
MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES CONTENDO NANOPARTÍCULAS DISPERSAS EM CARBONO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM¹

Almir Oliveira Neto*

Egberto Gomes Franco**

Taís Aranha de Barros Santoro*,**

Sandra Rodrigues Brandão****

Estevam Vitório Spinacé*****

Eliana Maria Aricó*****

Marcelo Linardi*****

-
- * Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP. Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (Procel)
E-mail: aoliveir@ipen.br
- ** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP. Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (Procel)
E-mail: egfranco@uol.com.br
- *** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP. Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (Procel)
E-mail: tsantoro@ipen.br
- **** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP. Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (Procel)
- ***** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP. Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (Procel)
E-mail: espince@ipen.br
- ***** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP. Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (Procel)
E-mail: emarino@ipen.br
- ***** Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais CCTM
Laboratório de Células a Combustível
E-mail: mlinardi@net.ipen.br

¹ *Agradecimentos à FAPESP e ao CNPQ pelos auxílios financeiros concedidos.*

Resumo

Neste trabalho são descritos os métodos mais relevantes de preparação de eletrocatalisadores contendo nanopartículas metálicas dispersas em carbono de alta área superficial para aplicação em células a combustível do tipo PEM (Membrana polimérica trocadora de prótons). São apresentadas as vantagens e desvantagens de cada método e alguns resultados de caracterização. O Grupo de Células a Combustíveis do IPEN tem em seu programa um grande interesse no desenvolvimento de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível de baixa potência do tipo PEM. Os resultados preliminares desse programa também são apresentados.

Abstract

In this work the main preparation methods of electrocatalysts nanoparticles dispersed on high area carbon black were described for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) applications. Characterization results, advantages and disadvantages of the methods were showed. The Fuel Cell Group of IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brazil) has special interest in the development of new electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) applications. Partial results of the program were showed.

1 INTRODUÇÃO

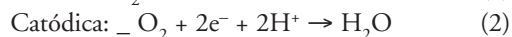
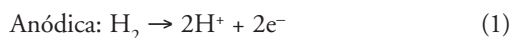
Nos dias de hoje, as principais fontes de energia, os combustíveis fósseis, são utilizados em máquinas térmicas, em motores de combustão interna (veículos), em caldeiras industriais, entre outros. Estes combustíveis, além de não renováveis, produzem quantidades consideráveis de poluentes como o CO_2 , CO , NO_x , SO_x , hidrocarbonetos e particulados, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida¹.

Uma conversão mais eficiente de energia, partindo de fontes renováveis ou não, aparece como uma necessidade cada vez mais crescente no mundo moderno. Existe um grande interesse em se pesquisar sistemas de geração de energia menos poluentes e menos nocivos à saúde do homem, tendo em vista o controle da poluição ambiental. Nos grandes centros urbanos, onde circulam diariamente um grande número de veículos movidos a combustíveis fósseis, o problema de poluição atmosférica está atingindo níveis alarmantes².

As células a combustível têm-se mostrado uma alternativa interessante e promissora na solução dos problemas da geração de energia elétrica limpa com alta eficiência, e apresentam grandes possibilidades para a conversão de energia no futuro. As células atuais, mais eficientes, operam oxidando hidrogênio no ânodo e reduzindo oxigênio no cátodo². Já se encontram no mercado células a combustível com eficiência elétrica de 45% e eficiência total superior a 80%, aproveitando-se, também, o calor gerado pela própria célula. Um problema ainda encontrado pela tecnologia de células a combustível é o seu elevado custo de entrada no mercado²⁻⁴.

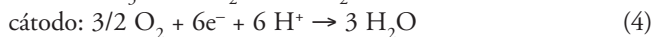
A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores das células a combustível de baixa temperatura de operação, podendo ser usado tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica, elevando consideravelmente a cinética das reações eletródicas e possibilitando o uso tecnológico das células a combustível. Por outro lado, o alto custo da platina limita sua utilização. Com o advento dos eletrodos de difusão gasosa esta limitação foi significativamente reduzida, pois a platina encontra-se dispersa em carbono de alta área superficial, sendo necessária pequenas quantidades de metal (frações de mg/cm^2) para catalisar as reações.

As reações que ocorrem nos eletrodos de difusão gasosa para o sistema H_2/O_2 são:



O oxigênio pode ser obtido diretamente do ar, enquanto o hidrogênio pode ser obtido pelo processo de reforma catalítica de um combustível primário rico em hidrogênio (renovável ou não). Neste processo uma certa quantidade de monóxido de carbono é formada como sub-produto da reação. O monóxido de carbono leva a um envenenamento da superfície da platina, pois se adsorve fortemente nesta superfície (adsorção química). Desse modo alguns ppm de CO na alimentação de hidrogênio levam a uma queda no desempenho da célula em mais de 80 %. Uma alternativa para contornar este problema é adicionar um segundo metal à platina (co-catalisador), por exemplo, o rutênio o qual leva à formação de espécies oxigenadas em potenciais inferiores a 0,25 V, facilitando a oxidação do CO a CO₂. Quando se utiliza somente platina as espécies oxigenadas são formadas somente em potenciais acima de 0,8 V, diminuindo a eficiência do processo.

