

Influência da fonte de carbono nas propriedades de híbridos Ni/Carbono preparados por carbonização hidrotérmica e tratamento térmico e utilizados como suportes para eletrocatalisadores PtRu/C

Influence of carbon source in the properties of Ni/Carbon prepared by hydrothermal carbonization and thermal treatment and used as supports for PtRu/C electrocatalysts

Marcelo Marques Tusi¹, Ricardo Cancian¹,
Nataly Soares de Oliveira Polanco², Juan Carlo Villalba³,
Fauze Jaco Anaissi³, Almir Oliveira Neto⁴
Estevam Vitório Spinacé⁴

¹ Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI, Av. Batista Bonoto Sobrinho, 733, São Vicente, 97700-000, Santiago, RS, Brasil.

² Fundação Getúlio Vargas - FGV, Av Franz Voeli, 707, Vila Yara, 06020190 Osasco, SP, Brasil.

³ Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO, R. Simeão Varela de Sá, 03, Vila Carli, 85040-080, Guarapuava, PR, Brasil.

⁴ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, Av Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, 05508000 São Paulo, SP, Brasil.

e-mail: mmtusi@gmail.com, ricardo.cancian@hotmail.com, nataly.polancos@gmail.com, pullyvillalba1@gmail.com, fjanaissi@gmail.com, aolivei@ipen.br, espinace@ipen.br

RESUMO

Neste trabalho, híbridos Ni/Carbono foram preparados em duas etapas (carbonização hidrotérmica e tratamento térmico a 900 °C sob argônio) a partir de diferentes fontes de carbono: glicose, amido e celulose. Eletrocatalisadores PtRu/C foram preparados pelo método da redução por álcool utilizando os híbridos como suportes. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), isotermas de B.E.T., difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e voltametria cíclica em meio ácido. A eletro-oxidação do metanol foi estudada por cronoamperometria. O eletrocatalisador PtRu/C preparado utilizando o híbrido sintetizado a partir da celulose apresentou uma eletroatividade levemente superior aos demais materiais obtidos.

Palavras-chave: Metanol. Célula a combustível. Carboidratos.

ABSTRACT

In this work, Ni/Carbon hybrids were prepared in two steps (hydrothermal carbonization and thermal treatment at 900 °C under argon atmosphere) using different carbon sources: glucose, starch and cellulose. PtRu/C electrocatalysts were prepared by an alcohol-reduction process using the hybrids as support. The materials were characterized by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), B.E.T isotherms, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and cyclic voltammetry (CV) in acidic medium. The electro-oxidation of methanol was studied by chronoamperometry. The PtRu/C electrocatalyst prepared using the hybrid synthesized from cellulose showed an electroactivity slightly superior compared to other obtained materials.

Keywords: Methanol. Fuel cells. Carbohydrates.

1. INTRODUÇÃO

As células a combustível a álcool direto (DAFC – do inglês *Direct Alcohol Fuel Cells*) se apresentam como alternativas promissoras para aplicações móveis e estacionárias, pois os álcoois são líquidos à temperatura ambiente e já possuem uma infraestrutura de produção e distribuição bastante desenvolvidas [1-5]. Dentre os álcoois estudados como combustível encontra-se o metanol que, devido a sua baixa complexidade molecular, é eficientemente oxidado em células denominadas DMFC (do inglês *Direct Methanol Fuel Cells*). Eletrocatalisadores PtRu/C (nanopartículas de PtRu depositadas sobre um suporte de carbono) são extensivamente estudadas para aplicação na oxidação eletroquímica do metanol apresentando bons resultados, sendo que a atividade de tais eletrocatalisadores está fortemente associada ao método de síntese dos mesmos [5-7].

Estudos mostram que o uso de carbonos com diferentes morfologias como nanotubos [8], nanofibras [9], nanomolas [10], carbonos mesoporosos [11] e outros carbonos nanoestruturados [6, 7] aumentam o desempenho de eletrocatalisadores PtRu/C para a oxidação eletroquímica do metanol. Entretanto, a síntese de tais materiais carbonáceos geralmente envolve métodos complexos e condições drásticas [10].

Nos últimos anos, foi relatada uma metodologia simples e direta de síntese de híbridos metal/carbono baseada na carbonização hidrotérmica de carboidratos em temperaturas baixas (menores que 250 °C) resultando em materiais carbonáceos com morfologias e estruturas de poros interessantes [12-16]. Os materiais carbonáceos obtidos pela carbonização hidrotérmica de carboidratos apresentam grande potencial para aplicações em diferentes áreas [16].

Estudos de síntese direta de híbridos PtRu/Carbono pelo método de carbonização hidrotérmica para oxidação eletroquímica de metanol mostraram que a fonte de carbono possui forte influência na atividade catalítica desses materiais. Foi observado que híbridos PtRu/Carbono preparados utilizando celulose como fonte de carbono apresentam maiores eletroatividades comparados a híbridos preparados a base de glicose e amido, sendo tais observações associadas às estruturas de poros dos materiais obtidos [17].

Neste contexto, foram preparados, utilizando diferentes carboidratos como fontes de carbono (glicose, amido e celulose) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, híbridos Ni/Carbono pelo método da carbonização hidrotérmica e tratamento térmico a 900 °C. Os híbridos Ni/Carbono obtidos foram usados sem tratamentos adicionais como suportes de carbono para preparar eletrocatalisadores PtRu/C pelo método da redução por álcool que, por sua vez, foram caracterizados, tiveram suas eletroatividades avaliadas para a oxidação eletroquímica do metanol por meio de experimentos eletroquímicos. O material de melhor resposta nos experimentos eletroquímicos foi testado como ânodo em uma célula a combustível unitária a metanol direto.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese dos híbridos Ni/Carbono

Os híbridos Ni/Carbono, com carga metálica nominal de 10% em massa, foram preparados pelo método da carbonização hidrotérmica à 200 °C usando glicose (Aldrich), amido (Aldrich) ou celulose (Aldrich) como fontes de carbono, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fonte de metal e catalisador do processo de carbonização e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como formador de poros [17-19]. Uma solução aquosa da fonte de carbono foi misturada com uma quantidade adequada do sal de níquel e de CTAB. O pH da solução resultante foi ajustado para, aproximadamente, 11 usando solução aquosa 20% (m/V) hidróxido de tetrapropilamônio. Após, a solução foi submetida ao tratamento hidrotermal a 200 °C por 48 h em uma autoclave de Teflon com revestimento de aço inoxidável com capacidade de 55 mL. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com etanol e, posteriormente, com água, e secos a 70 °C por 2 h. Após, tais materiais foram termicamente tratados sob atmosfera de argônio a 900 °C por 3 h visando a grafitação do carbono [18, 20].

O rendimento de carbonização na produção dos híbridos pela carbonização hidrotérmica, expresso em porcentagem, é calculado através do quociente entre o rendimento experimental (massa do material como-sintetizado) e o rendimento teórico (considerando uma massa de partida de 5 g de fonte de carbono).

A perda de massa no tratamento térmico, expresso em porcentagem, é o cociente entre o valor de massa perdido durante o tratamento a 900 °C e a massa total do híbrido submetida ao tratamento.

