4$ . Estudios por voltametría cíclica de la oxidación de metanol mostraron que el electrocatalizador PtRu/C usando el carbono esférico amorfo como soporte presentó un desempeño catalítico más bajo que el PtRu/Vulcan, entretanto, el catalizador preparado utilizando el carbono grafitico como soporte exhibió actividad catalítica 1,3 veces más alta que el PtRu/Vulcan en 0,5 V. Sevilla y colaboradores [13] prepararon esferas de carbono por tratamiento hidrotérmico de diferentes azúcares y sintetizaron nanomolas de carbono altamente grafitizadas impregnando las esferas de carbono con iones Ni(II) y tratando a 900 °C en atmósfera de nitrógeno. Nanopartículas de PtRu comerciales fueron depositadas en las nanomolas de carbono grafitico y los materiales obtenidos fueron testados para la oxidación de metanol. Fue encontrado que las nanopartículas soportadas en las nanomolas de carbono exhiben una actividad superior para la oxidación de metanol que aquellas soportadas en el soporte de carbono convencional Vulcan XC72R.

En este trabajo, electrocatalizadores PtRu/C fueron preparados por el método de la carbonización hidrotérmica [9-13] usando diferentes fuentes de carbono (almidón y glucosa) y diferentes razones atómicas (50:50 y 60:40). Los materiales obtenidos fueron tratados térmicamente en atmósfera de argón a 900 °C y caracterizados por análisis termogravimétrica (TGA), difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barradura (SEM), análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y voltametría cíclica (VC). Los electrocatalizadores preparados fueron testados para la oxidación de metanol por las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría utilizando la técnica de la camada fina porosa.

## EXPERIMENTAL

Los electrocatalizadores PtRu/C fueron preparados por lo proceso de carbonización hidrotérmica [9-13] utilizando  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) y  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) como fuentes de metales y, como fuentes de carbono y agentes reductores, almidón (Aldrich) y glucosa (Aldrich). La fuente de carbono (almidón o glucosa) fue adicionada en agua con una cantidad de las fuentes de metales. El pH de medio de reacción fue ajustado en 11 por la adición de solución de hidróxido

de tetrapropilamônio (TPAOH). La mezcla fue sometida al tratamiento hidrotérmico en un recipiente de Teflón revestido de acero a 200 °C por un período de 6 horas. Los sólidos obtenidos fueron filtrados, lavados con etanol y agua y secos a 70 °C. Los materiales fueron tratados térmicamente en atmósfera de argón inicialmente a 550 °C por 4 horas y posteriormente a 900 °C por 3 horas.

Las análisis termogravimétricos (TGA) fueron realizadas en un equipamiento Shimadzu D-50. Las muestras fueron calentadas en crisol de platina, desde la temperatura ambiente hasta 650 °C, con una tasa de calentamiento igual a 5 °C min<sup>-1</sup> en atmósfera de oxígeno seco (30 mL/min) [11, 14].

Las razones atómicas y las imágenes de SEM fueron obtenidas usando un microscopio electrónico de barrido Phillips XL30 con un feje electrónico de 10 keV y equipado con micro-analizador EDAX DX-4.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) fue realizada en un instrumento JEOL-JEM2100 operando en 200 kV.

Las análisis de difracción de rayos X fueron realizadas usando un difractómetro Rigaku modelo Miniflex con una fuente de radiación CuK<sub>α</sub>.

Los estudios electroquímicos con los materiales preparados fueron hechos usando la técnica del electrodo de camada fina porosa [5, 15,16]. Una cantidad de 20 mg del material fue adicionado a solución de 50 mL de agua y 3 gotas de una suspensión 6% de politetrafluoroetileno (PTFE). La mezcla resultante fue tratada en un baño ultra-sonido por 10 minutos, filtrado y transferido para la cavidad del soporte del electrodo de trabajo (profundidad de 0,4 mm y área de 0,47 cm<sup>2</sup>). En los experimentos de voltametría cíclica los valores de corriente fueron expresos en amperes y normalizados por grama de platina (A g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>). A cantidad de platina fue calculada considerando la masa del material contenida en el electrodo de trabajo multiplicada por su porcentaje de platina. El electrodo de referencia fue el electrodo reversible de hidrógeno (ERH) y el contra electrodo fue una placa de platina. Las medidas electroquímicas fueron realizadas usando un potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG01, Brasil) con una interfaz gráfica en un PC y usando el software Microquímica. Las voltametrías cíclicas fueran hechas en soluciones de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol saturadas en gas nitrógeno.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los electrocatalizadores PtRu/C fueron preparados por lo método de la carbonización hidrotérmica. En las condiciones de síntesis, el almidón, usado como fuente de carbono, es hidrolizado en unidades de glucosa que actúan como agente reductor de los iones Pt(IV) y Ru(III) y estos como catalizadores del proceso de carbonización. Los datos de los electrocatalizadores PtRu/C obtenidos son presentados en la Tabla I.

