INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C UTILIZANDO RADIAÇÃO GAMA PARA APLICAÇÃO COMO ÂNODO NA OXIDAÇÃO DIRETA DE METANOL

DIONÍSIO FORTUNATO DA SILVA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Estevam Vitorio Spinacé

SÃO PAULO

2006

Dedico este trabalho à minha família, em especial à minha esposa Leda e aos meus filhos Solange e Daniel, e a todos os professores e colegas de departamento que de maneira direta ou indireta colaboraram com minha formação técnica e com a aquisição dos dados que produziram esta dissertação.

Dedico também ao Dr. Marcelo Linardi, pelo auxílio e incentivo, por acreditar em meu trabalho e oferecer oportunidade para a realização do mesmo.

AGRADECIMENTOS

Dedico sinceros agradecimentos ao Dr. Estevam Vitorio Spinacé pela orientação, colaboração e amizade dispensados no decorrer deste trabalho.

Agradecimentos especiais ao Dr. José Augusto Perrotta pelo apoio e incentivo.

Ao Dr. Almir Oliveira Neto pela realização dos experimentos voltamétricos e pelos conceitos iniciais de voltametria cíclica e linear.

À Dra. Elisabete Inácio Santiago pelas bibliografias indicadas e pelas discussões teóricas sobre eletroquímica.

Ao Dr. Wagner dos Santos Oliveira pela fundamentação teórica que muito contribuiu para o entendimento dos conceitos básicos.

Ao Dr. Jorge Moreira Vaz pelas sugestões e dicas apresentadas ao longo do trabalho.

Ao Dr. Eddy Segura Pino, Elizabeth S.R. Somessari, Carlos Gaia da Silveira, Samir Luiz Somessari e Hélio Antonio Paes, pela colaboração e acompanhamento durante a irradiação das amostras.

Aos amigos e colegas do laboratório de células a combustível que trouxeram conhecimentos de suas respectivas áreas que muito contribuíram para a formação de um ambiente cultural diversificado e rico.

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C UTILIZANDO RADIAÇÃO GAMA PARA APLICAÇÃO COMO ÂNODO NA OXIDAÇÃO DIRETA DE METANOL

Dionísio Fortunato da Silva

RESUMO

Foram preparados eletrocatalisadores PtRu/C (nanopartículas PtRu suportadas em carbono) utilizando processos radiolíticos (radiação gama) e testados na oxidação direta na oxidação direta de metanol. Neste procedimento submeteu-se à radiação gama, sob agitação, soluções de água/2-propanol e água/etileno glicol, ambas contendo íons dos metais precursores e o suporte de carbono. Foram variadas as razões volumétricas água/2-propanol e água/etileno glicol e a dose de radiação total recebida (kGy). A razão atômica nominal Pt:Ru utilizada em todos os experimentos foi de 50:50. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por análise de raios X por energia dispersiva (EDX), por difração de raios X (DRX), por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por voltametria cíclica (VC). A eletro-oxidação do metanol foi estudada por voltametria cíclica (VC) utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa.

Os eletrocatalisadores preparados no meio reacional água/2-propanol apresentaram tamanho de cristalito na faixa de 3 - 5 nm e razão atômica Pt:Ru de 50:50. Os eletrocatalisadores preparados em água/etileno glicol apresentaram tamanho de cristalito na faixa de 2 - 3 nm, menores que os obtidos em água/2-propanol, no entanto, as razões atômicas Pt:Ru obtidas foram de aproximadamente 80:20, mostrando que nem todo o rutênio foi reduzido nas condições estudadas. Na eletro-oxidação do metanol, a atividade catalítica dos materiais obtidos mostrou-se bastante dependente do álcool utilizado e das razões volumétricas água/2-propanol e água/etileno glicol utilizadas nos meios reacionais. Os eletrocatalisadores

preparados em água/2-propanol mostraram desempenho inferior aos preparados em água/etileno glicol, os quais mostraram desempenhos similares ou superiores (amperes por grama de platina) ao eletrocatalisador comercial PtRu/C da E-TEK, tido como referência na área.

PREPARATION OF PtRu/C ANODE ELECTROCATALYSTS USING GAMMA RADIATION FOR METHANOL ELECTRO-OXIDATION

Dionísio Fortunato da Silva

ABSTRACT

PtRu/C (carbon-supported PtRu nanoparticles) anode electrocatalysts were prepared using radiolytic process (gamma radiation) and tested for methanol electro-oxidation. In this process, water/2-propanol and water/ethylene glycol solutions containing the metallic ions and the carbon support were submitted to gamma radiation under stirring. The water/alcohol ratio (v/v) and the total dose (kGy) were studied. A nominal Pt:Ru atomic ratio of 50:50 were used in all experiments. The electrocatalysts were characterized by energy dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and cyclic voltammetry (CV). The electro-oxidation of methanol was studied by cyclic voltammetry using the thin porous coating technique. The electrocatalysts prepared in water/2-propanol showed crystallite size in the range of 3-5 nm and Pt:Ru atomic ratio of 50:50. The electrocatalysts prepared in water/ethylene glycol showed crystallite size (2-3 nm) smaller than the ones obtained in water/2-propanol, however, the Pt:Ru atomic ratios obtained were approximately 80:20, showing that only part of ruthenium ions were reduced. For methanol oxidation the electrocatalytic activity depends on the water/2-propanol and water/ethylene glycol ratio used in the reaction medium. The electrocatalysts prepared in water/2-propanol showed inferior performance to the ones prepared in water/ethylene glycol, which showed similar or superior performances (amperes per gram of platinum) to the commercial electrocatalyst from E-TEK.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. Células a combustível 1

1.2. Células a combustível a metanol direto (DMFC) 3

1.3. Mecanismos da reação de oxidação do metanol em eletrocatalisadores de Pt pura 4

1.4. Mecanismos da reação de oxidação do metanol em eletrocatalisadores de Pt-Ru 7

1.5. Métodos de Preparação de eletrocatalisadores suportados (nanopartículas metálicas suportadas em carbono) 9

1.5.1. Método da impregnação 11

1.5.2. Métodos Coloidais 12

1.5.3. Método da Microemulsão 13

1.6. Preparação de nanopartículas bimetálicas 15

2. OBJETIVOS 17

3. EXPERIMENTAL 18

3.1 Preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C 18

3.2. Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores PtRu/C 21

3.3. Caracterização eletroquímica e avaliação eletrocatalítica dos eletrocatalisadores de PtRu/C. 22

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 25

4.1. Preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C no meio reacional água/2-propanol. 25

4.2. Preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C no meio reacional água/etileno glicol 35

5. CONCLUSÕES 46

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 48

7. TRABALHOS PRODUZIDOS POR ESTA DISSERTAÇÃO 49

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Esquema simplificado de uma célula a combustível.....2

FIGURA 2. Visão geral da fonte panorâmica de ^{60}Co. 19

FIGURA 3. Visão do sistema montado para a irradiação das misturas. 20

FIGURA 4. Esquema simplificado da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de eletro-oxidação do metanol [30]. 22

FIGURA 5. Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa [30].. 23

FIGURA 6. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C obtidos para diferentes razões volumétricas água/2 propanol. 28

FIGURA 7. Micrografia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador PtRu/C preparado no meio reacional água/2-propanol 75/25 (v/v). 30

FIGURA 8. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes razões volumétricas água/2-propanol. 31

FIGURA 9. Voltamogramas lineares dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diversas razões volumétricas água/2-propanol. 32

FIGURA 10. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional com diferentes razões volumétricas água/etileno glicol. 39

FIGURA 11. Micrografias de transmissão eletrônica dos eletrocatalisadores produzidos no meio reacional água/etileno glicol por métodos radiolíticos.....41

FIGURA 12. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes razões volumétricas água/etileno glicol. 42

FIGURA 13. Voltamogramas lineares dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em diversas razões volumétricas água/etileno glicol. 44

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Influência da razão água/2-propanol e dose total recebida na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais, razão atômica nominal Pt:Ru de 50:50 e taxa de dose 0,51 $kGyh^{-1}$). 26

TABELA 2. Influência da razão volumétrica água/etileno glicol e da dose total recebida na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C com 20% em massa de metais, razão atômica Pt:Ru de 50:50 e taxa de dose 0,51 $kGyh^{-1}$ 35

1. INTRODUÇÃO

1.1. Células a combustível

As células a combustível (CaC) de baixa temperatura constituem hoje um dos principais temas de pesquisa no conjunto das energias alternativas, destacando-se por seu caráter ambiental, por sua alta eficiência energética e pela versatilidade de suas possíveis aplicações. Nelas, a energia química de um combustível é transformada diretamente em energia elétrica com baixa ou nenhuma emissão de poluentes, dependendo do combustível utilizado [1-3].

Entre as aplicações, destacamos a possibilidade de uso como geradores elétricos estacionários em aplicações que requerem um fornecimento contínuo e ininterrupto de energia elétrica, implementando o conceito de geração distribuída apropriado tanto para grandes cidades quanto para localidades remotas. Também são apropriadas para uso como fonte de energia para aparelhos portáteis e em aplicações de transportes, substituindo as baterias e os motores a combustão interna [1-3].

As células a combustível não possuem partes móveis, o que reduz o desgaste e a possibilidade de quebra, e sua característica modular permite aumentar ou reduzir sua potência simplesmente adicionando ou removendo módulos e realizando ajustes no controle e na alimentação do combustível [1-3].

Dentre os diversos tipos de células a combustível, uma das mais promissoras é a célula a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC-*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), considerada como célula a combustível de baixa temperatura [3]. Nestas células a geração de energia elétrica ocorre por meio de reações químicas e eletroquímicas que envolvem a oxidação de um combustível (Hidrogênio, Metanol ou Etanol) e a redução do oxigênio (puro ou contido no ar). Este processo de produção de energia apresenta alta eficiência e, diferentemente das baterias convencionais, não necessitam de recarga, pois o combustível é alimentado externamente [4,5].

Na FIG. 1 apresenta-se, esquematicamente, uma célula a combustível que utiliza hidrogênio e ar.

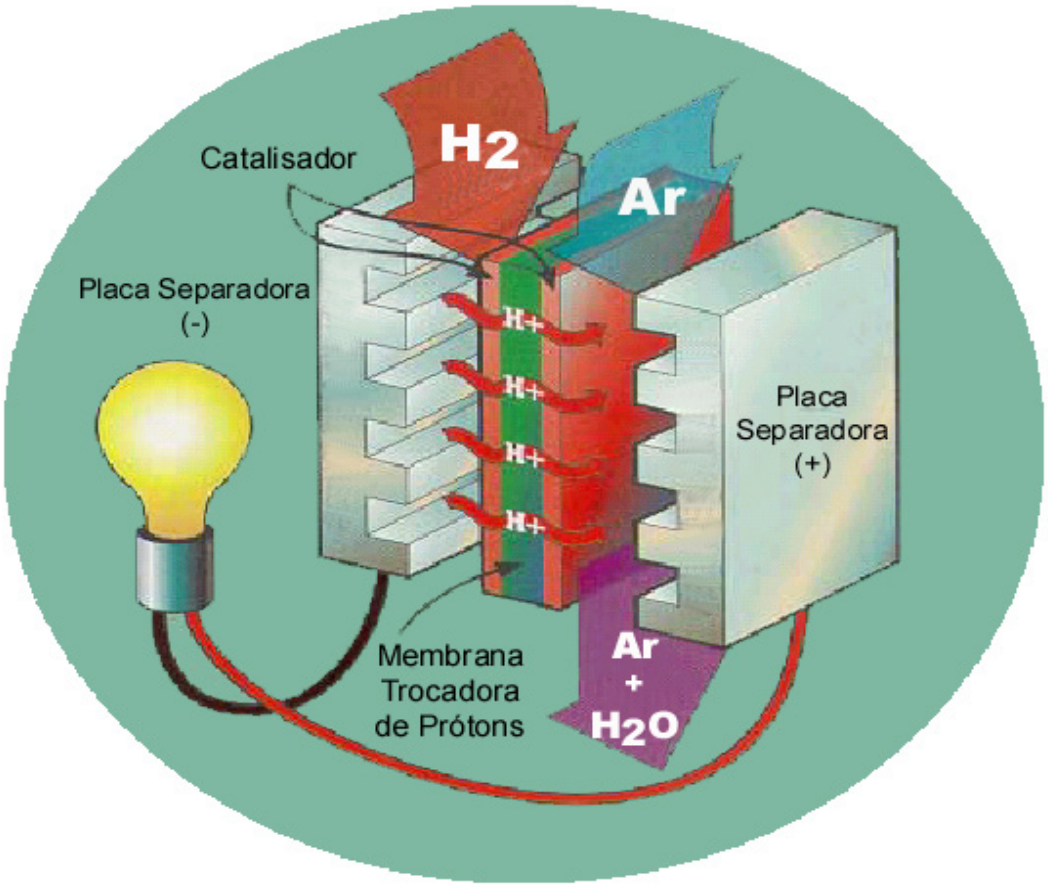

FIGURA 1. Esquema simplificado de uma célula a combustível.

Tais células, operando com gás hidrogênio de alta pureza no ânodo, geram como subprodutos apenas água e calor e, usando álcool – com oxidação completa- elas geram apenas água, calor e dióxido de carbono (CO_2). Atualmente, o gás hidrogênio é obtido principalmente pelo processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos ou pela eletrólise da água [6,7].

1.2. Células a combustível a metanol direto (DMFC)

Os inconvenientes operacionais de produção, armazenamento, transporte e distribuição que o gás hidrogênio ainda apresenta, fizeram aumentar o interesse por células a combustível que utilizam álcoois diretamente (*DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell*) [6]. Em aplicações móveis e portáteis, o álcool é uma alternativa interessante para a substituição do hidrogênio. Esta alternativa justifica-se pelo fato dele ser um combustível líquido a temperatura ambiente, por possuir alta densidade energética, por apresentar menores riscos e facilidade de manuseio e, principalmente, por contar com infra-estrutura de produção, de armazenamento e de distribuição [7].

