AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRuNi/C
PELO MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL PARA
APLICAÇÃO COMO ÂNODO NA OXIDAÇÃO DIRETA DE
METANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
ELETRÓLITO POLÍMERICO SÓLIDO**

VILMARIA APARECIDA RIBEIRO

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

Orientador:
Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo
2008

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRuNi/C
PELO MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL PARA
APLICAÇÃO COMO ÂNODO NA OXIDAÇÃO DIRETA DE
METANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
ELETRÓLITO POLÍMERICO SÓLIDO**

VILMARIA APARECIDA RIBEIRO

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

Orientador:
Dr. Estevam Vitorio Spinacé

**São Paulo
2008**

"Na busca desesperada de ter, o homem esquece de ser."

(Gustavo de Assis)

AGRADECIMENTOS

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

Ao Dr. Almir Oliveira Neto pela introdução aos conceitos eletroquímicos.

À Dra. Elisabete Inácio Santiago pelas sugestões e dicas apresentadas ao longo deste trabalho.

Ao Dr. Marcelo Linardi pelo apoio.

À Dra. Marta Lucia Mora Bejarano por me incentivar e acreditar no meu potencial.

Ao Celso, Nildemar, Glauson e Olandir do CCTM pelas análises realizadas.

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.

Aos amigos e irmãos que conquistei e que tiveram grande importância não só para realização deste trabalho, mas para vida; Nelson, Thais, Roberto, Maria e Mayara.

E a Deus por estar sempre ao meu lado.

**PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRuNi/C PELO MÉTODO DA
REDUÇÃO POR ÁLCOOL PARA APLICAÇÃO COMO ÂNODO NA OXIDAÇÃO
DIRETA DE METANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETROLITO
POLÍMERICO SÓLIDO**

Vilmaria Aparecida Ribeiro

RESUMO

Foi estudada a preparação de eletrocatalisadores PtRuNi/C (nanopartículas PtRuNi suportadas em carbono) pelo método da redução por álcool utilizando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de metais, etileno glicol como solvente e agente redutor e Carbon Vulcan XC72R como suporte. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por análise de raios X por energia dispersiva (EDX), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e voltametria cíclica (CV). A eletro-oxidação do metanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria visando aplicação em células a combustível a metanol direto (DMFC).

Inicialmente, os eletrocatalisadores PtRuNi/C (20% em massa de metais) foram preparados com uma razão atômica Pt:Ru:Ni de 50:40:10 em meio ácido e em meio alcalino (razão molar $\text{OH}^-/\text{metais}$ = 8) sendo que, neste caso, uma solução de KOH 1 mol L^{-1} foi adicionada ao meio reacional na proporção desejada. Para o material preparado em meio ácido foi observado apenas a redução dos íons Pt(IV) e Ru(III), enquanto que os íons Ni(II) permaneceram em solução. A redução dos íons Ni(II) e sua incorporação nas nanopartículas metálicas ocorreu somente em meio alcalino. Neste caso observou-se uma estrutura cúbica de face centrada característica de Pt e suas ligas e também um menor tamanho de cristalito. Por outro lado, a quantidade de metais depositada no suporte de carbono foi de apenas 10%. Foi estudada também a variação da razão atômica Pt:Ru:Ni (70:20:10, 60:30:10, 50:40:10, 50:25:25, 50:10:40 e 40:30:30)