2.2 Síntese de eletrocatalisadores PtRu/C

Eletrocatalisadores PtRu/C foram preparados pelo método da redução por álcool [18, 21, 22], através da re-

dução sucessiva dos metais platina e rutênio (na primeira etapa foi depositado rutênio e na segunda platina) usando Ni/Carbônio e negro de fumo Vulcan XC72 como suportes, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) e $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich) como fonte de metais, etilenoglicol como solvente e agente redutor, água deionizada como solvente e o suporte obtido pela carbonização hidrotérmica. As fontes de metal foram dissolvidas em uma solução etilenoglicol/água (75/25, v/v) e o suporte de carbono foi adicionado. A mistura foi submetida ao banho ultrassônico por 5 min e, posteriormente, levada a refluxo por 2 h sob atmosfera aberta. As misturas foram filtradas e os sólidos foram lavados com água e secos a 70 °C por 2 h.

2.3 EDX

As razões atômicas Pt:Ru dos materiais foram obtidos por EDX utilizando um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 equipado com microanalisador EDAX DX-4 utilizando um feixe de elétrons de 20 keV.

2.4 TGA

As cargas metálicas dos materiais foram determinadas por análise termogravimétrica utilizando um equipamento Shimadzu D-50. Foi empregada uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ sob atmosfera de oxigênio seco com um fluxo de 30 mL min⁻¹ [23, 24].

2.5 Difração de raios-X

Análises de difração de raios-X foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II com fonte de radiação de $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram adquiridos na faixa de 2θ entre 20 ° e 90 ° com velocidade de varredura igual a 2° (2θ)/min.

A partir da equação de Scherrer foi calculada a estimativa do tamanho médio das nanopartículas contidas nos eletrocatalisadores (Equação 1) [25]:

$$d = K\lambda/(\beta \cos\theta) \quad (1)$$

onde d é o diâmetro médio das partículas em angstroms (nm); K é a constante que depende da forma dos cristalitos (foi utilizado o valor de $K = 0,9$ admitindo-se cristalitos esféricos); λ é o comprimento de onda da radiação usada (no caso a radiação do $CuK\alpha$, ou seja, $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$); β é a largura a meia altura do pico (220) em radianos e θ é o ângulo de Bragg, em grau, para o ponto máximo do pico analisado, ou seja, o pico (220).

Os parâmetros de rede dos eletrocatalisadores (a_{cfc}) foram calculados utilizando os valores do comprimento de onda da radiação usada na aquisição do difratograma (λ) e do ângulo de Bragg (θ), em grau, para o ponto de maior intensidade do pico correspondente à reflexão do plano (220) a partir da Equação 2:

$$a_{cfc} = (\lambda\sqrt{2})/\sin\theta \quad (2)$$

No cálculo da estimativa do tamanho médio do diâmetro de partículas e do parâmetro de rede utilizou-se o pico correspondente ao plano (220) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina, pois no intervalo de 2θ entre 60° e 75° pode-se minimizar as contribuições do carbono e de outras eventuais fases de outros elementos de liga [25].

A partir dos valores de parâmetro de rede, calculou-se a fração atômica na liga PtRu. A dependência do parâmetro de rede da liga PtRu não-suportada com o teor de rutênio segue a lei de Vegard [26, 27]. Para ligas suportadas, é difícil avaliar o grau de liga, pois a constante de rede de platina pura suportada é menor que de platina não-suportada (devido às interações platina-carbono) e a fração atômica de rutênio na liga cfc é menor que o teor de rutênio nominal na amostra. Assumindo que a dependência do parâmetro de rede com o teor de rutênio é o mesmo para platina suportada e não-suportada, a constante de rede da liga PtRu suportada ($a_{PtRu/C}$) é dada pela Equação 3:

$$a_{PtRu} = a_{Pt} - kx_{Ru} \quad (3)$$

onde $a_{Pt} = 3,9155 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede platina pura suportada em carbono, $k = 0,124 \text{ \AA}$ é uma constante

da relação para ligas não-suportadas e x_{Ru} é a fração de rutênio na liga [26, 27]. Usando o valor de x_{Ru} calculado pela Equação 3, calcula-se a quantidade de rutênio na liga (Ru_{liga}), também denominado grau de liga, pela Equação 4:

$$Ru_{liga} = x_{Ru}/[(1 - x_{Ru})(Ru/Pt)_{nominal}] \quad (4)$$

onde $(Ru/Pt)_{nominal}$ é a razão atômica Pt:Ru obtida por EDX.

2.6 Microscopia eletrônica de transmissão

Os dados de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidos em um equipamento JEOL-JEM2100 operando em 200 kV. O tamanho médio de partícula foi calculado com base na medição de 150 partículas.

2.7 FTIR

Pastilhas foram preparadas pela mistura dos híbridos Ni/Carbono com brometo de potássio (KBr) em uma proporção aproximada de 1/500, com uma massa da pastilha igual a 500 mg. A pastilha foi prensada e, durante a prensagem, o sistema foi evacuado com uma bomba de vácuo. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Thermo Nicolet Nexus 4000 Advanced. Foram registrados 64 scans com uma resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de 800 a 3700 cm^{-1} .

2.8 Isotermas B.E.T.

Através das isotermas BET faz-se possível a determinação da área superficial e estrutura de poros (volume de microporos e mesoporos) dos eletrocatalisadores. Esses dados são importantes, pois estão entre as propriedades que influenciam na atividade dos eletrocatalisadores [10, 28].

As isotermas BET foram determinadas em um equipamento Micromeritics GEMINI V 2380. As amostras foram tratadas em uma temperatura de 150 °C por 1 hora a fim de remover gases previamente adsorvidos. Área superficial específica e volumes de microporos e mesoporos foram determinados por meio da adsorção de N_2 em -196 °C usando BET multiponto, método t e análises BJH, respectivamente.

2.9 Experimentos eletroquímicos

Estudos eletroquímicos dos híbridos PtRu/Carbono foram realizados utilizando a técnica da camada fina porosa [2, 29, 30]. Uma quantidade de 20 mg do material estudado foi adicionada em uma solução de 50 mL de água contendo três gotas de suspensão 6% de politetrafluoroetileno. A mistura resultante foi tratada em um banho ultrassom por 10 min, filtrada e transferida para a cavidade do eletrodo de trabalho.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados usando uma célula de três eletrodos: o eletrocatalisador como eletrodo de trabalho, um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra eletrodo. Esses experimentos foram executados em um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG 01, Brasil) acoplado a um computador usando o software Microquímica para interface. Foi utilizada, como eletrólito suporte, solução 0,5 mol/L de H_2SO_4 . Os estudos foram feitos no intervalo de potencial de 0,05 V a 0,8 V com uma velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} .

Os experimentos para avaliação da eletroatividade dos eletrocatalisadores foram realizados a temperatura ambiente em uma solução de 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 contendo 1,0 mol L^{-1} de metanol ou etanol, saturada com N_2 . Esses estudos foram executados mediante a aplicação, no eletrocatalisador (eletrodo de trabalho), de um potencial de 500 mV durante 30 minutos.