O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados [4,6].

Em uma célula a combustível alimentada diretamente com metanol (DMFC - *Direct Methanol Fuel Cell*) temos as seguintes reações ocorrendo [4]:

Ânodo: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6\,H^+ + 6\,e^-$ (1)

Cátodo: $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6\,e^- \rightarrow 3\,H_2O$ (2)

Ou seja, no ânodo, a reação entre o metanol e a água produz dióxido de carbono (CO_2), elétrons (e^-) e prótons (H^+). Os elétrons são transferidos ao cátodo via circuito externo, onde são aproveitados para a realização de trabalho elétrico. Os prótons gerados na eletro-oxidação do metanol atravessam a membrana – condutora protônica – e, junto com o oxigênio, que é alimentado pelo catodo, formam a água.

Apesar de apresentar praticamente o mesmo potencial de circuito aberto que o gás hidrogênio (E^o = 1,21 V) a eletro-oxidação do metanol ocorre a velocidades reduzidas e consome grande parte de seu potencial gerado, o que

inviabiliza sua utilização prática. Assim, para propósitos tecnológicos torna-se necessário o uso de um eletrocatalisador capaz de quebrar as ligações C-H e O-H das moléculas do metanol e facilitar a reação dos intermediários resultantes com espécies que contenham oxigênio para formar CO_2, reduzindo assim as energias de ativação e aumentando a velocidade e o rendimento das reações [8-10].

A reação de eletro-oxidação do metanol na temperatura de operação destas células envolve mecanismos complexos que ainda não foram completamente elucidados e apresenta sérias limitações cinéticas. A platina que é um ótimo eletrocatalisador para a eletro-oxidação do hidrogênio puro não apresenta a mesma atividade na eletro-oxidação do metanol e na eletro-oxidação do gás hidrogênio contaminado por CO. Quando a célula é alimentada com um destes combustíveis, o eletrodo de platina pura apresenta o inconveniente de ser facilmente envenenado e desativado tanto pelo monóxido de carbono (CO) produzido como intermediário durante a eletro-oxidação do metanol, quanto pelo CO contido no hidrogênio produzido a partir da reforma de hidrocarbonetos e de combustíveis primários. Tal fato provoca uma forte redução na atividade eletrocatalítica e a posterior desativação dos eletrocatalisadores de platina pura [8-11].

Apesar de ser envenenada pela adsorção do monóxido de carbono (CO), o principal intermediário da reação de eletro-oxidação do metanol em meio ácido, não existe melhor eletrocatalisador que a platina para quebrar, a velocidades razoáveis, as ligações entre o carbono e o hidrogênio (C-H) e entre o oxigênio e o hidrogênio (O-H) existentes nas moléculas de metanol [8].

1.3. Mecanismos da reação de oxidação do metanol em Pt pura

O entendimento dos mecanismos de eletro-oxidação do metanol ainda apresenta algumas dificuldades devido à existência de diferentes rotas de reações cujos rendimentos dependem do potencial utilizado, do tempo de reação, da superfície e da estrutura do eletrocatalisador, da concentração do metanol utilizada [8-10].

Atualmente, acredita-se que a eletro-oxidação do metanol apresenta três rotas distintas e paralelas:

- Uma que leva à formação do formaldeído (HCHO) que pode ser oxidado a dióxido de carbono (CO_2);
- Outra que leva à formação de monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) que pode ser oxidado a dióxido de carbono (CO_2);
- Outra que pode levar a ácido fórmico (HCOOH) que também pode ser oxidado a dióxido de carbono (CO_2) [8-10].

Em uma DMFC com eletrodo de platina pura a eletro-oxidação completa do metanol envolve basicamente dois processos que ocorrem em regiões de potenciais diferentes. O primeiro processo envolve a adsorção das moléculas de metanol sobre os sítios de platina e requer vários sítios de adsorção vizinhos e vazios. As equações (3-6) representam as várias etapas envolvidas na adsorção dissociativa do metanol [8]:

$$CH_3OH \rightarrow CH_2OH + H^+ + e^- \quad (3)$$

$$CH_2OH \rightarrow CHOH + H^+ + e^- \quad (4)$$

$$CHOH \rightarrow COH + H^+ + e^- \quad (5)$$

$$COH \rightarrow CO + H^+ + e^- \quad (6)$$

Como visto acima, as várias etapas (3-6) formam espécies como CH_2OH, CHOH, COH, CO, todas adsorvidas nos sítios de platina, devido à dissociação da molécula de metanol [8-10].

Além disso, a existência de água e metanol no meio favorece a ocorrência de reações paralelas do metanol com sub-produtos, da água com sub-produtos e dos sub-produtos entre si, como por exemplo, nas equações (7-9) [8-10].

$$Pt + H_2O \rightarrow Pt(OH)_{ads} + H^+ + e^- \quad (7)$$

$$Pt(CO)_{ads} + Pt(OH)_{ads} \rightarrow 2Pt + CO_2 + H^+ + e^- \quad (7a)$$

$$HCOOH + CH_3OH \rightarrow HCOOCH_3 + H_2O \quad (8)$$

$$HCHO + 2(CH_3OH) \rightarrow (CH_2(OCH_3)_2) + H_2O \quad (9)$$

O rendimento destes produtos depende da concentração do metanol, da temperatura, da rugosidade do eletrodo e do tempo de reação [8]. Como o metanol não consegue remover o hidrogênio que já estiver adsorvido sobre a platina, então a adsorção do metanol sobre um eletrodo de platina pura só começa em potenciais próximos a 0,2 - 0,3 V *vs*. ERH, região onde os sítios de platina estão livres de hidrogênio e livres de água. O segundo processo envolve a adsorção e dissociação das moléculas de água, que são as doadoras de oxigênio para a reação de oxidação do CO. Sabe-se que em eletrodos de platina pura uma interação efetiva da água com a superfície do eletrodo só ocorre em potenciais entre 0,4 e 0,45 V *vs*. ERH [8].

Em relação às etapas determinantes da reação sabe-se que abaixo de 0,4 V *vs*. ERH as diferentes velocidades de adsorção do metanol na platina dependem das propriedades superficiais do eletrodo e da temperatura, sendo esta adsorção a etapa determinante da reação. Após esta primeira etapa de adsorção, em potenciais acima de 0,4 V *vs*. ERH começa a ocorrer a competição entre as próximas adsorções e a reação de remoção do CO. Para potenciais entre 0,4 e 0,7 V *vs*. ERH a oxidação do CO torna-se a etapa determinante da reação uma vez que nesta faixa de potencial já existe metanol adsorvido suficiente para promover a reação. Em potenciais acima de 0,7 V *vs*. ERH a competição entre o metanol e a água por sítios livres de platina aumenta e a adsorção do metanol volta a ser a etapa determinante da reação [8].

Considerando a necessidade de um doador de elétrons para a eletro-oxidação das espécies adsorvidas pode-se afirmar que a eletro-oxidação do metanol a CO_2, em eletrodos de platina pura, não ocorre em potenciais abaixo de 0,45 V *vs*. ERH uma vez que todos os sítios de platina estão cobertos por CO e nestes potenciais, a platina não consegue formar espécies OH adsorvidas que possam

efetuar a limpeza oxidativa das camadas de CO adsorvidas na superfície da platina [8-10].

Na prática, a quantidade de metanol adsorvida sobre o eletrodo de platina pura não exibe uma boa atividade em potenciais abaixo de 0,7 V *vs*. ERH, o que torna inviável a utilização de tais eletrodos na eletro-oxidação do metanol nas DMFC pois a operação destas células ocorre na faixa de 0,2 – 0,5 V *vs*. ERH [8].

1.4. Mecanismos da reação de oxidação do metanol em eletrocatalisadores de Pt-Ru

Devido às limitações científico-tecnológicas citadas acima existem vários estudos que buscam a otimização de eletrocatalisadores metálicos binários e ternários para ânodo das DMFC, utilizando vários tipos de óxidos e metais nobres. A maioria dos eletrocatalisadores propostos é baseada na modificação da platina ou em sua associação, na forma de ligas ou não, com algum outro óxido ou metal. Buscam-se co-catalisadores que promovam a formação de espécies oxigenadas superficiais a baixos potenciais e que sejam capazes de oxidar os intermediários da eletro-oxidação do metanol, amenizando assim o problema do envenenamento da platina [12-20]. Tais misturas ou ligas devem ser estáveis no ambiente redutor e oxidativo da célula, não prejudicar a adsorção do metanol sobre a platina e promover um aumento na atividade catalítica da eletro-oxidação do metanol [11,14].

Após três décadas de pesquisas os eletrocatalisadores contendo nanopartículas de PtRu suportadas em carbono continuam sendo os mais ativos para a reação de eletro-oxidação do metanol nos potenciais de operação de uma célula a combustível tipo DMFC [11,12, 15,17-22]. Tal característica deve-se ao fato de que eletrocatalisadores contendo platina e rutênio e ligas de PtRu começarem a oxidar o CO a CO_2 em potenciais menores (aproximadamente 0,3 V *vs*. ERH) que o potencial de eletro-oxidação do CO na Pt (acima de 0,7 V *vs.* ERH), isto reduz a cobertura superficial de CO sobre a platina e torna estas ligas mais tolerantes ao CO nos potenciais de interesse das DMFC (0,2 - 0,5 V *vs.* ERH) [4,8-11, 19].

A melhora da atividade catalítica do eletrocatalisador PtRu é atribuída ao mecanismo bi-funcional e ao efeito eletrônico [8-11,23]. Pelo mecanismo bi-funcional um eletrocatalisador efetivo na eletro-oxidação do metanol deve conter, no mínimo, dois tipos de elementos superficiais, um que adsorva o metanol e ative a ligação C-H, reduzindo a energia de ligação e outro que adsorva e ative as moléculas de água a fim de produzir espécies OH adsorvidas, em sítios vizinhos aos sítios do primeiro elemento [8-11]. No caso, atualmente sabe-se que o elemento mais ativo na adsorção do metanol, na temperatura e potencial de operação de uma DMFC, é a platina e o elemento mais ativo na adsorção da água, nas mesmas condições, é o rutênio.

As equações (10-14) representam o mecanismo bi-funcional atuante na reação de eletro-oxidação do metanol em eletrocatalisadores de Pt-Ru [19]:

$$CH_3OH + Pt(H_2O) \rightarrow Pt(CH_3OH)_{ads} + H_2O \quad (10)$$

$$Pt(CH_3OH)_{ads} \rightarrow Pt(CO)_{ads} + 4\,H^+ + 4e^- \quad (11)$$

$$Ru(H_2O) \rightarrow RuOH + H^+ + e^- \quad (12)$$

$$Pt(CO)_{ads} + RuOH \rightarrow Pt + Ru + CO_2 + H^+ + e^- \quad (13)$$

$$Ru(CO)_{ads} + RuOH \rightarrow 2Ru + CO_2 + H^+ + e^- \quad (14)$$

Assim, as propriedades de cada metal devem ser complementares, ou seja, enquanto a platina atua na adsorção dissociativa do metanol, o rutênio deve atuar na adsorção dissociativa da água sem, contudo, interferir na adsorção do metanol. A escolha destes metais baseia-se no fato de que, na temperatura de operação da célula (80 - 95^{0}C), abaixo de 0,4 V *vs*. ERH a platina é um bom eletrocatalisador para a adsorção do metanol embora não seja efetiva na dissociação da água, enquanto que, nas mesmas condições e também abaixo de 0,4 V *vs*. ERH, o rutênio é um bom eletrocatalisador para a adsorção dissociativa da

água. O fato de ambos os metais realizarem concomitantemente, sob o mesmo potencial, processos complementares e diferentes (adsorção do metanol sobre a Pt e adsorção da água sobre o Ru) possibilita o inicio da eletro-oxidação do metanol em potenciais menores e um maior rendimento da célula [8-11, 23].

A melhora da atividade catalítica do eletrocatalisador de PtRu atribuída ao efeito eletrônico é justificada, principalmente nas ligas PtRu, pela interação provocada pelos orbitais do rutênio sobre os orbitais da platina. Isto contribui com a densidade eletrônica do orbital d da platina produzindo uma carga mais positiva sobre o carbono e reduzindo a energia de ligação do CO sobre a platina, tornando-o mais susceptível ao ataque da água, o que facilita sua oxidação a CO_2 [8-11, 23].

1.5. Métodos de Preparação de eletrocatalisadores suportados (nanopartículas metálicas suportadas em carbono)

Como as reações eletródicas nas células a combustível são reações de adsorção de espécies eletroativas na superfície dos eletrocatalisadores, sua atividade catalítica é fortemente dependente do tamanho de partícula, da uniformidade da distribuição do metal sobre o suporte, da forma, da área e da estrutura e composição superficiais do eletrodo [8]. Tais dependências justificam os recentes esforços no desenvolvimento de novos métodos de preparação de nanopartículas suportadas em carbono [4,8,12,20].

Os recentes desenvolvimentos e investigações dos métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas com propriedades eletrocatalíticas para uso em células a combustível utilizam um suporte condutor de alta área superficial com o objetivo de se obter maior uniformidade na distribuição e aumentar a área superficial do metal exposta para a reação. Desta forma o controle do tamanho das partículas metálicas e uma boa distribuição destas sobre o suporte melhoram suas propriedades eletrocatalíticas [4,20].

Os métodos de preparação destas nanopartículas podem ser divididos em métodos físicos e métodos químicos.

Os principais métodos físicos procedem através da atomização dos metais sob vácuo, por evaporação térmica ou por “sputtering”. Nestes métodos é mais difícil se obter nanopartículas de tamanho uniforme distribuídas sobre o suporte, principalmente quando são necessárias altas cargas dos metais. Para a preparação de nanopartículas contendo mais de um metal por estes métodos, pode-se também não obter distribuições uniformes desses metais nas nanopartículas obtidas. Outra desvantagem destes métodos físicos é que a deposição destes metais em suportes porosos de alta área superficial, como o carbono VULCAN® XC72, não possibilita a penetração das nanopartículas geradas nas regiões internas destes suportes [4,20].