O hidrogênio apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos. Devido a esta constatação, têm surgido esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos. Neste sentido, o único combustível que atualmente apresenta resultados encorajadores para sua oxidação em eletrodos é o metanol. O metanol tem sido utilizado diretamente como combustível em células de eletrólito polimérico sólido^{3, 4}. As células a combustível de metanol direto (CCMD) usam metanol na forma de vapor ou líquido como combustível e operam em baixas temperaturas (<100°C). A reação de eletro-oxidação completa do metanol envolve 6 elétrons, mas sua cinética é bastante lenta, como resultado da formação de intermediários fortemente adsorvidos como o monóxido de carbono (CO_{ads}). A oxidação desses intermediários a CO₂ requer a adsorção de espécies que contem oxigênio (OH, H₂O). A platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO₂ e por isso se faz necessário utilizar materiais alternativos como ligas de platina-rutênio, como no caso de células onde o hidrogênio está contaminado por CO. Nestes catalisadores o metal ligado à platina forma óxidos superficiais em potenciais mais baixos facilitando a oxidação dos intermediários da reação⁵⁻⁷. As reações que ocorrem em células a metanol direto são:



Este trabalho descreve os diferentes métodos de preparação de eletro-catalisadores nano-estruturados encontrados na literatura. Estes métodos permitem obter materiais ativos para as reações que ocorrem nas células a combustível de baixa tem-

peratura de operação, tanto para a oxidação direta de um álcool, como de misturas gasosas, por exemplo, hidrogênio contendo CO, provenientes da reforma de combustíveis primários. Materiais nano-estruturados foram introduzidos como materiais de interface há duas décadas, para várias aplicações. A principal característica destes materiais é sua elevada área superficial por massa de material. Como consequência, estes materiais apresentam mudanças significativas em várias propriedades físicas e químicas se comparados à fase maciça.

Muitos estudos envolvendo estes materiais apresentam resultados inesperados e, freqüentemente, contraditórios, devido, principalmente, à falta de quantidade suficiente de materiais estatisticamente satisfatórios e diferenças consideráveis nas nano-estruturas dos materiais produzidos por diferentes rotas de síntese. Assim, a menos que estes materiais sejam completamente caracterizados, quanto ao seu tamanho, distribuição, poros, defeitos, impurezas, etc., torna-se muito difícil fazer uma comparação de propriedades de materiais obtidos por métodos diferentes.

Portanto, o estudo e o conhecimento destes métodos, bem como o desenvolvimento de novos métodos de preparação de catalisadores nano-estruturados de baixo custo, visando um melhor desempenho para as células a combustível são cruciais para o desenvolvimento desta tecnologia.

2 MÉTODO DO ÁCIDO FÓRMICO

O método do ácido fórmico consiste na preparação de eletrocatalisadores *via* redução química, visando uma alta atividade catalítica e uma quantidade reduzida de metal nobre. O método do ácido fórmico foi desenvolvido no Instituto de Química de São Carlos (Grupo Eletroquímica) com a finalidade de preparar catalisadores de platina dispersa (Pt/C) para estudos em células a combustível do tipo PEM⁸. Os eletrocatalisadores Pt/C preparados pelo método do ácido fórmico apresentaram alta atividade catalítica tanto para a reação de oxidação de hidrogênio quanto para a reação de redução de oxigênio. Posteriormente este método foi adaptado para preparação de ligas de platina com certos metais de transição visando aplicações nos estudos da eletro-oxidação do metanol e etanol⁸. Para estes estudos o método mostrou-se também eficiente para as reações estudadas. Atualmente em São Carlos são realizados estudos em células a combustível de metanol direto, as quais podem ser utilizadas em aplicações estacionárias e móveis⁸.

O método do ácido fórmico apresenta algumas vantagens com relação aos demais métodos de preparação existentes, pois neste método, não há necessidade de aplica-

ções de tratamentos térmicos dos eletrocatalisadores. Este método de preparação também apresenta uma metodologia bastante simples podendo ser preparados dois ou até mais sistemas de eletrocatalisadores num curto espaço de tempo.

Entretanto, existem limitações quanto à aplicação deste método na preparação de catalisadores com altos teores do segundo metal. Atualmente, somam-se esforços para uma modificação do método do ácido fórmico, visando a solução destas limitações. Estes estudos visam aplicações em células a combustível onde o hidrogênio é obtido pelo processo de reforma do combustível.

2.1 Descrição do método do ácido fórmico

Neste método, inicialmente o Carbon Black (Vulcan XC-72) é adicionado a uma solução de ácido fórmico. Esta mistura é aquecida a 80°C e uma solução contendo os sais de platina e do co-catalisador é adicionada em etapas. Para o controle da redução, utiliza-se o iodeto de potássio com a finalidade de indicar a presença de platina em solução (vermelho intenso). Após a redução total da platina não se observa mais o tom avermelhado e novas adições de solução podem ser realizadas. Após a redução total da platina, o catalisador é filtrado, seco e triturado⁸.

2.2 Caracterização dos eletrocatalisadores preparados pelo método do ácido fórmico

Oliveira Neto e colab.⁸ sintetizaram catalisadores de platina-rutênio e platina-molibdênio e caracterizaram pelas técnicas de difração de raios-X e por EDX (espectroscopia de dispersão de raios-X). A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica. Os resultados de difração de raios-X para platina-rutênio e platina-molibdênio indicaram uma estrutura cúbica de face centrada e que os materiais encontram-se na forma de ligas⁸. Nas Tabelas 1 e 2 estão ilustrados os valores da composição atômica relativa nominal e o tamanho médio de partículas das ligas de platina-rutênio e de platina-molibdênio dispersas em carbono de alta área superficial.

TABELA 1

Resultados de EDX e tamanho médio de partículas (difração de raios-X) das ligas de platina-rutênio preparadas em laboratório em diferentes composições atômicas⁸

Composição atômica relativa nominal dos catalisadores Pt:Ru	Quantidade atômica relativa de Pt	Quantidade atômica relativa de Ru	Tamanho médio de partículas (nm)
90 : 10	88	12	4,0
80 : 20	81	19	3,3
70 : 30	71	29	4,2
60 : 40	62	38	4,5

Os resultados de tamanho de partícula obtidos por difração de raios-X para as ligas de platina-rutênio e platina-molibdênio preparadas pelo método do ácido fórmico mostraram que há uma otimização nos tamanhos de partícula entre 3,0 e 5,0 nm⁸.