2.10 Testes em Células Unitárias

O eletrocatalisador PtRu/C preparado utilizando o híbrido Ni/Carbono a base de celulose, juntamente com um catalisador análogo preparado utilizando negro de fumo Vulcan XC72 (para fins comparativos) foram testados como ânodos de células unitárias a metanol direto. Os MEA (do inglês *Membrane Electrode Assemblies*) foram preparados por prensagem a quente de uma membrana Nafion® pré-tratada colocada entre um ânodo PtRu/C (carga catalítica de 0,5 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$) e um cátodo Pt/C BASF (carga catalítica de 1,0 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$) em 125 °C por 3 min sob pressão de 2205 N cm^{-2} . Foi utilizado tecido de carbono (Electro-Chem) com 35% (m/m) de PTFE como camada difusora de gases. Os desempenhos da célula a combustível a metanol direto foram determinados com uma célula unitária com área de 5 cm^2 . A temperatura foi ajustada para 100 °C para a célula a combustível e 85 °C para o umidificador do oxigênio. O combustível foi uma solução 2 mol L^{-1} de metanol injetada em uma vazão de 2 mL min^{-1} e o fluxo de oxigênio foi regulado em

500 mL min⁻¹ e pressão de 0,2 MPa. Curvas de polarização foram obtidas utilizando uma carga dinâmica Electrocell [19, 31].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta dados referentes aos híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono. Os valores das cargas metálicas, determinados por análise termogravimétrica (Figura 1), apresentaram-se menores que o valor nominal, ficando na faixa de 5-6% em massa.

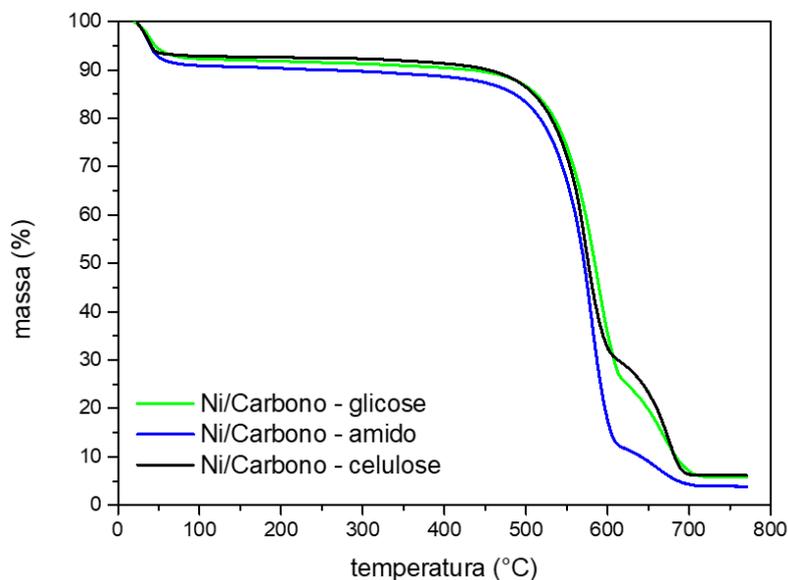


Figura 1: Curvas de análises térmicas dos híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono.

Os valores de rendimento de carbonização registrados estão na faixa de 52 a 67%, e as perdas de massa no tratamento térmico foram na faixa de 58 a 62%. 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 2-12 nm, com o menor valor registrado para o híbrido preparado com celulose, reiterando que a celulose favorece menores valores de tamanho de partícula.

Tabela 1: Rendimento de carbonização, perda de massa após o tratamento térmico, carga metálica obtida por TGA e tamanho médio de cristalito da fase de Ni calculada pela equação de Scherrer para os híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono.

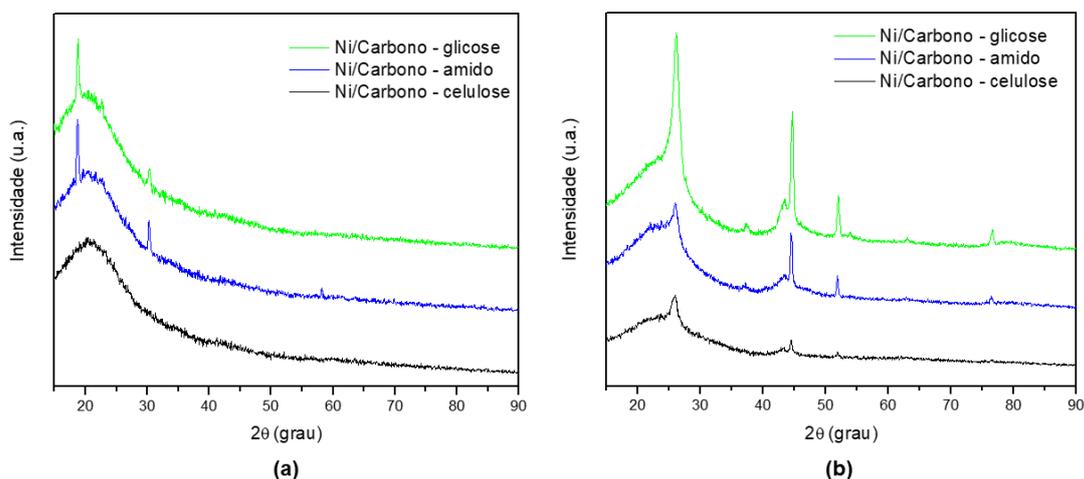
FONTE DE CARBONO	RENDIMENTO DE CARBONIZAÇÃO (%)	PERDA DE MASSA (%)	CARGA METÁLICA (%)	TAMANHO DE CRISTALITO (NM)
Glicose	67	58	5	12
Amido	52	61	4	12
Celulose	55	62	6	< 2

Os difratogramas de raios-X dos híbridos Ni/Carbono como-sintetizados e tratados a 900 °C sob argônio são apresentados na Figura 2. Os materiais como-sintetizados, preparados com glicose e amido, 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° e 58° associados à fase de β -NiOOH [32, 33]. O material preparado usando celulose não apresentou picos adicionais indicando a formação de fases amorfas.

Após o tratamento térmico a 900°C sob argônio, foram observados três picos em $2\theta = 44^\circ$, 52° e 76° que são atribuídos à fase da estrutura cfc do níquel [20] com um tamanho médio de cristalito de 11 nm (valor calculado usando a equação de Scherrer, a partir do pico referente ao plano (220)). No material Ni/Carbono preparado usando celulose, o tamanho médio de cristalito é muito pequeno (menor que 2 nm) não sendo pos-

sível estimar esse valor com base no difratograma. Foram observados, principalmente nos híbridos preparados com glicose e amido, quatro novos picos em, aproximadamente, $2\theta = 26^\circ, 43^\circ, 54^\circ$ e 78° associados, respectivamente, às reflexões dos planos (002), (100), (004) e (110) da cadeia gráfica [15, 20]. Assim, após o tratamento térmico à 900°C , os materiais Ni/Carbono apresentaram nanopartículas de níquel com estrutura cúbica de fase centrada dispersas em carbono amorfo com domínios gráficos, conforme discutido anteriormente. A grafitação promovida pelo tratamento a 900°C , aparentemente, foi mais acentuada no híbrido Ni/Carbono preparado usando glicose.