Os métodos químicos utilizam um precursor metálico, ou no estado iônico ou molecular, os quais são convertidos em átomos metálicos, que se agregam formando as nanopartículas. Estas podem ser estabilizadas por um suporte ou por um agente protetor que inibem seu crescimento. Assim, podem ser formadas nanopartículas suportadas com tamanho controlado. Os precursores geralmente estão dissolvidos em uma fase liquida aquosa ou orgânica. A etapa química de mudança do precursor metálico dissolvido para sólido metálico é promovida pela ação de um agente redutor. Para uso em células a combustível o suporte mais utilizado é o carbono amorfo poroso de alta área superficial, embora outras formas de carbono com micro-poros controlados ou mesoporosos apresentem desempenhos um pouco melhor [4,20].

Entre os métodos usuais de preparação de eletrocatalisadores metálicos suportados, destacamos [4,20]:

a) Método da impregnação seguida de redução química: onde os íons ou precursores metálicos são impregnados em um suporte antes de sua redução. A redução química dos íons

ou precursores metálicos pode ser feita em solução ou em fluxo de hidrogênio a alta temperatura.

b) Métodos coloidais: Onde se restringe o crescimento das nanopartículas, ou por impedimento eletrostático ou pela adição de um agente protetor que adere à superfície das nanopartículas assim que elas se formam impedindo sua aglomeração.

c) Método da micro-emulsão: Onde a reação de redução química dos íons ou precursores metálicos é confinada dentro de micro-emulsões, que são compostas de gotículas da ordem de micro ou nanômetros constituídas de um líquido contendo o precursor metálico circundado por moléculas de surfactante. A reação química e o processo de transferência de massa são confinados dentro das gotículas e o crescimento das nanopartículas é limitado por suas dimensões.

1.5.1. Método da impregnação

Consiste inicialmente na impregnação de um suporte com um precursor metálico dissolvido e a posterior redução do precursor formando as nanopartículas metálicas. Este é um método simples e comumente utilizado na preparação de eletrocatalisadores. A etapa de redução pode ser química ou eletroquímica. Os redutores químicos mais comuns são a hidrazina, o boroidreto, o ácido fórmico e o hidrogênio. No caso da redução por hidrogênio normalmente é necessário o uso de temperaturas acima de 300°C. O controle do tamanho de partículas e de sua distribuição sobre o suporte depende de vários fatores. A morfologia do substrato poroso e a distribuição do tamanho dos poros exercem papel importante na penetração e molhabilidade do precursor além de confinar e limitar o crescimento das nanopartículas [4,12,20].

O principal problema deste método de impregnação é a falta de controle do tamanho de partículas, exceto quando o substrato poroso apresenta uma distribuição de tamanho de poros regular, como um substrato de carbono poroso altamente ordenado. Normalmente observa-se uma distribuição de tamanho de partículas desde a escala micrométrica até a nanométrica. Usando-se métodos eletroquímicos na etapa de redução, o tempo de reação e o crescimento das partículas podem ser controlados pela intensidade e pelo tempo da corrente elétrica utilizada [4,12,20].

1.5.2. Métodos Coloidais

O método coloidal é amplamente utilizado na síntese de nanopartículas metálicas com tamanho controlado e tem por base a redução química de um precursor metálico na presença de um agente protetor. Colóides metálicos podem se formar tanto em meio orgânico quanto em meio aquoso. Nestes métodos pode-se obter uma distribuição do tamanho de partículas bem estreita através da estabilização das nanopartículas por impedimento estérico ou por cargas eletrostáticas [20]. No caso de íons adsorvidos ou colóides carregados o crescimento das nanopartículas é reprimido pela repulsão das cargas de mesmo sinal [4,12,20].

A estabilização por efeito estérico é exercida pela cobertura das nanopartículas com moléculas orgânicas, como por exemplo, sais de alquilamônio quaternário (NR_4^+), fosfinas (PPh_3), polivinilpirrolidona (PVP) e polivinilalcool (PVA) [20].

Embora os métodos coloidais possam fornecer uma distribuição de tamanho de partículas bem estreita, a principal desvantagem destes métodos é que a presença de agentes protetores ligados às nanopartículas obtidas pode dificultar a função catalítica das mesmas. A proteção orgânica pode ser removida pela lavagem em um solvente apropriado ou por decomposição em atmosfera inerte a alta

temperatura. Antes da remoção do agente protetor, a adsorção em um suporte catalítico é recomendada para evitar a aglomeração em partículas maiores [4,12,20].

Existe uma rota de preparação de nanopartículas metálicas sem o uso de agentes protetores. Esta rota pode ser executada para a obtenção de certos metais utilizando-se combinações apropriadas de precursores, solventes, agentes redutores e eletrólitos. Por esta rota, Wang e colaboradores [24,25] relataram o uso de hidróxido de sódio dissolvido em etileno glicol como solvente na preparação de nanopartículas metálicas de platina sem o uso de agentes protetores. Neste caso foi detectada a presença de etileno glicol após a precipitação e adsorção em um suporte sugerindo que as nanopartículas metálicas poderiam estar sendo protegidas pelo etileno glicol, o qual estaria atuando tanto como solvente quanto como agente protetor. A importância da constatação de que o etileno glicol pode atuar como agente estabilizante está relacionada à facilidade de sua remoção da superfície das nanopartículas. Ele tanto pode ser removido pela lavagem quanto por eletro-oxidação durante o uso do eletrocatalisador como ânodo das células a combustível. O desempenho eletrocatalítico destas nanopartículas de platina suportadas, preparadas por este método foi reportado por Zhou e colaboradores [26] que prepararam eletrocatalisadores PtRu/C em água e etileno glicol, sem agente estabilizante e avaliaram o tamanho e a distribuição das nanopartículas variando condições operacionais como razão água/etileno glicol sugerindo que o tamanho das partículas pode ser controlado pela quantidade de água na solução inicial [26].

1.5.3. Método da Microemulsão

Este método pode oferecer uma boa flexibilidade no controle simultâneo do tamanho e da composição de nanopartículas metálicas. Neste método a reação química é confinada dentro de uma microemulsão, a qual é composta por gotículas da ordem de nanômetros constituídas de um líquido contendo o precursor metálico circundado por moléculas de surfactante. A microemulsão é uniformemente dispersa em uma fase liquida contínua que é imiscível com a fase aquosa contendo o precursor metálico. Normalmente a fase líquida dispersa é um óleo e a água forma o

meio contínuo. A microemulsão reversa é uma microemulsão de água em óleo. Pode-se também adicionar um co-surfactante para modificar o tamanho das gotículas [4,20].

Como as etapas químicas são conduzidas dentro das gotículas estabilizadas pelos surfactantes, estas atuam como um nano-reator, assim uma distribuição de tamanho de partículas bem estreita pode ser obtida. A introdução de um agente redutor como a hidrazina nas gotículas contendo os íons metálicos é obtida pela agitação e/ou tempo de reação, o qual é da ordem de minutos [4,20].

O tamanho e a distribuição das nanopartículas também pode ser controlado e melhorado por um método de duas microemulsões com o agente redutor confinado também em uma emulsão separada. A técnica das duas microemulsões tem sido aplicada na preparação de nanopartículas bimetálicas de Pt-Co e Pt-Ru [20]. A composição final das nanopartículas bimetálicas podem ser facilmente controlada pela razão dos metais nas soluções precursoras [4,20].

O estreito controle do tamanho de partículas apresentado pelos métodos de microemulsão parece ser tolerante a pequenas variações nos parâmetros do processo, como a quantidade de surfactantes e a concentração da solução precursora [4,20].

Após a etapa de redução, as nanopartículas são protegidas contra aglomerações pelas moléculas de surfactante. Similarmente ao método coloidal onde são usados agentes protetores, as nanopartículas podem ser adsorvidas em um suporte poroso antes da remoção das moléculas de surfactante. Contudo, o método da microemulsão além de requerer o uso de moléculas de surfactantes de preço elevado, necessita também de etapas de lavagem ou de calcinação para a remoção dos surfactantes, o que pode ser antieconômico para preparação em larga escala [4,20].

1.6. Preparação de nanopartículas bimetálicas

O desenvolvimento de eletrocatalisadores contendo mais de um metal para células a combustível de baixa temperatura está centrado no uso da platina e suas ligas. Nestas aplicações existem três reações importantes que são a reação de oxidação do hidrogênio, oxidação do metanol e redução do oxigênio. Enquanto a eletrocatálise da reação de oxidação do hidrogênio já está bem resolvida com o uso de eletrocatalisadores a base de platina, a tolerância ao CO contido no hidrogênio proveniente da reforma de hidrocarbonetos continua sendo um desafio [8-11].

A oxidação direta do metanol continua sendo um problema devido ao envenenamento da platina pelo principal intermediário gerado durante a eletro-oxidação do metanol. Assim, estudos extensivos têm sido feitos buscando o desenvolvimento de um eletrocatalisador mais tolerante ao monóxido de carbono na temperatura de operação da célula. Até hoje, o melhor catalisador aceito é um bimetálico contendo platina e rutênio, onde a adição do segundo metal com facilidade de formação de óxidos em baixos potenciais que auxiliam na oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono [4,8-11].

As maiores dificuldades na preparação destes eletrocatalisadores estão no controle do tamanho e composição das partículas e em sua distribuição sobre o substrato condutor. As etapas químicas para a conversão de diferentes precursores ao estado metálico apresentam velocidades diferentes e os diferentes metais podem apresentar diferentes estabilidades. Também existe a possibilidade da formação de agregados físicos dos vários metais em separado, ao invés de uma liga mista. Embora apresente maiores custos, o método da microemulsão pode oferecer uma vantagem em relação aos outros pois existe uma maior facilidade de se ter uma distribuição uniforme dos precursores metálicos líquidos nas microemulsões [4,20].

Delcourt e colaboradores [27] prepararam eletrocatalisadores utilizando processos radiolíticos. A síntese radiolítica é um método que utiliza a energia de

uma radiação para a redução química de íons metálicos presentes em uma solução aquosa.

Neste método foram utilizados sais de platina e rutênio dissolvidos em uma mistura água/2-propanol sob atmosfera de monóxido de carbono (CO). A solução resultante foi submetida à radiação gama e ao feixe de elétrons, levando à formação de nanopartículas metálicas bastante homogêneas, as quais eram estabilizadas pelo monóxido de carbono. Após este procedimento as nanopartículas obtidas foram impregnadas no suporte de carbono. Os autores relatam que os eletrocatalisadores preparados desta forma apresentam nanoparticulas metálicas na faixa de 2 - 3 nm e que o tamanho independe da carga de metal no eletrocatalisador e da área do suporte, o que foi observado mesmo com cargas de até 60% de metais [27].

2. OBJETIVOS

O trabalho visa desenvolver uma nova rota de preparação de eletrocatalisadores para células a combustível de baixa temperatura utilizando radiação gama proveniente de uma fonte de Cobalto-60. O processo desenvolvido neste trabalho busca simplificar a metodologia utilizada por Delcourt e colaboradores [27] no preparo de eletrocatalisadores utilizando radiação gama.

Assim, neste projeto serão preparadas nanopartículas PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisadores PtRu/C) utilizando radiação gama através de um procedimento no qual a redução dos metais e sua ancoragem no suporte de carbono serão executados em uma única etapa. Serão variadas no meio reacional, a razão volumétrica água/álcool e a dose total recebida. Os eletrocatalisadores obtidos serão caracterizados por espectroscopia de raios X por energia dispersiva de raios X (EDX), por análise de difração de raios X (DRX) e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a fim de determinar a razão atômica Pt:Ru obtida, a composição de fases o tamanho e a distribuição das nanopartículas formadas.

Os eletrocatalisadores serão testados na eletro-oxidação do metanol por voltametria cíclica (VC) usando a técnica de eletrodo de camada fina porosa.

Os resultados serão comparados ao eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK, o qual é considerado como referência em termos de desempenho para a oxidação de misturas H_2/CO e de metanol [4,22].

3. EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C

Os eletrocatalisadores contendo nanopartículas de platina e rutênio suportados em carbono (PtRu/C) com 20% em massa de metais e razão atômica nominal Pt:Ru de 50:50 foram preparados utilizando como fonte de metais o ácido cloroplatínico hexaidratado ($H_2PtCl_6.6H_2O$ - Aldrich) e cloreto de rutênio hidratado ($RuCl_3.1,5H_2O$ - Aldrich), os álcoois 2-propanol (Merck) e etileno glicol (Merck) e o suporte de carbono Vulcan® XC72R. Os sais metálicos e o suporte de carbono foram adicionados a soluções água/2-propanol e água/etileno glicol, com diferentes razões volumétricas (100/0, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75, 10/90, 0/100 (v/v)).

As misturas resultantes, acondicionadas em balões volumétricos de 50 ml, foram tratadas em banho de ultra-som por 5 min e, posteriormente, saturadas com argônio por 10 min para retirar o oxigênio da mistura.

Após este tratamento as misturas foram irradiadas, sob agitação, em uma fonte panorâmica de ^{60}Co (CTR/IPEN-SP), de atividade 798,2 Ci (Agosto/2005) com doses variando entre 1 e 30 kGy (Gray (Gy) - unidade de dose absorvida onde 1 Gy = 1 J/Kg ;Taxa de dose da fonte = 0,51 $kGyh^{-1}$ a 6,5 cm da fonte).

Na FIG. 2 apresenta-se uma visão geral do aparato montado para a irradiação das amostras na fonte panorâmica de cobalto-60 (CTR-IPEN-SP), com destaque para a disposição radial dos balões (em relação ao eixo central dentro do qual a fonte é suspensa) contendo as misturas a serem irradiadas.

FIGURA 2. Visão geral da fonte panorâmica de ^{60}Co.

Na FIG. 3 apresenta-se uma vista detalhada da disposição dos balões contendo a mistura a ser irradiada e do agitador magnético utilizado durante a irradiação das amostras.

