

PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PtRu SUPORTADAS EM CARBONO (ELETROCATALISADORES PtRu/C) UTILIZANDO FEIXE DE ELÉTRONS

Dionísio F. da Silva, Almir Oliveira Neto, Eddy S. Pino, Marcelo Linardi,
Estevam V. Spinacé*

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária
05508-000 São Paulo – SP
Brasil

Tel.: 55 11 3816-9445

Fax.: 55 11 3816-9440

e-mail: espinace@ipen.br, dfsilva@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP
Programa de Células a Combustível

RESUMO

Foram preparadas nanopartículas de PtRu suportadas em carbono de alta área superficial (eletrocatalisadores PtRu/C) submetendo-se misturas água/etileno glicol contendo os íons metálicos e o suporte de carbono à irradiação de feixe de elétrons. Os eletrocatalisadores PtRu/C obtidos foram caracterizados utilizando as técnicas de análise por energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e voltametria cíclica (VC). Os sistemas obtidos foram testados por voltametria cíclica frente à eletro-oxidação de metanol visando a aplicação como ânodo de células a combustível alimentadas diretamente com metanol (DMFC). Os eletrocatalisadores PtRu/C apresentaram-se mais ativos para a oxidação de metanol à temperatura ambiente, que o eletrocatalisador comercial da E-TEK.

Palavras-chaves: PtRu/C, eletrocatalisadores, metanol, células a combustível.

INTRODUÇÃO

As células a combustível são equipamentos eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica com alta

eficiência e baixa emissão de poluentes. Devido à sua característica modular e por produzir uma energia ambientalmente limpa, esta tecnologia é extremamente atrativa como fonte de energia para aplicações móveis, estacionárias e portáteis. São vários os tipos de células a combustível existentes, sendo classificadas de acordo com sua temperatura de operação e o tipo de eletrólito que utilizam. Em uma célula a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) a oxidação anódica do hidrogênio e a redução catódica do oxigênio devem ser catalisadas para que ocorram a taxas adequadas para aplicações tecnológicas em baixa temperatura⁽¹⁻⁴⁾. Os melhores eletrocatalisadores, tanto para a reação anódica quanto para a reação catódica das PEMFC, são nanopartículas de platina ou de ligas baseadas em platina, suportadas em carbono. Entretanto, o uso do hidrogênio como combustível continua a apresentar problemas, especialmente em aplicações móveis e portáteis^(4,5). Tais inconvenientes aumentaram o interesse e propiciaram o aparecimento de estudos em células a combustível que oxidam álcoois diretamente (*Direct Alcohol Fuel Cell* – DAFC). Dentre os combustíveis líquidos mais estudados, o metanol é considerado o combustível mais promissor e os eletrocatalisadores compostos de nanopartículas de PtRu suportadas em carbono (PtRu/C) são os que apresentam as maiores atividades na eletro-oxidação do metanol⁽⁶⁻⁸⁾. Como as reações de eletrocatalise que ocorrem nas células a combustível são reações superficiais, a atividade catalítica destes eletrocatalisadores é fortemente dependente do método de preparação, assim, a busca de métodos de preparação que forneçam características superficiais apropriadas para a eletro-oxidação de metanol é um dos principais tópicos estudados em *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)^(9,10).

Trabalhos na literatura sugerem ser promissora a preparação de nanopartículas de metais nobres para fins eletrocatalíticos através da irradiação de misturas aquosas contendo sais metálicos e álcool. Tal irradiação pode ser feita utilizando radiação gama ou feixe de elétrons⁽¹¹⁾. Delcourt e colaboradores⁽¹¹⁾ prepararam nanopartículas de platina submetendo à radiação gama sais de K_2PtCl_4 em uma solução de água saturada com CO na qual utilizou o álcool 2-propanol como solvente. A redução dos íons de platina ocorreu por um efeito