Figura 2: Difratogramas de raios-X dos híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono (a) como-sintetizados e (b) tratados termicamente.



A Figura 3 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do híbrido Ni/Carbono (preparados com glicose e celulose) antes e depois do tratamento a 900°C .

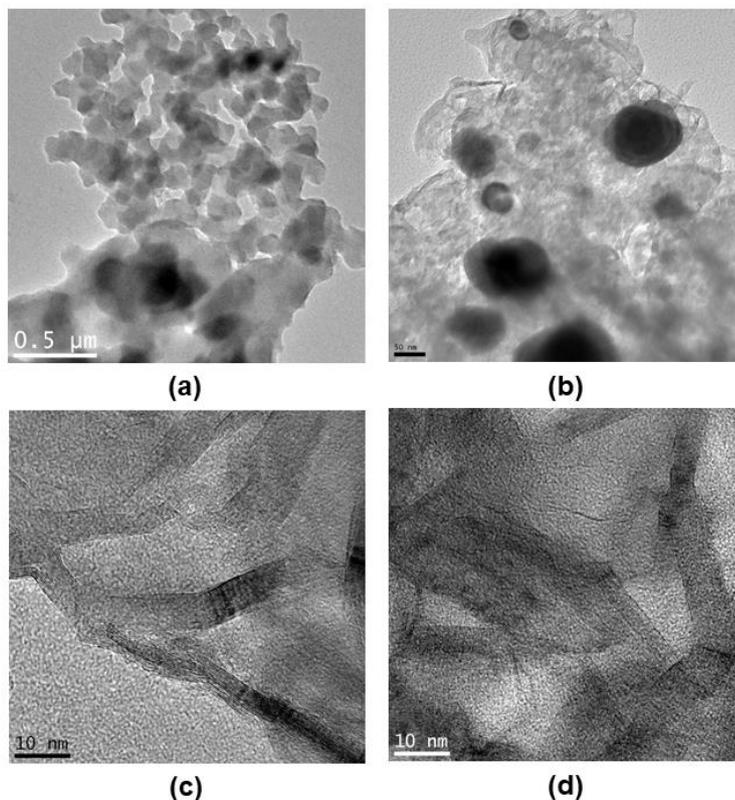


Figura 3: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do híbrido Ni/Carbono preparado usando glicose

como fonte de carbono (a) como-sintetizado, (b) tratado a 900°C sob argônio e (c) domínios grafíticos do híbrido a base de glicose e (d) domínios grafíticos do híbrido a base de celulose.

Apenas os híbridos a base de glicose e celulose tiveram imagens de microscopia de transmissão apresentadas porque tais fontes de carbono são as de menor e maior complexidade, respectivamente. Além disso, pode-se perceber pela Tabela 1 uma similaridade entre os híbridos a base de glicose e de amido. A micrografia do híbrido a base de glicose como-sintetizado (Figura 3a) mostrou um material amorfo. As micrografias do material a base de glicose tratado a 900° (Figura 3b) mostrou nanopartículas de níquel na presença de carbono amorfo e grafítico. As camadas de grafeno do carbono grafítico, originadas após o tratamento a 900 °C, são apresentadas na Figura 3c e 2d, para os híbridos a base de glicose e celulose, respectivamente. É possível observar nas imagens a co-existência das fases amorfa e grafítica em ambos os híbridos, não sendo observadas diferenças significativas entre o híbrido preparado com glicose e o preparado com celulose.

Espectros de infravermelho dos híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono por carbonização hidrotérmica e tratados a 900 °C são apresentados na Figura 4. Os espectros dos híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono, após os tratamentos térmicos, são bastante semelhantes entre si indicando que esses materiais possuem basicamente os mesmos grupos funcionais em sua superfície, ou seja, esses materiais possuem uma natureza química semelhante. Os espectros apresentaram as seguintes bandas: (i) aproximadamente, em 3400 cm^{-1} atribuída a vibrações $\nu(\text{O-H})$ em grupos hidroxila, (ii) em 2900 cm^{-1} , banda associada a vibrações $\nu_s(\text{C-H})$ e $\nu_{as}(\text{C-H})$ de grupos metila e metileno, (iii) em, aproximadamente, 1570 cm^{-1} associado a $\nu(\text{C=C})$ de anel aromático [34], (iv) em, aproximadamente, 1380 cm^{-1} observa-se uma banda associada a deformação angular no plano do grupo metila ($\delta_s(\text{CH}_3)$) [34], (v) a banda na região de, aproximadamente, 1100-1050 cm^{-1} é atribuída à vibrações $\nu(\text{C-O})$ em álcoois primários. Portanto, observa-se a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície de todos os híbridos Ni/Carbono, independente da fonte de carbono utilizada.

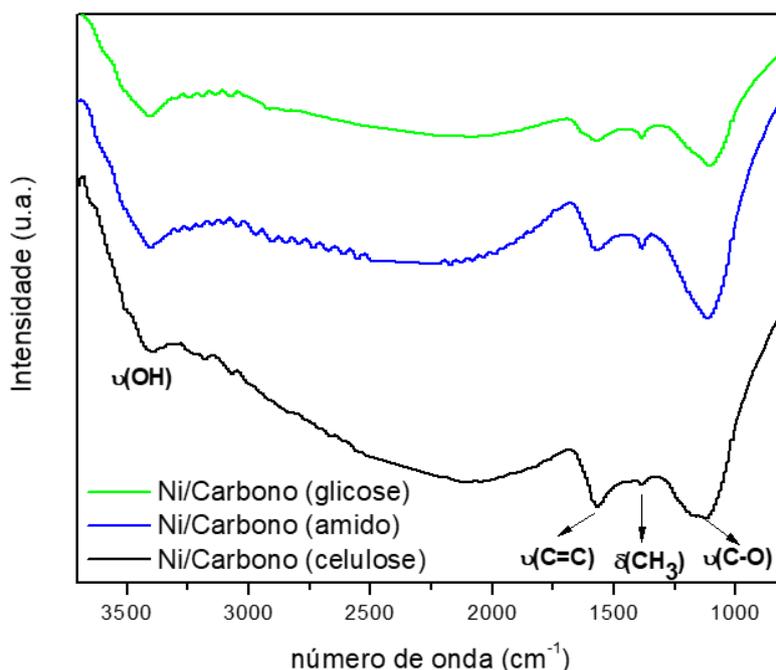


Figura 4: Espectros de infravermelho dos híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono por carbonização hidrotérmica e tratados a 900 °C.

Utilizando os materiais carbonáceos (híbridos Ni/Carbono) obtidos pela carbonização hidrotérmica e tratamento sob atmosfera de argônio como suporte, foram preparados eletrocatalisadores PtRu/C pelo método da redução por álcool [18, 21, 22], através da redução sucessiva dos metais platina e rutênio (na primeira etapa foi depositado rutênio e na segunda platina). A escolha pela redução sucessiva baseia-se nos melhores resultados alcançados com materiais preparados por esta metodologia em trabalhos anteriores [35].