utilizando uma razão molar $\text{OH}^-/\text{metais} = 8$. Neste caso, os materiais obtidos apresentaram razões atômicas Pt:Ru:Ni semelhantes as razões nominais e um aumento da quantidade de metais (% massa) depositada no suporte de carbono foi observado com o aumento da quantidade de Ni presente nos eletrocatalisadores. No entanto, a deposição da quantidade total de metais no suporte de carbono não foi observada em nenhum caso. Nestas condições, o eletrocatalisador PtRuNi/C com razão atômica 50:40:10 apresentou-se o mais ativo na eletro-oxidação do metanol. Dessa forma, foi realizado um estudo do efeito da razão molar $\text{OH}^-/\text{metais}$ para o eletrocatalisador PtRuNi/C (50:40:10) visando a redução total dos íons metálicos, bem como, a deposição total das nanopartículas formadas no suporte de carbono. Para isso, a razão atômica $\text{OH}^-/\text{metais}$ foi variada entre 4 e 12. Observou-se que a redução dos íons Pt(IV) e Ru(III) ocorreu em toda a faixa estudada, no entanto, a redução dos íons Ni(II) só ocorreu a partir de uma razão molar $\text{OH}^-/\text{metais}$ igual a 6. Para valores $\text{OH}^-/\text{metais}$ entre 5 e 8 os tamanhos de cristalito apresentaram-se menores que 2 nm, enquanto que, para valores menores que 5 e maiores que 10 ocorreu um aumento nos tamanhos. Por outro lado, a deposição total de metais sobre o suporte só foi observada para valores $\text{OH}^-/\text{metais}$ menores que 6 onde a redução dos íons Ni(II) não ocorreu.

**PREPARATION OF PtRuNi/C ELECTROCATALYSTS PREPARED BY AN
ALCOHOL REDUCTION PROCESS FOR METHANOL ELECTRO-OXIDATION
IN DIRECT METHANOL FUEL CELL**

Vilmaria Aparecida Ribeiro

ABSTRACT

PtRuNi/C electrocatalysts (carbon-supported PtRuNi nanoparticles) were prepared by an alcohol-reduction process using $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as metal sources, ethylene glycol as solvent and reducing agent, and Vulcan XC 72R as carbon support. The electrocatalysts were characterized by energy dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA) and cyclic voltammetry (CV). The electro-oxidation of methanol was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry aiming direct methanol fuel cell (DMFC) applications.

Initially, PtRuNi/C electrocatalysts (20 wt%.) with Pt:Ru:Ni atomic ratio of 50:40:10 were prepared in acid and alkaline medium ($\text{OH}^-/\text{metals}$ molar ratio = 8). In alkaline medium, a solution of KOH 1 mol L^{-1} was added to the reaction medium. For the material prepared in acid medium only the reduction of Pt(IV) and Ru(III) occurs, while the Ni(II) ions remains in solution. The reduction of Ni(II) ions and its incorporation into the nanoparticles were observed for the materials prepared in alkaline medium. In this case, it was observed a face centered cubic structure (fcc) characteristic of Pt and Pt alloys and a smaller crystallite size. On the other hand, the total amount of metals deposited on the carbon support was only 10 wt%. The Pt:Ru:Ni atomic ratio was varied (70:20:10; 60:30:10; 50:40:10; 50:25:25; 50:10:40 and 40:30:30) using an $\text{OH}^-/\text{metals}$ molar ratio = 8. The obtained Pt:Ru:Ni atomic ratio were similar to the nominal ones and an increase of metals content (wt%) deposited on the carbon support was observed with the increase of Ni content on

the samples. However, the deposition of the total metals content on the carbon support was not observed in any case. In these conditions, the PtRuNi/C electrocatalyst with Pt:Ru:Ni atomic ratio of 50:40:10 was the most active for methanol electro-oxidation. In this manner, it was studied the effect of OH^- /metals molar ratio for PtRuNi/C (50:40:10) electrocatalysts in order to reduce all metal ions, as well its total deposition on the carbon support. Thus, the OH^- /metals molar ratio was varied between 4 and 12. It was observed that the reduction of Pt(IV) and Ru(III) ions occurred in all range studied, however, the reduction of Ni(II) ions occurred only for OH^- /metals atomic ratios greater than 6. For OH^- /metals values between 5 and 8 the crystallite sizes were smaller than 2 nm, while for OH^- /metals smaller than 5 and greater than 8 an increase of the crystallite size occurs. On the other hand, the total metals (wt%) deposition on the carbon support was observed only for OH^- /metals atomic ratios smaller than 6, however, the Ni(II) ions reduction not occurred.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1. Células a combustível	1
1.2. Células a combustível de eletrólito polimérico sólido (PEMFC)	3
1.3. Célula a combustível utilizando metanol diretamente como combustível (<i>Direct Methanol Fuel Cell - DMFC</i>)	5
1.4. Mecanismo da Oxidação do Metanol sobre Platina e Platina Rutênio	6
1.5. Método da redução por álcool	8
1.5.1. Método da redução por álcool na preparação de eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C	9
1.5.2 Método de redução por álcool desenvolvido no IPEN/CNEN-SP	10
1.6. Preparação de eletrocatalisadores PtRuNi/C para a eletro-oxidação de metanol.	10
2. OBJETIVOS	14
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	15
3.1. Preparação e Caracterização dos Eletrocatalisadores PtRuNi/C	15
3.2. Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores PtRuNi/C	16
3.3. Eletrooxidação de metanol	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
4.1. Preparação dos eletrocatalisadores PtRuNi/C pelo método da redução por álcool	20
4.2. Preparação dos eletrocatalisadores PtRuNi/C pelo método de redução por álcool de redução por álcool em meio alcalino.	27
4.3 Preparação de eletrocatalisadores PtRuNi/C com diferentes razões	