combinado do CO e dos radicais produzidos pela radiólise da água e do álcool, levando à formação de nanopartículas de platina com tamanho de partícula variando entre 2 e 3 nm que foram, posteriormente, impregnadas no suporte de carbono. Estes catalisadores mostraram-se eficientes tanto para a eletro-oxidação do CO quanto para a eletro-oxidação do metanol. Neste mesmo trabalho os autores indicam que a preparação de nanopartículas bimetálicas estabilizadas em CO utilizando o feixe de elétrons produz materiais que, após a impregnação no suporte de carbono, apresentam maior atividade que os produzidos com radiação gama, devido à maior taxa de dose, o que aumenta a probabilidade de formação de ligas dos respectivos metais e contribui favoravelmente para a ação dos dois mecanismos de eletro-oxidação de metanol (Bi-funcional e Efeito eletrônico). Recentemente, Spinacé e colaboradores⁽¹²⁾ prepararam nanopartículas de platina e rutênio suportadas em carbono (PtRu/C), em uma única etapa. A preparação foi efetuada submetendo-se uma mistura água/etileno glicol contendo os íons Pt(IV) e Ru(III) e o suporte de carbono à radiação gama proveniente de uma fonte de ⁶⁰Co com atividade de 0,51 kGyh⁻¹. Os eletrocatalisadores obtidos mostraram desempenho similar ou superior ao eletrocatalisador comercial da E-TEK, que é considerado como referência na área na eletro-oxidação de metanol. Neste trabalho estudou-se a preparação de eletrocatalisadores PtRu/C no meio água/etileno glicol utilizando a irradiação de feixe de elétrons.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os eletrocatalisadores PtRu/C com 20% em massa de metais e razão atômica Pt:Ru de 50:50 foram preparados usando H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich) e RuCl₃.1,5H₂O (Aldrich) como fontes de metais, que foram dissolvidos em soluções água/etileno glicol (v/v). Depois disso, acrescentou-se Carbon Vulcan[®] XC72R usado como suporte das partículas metálicas formadas, tendo este sido dispersado na solução por banho de ultra-som. A mistura resultante foi saturada em argônio e submetida à irradiação por feixe de elétrons (*Electron Accelerator's Dynamitron Job 188* – com energia de 1,5 MeV, corrente máxima de 25 mA, potência de 37,5 kW e varredura de feixe variável entre 60 e 120 cm da *Radiation*

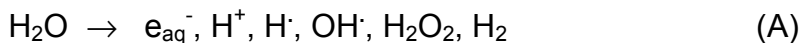
Dynamics, Inc (RDI)), sob agitação e dose total variando entre 144 e 432 kGy. Após a irradiação a mistura foi filtrada e a parte sólida da mistura, lavada com água em excesso e seca^(12,13).

A razão atômica Pt:Ru foi obtida por análise de energia dispersiva de raios X (EDX) usando um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe de elétrons de 20 keV, equipado com um micro-analisador EDAX DX-4.

As análises de difração de raios X (DRX) foram executadas usando um difratômetro Rigaku modelo Multiflex com uma fonte de radiação CuK α . Os estudos eletroquímicos dos eletrocatalisadores foram realizados utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa⁽¹⁵⁾. Nos experimentos de voltametria os valores de corrente (I) foram expressos em ampères e foram normalizados por grama de platina (Ag_{Pt}⁻¹). O eletrodo de referência foi um eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) e o contra-eletrodo foi uma placa de platina platinizada de área 0,75 cm². As medidas eletroquímicas foram feitas usando um potenciostato/galvanostato da Microquímica (Modelo MQPG01, Brasil) acoplado a um computador pessoal e utilizando o software da Microquímica (Sistema para Eletroquímica). A avaliação da eletro-oxidação do metanol foi realizada em solução contendo metanol 1,0 molL⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 molL⁻¹ a 25°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

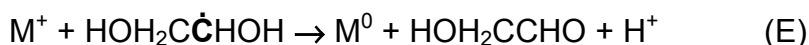
Os eletrocatalisadores PtRu/C foram preparados por redução simultânea dos íons Pt(IV) e íons Ru(III) na presença do suporte de carbono usando como meio reacional solução de água/etileno glicol 75/25 (v/v). As misturas resultantes foram submetidas ao feixe de elétrons com diferentes tempos de irradiação, o que causou a excitação e ionização das moléculas de água formando as espécies mostradas na Eq. A⁽¹⁶⁾.



Os elétrons solvatados, e_{aq}^- e os átomos $\text{H}\cdot$ são fortes agentes redutores nas condições estudadas e reduzem os íons metálicos ao estado de valência zero, como mostrado nas Eq. B e C.