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool usando os híbridos Ni/Carbono, preparados com diferentes fontes de carbono, como suporte são apresentados na Figura 5. As medidas de difração de raios-X para os eletrocatalisadores PtRu/C preparados usando híbridos Ni/Carbono como suporte apresentaram um pico largo em, aproximadamente, $2\theta = 23^\circ$ atribuído a fase amorfa do carbono e quatro picos em, aproximadamente, $2\theta = 26^\circ, 43^\circ, 54^\circ$ e 78° relativos às fases amorfa e gráfica do carbono [15, 20]. Os materiais PtRu/C também apresentaram quatro picos em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° que são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada da platina e suas ligas [25, 26, 36]. Picos referentes à espécie RuO_2 não foram observados indicando que, se presente, esta espécie encontra-se na fase amorfa [26, 37].

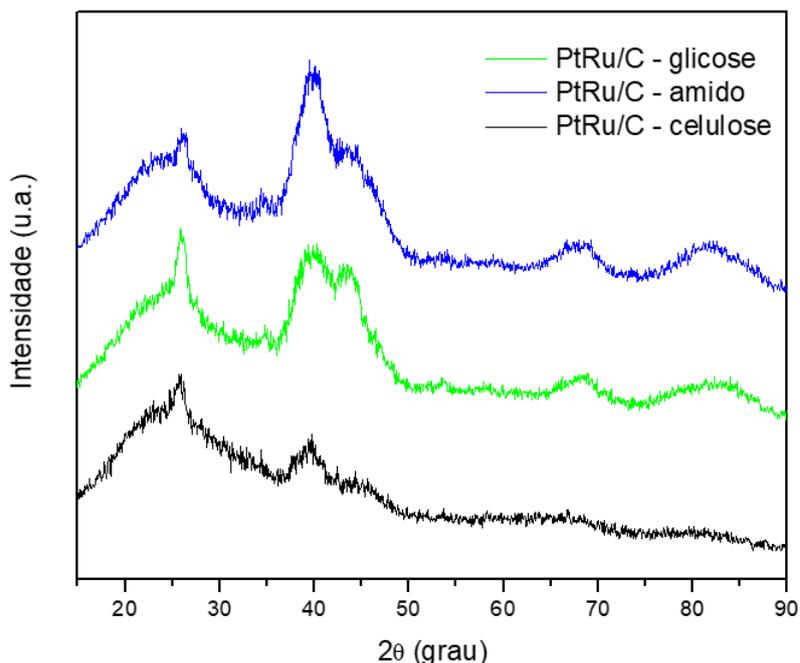


Figura 5: Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool usando como suporte os híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono.

A Tabela 2 apresenta dados obtidos pelos difratogramas de raios-X e por isotermas de B.E.T. dos eletrocatalisadores PtRu/C usando como suporte os híbridos Ni/Carbono preparados por carbonização hidrotérmica com diferentes fontes de carbono. Os valores de razão atômica Pt:Ru determinados por EDX são similares aos nominais. Todos os eletrocatalisadores PtRu/C preparados usando os híbridos Ni/Carbono, com exceção do preparado com híbrido a base de celulose, apresentaram valores de carga metálica próximos aos valores nominais.

Tabela 2: Razão atômica Pt:Ru, carga metálica, tamanho médio de cristalito, grau de liga, área superficial, volume de mesoporos e volume total de poros dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool.

Fonte de carbono	Razão atômica Pt:Ru EDX	Carga metálica (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Grau de liga (%)	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Glicose	48:52	17	2	19	42	0,0909	0,089
Amido	51:49	21	2	16	53	0,1866	0,187
Celulose	50:50	26	< 2	-	230	0,3770	0,400

Os tamanhos médios de cristalito, calculados pela equação de Scherrer, foram cerca de 2 nm para os catalisadores usando híbridos a base de glicose e amido e menor que 2 nm para o eletrocatalisador PtRu/C preparado utilizando o material a base de celulose. Os graus de liga calculados pela lei de Vegard foram na faixa de, aproximadamente, 16-19%, não sendo possível o cálculo de um valor confiável desse parâmetro

para o eletrocatalisador preparado usando o híbrido Ni/Carbono a base de celulose, pois não foi possível a determinação de um valor de θ_{\max} para o pico de difração correspondente ao plano (220) da platina.

Pode-se perceber que os valores de área superficial, volume de mesoporos e volume total de poros obtidos por isotermas de B.E.T. são maiores para o híbrido preparado com celulose, seguido dos híbridos preparados com amido e glicose, respectivamente. Logo, o aumento da complexidade molecular da fonte de carbono resultou em um aumento dos valores dos parâmetros citados.

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas com a distribuição de tamanho das nanopartículas para os eletrocatalisadores PtRu/C usando como suportes híbridos Ni/Carbono preparados com glicose e celulose são apresentados na Figura 6. Cabe salientar que se optou pela apresentação das micrografias dos materiais obtidos a partir dos híbridos com a fonte de carbono de menor (glicose) e maior (celulose) complexidade molecular, não sendo apresentados resultados para o eletrocatalisador preparado com híbrido a base de amido. As micrografias revelam eletrocatalisadores PtRu/C cujas nanopartículas estão bem dispersas no suporte de carbono. O tamanho médio de partículas foi de 3,5 nm para o material preparado utilizando como suporte o híbrido Ni/Carbono a base de glicose e 3,8 nm para o eletrocatalisador preparado utilizando como suporte o híbrido Ni/Carbono a base de celulose.

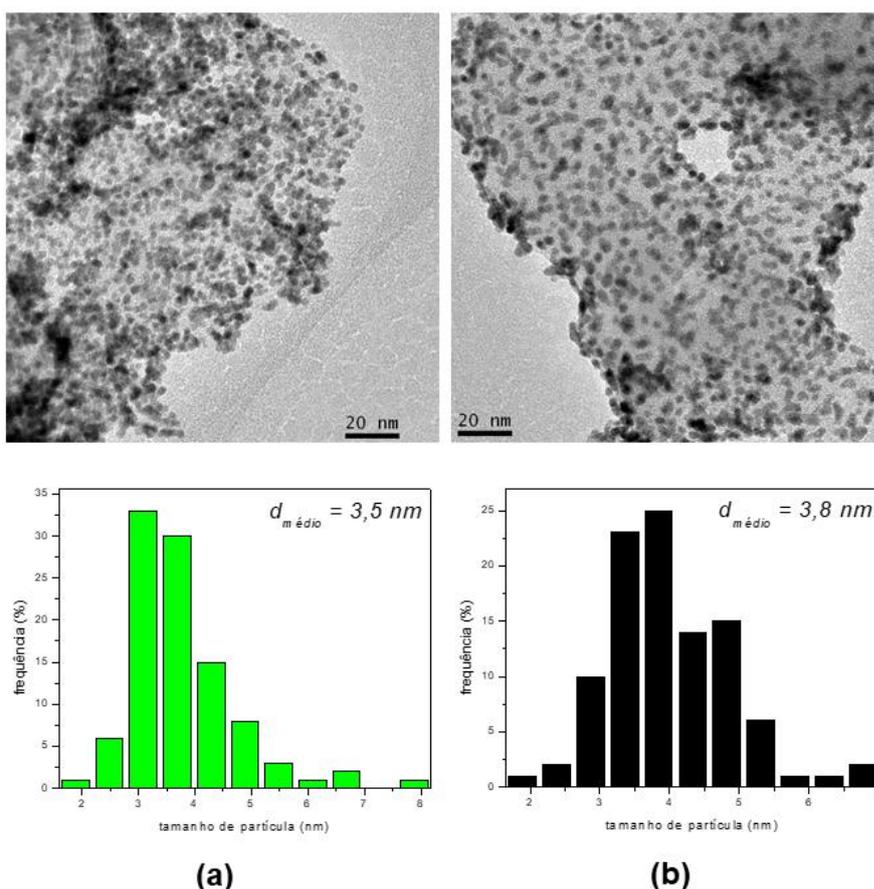


Figura 6: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas com a distribuição de tamanho das nanopartículas para os eletrocatalisadores PtRu/C usando como suportes híbridos Ni/Carbono preparados (a) com glicose e (b) com celulose.