atômicas Pt:Ru:Ni.	33
4.4. Preparação do eletrocatalisador PtRuNi/C (50:40:10) variando a razão OH ⁻ /metais.	40
5. CONCLUSÕES	46
6. TRABALHOS FUTUROS	48
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	49

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Desenho esquemático de uma célula a combustível unitária	2
FIGURA 2 - Esquema simplificado de uma célula a combustível.	4
FIGURA 3 - Esquema do processo de síntese dos eletrocatalisadores.	15
FIGURA 4 - Diagrama esquemático do eletrodo de camada fina porosa.	17
FIGURA 5 - Representação esquemática da célula eletroquímica usada para realização das medidas de voltametria e cronoamperometria e por eletrodo de camada fina porosa.	18
FIGURA 6 - Espectros dos eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) E-TEK e PtRu/C (50:50) preparados pelo método de redução por álcool.	21
FIGURA 7 - Análises Termogravimétricas PtRu/C, temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento igual a 5 °C.min ⁻¹ em atmosfera de oxigênio seco (30 mL.min ⁻¹).	22
FIGURA 8 - Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C.	23
FIGURA 9 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ para os eletrocatalisadores PtRu/C E-TEK, PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool.	24
FIGURA 10 - Comparação dos valores de corrente para PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool na presença de 1,0 mol.L ⁻¹ de metanol, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base.	25
FIGURA 11 - Comparação das curvas cronoamperométricas para os catalisadores PtRu/C e PtRuNi/C com potencial fixo de 500 mV por 30 min.	26
FIGURA 12 - Espectro do eletrocatalisador PtRuNi/C (50:40:10) preparado pelo método de redução por álcool utilizando uma razão molar OH ⁻ /Me=8.	28
FIGURA 13 - Análises Termogravimétricas PtRu/C e PtRuNi/C preparadas em meio alcalino, temperatura ambiente até 900 °C, com uma taxa de aquecimento igual a 5 °C.min ⁻¹ em atmosfera de oxigênio seco (30 mL.min ⁻¹).	29
FIGURA 14 - Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C e	

PtRuNi/C	30
FIGURA 15 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ para os eletrocatalisadores PtRu/C E-TEK, PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool.	31
FIGURA 16 - Comparação dos valores de corrente para PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool na presença de 1 mol.L ⁻¹ de metanol, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base.	32
FIGURA 17 - Comparação das curvas cronoamperométricas para os catalisadores PtRu/C e PtRuNi/C com potencial fixo de 500mV por 30min.	33
FIGURA 18 - Análises Termogravimétricas PtRu/C, temperatura ambiente até 900 °C, com uma taxa de aquecimento igual a 5 °C.min ⁻¹ em atmosfera de oxigênio seco (30 mL.min ⁻¹).	35
FIGURA 19 - Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados pelo método de redução por álcool com diferentes razões atômicas.	36
FIGURA 20 - Comparação dos valores de corrente para PtRu E-TEK e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool na presença de 1 mol.L ⁻¹ de metanol, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base.	37
FIGURA 21 - Comparação das curvas cronoamperométricas para os catalisadores PtRu E-TEK e PtRuNi/C com potencial fixo de 500mV por 30min.	38
FIGURA 22 – Micrografia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador PtRuNi/C 50:40:10 preparado com razão OH ⁻ /Me=8.	39
FIGURA 23 - Análises Termogravimétricas PtRu/C, temperatura ambiente até 900 °C, com uma taxa de aquecimento igual a 5 °C.min ⁻¹ em atmosfera de oxigênio seco (30 mL.min ⁻¹).	42
FIGURA 24 - Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRuNi/C 50:40:10 preparado com diferentes razões OH ⁻ /metais.	43
FIGURA 25 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ para o eletrocatalisadore PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool.	44