Similarmente, os íons multivalentes, como Pt(IV) e Ru(III) são reduzidos em várias etapas de reação. Por outro lado, os radicais OH· (oxidantes, nas condições estudadas) são capazes de oxidar os íons ou átomos para maiores estados de oxidação e assim contrabalançar as reações de redução (B) e (C). Assim, acrescenta-se à solução capturadores de radicais OH· como o etileno glicol, que reagem com estes radicais levando à formação outros radicais que também exibem poderes redutores capazes de contribuir para a redução dos íons metálicos, como mostrado nas Eq. D e E.



Desta maneira, os átomos produzidos pela redução dos íons metálicos coalescem levando à formação de nanopartículas de PtRu suportadas no carbono.

Na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C, o meio reacional água/etileno glicol contendo os íons Pt(IV) e Ru(III) apresenta coloração marrom escuro antes da adição do suporte de carbono e de ser submetido à irradiação. Após a irradiação e separação da parte sólida (eletrocatalisador PtRu/C) por filtração, se ocorrer a redução total dos íons metálicos o meio reacional torna-se incolor⁽¹²⁾, caso contrário obtém-se soluções coloridas devido, provavelmente, à presença de íons ou espécies metálicas não reduzidos. Na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C utilizando feixe de elétrons e água/etileno glicol como meio reacional não se observou a completa redução dos íons metálicos (Tabela 1). Variando o tempo de irradiação entre 90 s (144 kGy) e 270 s (432 kGy) observam-se apenas pequenas variações na tonalidade da solução, indicando uma redução parcial de íons rutênio, uma vez que não foi detectada a presença de íons de platina em todas as soluções através do teste com iodeto de potássio⁽¹⁴⁾.

TABELA 1. Influência do tempo de irradiação na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa, razão atômica Pt:Ru de 50:50, taxa de dose de 1,6 kGys⁻¹).

Tempo de irradiação(s)	Dose total (kGy)	Cor do meio reacional após irradiação	Razão atômica Pt:Ru (EDX)	*Tamanho de cristalito (nm)
90	144	Violeta	82:18	3,2
150	240	Marrom	81:19	2,8
270	432	Marrom claro	83:17	--

O difratograma de raios X do eletrocatalisador preparado usando a razão volumétrica água/etileno glicol de 75/25 irradiado durante 90 s, é mostrado na Fig. 1.

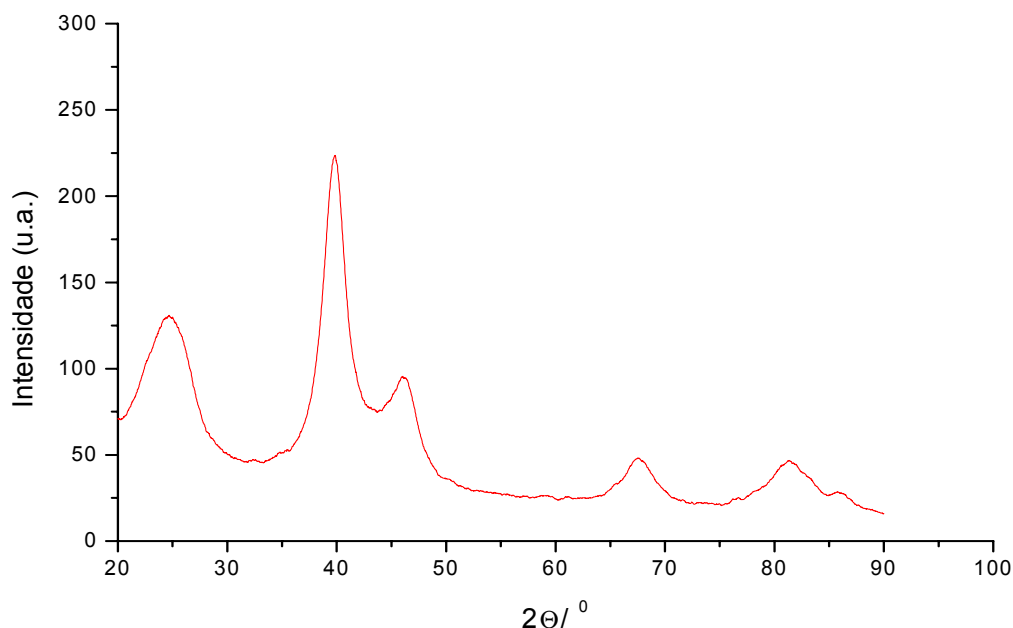


FIGURA 1. Difratograma de raios X do eletrocatalisador PtRu/C preparado em água/etileno glicol 75/25 (v/v) irradiado por 90 s.