FIGURA 3. **Visão do sistema montado para a irradiação das misturas.**

Após a irradiação, as misturas foram filtradas e o sólido (eletrocatalisador PtRu/C) foi lavado com água em excesso e secas a 70°C por 2 h.

Inicialmente a avaliação das doses aplicadas (kGy) a soluções contendo razão atômica de metais Pt:Ru 50:50 e razão água/2-propanol 50/50 (v/v) e água/etileno glicol 50/50 (v/v) foi realizada de forma qualitativa através da análise visual da coloração da solução resultante do processo de irradiação após a etapa de filtração. A coloração incolor da solução, após a filtração indica, que os íons metálicos presentes na mistura sofreram redução química e foram ancorados no suporte de carbono. Soluções coloridas indicavam qualitativamente que nem todos os íons metálicos de platina e/ou rutênio da mistura foram reduzidos.

Após determinar a dose adequada para que ocorra a redução completa dos íons metálicos presentes na solução foram variadas as razões volumétricas do meio reacional água/2-propanol e água/etileno glicol de 100/0, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75, 10/90, 0/100 (v/v).

3.2. Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores PtRu/C

As razões atômicas Pt:Ru dos eletrocatalisadores produzidos foram determinadas por análise de raios X por energia dispersiva (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 por difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Multiflex usando uma fonte de radiação CuKα (λ=1,54056 Å), com velocidade de varredura de 2°min^{-1} . O tamanho médio de cristalito foi estimado usando a equação de Scherrer [20, 28].

A microscopia de transmissão eletrônica (TEM) foi realizada utilizando um aparelho Carl Zeiss Cem 902 com uma câmara CCD PROSCAN de alta velocidade e baixa velocidade de varredura e digitalizada (1024 X 1024 pixels, 8 bits) usando o programa Analysis. A medida do tamanho de partícula foi determinada usando o programa Image Tool.

3.3. Caracterização eletroquímica e avaliação eletrocatalítica dos eletrocatalisadores PtRu/C.

A caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores e sua atividade para a eletro-oxidação do metanol foram realizadas por voltametria cíclica (VC) utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [29,30].

A célula eletroquímica utilizada foi uma célula convencional de um compartimento com o corpo confeccionado em vidro pirex. Esta célula possui uma tampa confeccionada em Teflon®, com orifícios para o eletrodo de referência, eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e mangueira para fluxo de gases. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), o contra eletrodo constitui-se de uma placa de platina platinizada soldada a um fio de platina [30].

Na FIG. 4 mostra-se um esquema simplificado desta célula com seus principais componentes.

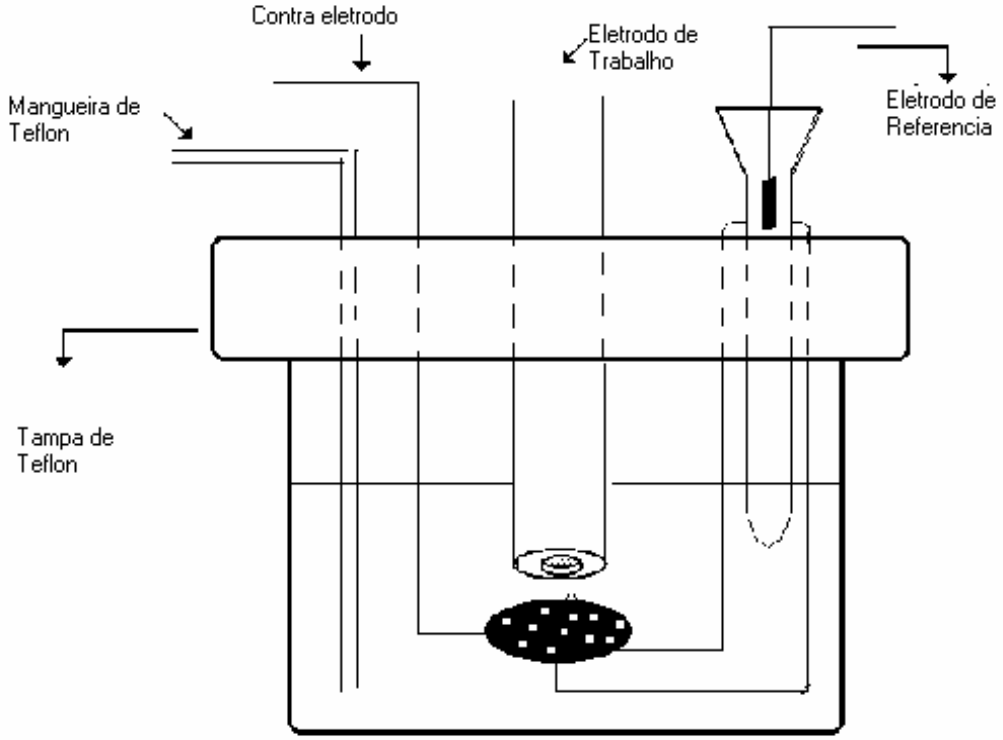

FIGURA 4. **Esquema simplificado da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de eletro-oxidação do metanol [30].**

Para a confecção do eletrodo contendo a camada fina porosa, um cilindro de grafite pirolítico (0,36 cm^2) foi moldado em Teflon® de maneira que pudesse ser acoplado a um suporte especialmente construído para se adaptar ao sistema de eletrodo de disco rotatório. No cilindro de grafite foi feita uma cavidade (0,3 mm de profundidade) para a colocação da camada ativa do eletrocatalisador disperso.

Na FIG. 5 apresenta-se um esquema simplificado do eletrodo de camada fina porosa.

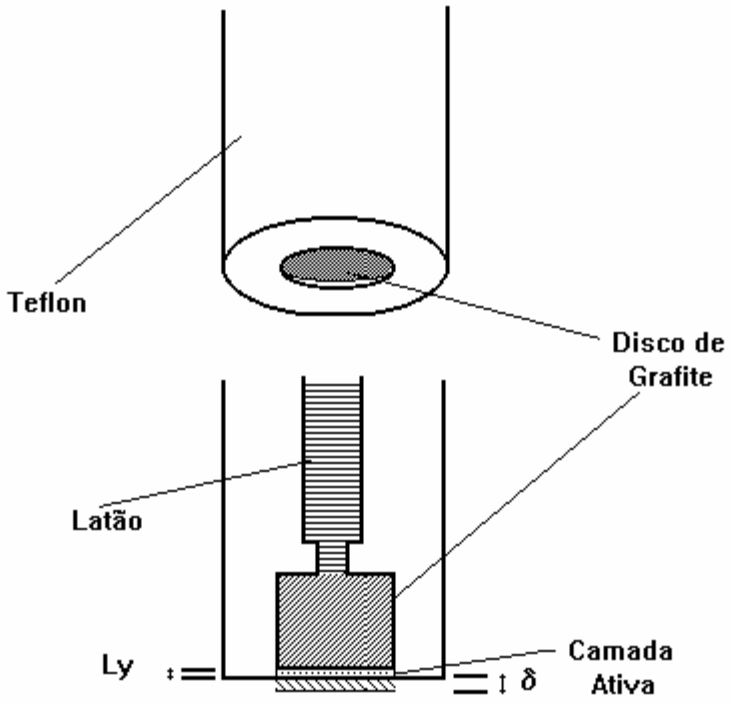

FIGURA 5. **Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa [30].**

O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela adição de 20 mg do eletrocatalisador e 3 gotas de solução de Teflon® em 50 mL de água. A mistura resultante foi colocada em um sistema de ultra-som por 10 min sob agitação. Após este período a mistura foi filtrada em um filtro Millipore HAWP04700. A mistura ainda

úmida será foi retirada do filtro com o auxilio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo (0,30 mm de profundidade e 0,36 cm^2 de área), sob pressão, procurando deixar a superfície mais homogênea possível. A quantidade de eletrocatalisador no eletrodo de trabalho foi determinada com precisão de 0,0001 g. As medidas eletroquímicas foram realizadas, à temperatura ambiente, em um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQP01 acoplado a um computador. O desempenho do eletrodo de camada fina porosa ficou estabelecido através de voltamogramas cíclicos obtidos em uma solução de 0,5 $molL^{-1}$ de H_2SO_4 saturada com nitrogênio.

Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos também em soluções 0,5 $molL^{-1}$ de H_2SO_4 e velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}.

Os estudos da eletro-oxidação do metanol foram realizados à temperatura ambiente utilizando soluções 1,0 $molL^{-1}$ de metanol (CH_3OH) em 0,5 $molL^{-1}$ de H_2SO_4. Nestes experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em amperes e normalizados por grama de platina (A g_{Pt}^{-1}). A quantidade de platina foi calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina. O eletrocatalisador PtRu/C E-TEK (20% massa, razão atômica Pt:Ru de 50:50, Lote #3082401) foi utilizado para comparação por ser considerado como referência em termos de desempenho na oxidação de misturas H_2/CO e na oxidação direta de metanol [22, 31,32].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C no meio reacional água/2-propanol.

A preparação das nanopartículas PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisadores PtRu/C) foi realizada através da redução dos íons metálicos na presença do suporte de carbono utilizando como meio reacional uma solução água/2-propanol, a qual quando submetida à radiação gama leva à excitação e ionização das moléculas de água ocasionando a formação das espécies mostradas na equação 15 [27].

$$H_2O \rightarrow e_{aq}^{-}, H^{+}, H^{\cdot}, {}^{\cdot}OH, H_2O_2, H_2 \qquad (15)$$

Os elétrons aquosos, e_{aq}^{-}, e as espécies $H^{\cdot}$, nas condições estudadas, são fortes agentes redutores e reduzem os íons metálicos, M^{+}, ao estado de valência zero, M^{0}, (equações 16 e 17):

$$M^{+} + e_{aq}^{-} \rightarrow M^{0} \qquad (16)$$

$$M^{+} + H^{\cdot} \rightarrow M^{0} + H^{+} \qquad (17)$$

Similarmente, para íons multivalentes, no caso Pt(IV) e Ru (III), a redução ocorre em múltiplas etapas. Por outro lado, os radicais ${}^{\cdot}OH$ são capazes de oxidar os íons ou átomos para estados de oxidação mais altos e assim contrabalançar as reações de redução (equações 16 e 17). Assim, adiciona-se à solução capturadores de radicais ${}^{\cdot}OH$, como o 2-propanol, o qual reage com estes radicais levando a formação de radicais de álcoois secundários que possuem um forte poder redutor (equação 18) que também são também capazes de reduzir os íons metálicos (equação 19) [27]:

$$(CH_3)_2CHOH + {}^{\cdot}OH \rightarrow (CH_3)_2\dot{C}OH + H_2O \qquad (18)$$

$$M^{+} + (CH_3)_2\dot{C}OH \rightarrow M^{0} + (CH_3)_2CO + H^{+} \qquad (19)$$

Nas condições de preparação utilizadas, os átomos metálicos formados nestas reações se aglutinam ocasionando a formação das nanopartículas metálicas PtRu suportadas no carbono (Equação 20) [27].

$$M^0 + M^0 \rightarrow M_2^0 \qquad (20)$$

Na TAB. 1 são apresentadas as influências da razão água/2-propanol e da dose total recebida nas razões atômicas dos metais depositados e no tamanho de cristalitos produzidos na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C.

TABELA 1. Influência da razão água/2-propanol e dose total recebida na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais, razão atômica nominal Pt:Ru de 50:50 e taxa de dose 0,51 kGyh^{-1}).

Água/2-propanol (v/v)	Dose total (kGy)	Cor do meio reacional após a irradiação	Razão atômica EDX (Pt:Ru)	*Tamanho médio de cristalito (nm)
90/10	3,06	Amarelo claro	33:67	4,3
75/25	3,06	incolor	49:51	3,7
50/50	3,06	incolor	44:56	4,3
25/75	3,06	incolor	45:55	3,5
10/90	12,24	marrom	25:75	--

* O tamanho médio de cristalito foi estimado a partir do difratograma de raios X utilizando a equação de Scherrer [28].

Quando se irradia o meio reacional com uma razão água/2-propanol de 90/10 com uma dose de radiação de 3,06 kGy observa-se, após a separação do eletrocatalisador, que o meio reacional apresenta uma coloração amarela indicando que parte dos íons metálicos ainda permanecem na solução. Inicialmente o meio reacional, antes de ser acrescentado o suporte de carbono, apresenta uma coloração marrom devido à presença dos íons Pt(IV) e Ru(III). Assim, a coloração amarela sugere a presença de metais na solução, o que pode ser confirmado pela análise de EDX no material obtido a qual, partindo de uma razão atômica Pt:Ru de 50:50, apresentou uma razão atômica Pt:Ru de 33:67. Para razões água/2-propanol de 75/25, 50/50, 25/75 o meio reacional apresenta-se incolor após o período de 6h

de irradiação (Dose recebida 3,06 kGy) indicando que ocorreu a redução total dos íons platina(IV) e rutênio(III) presentes no meio reacional. Nestas condições, as razões atômicas Pt:Ru obtidas são muito similares as razões atômicas nominais. Quando se utiliza uma razão volumétrica água/2-propanol de 10/90, observa-se que também não ocorre a redução total dos íons metálicos, pois o filtrado ainda apresenta uma coloração marrom. Nesta razão volumétrica mesmo aumentando o tempo de irradiação para 24 horas (Dose recebida 12,24 kGy) praticamente não ocorreu variação na coloração da solução, indicando que a maior parte dos íons metálicos ainda permanecem na solução. Obteve-se neste caso, por EDX, uma razão atômica Pt:Ru de 25:75.

O diâmetro médio de cristalitos obtidos pela equação de Scherrer [28] para os eletrocatalisadores preparados no meio reacional água/2-propanol encontra-se na faixa de 3 – 5 nm.

Na FIG. 6 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes razões volumétricas água/2-propanol e com razão atômica nominal Pt:Ru de 50:50.