FIGURA 27 - Comparação das curvas cronoamperométricas para os catalisadores PtRuNi/C variando o pH do meio reacional com potencial fixo de 500mV por 30min.

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1. Razão atômica e tamanho médio de cristalito de partículas dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool. 20
- TABELA 2. Razão atômica e tamanho médio de cristalinos dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool utilizando uma razão molar $\text{OH}^-/\text{metais}=8$. 27
- TABELA 3. Razão atômica e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool com diferentes razões atômicas Pt:Ru:Ni (razão molar OH^- 34 /metais=8).
- TABELA 4 - Razão atômica e tamanho médio de cristalitos dos eletrocatalisadores PtRuNi/C 50:40:10 variando a razão $\text{OH}^-/\text{metais}$. 40

1 INTRODUÇÃO

1.1 Células a combustível

Os problemas ambientais, como o efeito estufa, a chuva ácida e os altos índices de problemas pulmonares e cardiovasculares, causados pela contaminação do ar em grandes centros urbanos, são motivos importantes para o desenvolvimento e melhora de sistemas mais eficientes e menos poluentes de geração de energia [1]. Entre esses sistemas destacam-se as células a combustível.

As células a combustível FIG. 1 são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica, da mesma forma que as pilhas e as baterias em geral. Porém, uma diferença fundamental entre as baterias convencionais e as células a combustível é que nestas últimas os componentes da reação de oxido-redução (combustível e o oxidante) não se encontram em seu interior, mas são alimentados externamente. Nas células, o combustível oxida-se continuamente em um dos eletrodos (ânodo), enquanto reduz-se oxigênio no outro eletrodo (cátodo). A reação completa-se com a circulação dos elétrons, através do circuito externo, que realiza o trabalho elétrico [2]. Atualmente, o combustível que apresenta o maior interesse prático é o hidrogênio. Desta forma, ao se dispor de combustíveis como o gás natural, metanol, etanol, biogás, etc., o procedimento usual consiste em submetê-los a um processo de reforma com vapor e a finalidade é obter hidrogênio para introduzi-lo posteriormente na célula. Atualmente o processo de reforma com vapor do gás natural é amplamente utilizado para a produção de hidrogênio, o qual é principalmente usado na fabricação de fertilizantes [2].

Figura 1 - Desenho esquemático de uma célula a combustível unitária [3].

Embora os estudos iniciais sobre células a combustível tenham sido feitos há mais de cem anos, as suas aplicações práticas começaram ser consideradas há pouco mais de quarenta anos. Desde 1960, as células a combustível são utilizadas com sucesso no programa espacial norte-americano, incluindo os projetos Gemini, Apollo e Space Shuttle. Nos veículos espaciais as células trabalham com hidrogênio puro como combustível e tem sido preferida à outras fontes de energia pela sua elevada densidade de potência e por ter como produto da reação água potável, a qual é aproveitada pelos astronautas. A partir de 1973, principalmente por causa da crise do petróleo, surgiu um enorme interesse nas aplicações terrestres destes sistemas, devido principalmente sua alta eficiência energética (conversão de energia química diretamente em elétrica) quando comparado às máquinas térmicas. Pode-se dizer que nas décadas dos anos 70 e 80 do século passado, a busca pelo aumento da eficiência energética foi um fator determinante do progresso alcançado no campo das células a combustível [4,5].