A Figura 7 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C, usando como suporte os híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono, em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , a temperatura ambiente. Todos os eletrocatalisadores PtRu/C apresentaram uma região de adsorção-desorção de hidrogênio (0,05–0,4 V) pouco definida conforme característica de materiais PtRu/C 50:50 [21]. Também foi observado um alargamento na região de dupla camada elétrica (0,4–0,8V) associada ao comportamento capacitivo dos óxidos de rutênio formados [38, 39]. O maior alargamento na região de dupla camada observado para o eletrocatalisador PtRu/C preparado com o híbrido a base de celulose, indica uma maior quantidade de óxidos superficiais neste material [38-41].

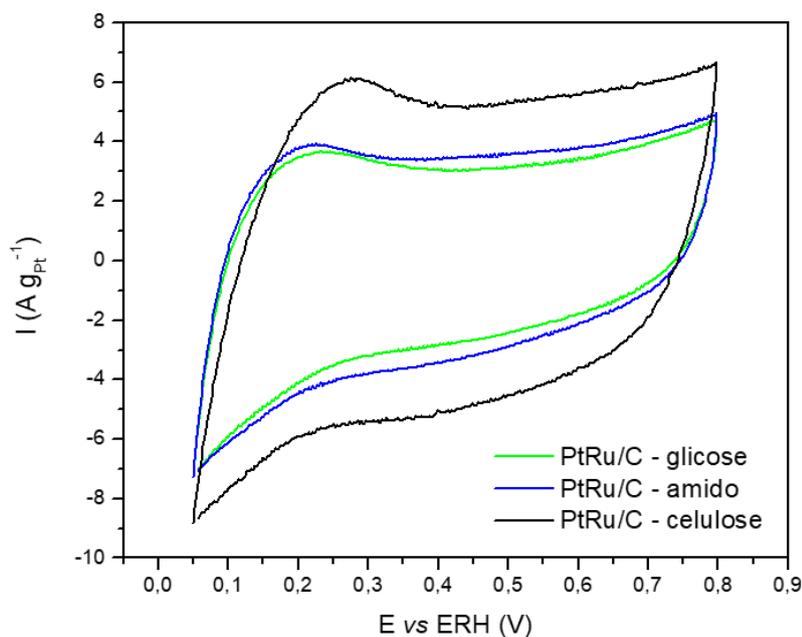


Figura 7: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C, usando como suporte os híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono, em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , a temperatura ambiente e com uma velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} .

As cronoamperometrias para a oxidação do metanol sobre os eletrocatalisadores PtRu/C, usando como suporte os híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono são apresentadas na Figura 8.

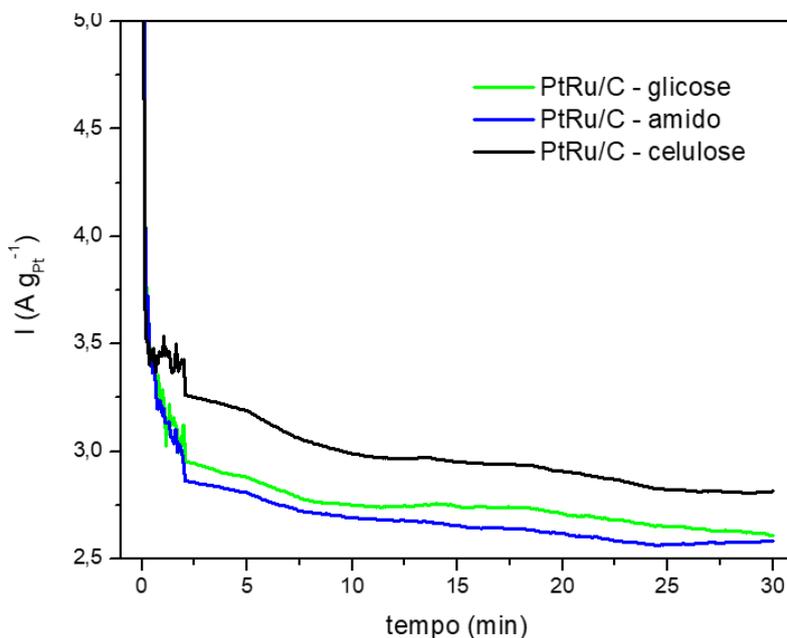


Figura 8: Cronoamperometrias da oxidação do metanol sobre os eletrocatalisadores PtRu/C, usando como suporte os híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono, em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol, a temperatura ambiente.

Pode-se perceber que a atividade catalítica do eletrocatalisador PtRu/C preparado a partir do híbrido Ni/Carbono a base de celulose foi levemente superior aos eletrocatalisadores preparados a partir dos híbridos a base de glicose e amido que, por sua vez, apresentaram atividades catalíticas similares. Assim, apesar de os materiais Ni/Carbono a base de glicose e amido apresentarem diferentes áreas superficiais, volumes de poro e,

aparentemente, diferentes graus de grafitação, tais diferenças não se refletiram no desempenho dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com esses híbridos. Tal resultado pode estar associado ao volume de poros do Ni/Carbono preparado a base de celulose [42] e/ou ao conteúdo de óxidos superficiais na superfície do catalisador de melhor atividade [5, 43-46], conforme discutido nos dados de voltametria cíclica.

A Figura 9 apresenta os desempenhos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados usando o híbrido Ni/Carbono a base de celulose e Vulcan XC72 como suportes.