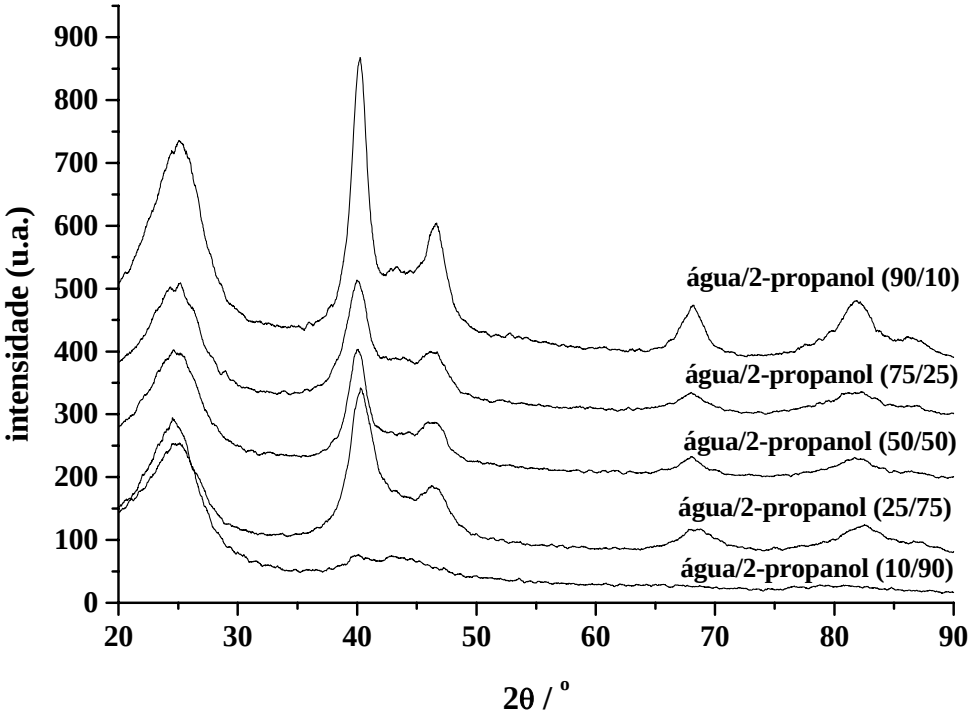

FIGURA 6. Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C obtidos para diferentes razões volumétricas água/2 propanol.

O pico que aparece próximo a $2\theta = 25^o$ é proveniente do suporte de carbono Vulcan® XC72R e está presente em todos os difratogramas. Os eletrocatalisadores PtRu/C preparados com razões volumétricas água/2-propanol (v/v) de 90/10, 75/25, 50/50 e 25/75 apresentaram cinco picos de difração próximos a $2\theta = 40^o$, 47°, 67°, 82° e 87° , os quais são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e ligas de platina [28]. Observa-se também nestes difratogramas a presença de um pico a aproximadamente 44° o qual pode ser

atribuído à fase rutênio metálico ou a uma fase rica em rutênio com estrutura hexagonal compacta (hcp) [28]. Para o eletrocatalisador PtRu/C preparado com razão água/2-propanol de 10/90, devido à baixa quantidade de platina e rutênio presente neste material, observa-se apenas o pico mais intenso da estrutura cfc da platina ($2\theta = 40^o$) e também o pico correspondente à fase rutênio em $2\theta = 44^o$, pois este material apesar da pequena quantidade de platina e rutênio, apresentou uma razão atômica Pt:Ru de 25:75.

Na FIG. 7 é mostrada a imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do eletrocatalisador preparado no meio água/2-propanol com razão volumétrica 75/25. A barra de escala representa 40 nm.

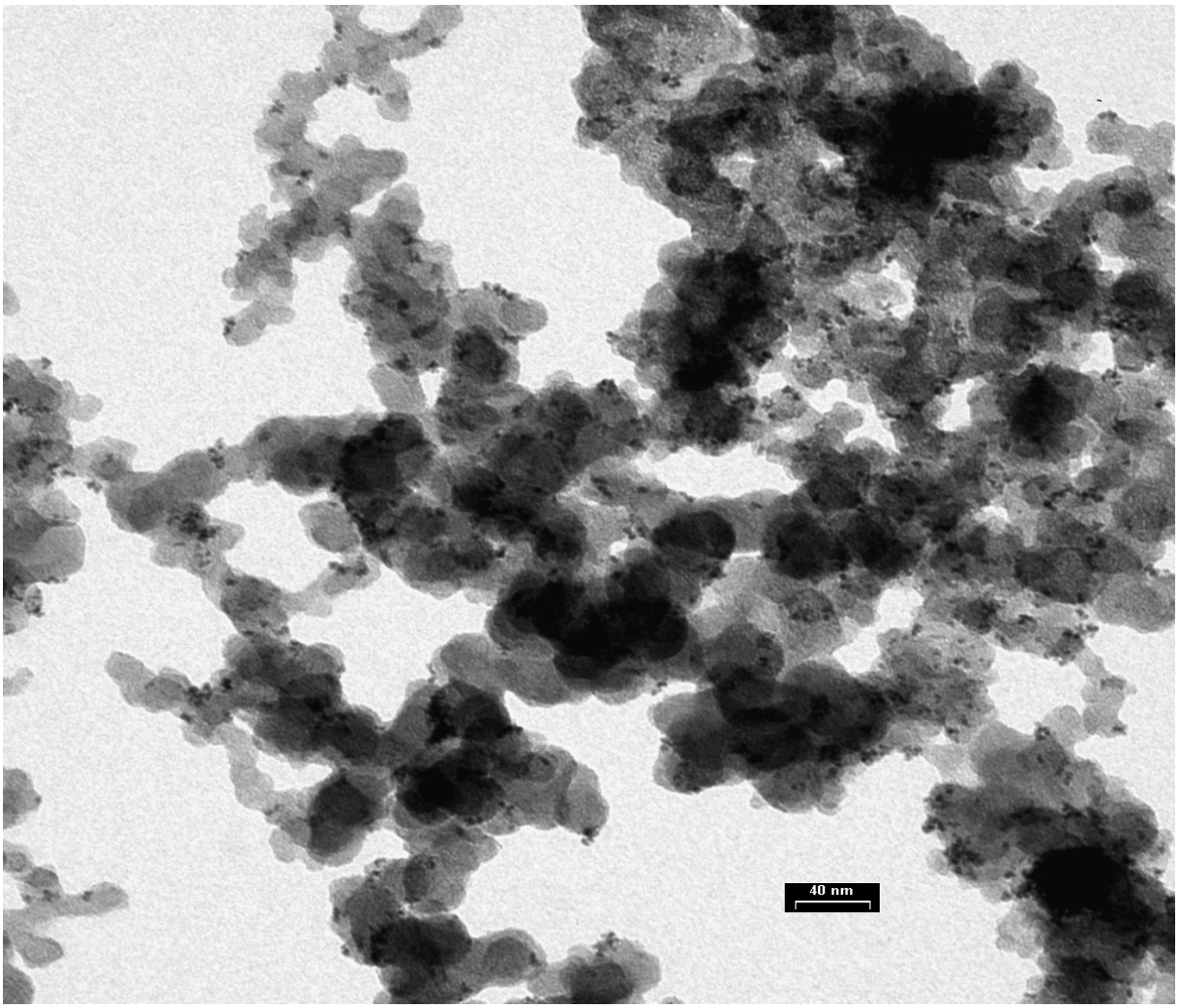

FIGURA 7. Micrografia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador PtRu/C preparado no meio reacional água/2-propanol 75/25 (v/v).

O eletrocatalisador preparado no meio reacional água/2-propanol 75/25 (v/v) apresentou tamanho médio de partícula de (4,89 ± 1,28) nm. Este tamanho médio de partícula é maior que o tamanho de partículas dos eletrocatalisadores comerciais da E-TEK (2 – 3 nm) [4,22] utilizado para fins de comparação de atividade.

Na FIG. 8 são apresentados os voltamogramas cíclicos (VC) dos eletrocatalisadores obtidos em 0,5 $molL^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}, na ausência de metanol, para as diversas razões volumétricas água/2-propanol, à temperatura ambiente.

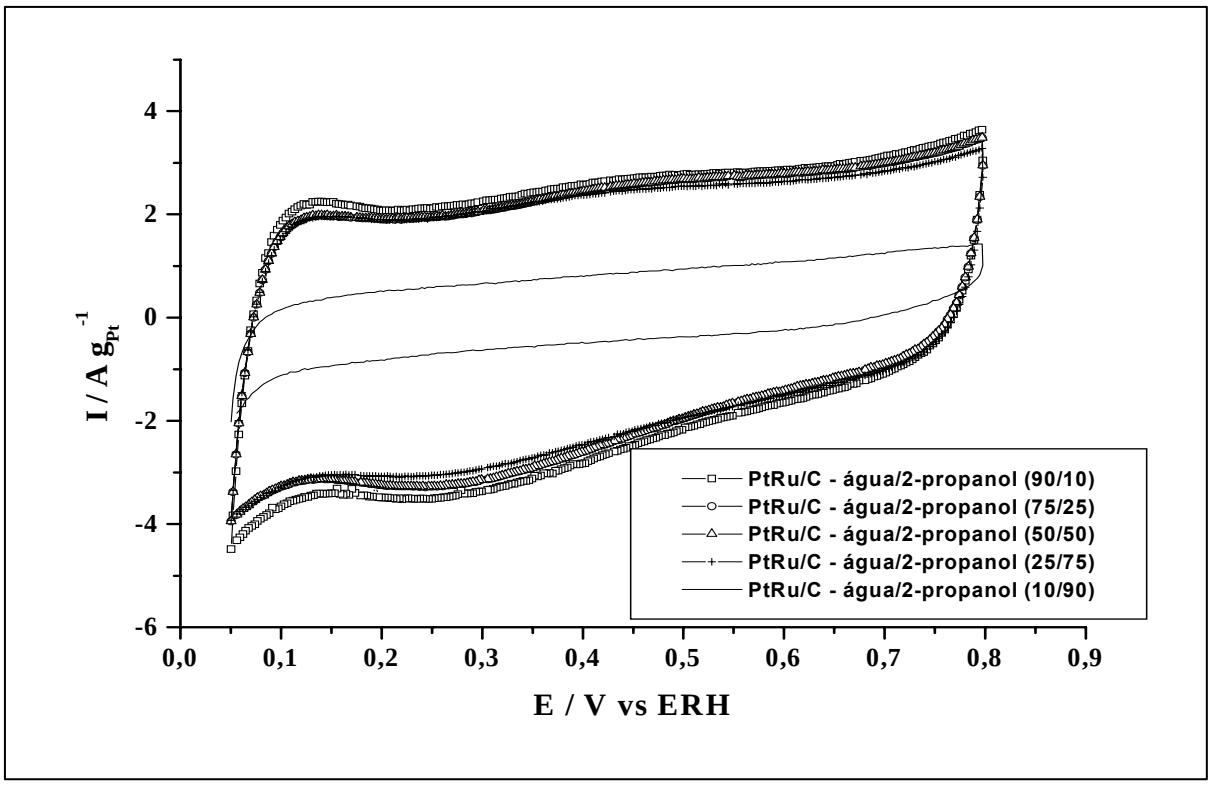

FIGURA 8. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes razões volumétricas água/2-propanol.

Os voltamogramas cíclicos (VC) dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com razões volumétrica água/2-propanol de 90/10, 75/25, 50/50 e 25/75 não apresentaram a região de oxidação/redução do hidrogênio (0,05 - 0,4 V *vs*. ERH) bem definida, que é característica de materiais contendo platina na forma de ligas. Observa-se também um aumento de corrente na região de dupla camada (0,4 - 0,8 V *vs*. ERH), o que pode ser atribuído ao aumento de espécies de rutênio na forma de oxihidróxidos [23]. Os ombros observados entre os potenciais 0,2 e 0,4 V na varredura catódica provavelmente estão associados à redução dos oxihidróxidos do rutênio.

O VC do eletrocatalisador com razão 10/90 indica que este material apresenta uma baixa quantidade de platina e rutênio suportados no carbono, como também observado nos difratogramas de raios X da (FIG. 6).

Na FIG. 9 apresenta-se os voltamogramas lineares que mostram o desempenho dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes razões água/2-propanol (v/v) na eletro-oxidação do metanol obtidos na presença de 1,0 $molL^{-1}$ de CH_3OH e 0,5 $molL^{-1}$ de H_2SO_4, com uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}, à temperatura ambiente, considerando apenas a varredura anódica corrigida em relação ao eletrólito suporte.

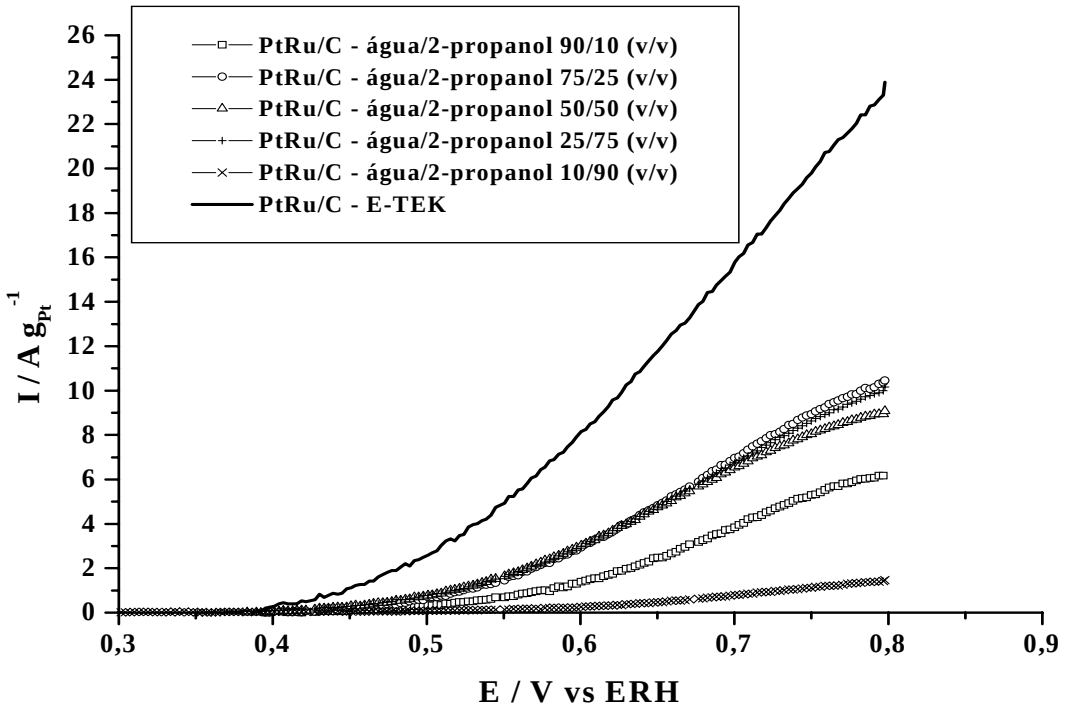

FIGURA 9. Voltamogramas lineares dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diversas razões volumétricas água/2-propanol.