TABELA 2

Resultados da análise de EDX e tamanho médio das partículas (difração de raios-X) das ligas de platina-molibdênio preparadas em laboratório em diferentes composições atômicas relativas nominais⁸

Composição atômica relativa nominal dos catalisadores Pt:Mo	Quantidade atômica relativa de Pt	Quantidade atômica relativa de Mo	Tamanho médio de partículas (nm)
90 : 10	86	14	3,0
80 : 20	77	23	3,2
70 : 30	67	33	3,0
60 : 40	63	37	3,0

Na Tabela 3 são mostrados os valores de tamanho de partícula obtidos com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das ligas de platina-rutênio e do catalisador comercial E-TEK.

TABELA 3

Valores de tamanho de partícula obtidos com a técnica de MET das ligas de platina-rutênio e do catalisador comercial E-TEK

Tamanho de partículas (nm)	Pt:Ru (90:10) (%)	Pt:Ru (80:20) (%)	Pt:Ru (70:30) (%)	Pt:Ru (60:40) (%)	Pt:Ru (90:10) E-TEK (%)
1,6 a 2,56	48,6	16,5	22,9	46,9	20,8
3,2	47,9	50,6	62,5	48,9	63,4
3,8	2,7	17,5	8,2	2,6	9,6
4,8 a 6,4	0,8	15,4	6,0	1,6	6,2

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão mostraram uma faixa estreita de distribuição no tamanho de partículas para os catalisadores de platina-rutênio e para o catalisador E-TEK⁸. Os catalisadores apresentam partículas com tamanhos variando de 1,6 a 6,4 nm, sendo que, na maioria dos casos, o maior número de partículas encontram-se na faixa de 3,2 nm. Estes resultados estão em acordo com a técnica de difração de raios-X onde o tamanho médio das partículas está entre 3,0 e 4,5 nm⁸.

No Gráfico 1 são mostrados os resultados obtidos por voltametria cíclica para a eletro-oxidação do metanol na presença dos catalisadores Pt-Ru obtidos pelo método do ácido fórmico e do catalisador comercial E-TEK⁸.

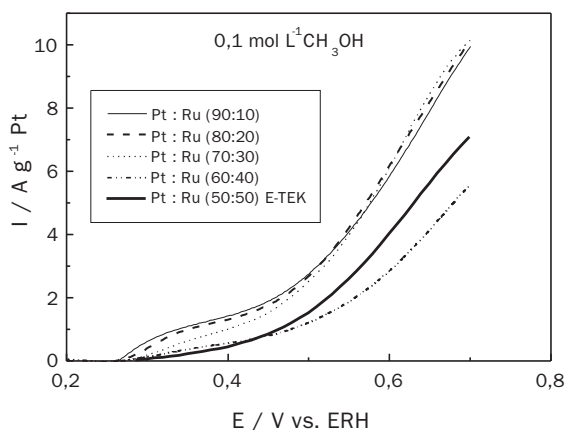


Gráfico 1 Comparação das correntes dos catalisadores de platina rutênio preparados pelo método do ácido fórmico com relação ao catalisador comercial E-TEK a 10 mVs⁻¹, considerando-se apenas a varredura anódica em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ na presença de metanol 0,1 mol L⁻¹ corrigidos com relação ao eletrólito suporte⁸.

Em destaque temos os resultados do catalisador comercial E-TEK (50%Pt 50%Ru, 20% em massa). As ligas de platina com 10%, 20% e 30% de rutênio apresentam uma melhor atividade catalítica em relação ao catalisador comercial da E-TEK em toda a faixa de potencial estudada. Considerando a faixa de potencial para aplicações tecnológicas podemos dizer que as ligas com 10 e 20% de rutênio apresentam-se mais ativas para a eletro-oxidação do metanol.

O catalisador com 40% de rutênio apresenta pior desempenho em relação aos outros catalisadores de rutênio, mas sua atividade catalítica é superior em relação ao catalisador comercial da E-TEK até potenciais de 0,45V. Acima destes potenciais o catalisador da E-TEK apresenta melhor desempenho⁸.

Os resultados da Figura 1 estão em acordo com os obtidos por Gasteiger e colab.⁹, onde ligas com teores em torno de 10% de rutênio, preparadas pelo método de deposição eletroquímica, foram as mais ativas para a eletro-oxidação do metanol. Isto ocorre porque há um número máximo de átomos de platina necessários para adsorção dissociativa do metanol enquanto o rutênio fornece espécies OH em sítios adjacentes⁹.

3 MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO

O método de precipitação é um método de redução química muito utilizado. Ele consiste na preparação de uma solução água: metanol (1:1), onde se adiciona a massa de sal desejada para preparar a liga e hidróxido de amônio para haver uma dissolução completa do sal. Após adiciona-se o catalisador Pt/C e a mistura é colocada no ultrassom, filtrada e seca. Ao final esta mistura deve ser tratada em atmosfera redutora¹⁰. Os sais mais indicados para este tipo de redução são os sulfatos e nitratos.

Oliveira Neto e colab.¹¹ utilizaram o método de precipitação para a confecção de eletrodos de difusão gasosa para o estudo da reação de redução de oxigênio. Para estes estudos foram utilizadas ligas de platina-cobalto preparadas com diferentes composições atômicas. No Gráfico 2 são mostradas as curvas de polarização obtidas para os eletrodos preparados a partir de 20%Pt/C E-TEK, ligas de platina-cobalto (90%Pt/10%Co) e (70%Pt/30%Co).