Apesar das perspectivas pessimistas em relação ao petróleo não se concretizarem em curto prazo, surgiu a consciência de que o petróleo deveria ser utilizado para fins mais nobres e não ser, simplesmente, queimado.

Recentemente a necessidade de medidas urgentes para proteger o meio ambiente tem crescido sem precedentes, o qual aumentou ainda mais o interesse nas células a combustível, pois, em contraste com as máquinas térmicas, são conversores de energia essencialmente limpos. Isto significa que, por um lado, as células a combustível podem instalar-se sem prejuízos ambientais em zonas com alta densidade populacional e ainda, evitam o alto custo de instalação de linhas de transmissão de eletricidade em grandes distâncias para o abastecimento de núcleos isolados. É importante destacar também que as células a combustível empregam poucos dispositivos com partes móveis. Isto significa não somente um baixo nível de ruído em operação (baixa poluição sonora), como também uma baixa necessidade de manutenção. Neste sentido as células a combustível também superam as máquinas térmicas [1,4,5].

Por estas razões atualmente existe um enorme interesse em promover a aplicação das células a combustível como sistemas autônomos de produção de energia elétrica, no entanto, as células a combustível apresentam ainda um custo bastante elevado, no caso das células a combustível de eletrólito polimérico sólido (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell-PEMFC*) a platina, utilizada nos eletrocatalisadores, e a membrana (eletrólito) representam uma porcentagem significativa deste custo [6].

1.2 Células a combustível de eletrólito polimérico sólido (PEMFC)

Nas células PEMFC FIG. 2 o eletrólito consiste em uma membrana polimérica trocadora de prótons (geralmente Nafion, produzida por Du Pont), o qual é um polímero perfluorado com grupamentos sulfônicos. A principal função da membrana é permitir a condução dos íons H^+ do ânodo para o cátodo. Para que a condução protônica ocorra, a membrana deve estar hidratada, assim as células tipo PEMFC apresentam temperatura de operação de até 100 °C. Como ânodo e cátodo são utilizados os eletrodos de difusão de gás (EDG), os quais são constituídos por uma camada catalítica formada por nanopartículas de platina suportadas em carbono, além de uma camada difusora constituída por uma mistura de politetrafluoretileno (PTFE) e carbono finamente dividido depositada em uma estrutura de carbono (tecido ou papel).

FIGURA 2. - Esquema simplificado de uma célula a combustível [7].

A *PEMFC* é alimentada com hidrogênio no ânodo o qual é oxidado a prótons e elétrons Eq. 1, os elétrons percorrem um circuito externo, enquanto que, os prótons atravessam a membrana até o compartimento catódico, onde o oxigênio do ar atmosférico é reduzido Eq. 2 [2,7]. Dessa forma, uma corrente elétrica é gerada e H_2O Eq 3 é formada como produto.

O oxigênio pode ser obtido diretamente do ar atmosférico, enquanto a forma mais barata de obter o hidrogênio é através do processo de reforma catalítica de um combustível primário rico em hidrogênio (renovável ou não). Neste processo, certa quantidade de monóxido de carbono é formada como subproduto da reação. A presença de monóxido de carbono no hidrogênio leva ao envenenamento da platina, pois é adsorvido fortemente nos sítios ativos,

desfavorecendo a adsorção e, conseqüentemente, a reação de oxidação do H_2 . Desse modo, alguns ppm de CO (> 10 ppm) 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 CO_2 . Quando se utiliza somente platina, as espécies oxigenadas são formadas em potenciais acima de 0,7 V, diminuindo a eficiência do processo [7-8]. O hidrogênio apresenta ainda 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 na utilização em veículos e em equipamentos portáteis. Devido a esta constatação, têm surgido esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos [7-8].