Neste caso, na obtenção de todas as curvas, os valores de corrente na presença de metanol foram subtraídos dos valores de corrente na ausência de metanol (corrente de fundo) e o resultado foi normalizado por grama de platina,

considerando que à temperatura ambiente a adsorção e desidrogenação do metanol ocorrem somente nos sítios de platina [33-35]. Observe que na faixa de potencial de interesse para oxidação direta de metanol em células a combustível (0,3 – 0,6 V *vs*. ERH) os eletrocatalisadores PtRu/C preparados com razões volumétricas água/2-propanol de 75/25, 50/50 e 25/75 apresentaram valores de corrente semelhantes e maiores que os obtidos para os eletrocatalisadores preparados com razões volumétricas água/2-propanol 90/10 e 10/90. No entanto, estes valores são menores que os obtidos com o eletrocalisador comercial PtRu/C da E-TEK.

Assim, para os eletrocatalisadores obtidos no meio água/2-propanol, apesar de toda a platina e o rutênio terem sido reduzidos e depositados sobre o suporte de carbono, a análise de difração de raios X indica que além da presença da liga PtRu com estrutura cúbica de face centrada, observa-se também a formação de uma fase rica em rutênio. A análise por voltametria cíclica que mostrou uma região de adsorção do hidrogênio (0,05 – 0,4 V *vs*. ERH) pouco definida e um alargamento na região de dupla camada (0,4 – 0,7 V *vs*. ERH), sugere também que a superfície das nanopartículas presentes neste material pode encontra-se enriquecida em rutênio, provavelmente na forma de oxihidróxido de rutênio. Assim, podemos inferir que a baixa atividade catalítica dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados no meio reacional água/2-propanol deve-se, provavelmente, a uma maior velocidade da reação de redução química da platina no meio água/2-propanol em relação à redução do rutênio, fazendo com que a maior parte dos íons de platina fossem reduzido inicialmente, provavelmente junto com uma quantidade menor de íons de rutênio, formando ligas PtRu com a estrutura cúbica de face centrada (cfc) característica da platina e suas ligas e, posteriormente, os íons de rutênio tenham sido reduzidos sobre as nanopartículas enriquecidas em platina já formadas, originando a fase rutênio separada, com estrutura hexagonal compacta (hcp). Desta forma, a superfície das nanopartículas pode estar empobrecida em platina, o que levaria a uma menor atividade catalítica na eletro-oxidação do metanol, pois sabe-se que os sítios de platina são os responsáveis pela adsorção dissociativa e desidrogenação do metanol à temperatura ambiente [8-11].

A menor atividade eletrocatalítica também pode ser atribuída à formação de ilhas dos diferentes metais, o que reduz a área ativa do eletrocatalisador e dificulta a ação dos mecanismos de eletro-oxidação do metanol (Bifuncional e Efeito eletrônico), uma vez que deve haver sítios vizinhos de platina e rutênio que permitam a mobilidade do CO adsorvido sobre a platina, em direção aos sítios de rutênio, onde devem estar adsorvidas as espécies oxigenadas responsáveis pela oxidação do CO a CO_2. Outra possibilidade seria o maior tamanho de partículas. O que também reduz a área ativa para a eletrocatálise, no entanto, os efeitos anteriores parecem prevalecer.

Estudos têm mostrado que eletrocatalisadores bimetálicos com uma distribuição superficial homogênea de platina e rutênio [29], e/ou com superfície mais rica em platina apresentam maior atividade catalítica na eletro-oxidação do metanol [29]. Estes estudos mostram também que a atividade de um eletrocatalisador bimetálico varia de acordo com a sua composição superficial e que a melhor composição varia de acordo com a temperatura de operação da célula [34,35]. Dickison e outros [34] mostraram que, a 25°C, os eletrocatalisadores ricos em platina com razão atômica Pt:Ru de 3:2 são mais ativos que os eletrocatalisadores com razão atômica Pt:Ru de 1:1, pois nesta temperatura só a platina atua na desidrogenação do metanol, uma vez que este mesmo processo nos sítios de rutênio só ocorre a temperaturas mais elevadas. A 65°C a razão Pt:Ru de 1:1 produz correntes muito maiores em toda a faixa de potencial analisada, uma vez que nesta temperatura, a desidrogenação do metanol ocorre em ambos os sítios (Pt e Ru). A 45°C a razão Pt:Ru de 3:2 apresenta um melhor desempenho na região de baixas correntes, enquanto que a altas correntes a razão Pt:Ru de 1:1 é mais eficiente [34].

4.2. Preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C no meio reacional água/etileno glicol

O meio reacional água/etileno glicol, quando submetido à radiação gama também sofre a ionização e excitação das moléculas de água como mostrado na equação 15 [27]. E, semelhante ao que acontece com o 2-propanol, as moléculas de etileno glicol também podem atuar como capturadores de radicais oxidantes $^{\cdot}OH$ (equação 21), sendo que esta reação também promove a formação de espécies redutoras com potencial redox capaz de reduzir os íons metálicos presentes na mistura irradiada (equação 22) [36].

$$(CH_2OH)_2 + {}^{\cdot}OH \rightarrow HOH_2C\dot{C}HOH + H_2O \quad (21)$$

$$M^+ + HOH_2C\dot{C}HOH \rightarrow M^0 + HOH_2CCOH + H^+ \quad (22)$$

Na TAB. 2 são apresentadas as influências da razão água/etileno glicol e da dose total recebida nas razões atômicas dos metais depositados e no tamanho das nanopartículas formadas.

TABELA 2.Influência da razão volumétrica água/etileno glicol e da dose total recebida na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C com 20% em massa de metais, razão atômica Pt:Ru de 50:50 e taxa de dose 0,51 kGyh^{-1} .

Água/etileno glicol (v/v)	Dose total (kGy)	Cor do meio reacional após a irradiação	Razão atômica – EDX (Pt:Ru)	*Tamanho médio de cristalito (nm)
100/0	12,24	Marrom	--	--
95/5	12,24	Amarela	81:19	2,5
90/10	12,24	Amarela	83:17	3,0
75/25	12,24	Amarela	81:19	2,5
50/50	12,24	Amarela	85:15	2,8
25/75	12,24	Amarela	94:6	2,7
0/100	12,24	Verde claro	--	--

* O tamanho médio de cristalito foi estimado a partir do difratograma de raios X utilizando a equação de Scherrer [28].

Quando se utiliza no meio reacional somente água ou somente etileno glicol puro observa-se que após um período de 24 h (Dose recebida 12,24 kGy) de irradiação, o meio reacional apresenta uma forte coloração marrom e verde clara, respectivamente, sugerindo que a maior parte dos íons metálicos ainda permanecem em solução. Nas analises por EDX destes eletrocatalisadores não foi possível determinar as razões atômicas Pt:Ru devido à baixa quantidade de metais presentes nestes materiais.

Soroushian [36] e outros utilizaram uma fonte de ^{60}Co com atividade de 3000 Ci e taxa de dose máxima de 8 $kGyh^{-1}$ para estudar a radiólise de íons prata em etileno glicol e avaliar também o rendimento dos elétrons solvatados e dos radicais gerados pela interação da radiação com as moléculas de etileno glicol. Foi observado que a irradiação do etileno glicol ($(CH_2OH)_2$) induz a produção das espécies primárias vistas na equação 23 [36].

$$(CH_2OH)_2 \xrightarrow{radiacao-gama} (CH_2OH)_2^{+\cdot}, e^-_{solv}, (CH_2OH)_2^{*} \qquad (24)$$

Após a produção destas espécies a reação do cátion $(CH_2OH)_2^{+\cdot}$ com uma molécula de etileno glicol também produz uma espécie radicalar com poder redutor e uma molécula de etileno glicol protonada vista na equação 24 [36].

$$(CH_2OH)_2^{+\cdot} + (CH_2OH)_2 \rightarrow HOH_2C\dot{\mathbf{C}}HOH + HOH_2CCH_2OH_2^{+} \qquad (24)$$

Concomitantemente podem ocorrer 3 tipos de dissociações do etileno glicol que se encontram no estado excitado $(CH_2OH)_2^{*}$, vistas nas equações 25, 25a e 25b [36].

$$(CH_2OH)_2^{*} \rightarrow HOH_2C\dot{\mathbf{C}}HOH + H^{\cdot} \qquad (25)$$

$$(CH_2OH)_2^{*} \rightarrow HOH_2CCHO + H_2 \qquad (25a)$$

$$(CH_2OH)_2^{*} \rightarrow 2\ \dot{\mathbf{C}}H_2OH \qquad (25b)$$

Também foi observado que as moléculas de etileno glicol excitadas podem simplesmente perder sua energia de excitação no choque com outras moléculas de etileno glicol. As espécies de $H^{\cdot}$ formadas na equação 25 também

podem retirar outra espécie $H^{\cdot}$ de uma molécula de etileno glicol e formar H_2 molecular (Equação 26) [36].

$$(CH_2OH)_2 + H^{\cdot} \rightarrow HOH_2C\dot{\mathbf{C}}HOH + H_2 \quad (26)$$

Se o etileno glicol não contiver qualquer soluto ou se encontra-se diluído, os elétrons solvatados e outros radicais podem também reagir uns com os outros e, por recombinação, ou formam etileno glicol ou formam produtos moleculares secundários, como vistos nas equações 27,28,29,30 e 31 [36].

$$e^{-}_{solv} + HOH_2CCH_2OH_2^{+} \rightarrow (CH_2OH)_2 + H^{\cdot} \rightarrow HOH_2C\dot{\mathbf{C}}HOH + H_2 \quad (27)$$

ou

$$2\ HOH_2C\dot{\mathbf{C}}HOH \rightarrow (CH_2OH)_2 + HOH_2CCHO \quad (28)$$

ou

$$2\ \dot{\mathbf{C}}H_2OH \rightarrow (CH_2OH)_2 \quad (29)$$

ou

$$2\ e^{-}_{solv} + 2\ (CH_2OH)_2 \rightarrow H_2 + 2\ HOH_2CCH_2O^{-} \quad (30)$$

ou

$$e^{-}_{solv} + HOH_2CCHO \rightarrow HOH_2CCHO^{-\cdot} \quad (31)$$

Em relação à redução dos íons prata pelo etileno glicol os autores mostraram que o rendimento da redução dos íons prata depende da dose de radiação recebida, e sugerem que para altas doses de radiação a redução dos íons prata em solução ocorre parcialmente por sua reação com os elétrons solvatados e parcialmente pela reação dos íons prata adsorvidos na superfície dos aglomerados de prata formados com os radicais $HOH_2C\dot{\mathbf{C}}HOH$. O potencial redox destes radicais é mais positivo que o do par Ag^{+}/Ag^{0}, o que exclui a redução direta do íon Ag^{+} em solução. No entanto, a redução dos íons Ag^{+} adsorvidos nos aglomerados de Ag, cujo potencial é muito mais positivo que o do íon Ag^{+} em solução é considerada termodinamicamente possível. Para baixas doses, o desproporcionamento do radical $HOH_2C\dot{\mathbf{C}}HOH$ (Eq. 28) prevalece [36].

Assim, o baixo rendimento observado na redução dos íons platina e rutênio quando se utiliza somente etileno glicol no meio reacional deve-se provavelmente à baixa produção de elétrons solvatados e/ou à recombinação dos elétrons solvatados, os quais são as espécies mais eficientes na redução inicial dos íons metálicos em solução. A baixa atividade da fonte utilizada neste trabalho e, conseqüentemente, sua baixa taxa de dose (0,5 $kGyh^{-1}$) talvez possa explicar o baixo rendimento na redução dos íons Pt(IV) e Ru(III).

Para razões volumétricas água/etileno glicol de 95/5, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75 o meio reacional apresenta uma coloração amarela após o período de 24 h de irradiação (Dose recebida 12,24 kGy) indicando que ainda pode existir espécies metálicas na solução. Nestas condições, para todas as amostras, as razões atômicas Pt:Ru obtidas foram de aproximadamente 80:20, diferente da razão atômica de partida (50:50). Nestas razões volumétricas, mesmo aumentando o tempo de exposição para 48 horas (Dose recebida 24,48 kGy) a coloração amarela ainda permanece, e também não ocorrem mudanças nas razões Pt:Ru obtidas, sugerindo que não ocorreram variações nestes períodos posteriores de irradiação. Os testes qualitativos para detecção de platina nos meios reacionais, após a separação do eletrocatalisador, não mostraram a presença de platina na solução. Tal fato pode estar associado à formação de alguma espécie de rutênio estável nas condições utilizadas.

Na FIG. 10 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meios reacionais com diferentes razões volumétricas água/etileno glicol.