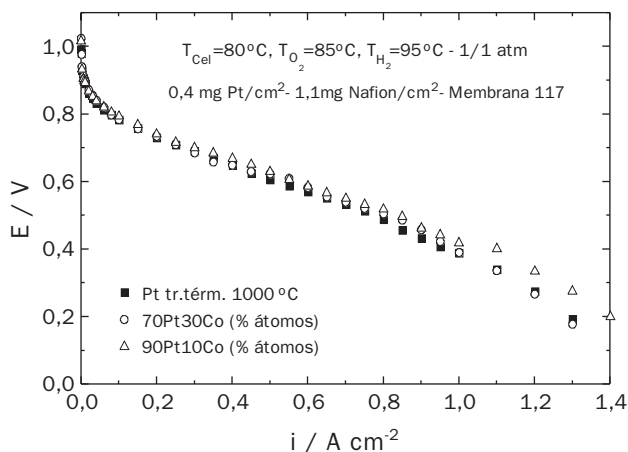


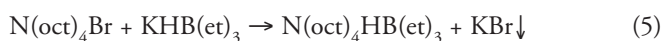
Gráfico 2 Curvas de polarização de estado estacionário dos eletrodos preparados a partir de 20%Pt/C, ligas de platina-cobalto (90%Pt/10%Co) e (70%Pt/30%Co). Foram utilizadas as seguintes condições de operação: $T_{\text{cel}}=800\text{C}$, temperatura do $\text{O}_2=850\text{C}$, temperatura do $\text{H}_2=95^\circ\text{C}$, $0,4\text{ mg Pt/cm}^2$, pressão do $\text{O}_2(1\text{ atm})$ pressão do $\text{H}_2(1\text{ atm})$ ¹¹

Os eletrodos preparados a partir de ligas de platina-cobalto apresentaram atividades catalíticas semelhantes aos eletrodos preparados a partir do pó 20%Pt/C nas condições de temperatura e pressão. O aumento de teor de cobalto na liga não acarreta numa diminuição da atividade catalítica nas composições atômicas (90%Pt/10%Co) e (70%Pt/30%Co). Os resultados mostraram que ligas de platina-cobalto poderiam ser preparadas por outros métodos e testadas frente à reação de redução de oxigênio. Estes estudos tem sido realizados pelo grupo de eletroquímica de São Carlos.

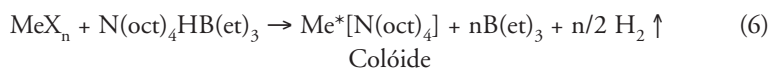
4 MÉTODO DE BÖNNEMANN

O método de Bönnemann, também conhecido como método coloidal, pode ser aplicado para a obtenção de catalisadores mistos ou sistemas de catalisadores, ternários e quaternários, sobre carvão ativo e carvão ativo grafitizado. Esta metodologia é aplicada com sucesso para a obtenção de eletrocatalisadores a base de platina e ligas contendo metais (e/ou óxidos de metais), em particular, Sn, V, W e Mo e demais elementos de transição, como Cu, Fe, Co e Ni¹²⁻¹⁵.

Este método, numa versão modificada¹², consiste na preparação de um sistema coloidal em atmosfera inerte, utilizando-se solventes e sais desidratados, o que encaixa o método. Os sais anidros dos metais são dissolvidos nas proporções desejadas em tetraidrofurano (THF) anidro ($[H_2O] < 0,005 \%$) junto com uma quantidade apropriada de brometo de tetraoctilamônio ($N(oct)_4Br$). O agente redutor é preparado com a mistura de soluções de $N(oct)_4Br$ em THF e uma solução de trietilidrobórato de potássio ($KHB(et)_3$) em THF. Forma-se então uma solução de trietilidrobórato de tetraoctilamônio ($N(oct)_4HB(et)_3$), um forte redutor. A síntese do agente redutor é representada na reação 5:

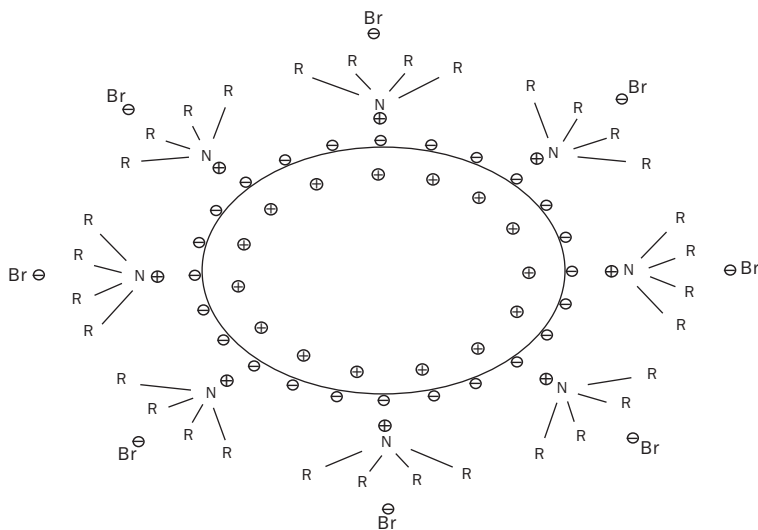


Para a redução dos íons metálicos utiliza-se uma vez e meia a quantidade estequiométrica da solução de $N(oct)_4HB(et)_3$, que é adicionada à solução de sais dos metais a 40 °C sob agitação. A redução pode ser observada pelo escurecimento e geração de hidrogênio como mostrado na equação 6:



A dispersão coloidal é então agitada a temperatura ambiente e o colóide é formado pela adsorção do íon $[N(oct)_4]^+$ na superfície do metal/liga dos metais, o que garante a dimensão nanométrica das partículas e sua grande solubilidade em solventes orgânicos. Todas as etapas até a formação do colóide são realizadas em atmosfera inerte e seca. Um modelo da nanopartícula estabilizada é apresentado no Desenho 1¹². Após a agitação, a dispersão coloidal é vagarosamente adicionada à suspensão de suporte de negro de fumo (carbon black) em THF.

Resíduos de íons $[N(oct)_4]^+$ ainda permanecem ligados às nanopartículas prejudicando a operação inicial da célula. Segundo Schmidt e colab.¹⁶ pode-se oxidar os íons $[N(oct)_4]^+$ com a passagem de um fluxo de 10 % oxigênio/90 % nitrogênio seguido de um fluxo de hidrogênio a 300 °C.



Desenho 1 Modelo da nanopartícula estabilizada¹².