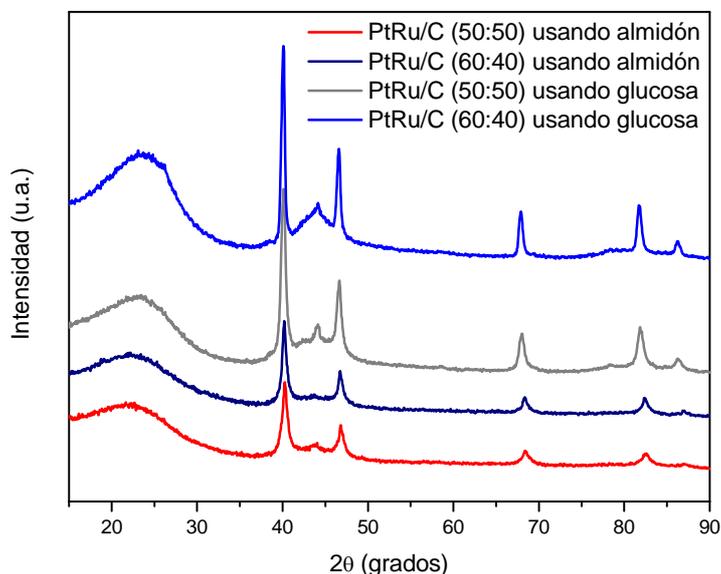
**Tabla I** - Razones atómicas, rendimiento de la carbonización hidrotérmica, perda en masa después del tratamiento térmico, carga metálica e tamaño medio de cristalito de los electrocatalizadores PtRu/C preparados por la carbonización hidrotérmica usando glucosa o almidón.

Razón atómica nominal / fuente de carbono	Razón Atómica Pt:Ru – EDX <sup>1</sup>	Rendimiento Carbonización (%) <sup>2</sup>	Masa perdida (%) <sup>1</sup>	Carga metálica PtRu (% em massa) <sup>1</sup>	Tamaño de cristalito (nm) <sup>1,3</sup>
(50:50) / almidón	51:49	71	51	4,8	10
(60:40) / almidón	61:39	74	55	6,1	10
(50:50) / glucosa	58:42	75	51	4,3	10
(60:40) / glucosa	63:37	76	55	2,8	15

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

El rendimiento de la carbonización hidrotérmica (% en masa) fue calculado por el cociente entre el rendimiento experimental y el rendimiento teórico (considerando una masa de partida de 5 g de fuente de carbono). Así, el rendimiento de carbonización observado fue en la faja de 71-76%. Los materiales como sintetizados no presentaron actividad catalítica en la electrooxidación de metanol probablemente debido a una incompleta polimerización y carbonización de la fuente de carbono en las condiciones de reacción [12]. Así, los materiales obtenidos fueron tratados térmicamente en 900 °C para obtener una estructura granítica [17]. La masa perdida por los materiales después del tratamiento térmico fue en la faja de 51-55%. La carga metálica (PtRu) de los materiales después del tratamiento térmico fue determinada por análisis termogravimétrico (TGA). Estas análisis muestran que los materiales con razón atómica Pt:Ru igual a 50:50 tienen una carga metálica similar a nominal mientras los materiales con razón atómica Pt:Ru igual a 60:40 tienen una carga metálica un poco diferente (cerca de 6% para el material PtRu/C (60:40) usando almidón y cerca de 3% para el material PtRu/C (60:40) usando glucosa).