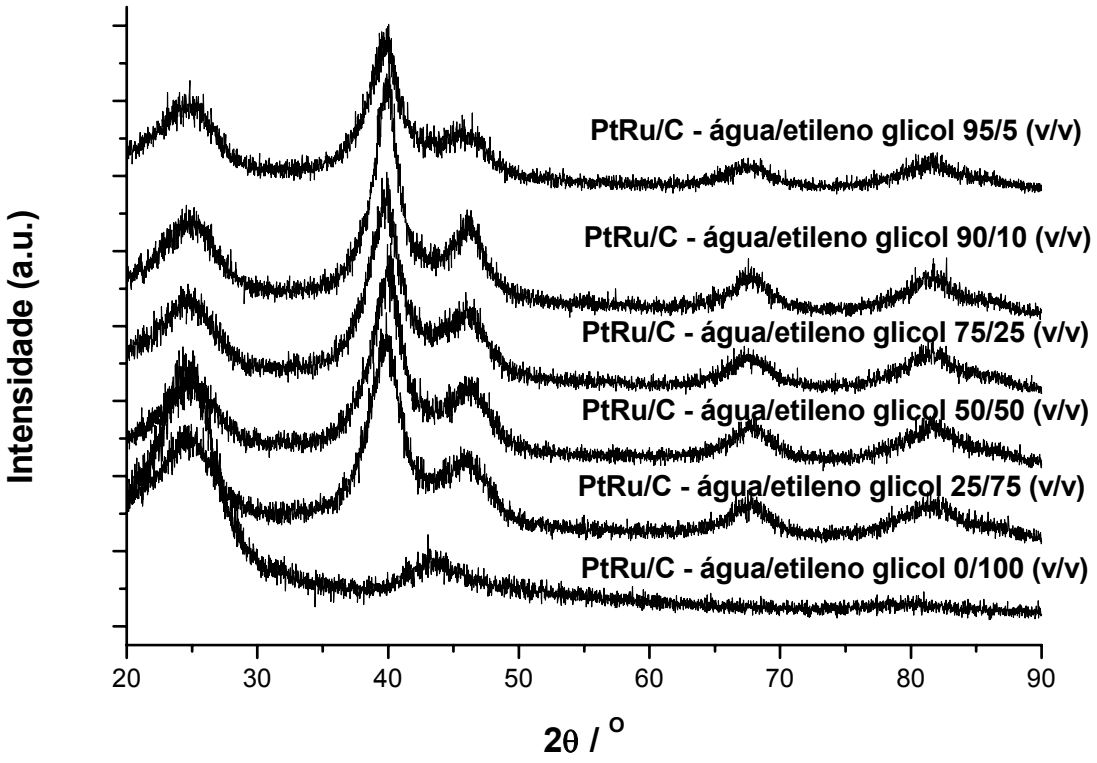

FIGURA 10. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional com diferentes razões volumétricas água/etileno glicol.

Em todos os difratogramas observa-se em aproximadamente $2\theta = 25^o$ um pico proveniente do suporte de carbono Vulcan® XC72R. Os eletrocatalisadores PtRu/C preparados com razões água/etileno glicol (v/v) de 95/5, 90/10, 75/25, 50/50 e 25/75 também apresentam cinco picos de difração a aproximadamente $2\theta = 40^o$, 47°, 67°, 82° e 87° , os quais são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de ligas de platina [28]. Nestes difratogramas não se observa o pico em aproximadamente $2\theta = 44^o$ que corresponde a rutênio metálico ou uma fase rica em rutênio com estrutura hexagonal compacta [28], como observado anteriormente, quando se utilizou o meio reacional água/2-propanol (FIG. 6). O eletrocatalisador

PtRu/C preparado em etileno glicol puro apresentou apenas os picos relativos ao suporte de carbono devido à pequena quantidade de metais depositada neste material.

O tamanho médio de cristalito obtido para os eletrocatalisadores preparados no meio reacional água/etileno glicol encontra-se na faixa de 2,5 - 3,0 nm, e são menores que os observados para os eletrocatalisadores preparados no meio água/2-propanol. O efeito estabilizante do etileno glicol pode ser o responsável pela redução no tamanho de cristalito observado no meio água/etileno glicol em relação ao meio água/2-propanol. Wang e colaboradores [24,25] relataram ser possível a preparação de nanogrupamentos metálicos sem a adição de qualquer agente protetor como, por exemplo, surfactantes, polímeros ou ligantes orgânicos. Nestas preparações o etileno glicol presente no meio reacional além de funcionar como solvente e agente redutor, este atuaria também como um estabilizante das nanopartículas formadas. Dessa forma, elimina-se a necessidade de uso do agente protetor. Outra vantagem do etileno glicol é que sua remoção é bastante fácil, podendo ser feita apenas com o processo de lavagem do eletrocatalisador liberando assim a superfície metálica para a eletrocatálise ou até mesmo ele pode ser oxidado durante a operação da célula [24,25]. Diferente de outros ligantes, surfactantes ou dispersantes que necessitam passar por processos agressivos, como o uso de altas temperaturas, que podem provocar a aglomeração das nanopartículas obtidas.

Na FIG. 11 apresenta-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do eletrocatalisador PtRu/C, preparados no meio água/etileno glicol com razão volumétrica de 75/25. A barra de escala representa 40 nm.

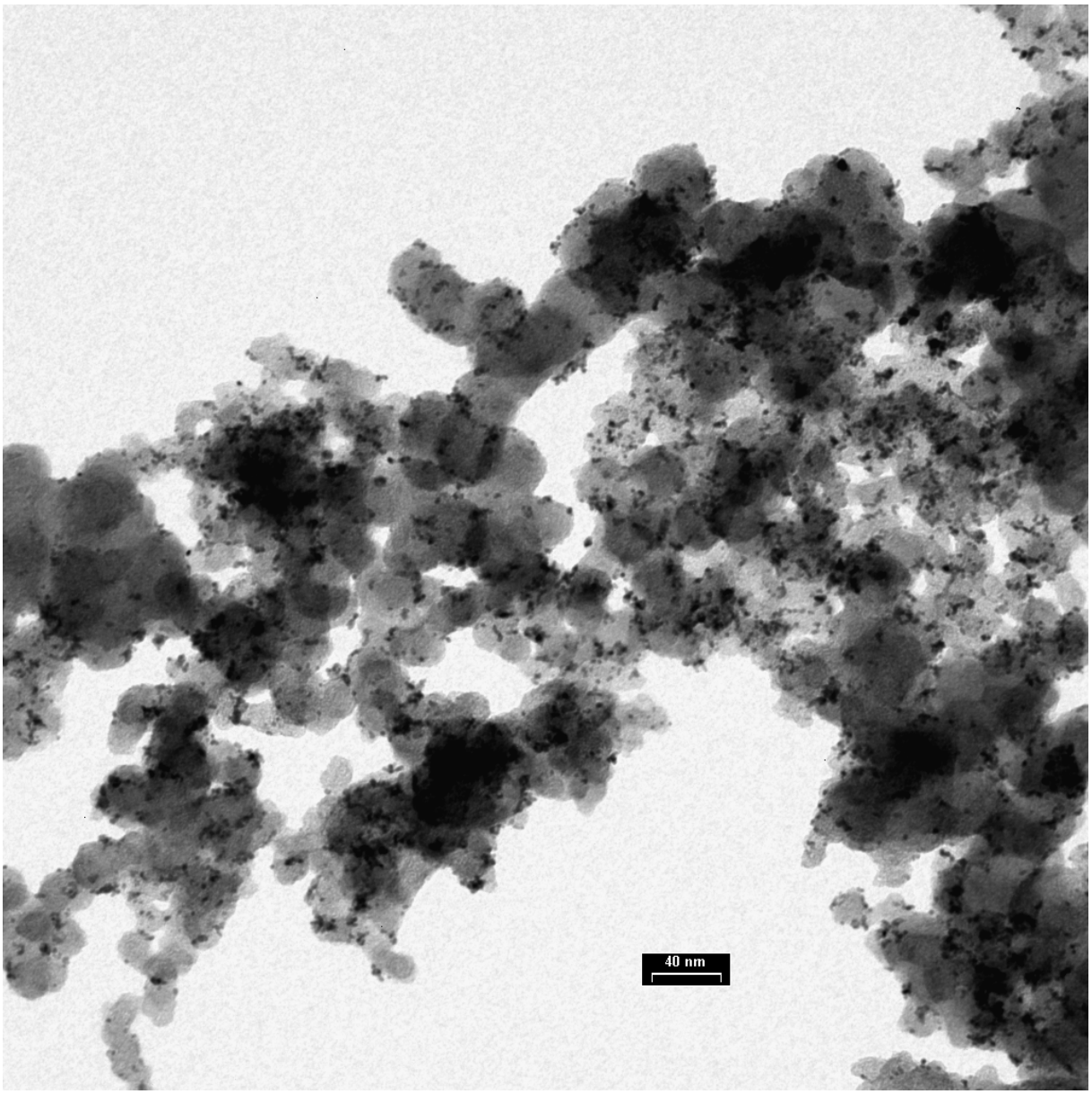

FIGURA 11. Micrografias de transmissão eletrônica dos eletrocatalisadores produzidos no meio reacional água/etileno glicol por métodos radiolíticos.

De maneira geral, o eletrocatalisador preparado no meio reacional água/etileno glicol 75/25 (v/v) apresenta as partículas metálicas melhor distribuídas no suporte e com um tamanho de partícula de (3,24 ± 0,92) nm. O tamanho das partículas é da mesma ordem das partículas dos eletrocatalisador comercial da E-

TEK [4,22] utilizado para fins de comparação de atividade e menores que os eletrocatalisadores preparados no meio reacional água/2-propanol.

Na FIG. 12 são apresentados os voltamogramas cíclicos (VC) dos eletrocatalisadores obtidos, à temperatura ambiente, em 0,5 $molL^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}, na ausência de metanol, para as diversas razões volumétricas água/etileno glicol.

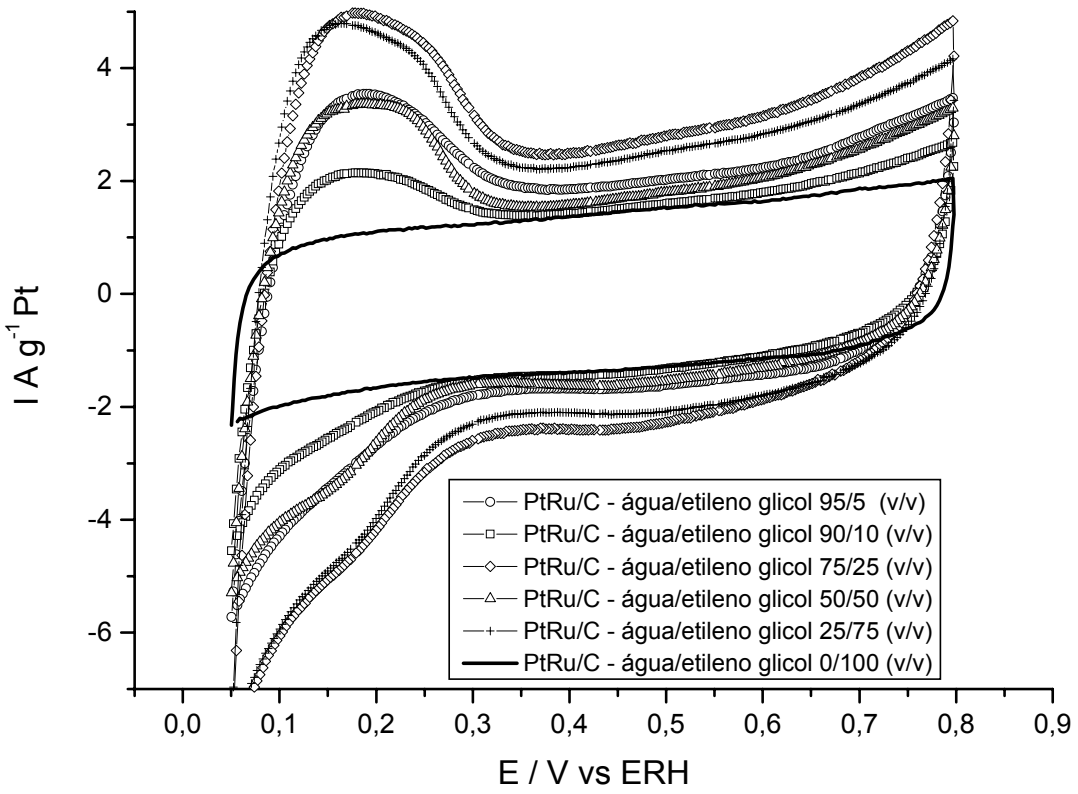

FIGURA 12. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes razões volumétricas água/etileno glicol.

Os VC dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com razões volumétricas água/etileno glicol 90/10, 75/25, 50/50 e 25/75 apresentaram a região de oxidação/redução do hidrogênio (0,05 - 0,4 V *vs*. ERH) melhor definida, que a observada para os eletrocatalisadores preparados em água/2-propanol. Observa-se também um aumento de corrente na região de dupla camada (0,4 - 0,8 V *vs*. ERH), o que pode ser atribuído às espécies de rutênio na forma de oxihidróxidos [23]. Aparentemente a redução dos óxidos na região entre os potenciais de 0,2 V e 0,4 V é menos pronunciada que a mesma região observada nos voltamogramas do meio reacional água/2-propanol.

O VC do eletrocatalisador com razão água/etileno glicol de 0/100 indica que este material apresenta baixas quantidades de platina e rutênio suportadas no carbono, como observado no difratograma de raios X da FIG.10.

Analisando o perfil do voltamograma, pode-se inferir que a melhor definição deste na região do hidrogênio (0,05 – 0,4 V *vs*. ERH) deve-se a uma superfície catalítica mais rica em platina que em rutênio, uma vez que a platina é a responsável pela adsorção dissociativa tanto do hidrogênio quanto do metanol, nas condições estudadas. O estreitamento da área do voltamograma na região da dupla camada (0,4 – 0,8 V *vs*. ERH), em relação aos eletrocatalisadores preparados no meio água/2-propanol, pode ser conseqüência da redução da quantidade de oxihidróxidos, uma vez que temos menos rutênio na superfície.

Na FIG. 13 apresenta-se os voltamogramas lineares com os desempenhos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em 0,5 $molL^{-1}$ de H_2SO_4 e 1,0 $molL^{-1}$ de metanol obtidos à temperatura ambiente, com uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}, considerando somente a varredura anódica corrigida em relação ao eletrólito suporte.