4.1 Caracterização dos eletrocatalisadores preparados pelo método de BÖNNEMANN

Franco e colab.¹⁷ sintetizaram eletrocatalisadores a base de platina, rutênio e molibdênio pelo método de Bönnemann. A composição estequiométrica e a quantidade de metais foram determinadas pela técnica de fluorescência de raios-X (Tabela 4).

TABELA 4

Quantidade de metal e composição molar dos metais do eletrocatalisador PtRuMo (1;1:1)¹⁷.

Elemento	% Massa	% Atômica
Pt	5,0	48
Ru	2,8	52

Na tabela 4 estão presentes os resultados obtidos para a platina e o rutênio. A análise para o molibdênio não foi realizada por falta de um padrão adequado de molibdênio. A relação estequiométrica dos nanocristais e a composição da superfície foram determinadas pelas técnicas de nano-EDX e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, respectivamente. Os resultados são mostrados nas Tabelas 5 e 6.

TABELA 5

Nano-EDX dos eletrocatalisadores¹⁷

Elemento	PtRuMo (1:1:1)		PtRuMo (1:1:0,5)	
	% Massa	% Atômica	% Massa	% Atômica
Pt	52	35	49	32
Ru	21	28	25	33
Mo	27	37	26	35

Os resultados da Tabela 6 mostram que a platina encontra-se na forma de liga e espécies oxidadas, enquanto que, o rutênio e o molibdênio encontram-se na forma de óxidos¹⁷.

TABELA 6

Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X para PtRuMo (1:1:1)¹⁷

Elemento	Pico de energia (eV)	Estado
Platina	72,1	Pt(liga)
	74,2	PtO ₂
Rutênio	463,1	RuO ₂
	465,6	RuO ₂ ·xH ₂ O
Molibdênio	232,1	(NH ₄) ₄ MoO ₄
	232,8	MoO ₃

Os resultados da técnica de voltametria cíclica mostraram que a superfície dos eletrocatalisadores sem tratamento térmico poderia estar recoberta por espécies provenientes do agente redutor. Para confirmação destes resultados foram realizados experimentos utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho. No Gráfico 3 é mostrado o espectro de infravermelho na região de 4000 a 1000 cm⁻¹ em suspensão de CCl₄ para o catalisador de Pt:Ru:Mo (1:1:1), sem tratamento térmico e o tratado termicamente¹⁸.

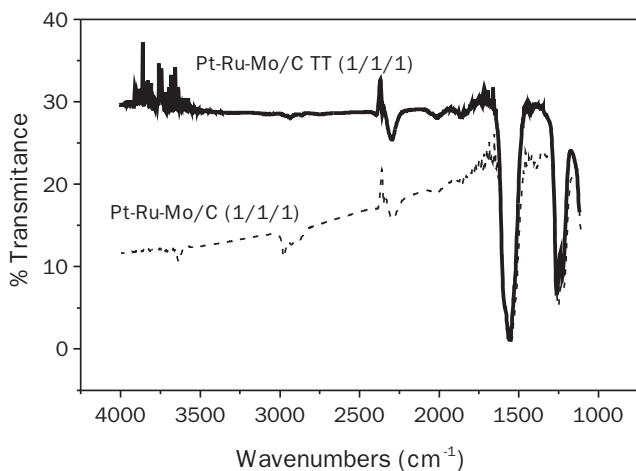
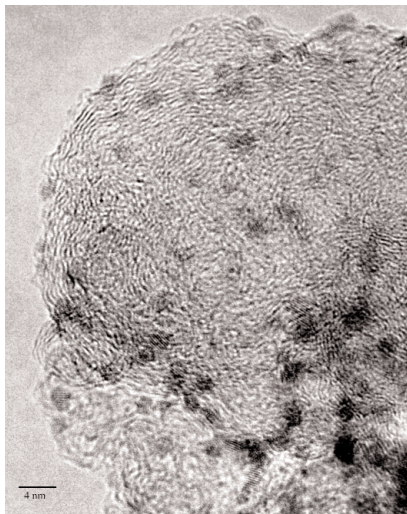


Gráfico 3 Espectro de infravermelho na região de 4000 a 1000 cm^{-1} em suspensão de CCl_4 para o catalisador de Pt:Ru:Mo (1:1:1), sem tratamento térmico e o tratado termicamente.

O espectro de infravermelho do catalisador sem tratamento térmico revelou a presença de impurezas na superfície. Este espectro mostrou a presença de bandas na região dentre 2900 e 2800 cm^{-1} , correspondente ao estiramento CH_3 e CH_2 assimétrico e simétrico da espécie tetraoctilamônio¹⁸.

A microscopia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador PtRuMo (1:1:1) mostrou que os cristais apresentam-se bem distribuídos e tamanho de partículas de cerca de $2,0 \pm 0,5\text{nm}$ (Fotografia 1).



Fotografia 1 Micrografia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador Pt:Ru:Mo (1:1:1).

No Gráfico 4 ilustra-se uma comparação dos valores de correntes por grama de Pt dos diferentes catalisadores preparados pelo método de Bönemann em 1 mol L^{-1} de metanol, considerando-se apenas a varredura anódica obtidas por voltametria cíclica.

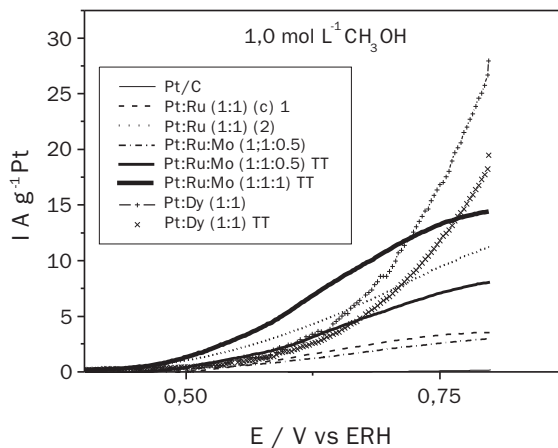


Gráfico 4 Comparação dos valores de corrente para Pt:Ru (1:1), Pt:Ru:Mo (1:1:0,5), Pt:Ru:Mo (1:1:0,5)TT, Pt:Ru:Mo (1:1:1)TT, Pt:Dy (1:1) e Pt:Dy (1:1) com tratamento térmico (TT) preparados pelo método de Bönemann, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$.