1.3 Célula a combustível utilizando metanol diretamente como combustível (*Direct Methanol Fuel Cell - DMFC*)

O metanol tem sido utilizado diretamente como combustível em células de eletrólito polimérico sólido, sendo chamadas neste caso DMFC [9]. Esta célula é alimentada com metanol na forma de vapor ou líquido e opera a temperaturas menores que 100 °C. Idealmente as reações que ocorrem em células a metanol direto são Eq. 4-6:

A reação de eletrooxidação completa do metanol produz 6 elétrons e o potencial padrão da DMFC (1,20 V) não é muito diferente do potencial da PEMFC alimentada com H₂ (1,23 V). Entretanto, a reação é bastante lenta, como resultado da formação de intermediários fortemente adsorvidos, tais como o monóxido de carbono (CO_{ads}), resultando em potenciais operacionais bem menores. A oxidação desses intermediários a CO₂ requer a participação de espécies que contem oxigênio (OH, H₂O), que devem ser adsorvidas também nos sítios ativos do catalisador. A platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO₂ porque, como mencionado acima, essas espécies se formam em potenciais relativamente elevados. Por isso, na presença de CO é necessário o uso de segundo metal, normalmente rutênio, o qual forma espécies oxigenadas em potenciais mais baixos que as formadas nos sítios de platina e facilitam a oxidação do CO_{ads} nos sítios de platina, através do chamado mecanismo bifuncional [9 e referências citadas].

1.4 Mecanismo da Oxidação do Metanol sobre Platina e Platina-Rutênio

As reações da oxidação do metanol foram objetos de vários estudos do passado [9,10]. Foram propostos vários mecanismos para a oxidação anódica do metanol, envolvendo várias etapas, nas quais ocorre a formação de intermediários, como por exemplo, formaldeído, ácido fórmico e monóxido de carbono (CO). A existência destes intermediários é comprovada por várias técnicas, mas o que não se sabe com detalhes é a rota pela qual a reação acontece. Um possível mecanismo para a reação de oxidação do metanol [11] é mostrado a seguir:

Observa-se que as reações mostradas Eq. 7-10 são processos de eletrosorção, enquanto que, as reações seguintes Eq. 11-13 envolvem transferência de oxigênio para a oxidação dos intermediários ligados à superfície [9-11].

Devido ao envenenamento que ocorre pela adsorção do CO, a platina não é suficientemente ativa para ser usada eficientemente na eletrooxidação do metanol. Para resolver este problema, uma alternativa para favorecer a oxidação dos intermediários, como o CO, é a incorporação de um segundo metal, formando eletrocatalisadores que sejam capazes de formar espécies oxigenadas a potenciais menores que a platina, facilitando assim a oxidação do CO_{ads} a CO_2 [12]. Este mecanismo é chamado de mecanismo bifuncional e foi proposto por Watanabe et al. [13]. O catalisador bimetálico que têm apresentado melhores resultados para o uso em células a combustível de metanol direto (DMFC) utiliza platina e rutênio como metais [14].

Os eletrocatalisadores a base de PtRu na forma de ligas e/ou com o rutênio na forma de óxidos atuam através do mecanismo bifuncional e/ou do efeito eletrônico [9,15-17]. Pelo mecanismo bifuncional um eletrocatalisador efetivo na eletrooxidação do metanol deve conter, no mínimo, dois tipos de elementos superficiais, um que adsorva o metanol e atue na quebra das ligações C-H, e outro que adsorva e ative as moléculas de água a fim de produzir espécies oxigenadas adsorvidas, em sítios vizinhos aos sítios da Pt. 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 [14]. A seguir são mostradas as reações do mecanismo bifuncional Eq. 14-18 [9,17].

Dessa forma, a platina e o rutênio atuam de forma complementar possibilitando a eletrooxidação do metanol a baixos potenciais [9].

1.5 Método da redução por álcool

O método da redução por álcool foi desenvolvido por Toshima e Yonezawa [18], para preparar dispersões coloidais de nanopartículas apresentando tamanho e distribuições bem uniformes. Neste método, o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondente. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado à aldeídos e/ou cetonas Eq. 19.

Este método apresenta as seguintes vantagens: i) o procedimento é muito simples e reprodutível, ii) as nanopartículas obtidas são pequenas e apresentam-se bem distribuídas, iii) o tamanho das nanopartículas pode ser controlado alterando as condições de preparação, como escolha do álcool (metanol, etanol, 2-propanol, glicóis e etc), temperatura de reação, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de

aditivos, iv) as dispersões coloidais das nanopartículas apresentam alta atividade catalítica e v) as dispersões obtidas são bastante estáveis [18,19].