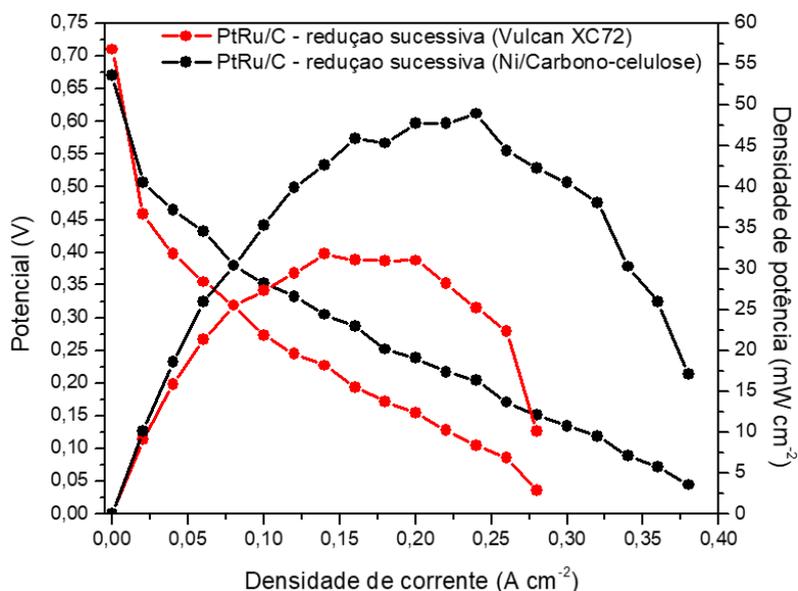


Figura 9: Desempenhos de células unitárias alimentadas com metanol em 100°C usando eletrocatalisadores anódicos PtRu/C preparados utilizando Ni/Carbono e Vulcan XC72 como suporte de carbono.

O eletrocatalisador PtRu/C utilizando como suporte o híbrido Ni/Carbono a base de celulose preparado pelo método da redução por álcool por deposição sucessiva apresentou um potencial de circuito aberto de 0,68 V e densidade de corrente máxima de, aproximadamente, 49 mW cm^{-2} , enquanto o eletrocatalisador similar preparado utilizando Vulcan XC72 como suporte apresentou, respectivamente, 0,71 V e 32 mW cm^{-2} . Portanto, o desempenho do eletrocatalisador PtRu/C preparado a partir da redução sucessiva dos íons metálicos pelo método da redução por álcool utilizando como suporte o híbrido Ni/Carbono a base de celulose foi superior comparado ao eletrocatalisador PtRu/C preparado com carbono Vulcan XC72 como suporte. Tal resultado pode ser explicado pela presença dos domínios grafíticos [14, 15, 19] e pela estrutura de poros do híbrido Ni/Carbono a base de celulose utilizado como suporte [15, 42, 47], conforme discutido nos resultados de B.E.T..

4. CONCLUSÕES

Os híbridos foram utilizados como suporte na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C por redução sucessiva de rutênio e platina, respectivamente, pelo método da redução por álcool. Os eletrocatalisadores PtRu/C obtidos apresentaram razões atômicas e cargas metálicas (com exceção do eletrocatalisador preparado com híbrido a base de celulose que apresentou uma carga metálica significativamente maior) similares aos valores nominais. A difração de raios-X desses eletrocatalisadores apresentaram picos referentes às fases de carbono amorfo, carbono grafítico e cfc da platina com um tamanho de cristalito da ordem de 2 nm e grau de liga na faixa de 16 a 19%. A microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores PtRu/C mostraram as nanopartículas metálicas bem distribuídas no suporte de carbono com um tamanho médio de partículas de 3,5 nm para o eletrocatalisador usando como suporte o material Ni/Carbono a base de glicose e 3,8 nm para o material usando o híbrido a base de celulose como suporte. Os eletrocatalisadores usando como suportes híbridos Ni/Carbono a base de diferentes fontes de carbono como suporte apresentaram atividades eletrocatalíticas, para a oxidação do metanol, similares. Quanto ao método de preparação, os eletrocatalisadores PtRu/C preparados por co-redução e redução sucessiva, usando o híbrido Ni/Carbono a base de celulose como suporte, apresentaram atividades eletrocatalíticas semelhantes.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CNPq, FAPESP e FINEP-MCT-ProH2 pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Microscopia do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais e CCTM/IPEN pelos experimentos de TEM.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] LI, H., SUN, G., CAO, L., *et al.*, “Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation”, *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 24, pp. 6622-6629, Aug. 2007.
- [2] 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*, v. 7, n. 4, pp. 365-369, 2005.
- [3] KAMARUDIN, S.K., ACHMAD, F., DAUD, W.R.W. “Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, pp. 6902-6916, 2009.
- [4] WANG, Y., CHEN, K.S., MISHLER, J., *et al.*, “A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research”, *Applied Energy*, v. 88, n. 4, pp. 981-1007, 2011.
- [5] LIU, H., SONG, C., ZHANG, L., *et al.*, “A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, v. 155, n. 2, pp. 95-110, 2006.
- [6] BASRI, S., KAMARUDIN, S.K., DAUD, W.R.W., *et al.* “Nanocatalyst for direct methanol fuel cell (DMFC)”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 15, pp. 7957-7970, 2010.
- [7] TANG, S., SUN, G., QI, J., *et al.*, “Review of New Carbon Materials as Catalyst Supports in Direct Alcohol Fuel Cells”, *Chinese Journal of Catalysis*, v. 31, n. 1, pp. 12-17, 2010.
- [8] CUI, Z., LIU, C., LIAO, J., *et al.*, “Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation”, *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 27, pp. 7807-7811, 2008.
- [9] PARK, L.S., PARK, K.W., CHOI, J.H., *et al.*, “Electrocatalytic enhancement of methanol oxidation by graphite nanofibers with a high loading of PtRu alloy nanoparticles”, *Carbon*, v. 45, n. 1, pp. 28-33, 2007.
- [10] PARK, K.W., SUNG, Y.E., HAN, S., *et al.*, “Origin of the enhanced catalytic activity of carbon nanocoil-supported PtRu alloy electrocatalysts”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 3, pp. 939-944, 2004.
- [11] CUI, Z., LIU, C., LIAO, J., *et al.*, “Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation”, *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 27, pp. 7807-7811, 2008.
- [12] YU, S.H., CUI, X., LI, L., *et al.*, “From starch to metal/carbon hybrid nanostructures: Hydrothermal metal-catalyzed carbonization”, *Advanced Materials*, v. 16, n. 18, pp. 1636-1640, 2004.
- [13] QIAN, H.S., YU, S.H., LUO, L.B., *et al.*, “Synthesis of Uniform Te@Carbon-Rich Composite Nanocables with Photoluminescence Properties and Carbonaceous Nanofibers by the Hydrothermal Carbonization of Glucose” *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 8, pp. 2102-2108, 2006.
- [14] KIM, P., JOO, J.B., KIM, W., *et al.*, “Graphitic spherical carbon as a support for a PtRu-alloy catalyst in the methanol electro-oxidation”, *Catalysis Letters*, v. 112, n. 3-4, pp. 213-218, 2006.
- [15] SEVILLA, M., LOTA, G., FUERTES, A.B. “Saccharide-based graphitic carbon nanocoils as supports for PtRu nanoparticles for methanol electrooxidation” *Journal of Power Sources*, v. 171, n. 2, pp. 546-551, 2006.
- [16] HU, B., WANG, K., WU, L., *et al.*, “Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass”, *Advanced Materials*, v. 22, n.7, pp. 813-828, 2010.
- [17] TUSI, M.M., BRANDALISE, B., VERJULIO-SILVA, R.W.R., *et al.*, “Preparation of PtRu/C electrocatalysts by hydrothermal carbonization using different carbon sources”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 175, pp. 551-554, 2010.
- [18] TUSI, M.M., POLANCO, N.S.O., BRANDALISE, M., *et al.*, “Preparation of Ni/Carbon Hybrids by Hydrothermal Carbonization and Thermal Treatment for Application as Supports for PtRu/C Electrocatalysts”, *ECS Transactions*, v. 43, n. 1, pp. 305-312, 2012.
- [19] TUSI, M.M., BRANDALISE, M., POLANCO, N.S.O., *et al.*, “Ni/Carbon Hybrid Prepared by Hydrothermal Carbonization and Thermal Treatment as Support for PtRu Nanoparticles for Direct Methanol Fuel Cell”, *Journal of Materials Science & Technology*, v. 29, n. 8, 747-751, 2013.