Em 0,5 V, potencial de interesse em aplicações tecnológicas, o catalisador de Pt:Ru:Mo (1:1:1) com tratamento térmico (TT) apresenta um melhor desempenho com relação aos demais catalisadores para a oxidação do metanol. Em potenciais acima de 0,75 V os sistemas Pt:Dy (1:1) apresentam um melhor desempenho com relação aos demais catalisadores. Esta evidência faz destes sistemas uma formulação promissora para oxidar CO a CO_2 ¹⁸⁻²⁰.

No Gráfico 4 nota-se que todos os eletrocatalisadores preparados pelo método de Bönneamm apresentam um melhor desempenho em relação à platina dispersa. Este fato ilustra o efeito benéfico da adição do segundo e terceiro metal a platina por este método, acarretando em um menor envenenamento do catalisador¹⁸⁻²⁰.

No Gráfico 5 são comparados os valores de corrente por grama de Pt dos diferentes catalisadores preparados pelo método de Bönneamm em solução 1 mol L^{-1} de CH_3OH , considerando-se apenas a varredura anódica obtidas por voltametria cíclica.

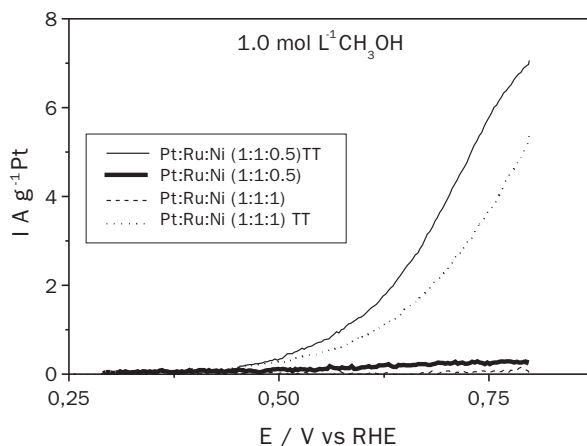


Gráfico 5 Comparação dos valores de corrente para Pt:Ru:Ni (1:1:0,5), Pt:Ru:Ni (1:1:1), Pt:Ru:Ni (1:1:0,5) TT e Pt:Ru:Ni (1:1:1)TT preparados pelo método de Bönneamm, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$.

Observa-se no Gráfico 5 que os sistemas Pt:Ru:Ni tratados termicamente (TT) apresentam uma maior atividade com relação aos catalisadores não tratados. Estes resultados confirmam a necessidade de tratamentos térmicos para os catalisadores preparados pelo método de Bönneamm²¹. Uma explicação para este resultado é que os sítios de platina, responsáveis pela adsorção do metanol, poderiam estar recobertos por espécies orgânicas provenientes do agente redutor (ver Fig. 4) acarretando em uma menor possibilidade da adsorção deste sobre os sítios de platina e ocasionando menores valores de corrente de oxidação²².

5 MÉTODO WATANABE

O método Watanabe apresenta uma rota alternativa de preparação de ligas binárias Pt:Ru, visando estudos das reações de eletro-oxidação do metanol, etanol e oxidação do monóxido de carbono. Este método também apresenta catalisadores ativos para a oxidação do CO, onde melhores resultados são obtidos com relação ao catalisador comercial da E-TEK. A desvantagem do método está relacionada ao fato deste se restringir apenas à preparação de catalisadores do tipo Pt:Ru.

O método Watanabe permite, de uma maneira simples, obter catalisadores de alta área superficial ($80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e tamanho médio de partículas de 3 a 4 nm.

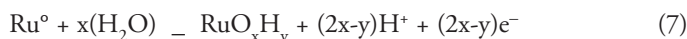
A redução do ácido cloroplátinico é feita pela adição de bissulfato de sódio em pó, que provoca uma intensa evolução gasosa. Com a adição de peróxido de hidrogênio a coloração da solução muda, lentamente, para o amarelo límpido, acompanhado pela redução do pH da solução. Posteriormente o pH é ajustado para 5 pela adição de hidróxido de sódio. A solução contendo a quantidade de rutênio desejada é adicionada gota a gota resultando em um produto coloidal marrom, seguida por uma intensa evolução de oxigênio. Depois de cessada a evolução gasosa, adiciona-se negro de fumo à solução, que deve ser intensamente agitada. A deposição completa ocorre dentro de 30 minutos. Posteriormente, o catalisador suportado é lavado para se remover traços de cloretos e seco a $60 \text{ }^\circ\text{C}^{23}$.

6 MÉTODO DA DEPOSIÇÃO ESPONTÂNEA

Um grande esforço vem sendo realizado nos últimos anos para desenvolver um sistema de eletrocatalisadores que apresente alta atividade e uma quantidade reduzida de metal nobre. Recentemente, Adzic e colab.²⁴⁻²⁶ relataram um novo método de preparação do eletrocatalisador Pt:Ru, o qual reduz consideravelmente a quantidade de platina. Segundo os autores, somente um quarto de uma monocamada de platina sobre nanopartículas de rutênio resulta em um eletrocatalisador com maior atividade e tolerância ao envenenamento da Pt pelo monóxido de carbono, para oxidações de misturas H_2/CO , que os eletrocatalisadores comerciais contendo ligas Pt:Ru. O método de preparação deste eletrocatalisador envolve a deposição espontânea de platina sobre nanopartículas de rutênio suportadas em carbono, sem a aplicação de um potencial externo. Inicialmente, as nanopartículas de rutênio suportadas no carbono

Vulcan XC-72 são tratadas sob atmosfera de hidrogênio a 300 °C por 2 h. Posteriormente, são esfriadas à temperatura ambiente e imersas em uma solução contendo íons $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. O procedimento completo é realizado em atmosfera de hidrogênio e/ou argônio e a quantidade de platina disponível para a deposição espontânea é controlada pela concentração e volume da solução de imersão. Dessa forma ocorre a formação de depósitos de platina na forma de monocamadas até multicamadas, sem a aplicação de um campo externo.

