

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C POR CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO METANOL

Nataly Soares de Oliveira Polanco, Almir Oliveira Neto e Estevam Vitorio Spinacé
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

INTRODUÇÃO

A atividade catalítica dos eletrocatalisadores PtRu/C é fortemente dependente do método de preparação [1]. Estudos mostram que o pH do meio reacional influencia fortemente no tamanho de partículas dos eletrocatalisadores [2]. Da mesma forma, estudos referentes à preparação de carbonos criogêis indicam a influência do uso de surfactantes na porosidade dos mesmos [3].

OBJETIVO

Este trabalho visa a preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C pelo método da carbonização hidrotérmica, usando amido como fonte de carbono, em diferentes condições de pH e na presença e ausência do íon tetrapropilamônio (TPA^+). Os eletrocatalisadores obtidos foram testados para a oxidação eletroquímica do metanol.

METODOLOGIA

Eletrocatalisadores PtRu/C com razão atômica Pt:Ru igual a 50:50 e carga metálica de 5% em massa foram preparados por carbonização hidrotérmica usando amido como fonte de carbono e agente redutor e $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como fontes de metais. As sínteses foram realizadas nas seguintes condições: sem ajuste de pH, na ausência e na presença de cloreto de tetrapropilamônio (TPACl), e ajustando o pH, em torno de 11, através do uso de hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de tetrapropilamônio

(TPAOH). Uma solução de amido foi misturada com uma quantidade dos sais de metais nobres e então submetida ao tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 200 °C por 6 h. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com etanol e água e secos a 70 °C. Os sólidos foram tratados termicamente sob atmosfera de argônio a 900 °C por 3h.

Os materiais obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X, isotermas de BET, e microscopia eletrônica de transmissão.

Os estudos da oxidação eletroquímica do metanol foram realizados por cronoamperometria em solução 0,5 mol L⁻¹ de H_2SO_4 contendo 1,0 mol L⁻¹ de metanol na presença de N_2 . Foi utilizada a técnica do eletrodo de camada fina porosa [1]. O eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e o contra-eletrodo foi uma placa de platina.

RESULTADOS

As cargas metálicas obtidas por análise termogravimétrica e as razões atômicas obtidas por EDX encontram-se próximas aos valores nominais (Tabela 1).

Pode-se observar pelos difratogramas de raios-X (Fig. 1) a presença de fase de carbono, fase cúbica de face centrada da Pt e fase hexagonal compacta de Ru. O tamanho médio de cristalito para a fase de platina está na faixa de 11-13 nm

Tabela 1. Razão atômica Pt:Ru obtida por EDX (1), carga metálica obtida por análise termogravimétrica (2), área superficial (3) e volume total de poros (4) dos catalisadores PtRu/C.

Síntese com	(1) Pt:Ru	(2) %	(3) m ² g ⁻¹	(4) cm ³ g ⁻¹
-	47:53	6,2	20	0,032
TPACl	66:34	8,2	233	0,169
KOH	66:34	6,2	28	0,028
TPAOH	51:49	4,8	117	0,084

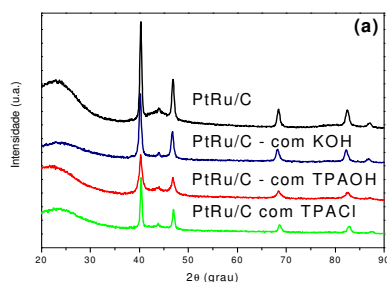


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos catalisadores PtRu/C obtidos.

O tamanho médio de partículas obtido pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Fig. 2) foram de 13,9 nm para o PtRu/C – TPACl, 8,8 nm para o PtRu/C – KOH e 8,2 nm para o PtRu/C – TPAOH. Isto indica que o meio básico favorece menores tamanhos de partículas.

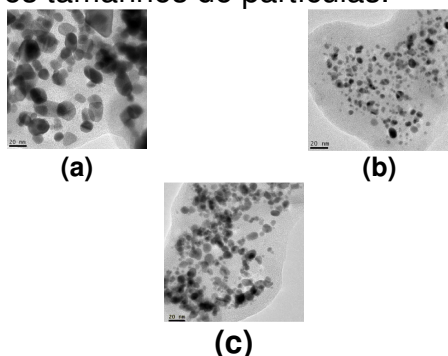


Figura 2. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores PtRu/C preparados com (a) TPACl, (b) KOH e (c) TPAOH.

Os valores de corrente final, após 30 minutos de aplicação de um potencial de 0,5 V versus ERH, apresentam a seguinte ordem: PtRu/C (TPAOH) > PtRu/C (TPACl) = PtRu/C (KOH) > PtRu/C, conforme Fig. 3.

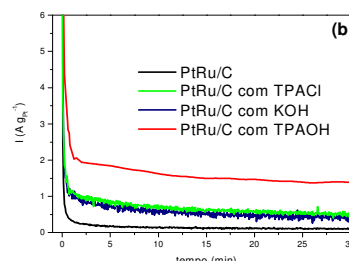


Figura 3. Cronoamperometrias da oxidação do metanol sobre os catalisadores PtRu/C em 0,5 V, durante 30 minutos.

CONCLUSÕES

As diferentes condições de pH e presença do íon TPA⁺ mostraram uma grande influência na estrutura de poros e tamanho de partículas dos eletrocatalisadores preparados, resultando em materiais com diferentes atividades eletrocatalíticas. O eletrocatalisador PtRu/C preparado utilizando TPAOH para ajuste do pH do meio reacional apresentou a melhor atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do metanol, possivelmente, devido à sua estrutura de poros e menor tamanho de partículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tusi, M.M.; Polanco, N.S.O.; Brandalise, M.; Correa, O.V.; Villalba, J.C.; Anaissi, F.J.; Neto, A.O.; Spinacé, E.V. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 484 – 491.
- [2] Ren, L.; Xing, Y. Effect of pH on PtRu electrocatalysts prepared via a polyol process on carbon nanotubes. *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5563-5568.
- [3] Tonanon, N.; Tanthapanichakoon, W.; Yamamoto, T.; Nishihara, H.; Mukai, S.R.; Tamon, H. Influence of surfactants on porous properties of carbon cryogels prepared by sol-gel polycondensation of resorcinol and formaldehyde. *Carbon*, 41 (2003) 2981-2990.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

MCT-FINEP Pro-H₂, CNPq, FAPESP.