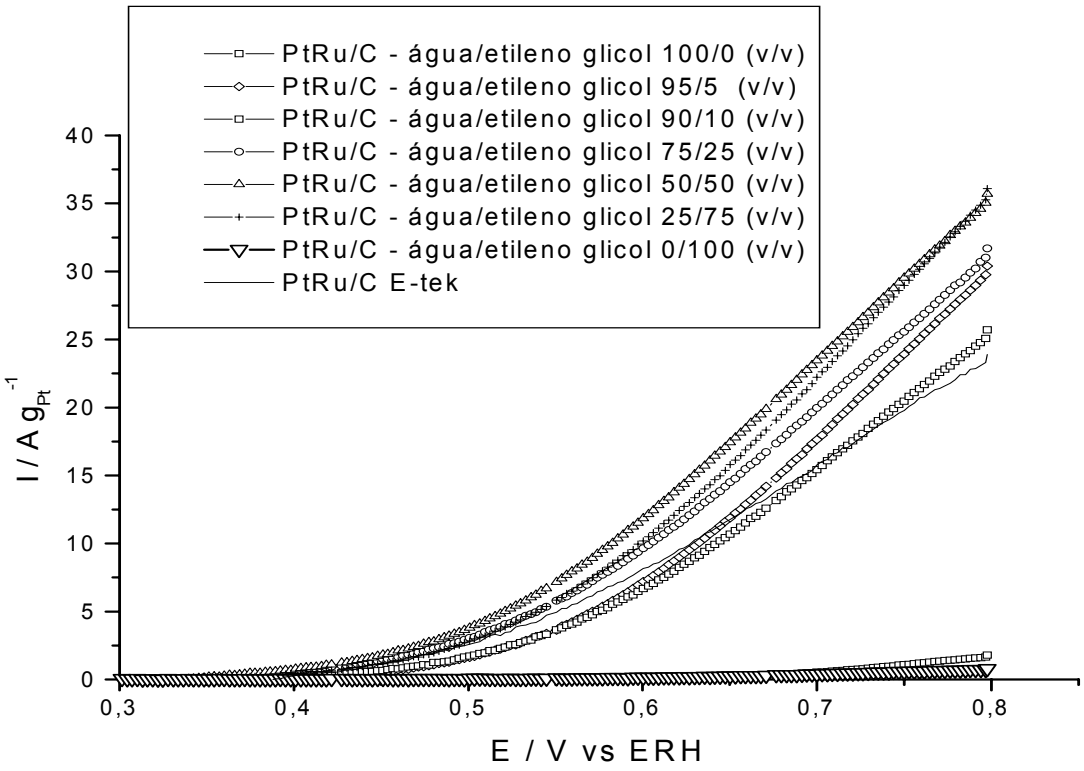

FIGURA 13. Voltamogramas lineares dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em diversas razões volumétricas água/etileno glicol.

Nestes voltamogramas, os valores de corrente na presença de metanol foram subtraídos dos valores de corrente na ausência de metanol (corrente de fundo) e o resultado foi normalizado por grama de platina, considerando que a adsorção e desidrogenação do metanol, à temperatura ambiente, ocorrem somente nos sítios de platina [30]. Na faixa de potencial de interesse para a eletro-oxidação direta de metanol em células a combustível (0,3 – 0,6V *vs*. ERH) os eletrocatalisadores preparados utilizando como meio reacional apenas água ou etileno glicol praticamente não apresentaram atividades, pois como mostrado anteriormente quase não ocorreu a deposição de metal sobre o suporte de carbono.

Os eletrocatalisadores PtRu/C preparados com razões água/etileno glicol de 75/25, 50/50 e 25/75 apresentaram valores de correntes semelhantes e maiores

que os obtidos para os eletrocatalisadores com razões volumétricas 95/5 e 90/10. Os primeiros apresentaram atividades semelhantes ou superiores ao eletrocatalisador comercial da E-TEK [4].

Apesar de não ser reduzido e depositado todo o rutênio sobre o suporte de carbono quando os eletrocatalisadores são preparados no meio água/etileno glicol, o melhor desempenho destes deve-se, provavelmente, a uma distribuição mais adequada dos sítios de platina e rutênio na superfície das nanopartículas pois neste caso, não foram observados a formação de outras fases, observou-se apenas a cfc da platina e suas ligas. Outro fator que também contribuiu para a melhor atividade destes eletrocatalisadores foi o menor tamanho de cristalito quando comparados aos preparados no meio água/2-propanol e também devido, provavelmente, à razão atômica Pt:Ru mais adequada quando a reação é realizada à temperatura ambiente.

5. CONCLUSÕES

Foi possível preparar eletrocatalisadores PtRu/C em uma única etapa submetendo-se uma solução água/álcool contendo os íons metálicos e o suporte de carbono à radiação gama, simplificando consideravelmente o procedimento de preparação em relação às metodologias semelhantes descritas na literatura [27,37]. Nas condições estudadas, a atividade eletrocatalítica dos materiais obtidos apresentou-se bastante dependente do álcool utilizado, da razão água/álcool dos meios reacionais e da dose total de radiação recebida pela mistura. O rendimento da redução dos íons metálicos mostrou-se bastante dependente da dose total recebida e da razão volumétrica água/álcool dos meios reacionais. O tamanho de cristalito mostrou-se dependente principalmente do álcool utilizado no meio reacional, não tendo sido avaliado o efeito da taxa de dose de radiação no tamanho dos cristalitos obtidos.

Quando se utiliza somente água ou somente álcool como meio reacional praticamente não se observa a redução dos íons metálicos. Utilizando-se como meio reacional água/2-propanol foi possível obter uma completa redução dos íons Pt(IV) e Ru(III) para as razões água/2-propanol (v/v) de 75/25, 50/50 e 25/75 com uma dose total de irradiação de 3,0 kGy. Nestas condições, observou-se a formação de uma estrutura cúbica de face centrada característica das ligas PtRu e também a presença de uma fase rica em rutênio e os eletrocatalisadores apresentaram tamanho de cristalito na faixa de 3,0 - 5,0 nm. No entanto, a atividade catalítica apresentou-se inferior a do eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK, provavelmente devido à pequena quantidade de platina presente na superfície das nanopartículas metálicas, sendo que os sítios de platina são os responsáveis pela adsorção, dissociação e desidrogenação do metanol, à temperatura ambiente.

Para os eletrocatalisadores preparados utilizando-se razões água/etileno glicol (v/v) de 95/5, 90/10, 75/25, 50/50 e 75/25 foram obtidos razões atômica Pt:Ru de, aproximadamente, 80:20, indicando que nem todo o rutênio foi reduzido e ancorado no suporte de carbono, sendo isto observado até mesmo para doses totais

de até 30 kGy. Provavelmente, deve ocorrer a formação de alguma espécie de rutênio bastante estável no meio reacional. Os eletrocatalisadores obtidos apresentam uma estrutura cúbica de face centrada e, neste caso, não foi observada a formação de outras fases como no meio reacional água/2-propanol. As nanopartículas formadas apresentam tamanho na faixa de 2,5 - 3,0 nm sendo menores que as obtidas no meio água/2-propanol, provavelmente devido ao efeito estabilizante do etileno glicol. A atividade eletrocatalítica desses materiais foi similar ou superior à atividade do eletrocatalisador comercial PtRu/C da E-TEK, provavelmente devido a uma distribuição mais adequada dos sítios de platina e rutênio na superfície das nanopartículas.

6. SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

i) Efetuar novos experimentos com fontes de irradiação de maior atividade (Ci) para avaliar o efeito na redução dos metais na atividade dos eletrocatalisadores;

ii) Efetuar novos experimentos de radiólise utilizando feixe de elétrons;

iii) Analisar os eletrocatalisadores por outras técnicas de superfície como EXAFS e XPS a fim de determinar a composição superficial e compará-la com a composição global do mesmo.

7. TRABALHOS RESULTANTES DESTA DISSERTAÇÃO

i) INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES. E.V. Spinacé; A.O. Neto; M. Linardi; D.F. Silva; E.S. Pino; V.A. CRUZ. **Processo de preparação de eletrocatalisadores utilizando processos radiolíticos para aplicação em células a combustível com membrana trocadora de prótons**. BR Depósito de Pedido de Pat. PI0505416-8. 08 dez. 2005.

ii) E.V. Spinacé; A.O. Neto; M. Linardi; D.F. Silva; E.S. Pino; V.A. CRUZ. **Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C utilizando radiação gama para aplicação como ânodo na oxidação direta de metanol em células a combustível.** In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2005, Santos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GONZALEZ, E.R. Eletrocatálise e Poluição Ambiental. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 23, n. 5, p. 262-266, 2000.

2. HARTMUT, W.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 5, p. 538-546, 2000.

3. HARTMUT, W.; LINARDI, M.; ARICO, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 470-476, Mai/Jun 2002.

4. SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.

5. CARRETE, L.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Fuel Cells: Principles, types, fuels, and applications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 4, p. 162-193, 2000.

6. SCHLAPBACH, L.; ZUETTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 353-358, 2001.

7. LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M. Recents advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.

8. IWASITA, T. **Handbook of Fuel Cells, Technology and Applications**, New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 2003. cap. 41, Methanol and CO electrooxidation, v. 2, p. 603-624.

9. HOOGERS, G. **Fuel Cell technology Handbook**, Boca Raton, FL: CRC, 2003.

10. IWASITA, T. Eletrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta,** v. 47, p. 3663-3674, 2002.

11. LIU, P.; LOGADOTTIR, A.; NORSKOV, J.K. Modeling the electro-oxidation of CO and H_2/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt_3Sn. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3731-3742, 2003.

12. ANTOLINI, E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cell – Review. Journal of Materials Science, v.38, p. 2995-3005, 2003.

13. LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUNTECEAU, C.; LÉGER, J.M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta** v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.

14. STEELE, B.C.H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 345-352, 2001.

15. TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179-1201, 1998.

16. NETO, A.O.; GIZ, M.J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 3, p. A272-A279, 2002.

17. COLMATI JR., F.; LIZCANO-VALBUENA, W.H.; CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 474-482, 2002.

18. WASMUS, S., KUVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cell: a selective review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 461, n. 1-2, p. 14-31, 1999.

19. 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, p. 55-62, 2003.

20. CHAN, K.Y; DING, J.; REN J.; CHENG S.; TSANG, K.Y. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cell. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 505-516, 2004.

21. LU, Q.; YANG, B.; ZHUANG, L.; LU, J. Anodic Activation of PrRu/C Catalysts for Methanol Oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 1715-1722, 2005.

22. LIZCANO-VALBUENA, W.H.; PAGANIN, V.A.; GONZALEZ, E.R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3715-3722, 2005.

23. LASCH K.; JORISSEN, L.; FRIEDRICH, K.A.; GARCHE, J. The function of ruthenium oxides in Pt-Ru catalysts for methanol electro-oxidation at low temperatures. **Journal of Solid State Electrochem**, v. 7, p. 619-625, 2003.

24. WANG, Y.; REN, J.; DENG, K.;GUI, L.; TANG, Y. Preparation of Tractable Platinum, Rhodium and Ruthenium Nanoclusters with Small Particle Size in Organic Media. **Chemistry of Materials**, v.12, p. 1622-1627, 2000.

25. WANG, Y.; ZHANG, J.; WANG, X.; REN, J.; ZUO, B.; TANG, Y. Metal nanoclusters stabilized with simple ions and solvents – promissing building blocks for future catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 35, n. 1-2, p. 35-41, 2005.

26. ZHOU, Z.; WANG, S.; ZHOU, W.; WANG, G.; JIANG, L.; LI, W.; SONG, S.; LIU, J.; SUN, G.; XIN, Q. Novel synthesis of highly active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell. **Chemical Communications**, p. 394-395, 2003.

27. BELLONI, J.; MOSTAFAVI, M.; REMITA, H.; MARIGNIER, J.L.; DELCOURT, M.O. Radiation-induced synthesis of mono and multi-metallic clusters and nanocolloids. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1239-1255, 1998.

28. RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS JR, P.N. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, p. 98-106, 1995.

29. NETO, A.O.; VASCONCELOS, T.R.R.; SILVA, R.W.R.V.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C e PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 193-198, 2005.

30. NETO, A.O. **Estudos eletroquímicos sobre eletrocatalisadores a base de platina dispersos em carbono de alta área superficial**. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.

31. SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol on PtRu/C electrocatalysts prepared from $(\eta\text{-}C_2H_4)(Cl)Pt(\mu Cl)_2Ru(Cl)(\eta 3, \eta 3\text{-}C_{10}H_{16})$, **Journal of Power Sources**, v. 124, p. 426-431, 2003.

32. SPINACE, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-suported ruthenium nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 129, p. 121-126, 2004.

33. GASTAIGER, H.A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P.N.; CARINS, E.J. Temperature-dependent methanol electro-oxidation on well characterized Pt-Ru alloy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, p. 1795-1803, 1994.

34. DUBAU, L.; HAHN, F.; COUNTACEAU, C.; LEGER, J-M.; LAMY, C. On the effects of bimetellic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554-555, p. 407-415, 2003.

35. DICKINSON, A.J.; CARRETTE, L.P.L.; COLLINS, J.A.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Performance do methanol oxidation catalysts with varying Pt:Ru ratio as a function of temperature. **Journal of Applied electrochemistry**, v. 34, n. 10, p. 975-980, 2004.

36. SOROUSHIAN, B.; LAMPRE, I.; BELLONI, J.; MOSTAFAVI, M. Radiolisys of silver ion solutions in ethylene glycol: solvated electron and radical scavenging yields. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 72, p. 111-118, 2005.

37. OH, S-D.; YOON, K. R.; SHOI, S-H.; GOPALAN, A.; LEE, K-P.; SOHN, S-H.; KANG, H-D.; CHOI, I.S. Dispersion of Pt-Ru alloys onto various carbons using γ-irradiation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 355-360, 2006.