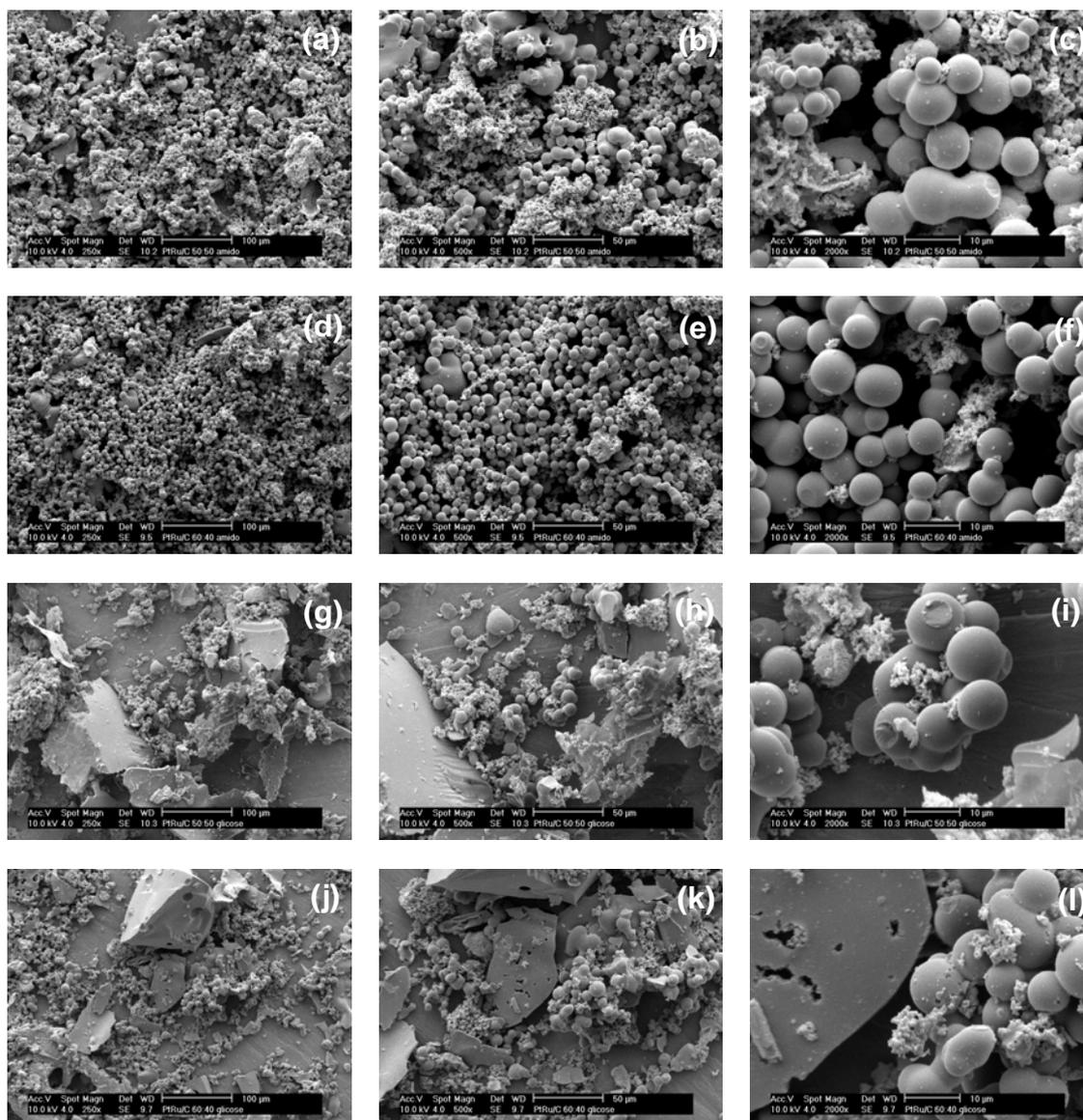
La Figura 1 presenta los difractogramas de rayos X preparados por el método de la carbonización hidrotérmica y tratados térmicamente.



**Figura 1** – Difractogramas de rayos X preparados por el método de la carbonización hidrotérmica y tratados térmicamente.

