



VIII Encontro Regional de Catalise

VIII ERCat2008 / GRCat3 - SBCat

16 a 17 de maio de 2008 – Campinas/Paulínia-SP



PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C UTILIZANDO FEIXE DE ELÉTRONS

Dionísio Fortunato da Silva, Almir Oliveira Neto, Eddy Segura Pino, Marcelo Linardi e Estevam Vitório Spinacé

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo – SP, CEP 05508-000. Fone: (11) 3133-9284. e-mail: dfsilva@ipen.br, espinace@ipen.br

Introdução

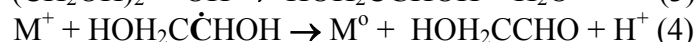
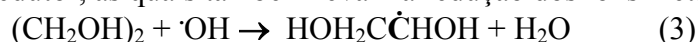
As células a combustível que utilizam metanol diretamente como combustível (*Direct Methanol Fuel Cell* - DMFC) realizam a conversão eletroquímica da energia química contida neste combustível diretamente em energia elétrica. Estudos têm mostrado que os eletrocatalisadores mais eficientes utilizados nestas células são nanopartículas metálicas PtRu suportadas em carbono (PtRu/C) e que a atividade destes materiais é bastante dependente do método de preparação (Liu et al., 2006). Neste trabalho foram preparados eletrocatalisadores PtRu/C através da co-redução (os íons metálicos são reduzidos juntos em uma única etapa) e da redução sucessiva (os íons metálicos são reduzidos separadamente em duas etapas sucessivas) dos íons Pt(IV) e Ru(III) utilizando o feixe de elétrons, o qual ao incidir sobre a mistura reacional provoca a excitação e ionização das moléculas de água levando à formação de espécies com forte poder redutor e oxidante, mostradas na Eq. 1 (Belloni et al., 1998).



As espécies redutoras, como e_{aq}^- e H^\cdot , reduzem os íons metálicos como mostrado na Eq. 2



As espécies oxidantes, como o OH^\cdot , são capturadas pelo etileno glicol levando a formação de novas espécies como poder redutor, as quais também levam a redução dos íons metálicos (Eq. 3 e 4)



Dessa forma, os átomos produzidos pela redução dos íons metálicos se aglomeram levando a formação das nanopartículas PtRu as quais depositam no suporte de carbono. Os materiais obtidos foram testados na eletro-oxidação de metanol visando aplicação em células a combustível tipo DMFC.

Experimental

Os eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais e razão atômica Pt:Ru de 50:50) foram preparados submetendo-se misturas contendo água/etileno glicol (25/75, v/v) contendo os sais metálicos ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RuCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) e o suporte de carbono (Vulcan72R) ao feixe de elétrons (dose de radiação de 432 kGy). Após a irradiação a mistura foi filtrada e o sólido foi lavado e seco. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por EDX (Análise por energia dispersiva de Raios X) e DRX (Difração de Raios X). A eletro-oxidação do metanol foi estudada por cronoamperometria à temperatura ambiente em uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa.

Resultados e Discussão

A análise por EDX (Tabela 1) mostra que as razões atômicas Pt:Ru obtidas (aprox. 90:10) são bastante diferentes das razões atômicas nominais de 50:50. Não foi detectada no meio reacional, após a separação do catalisador, a presença de Pt. Assim estes resultados sugerem que apenas o Ru

permaneceu em solução. Resultados similares foram observados por Silva et al. (2007) na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em meio água/etileno glicol utilizando radiação gama.

Tabela 1. Razão atômica e tamanho de cristalito dos eletrocatalisadores PtRu/C

Eletrocatalisador	Razão atômica Pt:Ru - EDX	Tamanho de cristalito(nm) - DRX
PtRu/C co-redução	87:13	2,4
Pt(1)Ru(2)/C redução sucessiva	92:08	2,6
Ru(1)Pt(2)/C redução sucessiva	95:05	--

Os eletrocatalisadores PtRu/C (Tabela 1) apresentaram tamanhos de cristalito semelhantes e os difratogramas de raios-X (Fig. 1a) apresentam quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina.

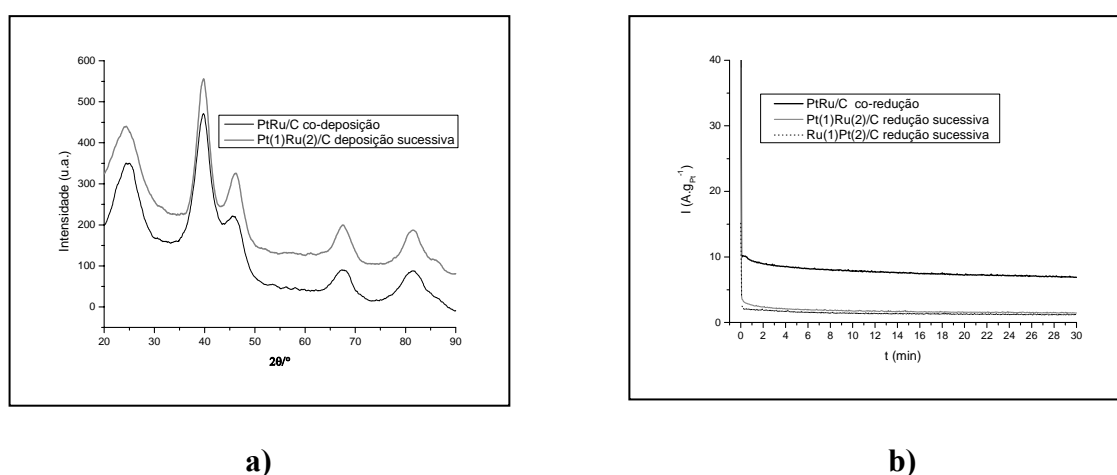


Figura 1 – a) Difratogramas dos eletrocatalisadores e **b)** avaliação eletrocatalítica dos eletrocatalisadores PtRu/C.

O eletrocatalisador PtRu/C preparado por co-redução dos íons metálicos apresentou um melhor desempenho (Fig. 1b) na eletro-oxidação de metanol que os catalisadores preparados por redução sucessiva.

Conclusões

Eletrocatalisadores PtRu/C ativos para a eletro-oxidação do metanol podem ser preparados em poucos minutos utilizando feixe de elétrons. No entanto, modificações necessitam ser feitas no método de preparação a fim de incorporar uma maior quantidade de rutênio nestes materiais.

Agradecimentos: Os autores agradecem a Elisabeth S.R. Somessari, Carlos Gaia da Silveira, Hélio Antonio Paes e Samir Luis Somessari do CTR-IPEN/CNEN-SP pelo interesse e apoio à pesquisa e ao CNPq, à FAPESP e ao MCT-FINEP Pro-H₂ pelo apoio financeiro.

Referências

- Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H. and Wilkinson, D.P. *J. Power Sources*, 155, p. 95-110, 2006.
- Belloni, J., Mostafavi, M., Remita, H., Marignier, J.L. and Delcourt, M.O. *New J. Chem.*, 22, p. 1239-1255, 1998.
- Silva, D.F., Neto, A.O., Segura Pino, E., Brandalise, M., Linardi, M. and Spinacé, E.V. *Mater. Res.*, 10, p. 367-370, 2007.