1.5.1 Método da redução por álcool na preparação de eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C

O método da redução por álcool foi testado por Wang e Hsing [20] na preparação de eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C. Para isto, uma solução metanol-água contendo os sais de platina e de rutênio foi refluxada na presença de um agente estabilizante (surfactante SB12) e do suporte de carbono. As análises por DRX, TEM e XPS mostraram que as nanopartículas (tamanho médio de 2,5 nm) apresentavam-se bem dispersas e suportadas no carbono. A caracterização eletroquímica mostrou que, em comparação ao eletrocatalisador comercial da ETEK, o eletrocatalisador Pt/C apresentou atividade catalítica similar para a reação de redução de oxigênio, enquanto que o eletrocatalisador PtRu/C apresentou maior tolerância ao envenenamento pelo monóxido de carbono.

Lee e colaboradores [21] prepararam o eletrocatalisador Pt/C pelo método da redução por álcool. Uma solução aquosa de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada ao álcool e uma pequena quantidade de solução aquosa de KOH foi adicionada gota a gota. Uma razão molar $\text{KOH/Pt} = 8$ foi usada para induzir a formação de nanopartículas pequenas e bem uniformes. O suporte de carbono foi disperso nesta solução usando ultra-som e a mistura resultante foi aquecida em forno de microondas por 60 s. A suspensão resultante foi filtrada, lavada com acetona e seca. As medidas por EDX indicaram a incorporação de 9,5; 13,6 e 18,6% em massa para as amostras preparadas a partir de 10, 15 e 20% em massa de platina. Os eletrocatalisadores Pt/C obtidos apresentaram um melhor desempenho que o eletrocatalisador Pt/C E-TEK na oxidação do metanol a temperatura ambiente.

1.5.2 Método de redução por álcool desenvolvido no IPEN-CNEN/SP

Em 2003 foi desenvolvido no IPEN-CNEN/SP um método de preparação de eletrocatalisadores (nanopartículas a base de Pt suportadas em carbono)

pelo método de redução por álcool [22, 23]. Os eletrocatalisadores PtRu/C foram preparados na ausência de agentes estabilizantes e/ou ajustes de pH do meio reacional. Neste caso a platina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em uma mistura de etileno glicol/água (3/1, v/v) e o suporte de carbono foi adicionado a esta solução. A mistura de carbono resultante foi submetida a refluxo sob agitação e após foi filtrada, lavada com água e seca [23]. O material preparado apresentou uma boa distribuição das nanopartículas sobre o suporte de carbono e foi mais ativo na eletrooxidação do etanol que do eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK [22].

Posteriormente, foram preparados por esta metodologia eletrocatalisadores PtSn/C, PtSnRh/C, PtSnRu/C, PtSnNi/C, os quais também apresentaram uma boa atividade catalítica na eletrooxidação de álcoois, como metanol, etanol e o etileno glicol [24-28].

1.6 Preparação de eletrocatalisadores PtRuNi/C para a eletrooxidação de metanol.

Ultimamente diversos estudos têm mostrado que a atividade dos eletrocatalisadores PtRu é bastante influenciada pelo método de preparação e que a adição de um terceiro ou quarto elemento a estes eletrocatalisadores os tornam mais ativos na eletrooxidação do metanol [29,30].