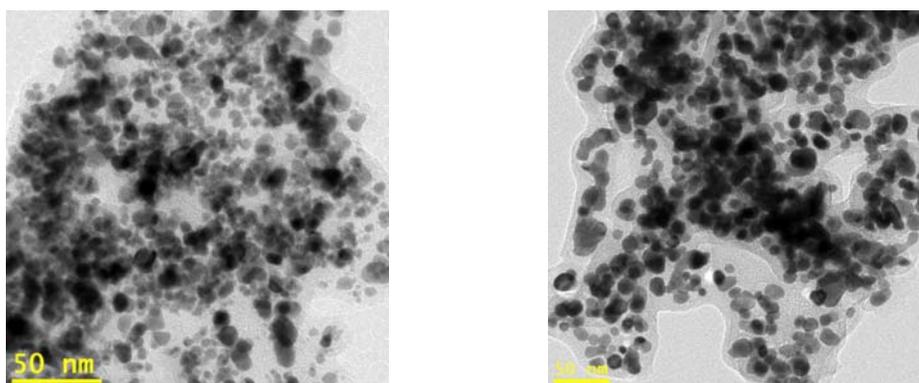
Todos los materiales presentan un pico largo en aproximadamente  $2\theta = 20^\circ$ , que es asociado a estructura de carbono y cinco picos en aproximadamente  $2\theta = 40^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $67^\circ$ ,  $82^\circ$  e  $87^\circ$ , que son asociados a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente, de la estructura cúbica de cara centrada de platino y sus ligas. El pico en, aproximadamente,  $2\theta = 44^\circ$  es asociado a la estructura hexagonal compacta de rutenio [8,18]. Los reflejos de los planos (220) de la estructura cúbica de cara centrada del platino fueron usados para calcular el tamaño medio de cristalitos estando estos en la faja de 10-15 nm.

Las imágenes obtenidas por SEM de los electrocatalizadores PtRu/C están presentadas en la Figura 2. Observase que los electrocatalizadores preparados usando almidón (Figura 2 a-f) presentan una morfología donde la forma esférica es dominante, mientras en los electrocatalizadores preparados usando glucosa (Figura 2 g-l) observase principalmente formas irregulares y una pequeña cantidad de partículas esféricas. Pero esta técnica no permite hacer afirmaciones con respecto a otras características como, por ejemplo, el tamaño de las partículas y de la morfología de soporte de carbono y de las partículas metálicas.



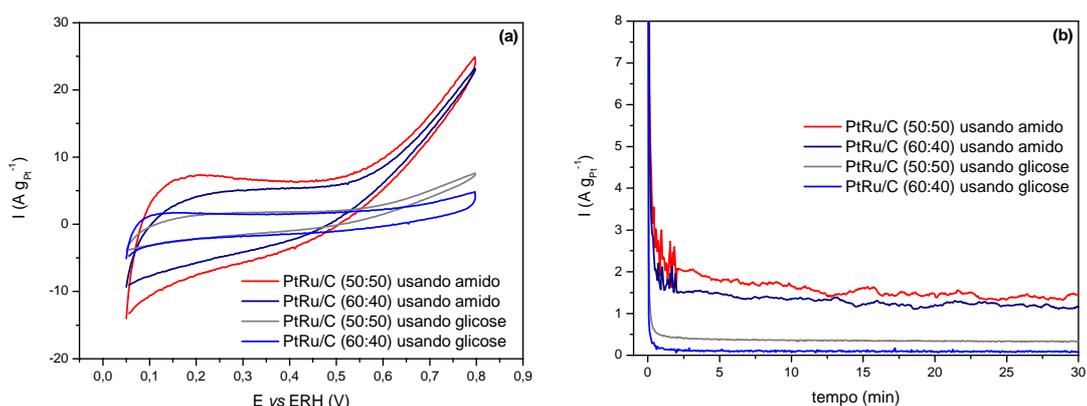
**Figura 2** – Imágenes de SEM en aumentos de 250, 500 e 2000 veces de los electrocatalizadores **(a-c)** PtRu/C (50:50) usando almidón; **(d-f)** PtRu/C (60:40) usando almidón; **(g-i)** PtRu/C (50:50) usando glucosa e **(j-l)** PtRu/C (60:40) usando glucosa.

La Figura 3 presenta las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de los materiales PtRu/C (50:50) con almidón y glucosa tratados térmicamente.



**Figura 3** - Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de transmisión de los materiales **(a)** PtRu/C (50:50) con almidón y **(b)** PtRu/C (50:50) glucosa tratados térmicamente.

Los datos de los experimentos electroquímicos, voltametría cíclica y cronoamperometría, realizados en solución  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol son presentados en la Figura 4 a-b. Los valores de corriente fueran normalizados por grama de platino, considerando que la adsorción de metanol y la deshidrogenación, en temperatura ambiente, ocurren solamente en los sitios de platino [19].