- [20] SEVILLA, M., FUERTES, A.B. "Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons", *Carbon*, v. 44, n. 3, pp. 468-474, 2006.
- [21] SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., VASCONCELOS, T.R.R. et al., "Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process", *Journal of Power Sources*, v. 137, n. 1, pp. 17-23, 2004.
- [22] NETO, A.O., WATANABE, A.Y., BRANDALISE, M., et al., "Preparation and characterization of Pt-Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 476, n. 1-2, pp. 288-291, 2009.
- [23] BATURINA, O.A., AUBUCHON, S.R., WYNNE, K.J. "Thermal stability in air of Pt/C catalysts and PEM fuel cell catalyst layers", *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 6, pp. 1498-1504, 2006.
- [24] SELLIN, R., CLACENS, J.M., COUTANCEAU, C. "A thermogravimetric analysis/mass spectroscopy study of the thermal and chemical stability of carbon in the Pt/C catalytic system", *Carbon*, v. 48, n. 8, pp. 2244-2254, 2010.
- [25] RADMILOVIĆ, V., GASTEIGER, H.A., ROSS, P.N. "Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation", *Journal of Catalysis*, v. 154, n. 1, pp. 98-106, 1995.
- [26] ANTOLINI, E., CARDELLINI, F. "Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 315, n. 1-2, pp. 118-122, 2001.
- [27] ONODERA, T., SUZUKI, S., TAKAMORI, Y., et al., "Improved methanol oxidation activity and stability of well-mixed PtRu catalysts synthesized by electroless plating method with addition of chelate ligands", *Applied Catalysis A: General*, v. 379, n. 1-2, pp. 69-76, 2010.
- [28] SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P. "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis", *Applied Catalysis A: General*, v. 253, n. 2, pp. 337-358 2003.
- [29] GONZALEZ, E.R. "Eletrocatalise e poluição ambiental", *Química Nova*, v. 23, n. 2, pp. 262-266, 2000.
- [30] NETO A.O., DIAS, R.R., TUSI, M.M., et al., "Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process", *Journal of Power Sources*, v. 166, n. 1, pp. 87-91, 2007.
- [31] ANTONIASSI, R.M., SILVA, J.C.M., NETO, A.O., et al. "Synthesis of Pt+SnO₂/C electrocatalysts containing Pt nanoparticles with preferential (100) orientation for direct ethanol fuel cell", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 218, pp. 91-100, 2017.
- [32] JI, H., WANG, T., ZHANG, M., et al. "Simple fabrication of nano-sized NiO₂ powder and its application to oxidation reactions", *Applied Catalysis A: General*, v. 282, n. 1-2, pp.25-30, 2005.
- [33] FU, X.Z., ZHU, Y.J., XU, Q.C., et al. "Nickel oxyhydroxides with various oxidation states prepared by chemical oxidation of spherical β-Ni(OH)₂", *Solid State Ionics*, v. 178, n. 13-14, pp. 987-993, 2007.
- [34] SERRANO, V.G., ALMEIDA, F.P., VALLE, C.J.D., et al. "Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy", *Carbon*, v. 37, n. 10, pp.1517-1528, 1999.
- [35] TUSI, M.M., BRANDALISE, M., CORREA, O.V., et al. "Ni/Carbon nanocomposite prepared by hydrothermal carbonization as support for PtRu nanoparticles", In: Proceedings of the International Conference on Nanostructured Materials, Rio de Janeiro, Jun. 2008.
- [36] LUA, A.C., GUO, J. "Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal", *Carbon*, v. 38, n. 7, pp. 1089-1097, 2000.
- [37] GUO, J.W., ZHAO, T.S., PRABHURAM, J., et al. "Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 4, pp. 754-763, 2005.
- [38] BANDA, G.R.S., SUFFREDINI, H.B., CALEGARO, M.L. et al. "Sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium", *Journal of Power Sources*, v. 162, n. 1, pp. 9-20, 2006.
- [39] PROFETI, L.P.R., SIMÕES, F.C., OLIVI, P., et al. "Application of Pt+RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC", *Journal of Power Sources*, v. 158, n. 2, pp. 1195-1201, 2006.
- [40] GOJKOVIĆ, S.Lj., VIDAKOVIĆ, T.R., DUROVIĆ, D.R. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst. *Electrochimica Acta*, v. 48, n. 24, p. 3607-3614, 2003.

- [41] PROFETI, L.P.R., PROFETI, D., OLIVI, P. Pt–RuO₂ electrodes prepared by thermal decomposition of polymeric precursors as catalysts for direct methanol fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 6, p. 2747-2757, 2009.
- [42] RAGHUVEER, V.; MANTHIRAM, A. “Mesoporous Carbon with Larger Pore Diameter as an Electrocatalyst Support for Methanol Oxidation”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 7, n. 10, pp. A336-A339, 2004.
- [43] NETO, A.O., LINARDI, M., GONZALEZ, E.R. “Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial”, *Eclética Química*, v. 28, n. 2, pp. 55-62, 2003.
- [44] ROTH, C., PAPWORTH, A.J., HUSSAIN, I., et al. “A Pt/Ru nanoparticulate system to study the bifunctional mechanism of electrocatalysis”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 581, n. 1, pp. 79-85, 2005.
- [45] WENDT, H., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., et al. “Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: Fundamentals, state of the art, research and development”, *Química Nova*, v. 28, n. 6, pp. 1066-1075, 2005.
- [46] ROTH, C., BENKER, N., THEISSMANN, R., et al. “Bifunctional Electrocatalysis in Pt-Ru Nanoparticle Systems”, *Langmuir*, v. 24, n. 5, pp. 2191-2199, 2008.
- [47] FANG, B., KIM, J.H., LEE, C., et al. “Hollow Macroporous Core/Mesoporous Shell Carbon with a Tailored Structure as a Cathode Electrocatalyst Support for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 2, pp. 639-645, 2008.

ORCID

Marcelo Marques Tusi	https://orcid.org/0000-0001-5423-9568
Ricardo Cancian,	https://orcid.org/0000-0002-5725-9182
Nataly Soares de Oliveira Polanco	https://orcid.org/0000-0002-5449-0995
Juan Carlo Villalba	https://orcid.org/0000-0003-4298-0046
Fauze Jaco Anaissi	https://orcid.org/0000-0002-5454-472X
Almir Oliveira Neto	https://orcid.org/0000-0001-8745-3421
Estevam Vitório Spinacé	https://orcid.org/0000-0002-7011-8261