Em relação ao mecanismo da deposição espontânea de um metal nobre sobre outro metal ainda não existe um consenso. A deposição pode ser atribuída a uma reação química com o hidrogênio adsorvido ou a um mecanismo envolvendo a formação de espécies M-OH na superfície. Neste caso, a interação do rutênio com as moléculas de água pode ser intensificada na presença de eletrólitos contendo espécies oxidantes, como íons de metais nobres, os quais podem promover a oxidação do rutênio (Eq. 7 e 8).



A atividade catalítica dos eletrocatalisadores Pt:Ru, obtidos pela deposição espontânea, pode ser determinada a partir de experimentos com eletrodo de camada fina porosa utilizando o disco anel rotativo. Na oxidação de H_2 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 25 °C, as atividades foram cerca de três vezes maiores, considerando-se a densidade de corrente por massa de platina, quando comparadas ao eletrocatalisador comercial da E-TEK (liga Pt:Ru)²⁴. Quando a oxidação de H_2 é realizada na presença de 100 ppm de CO os eletrocatalisadores obtidos por deposição espontânea apresentaram uma perda de atividade de 15 % após 1 h, enquanto que, a perda do eletrocatalisador da E-TEK foi maior que 50 %. Esta significativa tolerância ao CO, mostrada à temperatura ambiente, pode ser intensificada na operação da célula a combustível a aproximadamente 80 °C. A alta tolerância ao CO deve-se, provavelmente, à combinação de efeitos eletrônicos e de um mecanismo bifuncional²⁴. Como consequência das propriedades eletrônicas modificadas da monocamada de platina sobre o rutênio, espera-se que a ligação do CO com a platina e o rutênio seja mais fraca quando comparadas a dos metais em fases puras. O mecanismo bifuncional é frequentemente citado na literatura para sistemas Pt:Ru, devido à formação de espécies RuOH a baixos potenciais, facilitando a oxidação do CO²⁴.

Wieckowski e colab.²⁷⁻²⁸ prepararam eletrocatalisadores através da deposição espontânea de rutênio sobre nanopartículas de platina e testaram suas atividades na oxidação de metanol. A deposição espontânea envolveu a imersão da platina numa solução de cloreto de rutênio. Os eletrocatalisadores obtidos foram duas vezes mais

ativos, em termos de densidade de corrente por área superficial de platina, que os catalisadores comerciais.

Os estudos preliminares desenvolvidos no IPEN utilizando o método da deposição espontânea mostraram-se bastante promissores²⁹. Os resultados de voltametria cíclica frente a eletro-oxidação do metanol, considerando-se apenas a varredura anódica, para os sistemas Pt:Ru estão apresentados no Gráfico 6.

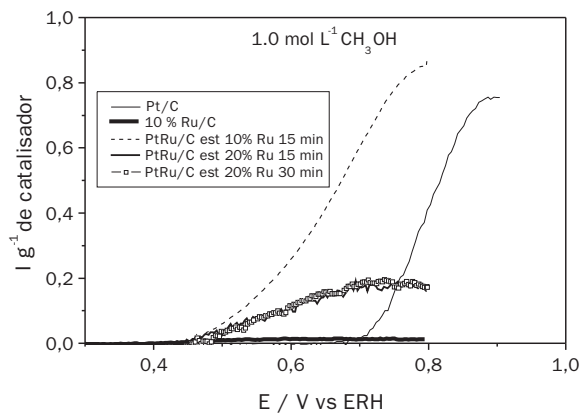


Gráfico 6 Eletro-oxidação do metanol para os diferentes eletrocatalisadores, considerando-se a varredura anódica

No Gráfico 6 pode-se observar que em torno de 0,5 V, potencial de interesse em aplicações tecnológicas de células a combustível, o catalisador de Pt:Ru/C com 15 min de tempo de deposição, e 10 % Ru, apresentam-se maiores valores de intensidade de corrente, com relação aos demais eletrocatalisadores, indicando ser este um sistema promissor para futuros testes em células a combustível de metanol direto. Os sistemas de Pt:Ru/C apresentam melhor desempenho em relação a Pt/C nos potenciais de interesse. Estes resultados ilustram o efeito benéfico da adição de co-catalisadores à platina²⁹.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os métodos descritos neste trabalho geram materiais ativos para aplicação em células à combustível tipo PEM. Os métodos do ácido fórmico e deposição espontânea mostram-se como rotas alternativas bastante viáveis para a preparação de

catalisadores para células a combustível, pois apresentam uma metodologia simples para a preparação resultando em um custo menor. O método do ácido fórmico precisa ser modificado visando à preparação de catalisadores com altos teores do segundo metal. O Método de Bönneemann por ter um custo mais elevado apresenta-se com uma alternativa para estudos acadêmicos, já que apresenta algumas vantagens com relação aos demais métodos, mas a sua comercialização não é muito provável. O método de Watanabe é um excelente método para produção de catalisadores de platina-rutênio, mas quanto à preparação de outros tipos de eletrocatalisadores apresenta limitações.