O difratograma apresenta um pico largo em aproximadamente 25° que está associado ao material suporte Carbon Vulcan[®] XC72R. O eletrocatalisador também apresenta cinco picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ, 82^\circ$ e 87° que estão associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e ligas de platina⁽¹⁹⁾. O tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores preparados com diferentes tempos de irradiação foi estimado pela equação de Scherrer⁽¹⁴⁾ e encontra-se na faixa de 3,0 nm.

Na Fig. 2 apresenta-se as varreduras lineares dos eletrocatalisadores preparados por irradiação com feixe de elétrons com diferentes tempos de irradiação.

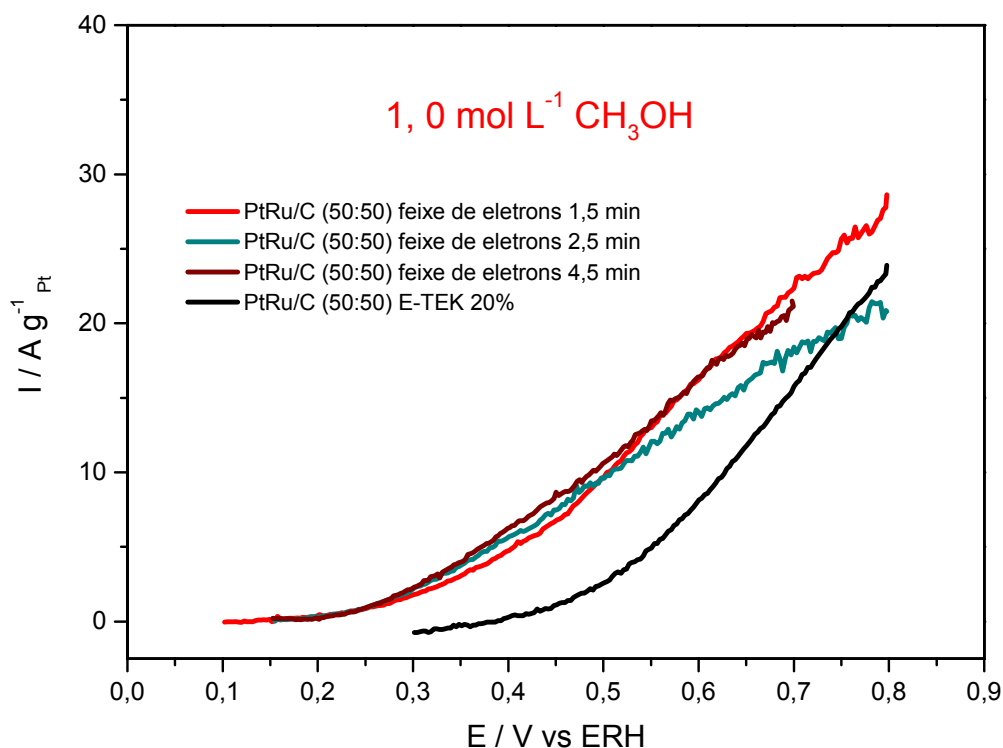


FIGURA 2. Voltamogramas lineares dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/etileno glicol 75/25 (v/v) irradiados entre 90 s e 270 s.

Estas varreduras foram realizadas em $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de metanol, à temperatura ambiente e com velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} , considerando somente a varredura anódica corrigida em relação ao eletrólito suporte.

Nestes voltamogramas, os valores de corrente na presença de metanol foram subtraídos dos valores de corrente na ausência de metanol⁽¹⁵⁾ (corrente de fundo) e o resultado foi normalizado por grama de platina, considerando que a adsorção e desidrogenação do metanol, à temperatura ambiente⁽¹²⁾, ocorrem somente nos sítios de platina. Na faixa de potencial de interesse para a eletro-oxidação de metanol em células a combustível (0,2 - 0,6 V vs. ERH) os eletrocatalisadores obtidos apresentaram atividade superior à atividade do eletrocatalisador da E-TEK, considerado como referência na área.