**Figura 10** – **(a)** voltametría cíclica y **(b)** cronoamperometría obtenidos en solución  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol. La cronoamperometría fue realizada mediante aplicación de un potencial de 500 mV por 30 min.

Los datos de voltametría cíclica y cronoamperometría son coherentes entre si y indican que los electrocatalizadores PtRu/C preparados utilizando almidón presentan mayor desempeño para la electro-oxidación del metanol comparados a los electrocatalizadores preparados utilizando glucosa, conforme constatado en estudios anteriores [17].

## CONCLUSIONES

Las razones atómicas obtenidas por EDX para los diferentes electrocatalizadores preparados por lo método de carbonización hidrotérmica son similares a las razones atómicas nominales de partida. Los resultados de difracción de rayos X para todos los electrocatalizadores PtRu/C presentados en este estudio presentaran la estructura cúbica de cara centrada da platina y sus ligas y también fases hexagonal compacta de rutenio.

La reducción de la cantidad de rutenio en los electrocatalizadores preparados por lo método de la carbonización hidrotérmica provoca una disminución de la actividad catalítica para la electro-oxidación del metanol. Posiblemente, eso es debido a la mayor desactivación de los sitios

de platina, una vez que tiene una menor cantidad de especies oxigenadas formadas, dificultando la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>.

La fuente de carbono usada en la síntesis de electrocatalizadores PtRu/C por lo método de la carbonización hidrotérmica tiene bastante influencia en la actividad catalítica. Los electrocatalizadores preparados a partir de almidón presentaran las mejores actividades para la electro-oxidación comparados a los electrocatalizadores preparados usando glucosa como fuente de carbono.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a MCT-FINEP Pro-H<sub>2</sub>, CNPQ, FAPESP e CAPES por el soporte financiero. Al Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais-CCTM/IPEN por las análisis de microscopia electrónica de transmisión.

## REFERENCIAS

- [1] E.V. Spinacé, M. Linardi, A.O. Neto; *Electrochem. Commun.*: 7 (2005) 365-369.
- [2] A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, R.W.R.V. da Silva, E.V. Spinacé; *Journal of Applied Electrochemistry*: 35 (2005) 193-198.
- [3] H. Wendt, M. Linardi, E.M. Aricó; *Química Nova*: 25 (2004) 470-476.
- [4] H. Wendt, M. Götz, M. Linardi; *Química Nova*: 23 (2000) 538-546.
- [5] E. R. Gonzalez; *Química Nova*: 23 (2000) 262-266.
- [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*: 126 (2004) 16-22.
- [7] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson; *Journal Power Sources*: 155 (2006) 95-110.
- [8] E.V. Spinacé, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi; *Journal Power Sources*: 137 (2004) 17-23.
- [9] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck; *Applied Catalysis A: General*: 253 (2003) 337-358.
- [10] K.-W. Park, Y.-E. Sung, S. Han, Y. Yun, T. Hyeon; *J. Phys. Chem. B*: 108 (2004) 939-944.
- [11] Y. C. Liu, X.P. Qiu, Y.Q. Huang, W.T. Zhu; *Carbon*: 40 (2002) 2375-2380.
- [12] S.-H. Yu, X. Cui, L. Li, K. Li, B. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen; *Adv. Mater.*: 16 (2004) 1636-1640.
- [13] H.-S. Qian, S.-H. Yu, L.-B. Luo, J.-Y. Gong, L.-F. Fei, X.-M. Liu; *Chem. Mater.*: 18 (2006) 2102-2108.
- [14] A.O. Baturina, S.R. Aubuchon, K.J. Wynne; *Chem. Mater.*: 18 (2006) 1498-1504.
- [15] A.O. Neto, M.J. Giz, J. Perez, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez; *J. Electrochem. Soc.*: 149 (2002) 272-279.
- [16] F. Colmati Jr., W.H.L. Valbuena, G.A. Camara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez; *J. Braz. Chem. Soc.*: 13 (2002) 474-482.
- [17] M Sevilla, AB Fuertes; *Carbon*: 44 (2006) 468-474.
- [18] MM Tusi, M Brandalise, OV Correa, AO Neto, M Linardi, EV Spinacé; *Mat. Research*: 10 (2007) 171-175.
- [19] V Radmilovic, HA Gasteiger, PN Ross; *J. Catal.*: 154 (1995) 98-106.