REFERÊNCIAS

1. ZUBIA, J.; ARRUE, J. Plastic optical fibers: an introduction to their technological processes and applications. *Optic Fiber Technology*, v. 7, n. 2, p. 101-140, 2001.
1. KORDESCH, K. The advancement of fuel cell systems and spin-off battery technology, *Berlin Bun. Fur Phy. Chem.*, v. 94, p. 902-12, 1990.
2. DU MELLE, F. The global and urban environment: the need for clean power systems, *J. Power Sources*, v. 71, p. 7-11, 1998.
3. LINARDI, M. *Química Nova*, 23 (4) (2000), 538-46.
4. LINARDI, M. *Química Nova*, 25 (3) (2002), 470-76.
5. WENDT, H.; GÖTZ, M. E LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível, *Química Nova*, 23 (4) (2000), 538-546.
6. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. *Química Nova*, 12 (3) (1989), 268-272.
7. KINOSHITA, K. *Small-particle effects and structural considerations for electrocatalysis*, v. 14, p. 557-637, 1982.
8. OLIVEIRA NETO, A., *Estudos eletroquímicos sobre catalisadores de Platina Dispersos em Carbono de Alta Área Superficial utilizados em Células a combustível*. São Carlos, 2001. 182p. Tese (Doutorado)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
9. GASTEIGER, H.A.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P.N.; CAIRNS, E.J. Temperature-Dependent methanol electro-oxidation on well-characterization Pt-Ru alloys. *J. Electrochem. Soc.*, v. 141, p. 1795-803, 1994.
10. OLIVEIRA NETO, A. *Estudo eletroquímico da redução de oxigênio sobre catalisadores pla-*

tina-cobalto dispersos em carbono de alta área superficial. São Carlos, 1997. 73p. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

11. OLIVEIRA NETO, A. Platinum/Cobalt Electrocatalyst Dispersed on High Surface Area Carbon: Study of the Oxygen Reduction. *Journal Of New Materials Electrochemical Systems* 2, Canada, p. 189-195, 1999.
12. H. BÖNNEMANN et al. Formation of Colloidal transition metals in Organic Phase and their Application in Catalysis; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991). 1312-1315-
Covitch et al.; Solid Polymer Electrolytes and Electrode Bonded with Hydrophilic Fluoropolymers; *US Patente* nº 4.469.579, de 4 de setembro de 1984.
13. GÖTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 24, (1998), 3637-3644.
14. RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS JR., P. N. *Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation*; *J. Catal.* 154 (1995), 98-106.
15. FAUBERT, G.; GUAY D.; DODELET, J. P. Pt Inclusion Compounds as Oxygen Reduction Catalysts in Polymer-Electrolyte Fuel Cells; *J. Electrochem. Soc.*; Vol. 145, 9, (1998), 2985-2992.
16. SCHIMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J. Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst; *Electrochemistry Communications*, 1(1999), 1-4.
17. FRANCO, E.G., OLIVEIRA NETO, A., LINARDI M. and ARICO, E. Synthesis of electrocatalysts by the Bonnemann method for the oxidation of methanol and the mixture H₂/CO in a proton exchange membrane fuel. Submetido ao *J. Brazilian Chem. Soc.* 13 (2002) 516-521.
18. OLIVEIRA NETO, A. FRANCO, E.G., LINARDI M. and ARICO, E. Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C based electrocatalysts for PEM fuel cells prepared by the Bonnemann method. Submetido ao *J. European Ceramic Soc.* (no prelo).
19. OLIVEIRA NETO, A. FRANCO, E.G., LINARDI M. and ARICO, E. *Estudo voltamétrico da eletro-oxidação do metanol sobre Pt-Dy/C preparado pelo método de Bonnemann*. 25 Reunião SBQ, Poços de Caldas, MG Brasil, Maio 2002.
20. OLIVEIRA NETO, A. FRANCO, E.G., LINARDI M. and ARICO, E. *Formulação de novos eletrocatalisadores pelo método de Bonnemann para a oxidação do metanol*. SIBAE. Portugal-Évora setembro de 2002.
21. OLIVEIRA NETO, A. FRANCO, E.G., LINARDI M. and ARICO, E. *Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Ni/C based electrocatalysts for PEM fuel cells prepared by the Bonnemann method*. Fuel Cells Science e Technology 2002 Scientific Advances in Fuel Cells Systems 25-26 September, 2002. Holanda-Amsterdam.

22. OLIVEIRA NETO, A. Estudos eletroquímicos sobre eletrocatalisadores ternários e quaternários a base de platina-rutênio disperso em carbono de alta área superficial. *Relatório Fapesp Processo* (01/07849-4).
23. WATANABE, M.; MAKITA, K.; USAMI, H.; MOTTO, S. New preparation method of a high performance gas-difusion electrode working at 100-percent utilization of catalyst clusters and analysis of the reaction layer. *J. Electroanal. Chem.*, v. 197, p. 195-208, 1986.
24. BRANKOVIC, S.R, MCBREEN J. E. ADZIC R.R. Spontaneous deposition of Pt on the Ru(0001) surface, *J. Electroanal. Chem.* 503, 2001, 99-104.
25. BRANKOVIC S.R., WANG J.X E. ADZIC R.R. Pt Submonolayers on Ru Nanoparticles: a novel low Pt loading, high Co tolerance fuel cell electrocatalyst, *Electrochemical and Solid-State Letters* 4(12) 2001 A217-A220.
26. BRANKOVIC S.R., WANG, J.X E. ADZIC, R.R. New methods of controlled monolayer-to-multilayer deposition of Pt for designing electrocatalysts at an atomic level, *J. Serb. Chem. Soc.* 66(1-12) 2001 887-898.
27. WASZCZUK, P., SOLLA-GULLON, J., KIM, H.S., TONG, Y.Y., MONTIE, V., ALDAZ, A. e WIECKOWSKI, A. Methanol electrooxidation on Platinum/Ruthenium Nanoparticle Catalysts, *J. Catal.* 203 2001 1-6.
28. CHRZANOWSKI W. e WIECKOWSKI, A., Ultrafine Films of Ruthenium on Low Index Platinum Single Crystal Surfaces: An Electrochemical Study, *Langmuir* 13 1997 5974-5978.
29. OLIVEIRA NETO, A., FRANCO E.G., SPINACÉ, E.V e LINARDI M. Eletro-oxidação do metanol sobre eletrocatalisadores Pt-Ru/C preparados pelo método de deposição espontânea, (em elaboração).