CONCLUSÕES

Foram preparados eletrocatalisadores PtRu/C, ativos para a eletro-oxidação de metanol utilizando irradiação com feixe de elétrons, em uma única etapa. Os eletrocatalisadores PtRu/C preparados apresentaram razão atômica Pt:Ru de aproximadamente 80:20, diferente da razão atômica de partida de 50:50 pois apenas parte dos íons Ru(III) foram reduzidos, mesmo aumentado o tempo de irradiação. O difratograma de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C apresentou estrutura cúbica de face centrada, característica da platina e suas ligas e tamanho médio de partículas de 3,0 nm. Os eletrocatalisadores apresentaram-se mais ativos na eletro-oxidação do metanol que o eletrocatalisador comercial PtRu/C da E-TEK à temperatura ambiente. Atualmente estão sendo desenvolvidos experimentos em células unitárias de metanol direto utilizando estes eletrocatalisadores com o objetivo de investigar a atividade e estabilidade destes materiais em condições reais de uso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro e à Elizabeth S.R. Somessari, Carlos Gaia da Silveira, Helio Paes e Samir L. Somessari (CTR-IPEN/CNEN-SP).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Wendt, M. Gotz, M. Linardi, *Quim. Nova* 23 (2000) 538.
- [2] E.R. Gonzalez, *Quim. Nova* 23 (2000) 262.
- [3] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature* 414 (2001) 345.
- [4] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Chemphyschem* 1 (2000) 162.
- [5] L. Schlappach, A. Zuttel, *Nature* 414 (2001) 353.
- [6] G.J.K. Acres, J.C. Frost, G.A. Hards, R.J. Potter, T.R. Ralph, D. Tompsett, G.T. Burstein, G.J. Hutchings, *Catal. Today* 38 (1997) 393.
- [7] S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.* 461 (1999) 14.
- [8] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Deline, C. Coutanceau, J-M. Léger, *J. Power Sources* 105 (2002) 283.
- [9] E.V. Spinacé, A. O. Neto, E.G. Franco, M. Linardi, E.R. Gonzalez, *Quim. Nova* 27 (2004) 648.
- [10] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Power Sources* 155 (2006) 95.
- [11] B. Le Gratiet, H. Remita, G. Picq, M.O. Delcourt, *J. Catal.* 164 (1996) 36.
- [12] E.V. Spinacé, D.F. Silva, V.A. Cruz, A. O. Neto, L.D.B. Machado, E.S. Pino, M. Linardi, *Anais of the International Nuclear Atlantic Conference - INAC, Santos, 2005, CDROM*
- [13] E. V. Spinacé, A. O. Neto, M. Linardi, D.F. Silva, E.S. Pino, V.A. Cruz, *Brazilian Patent INPI - RJ PI0505416-8, 2005*
- [14] V. Radmilovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross Jr., *J. Catal.* 154 (1995) 98.
- [15] A.O. Neto, M.J. Giz, J. Perez, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A272.

- [16] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J-L. Marignier, M-O. Delcourt, *New J. Chem.* 22 (1998) 1239.
- [17] B. Soroushian, I. Lampre, J. Belloni, M. Mostafavi, *Radiat. Phys. Chem.* 72 (2005) 111.
- [18] H.G. Julsing, R.I. McCrindle, *S. Afr. J. Chem.* 53 (2000) 86.

- [19] A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, R.W.R.V. da Silva, M. Linardi, E.V. Spinacé, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 193.
- [20] Y. Wang, J. Zhang, X. Wang, J. Ren, B. Zuo, Y. Tang, *Top. Catal.* 35 (2005) 35.

CARBON SUPPORTED NANOPARTICLES PtRu (PtRu/C ELECTROCATALYSTS) PREPARED USING ELECTRON BEAM IRRADIATION

ABSTRACT

Carbon-supported PtRu (electrocatalysts PtRu/C nanoparticles) were prepared submitting a water/ethylene glycol mixture containing Pt(IV) and Ru(III) ions and the carbon support to electron beam irradiation. The PtRu/C electrocatalysts were characterized by EDX, XRD and cyclic voltammetry and tested for methanol electro-oxidation aiming fuel cell application. The obtained PtRu/C electrocatalysts were more active for methanol electro-oxidation than the commercial PtRu/C E-TEK electrocatalyst at ambient temperature.

Keywords: PtRu/C, Electrocatalysts, Methanol, Fuel Cell