Park et al. [31] prepararam nanopartículas metálicas Pt, PtRu (50:50), PtNi (25:75), e PtRuNi (50:40:10) na forma de ligas usando NaBH_4 como agente redutor e testaram os materiais obtidos na eletrooxidação do metanol em solução H_2SO_4 . A seguinte ordem foi verificada para o potencial de início de oxidação do metanol: PtRuNi (50:40:10) < PtRu (50:50) < PtNi (50:50) < Pt/Ni (75:25) < Pt. Os dados de XPS confirmaram que o Ni e o Ru existem na forma de metais e óxidos, sendo que para o Ni estas espécies incluem Ni, NiO, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiOOH . Na análise por XPS para a Pt foi identificado um deslocamento na energia de ligação, o qual foi interpretado como uma modificação eletrônica da estrutura da Pt através da transferência de elétrons do Ni para a Pt. O início da oxidação do metanol a potenciais menores e os maiores valores de corrente obtidos para eletrocatalisadores PtRuNi (50:40:10), quando comparado ao catalisador PtRu (50:50), foram atribuídos, então, a

transferência eletrônica do Ni para a Pt, facilitando a oxidação do CO, o qual é formado na decomposição do metanol, e também à formação de espécies óxidos de Ni que facilitam a oxidação do CO através do mecanismo bifuncional. Também vale ressaltar que os autores não observaram a dissolução de Ni no meio ácido na faixa de potencial estudada 0 ~ 1,6 V (ERH). Os autores atribuíram isso à estabilização do Ni pela rede de Pt.

Wang et al. [33] prepararam eletrocatalisadores Pt/C PtRu/C e PtRuNi/C através da redução química com NaBH_4 (borohidreto de sódio) dos precursores H_2PtCl_6 , RuCl_3 e NiCl_2 a 80°C . Os potenciais de início de oxidação foram similares para os eletrocatalisadores PtRuNi/C (60:30:10) e PtRu/C (50:50), no entanto, o catalisador PtRuNi/C apresentou maiores valores de corrente na faixa estudada, sendo que a área ativa dos eletrocatalisadores eram praticamente as mesmas. Foi realizado também um estudo da atividade em relação a razão atômica Pt: Ru: Ni e o melhor valor encontrado foi de 60:30:10 para eletrooxidação de metanol. A melhor atividade do catalisador PtRuNi/C em relação a PtRu/C foi atribuído ao efeito eletrônico, ou seja, transferência de elétrons do Ni para a Pt, o que pode contribuir para uma menor força de ligação Pt-CO, e também à espécies de Ni oxigenadas existentes na superfície, tais como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiOOH , as quais favorecem o mecanismo bifuncional. Comparado a Pt, os picos de difração de raios X do catalisador PtRu/C e PtRuNi/C encontravam-se deslocados para maiores valores de 2θ . Este deslocamento foi atribuído à incorporação de átomos de rutênio e níquel na estrutura cúbica da fase centrada (CFC) da Pt. Não foram observados picos que indicassem a presença de fases puras de Ru e Ni ou da fase hexagonal (hcp) rica em rutênio ou de óxidos de níquel. Os autores atribuíram às espécies de diferentes óxidos de níquel presentes na superfície do catalisador propriedades favoráveis como a condutividade protônica e eletrônica, bem como, a proteção da corrosão nas condições eletrooxidação do metanol.

Martinez-Huerta et al. [34] prepararam os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtNi/C e PtRuNi/C pelos métodos: a) coloidal, utilizando um método similar ao descrito por Watanabe para preparação de PtRu/C, e b) microemulsão utilizado hidrazina como agente redutor. Foi observado que o Ni modificou o comportamento dos eletrocatalisadores na reação de oxidação de

CO e de metanol. Para os eletrocatalisadores PtRuNi/C praticamente não foi detectada a presença de Ni na superfície das nanopartículas pela análise por XPS. Para as amostras PtNi/C preparadas por microemulsão a análise por XPS revelou quantidades de Pt e Ni próxima as nominais e a presença de quantidades relativamente altas de espécies Ni (15%), sendo as outras espécies detectadas NiO, Ni(OH)₂ e NiOOH. Assim, a energia de ligação da Pt 4f encontrava-se deslocada para valores mais baixos quando Ni era detectado. Este comportamento não foi observado para amostras onde Ni não foi detectado ou para a amostra Pt/C preparada por microemulsão. Portanto, os autores concluíram que a presença de Ni modificou a densidade eletrônica da Pt, especialmente para as amostras preparadas por microemulsão. Foi observado também uma maior atividade na oxidação do CO para os eletrocatalisadores PtNi/C, quando comparados a Pt, do que o observado para a eletrocatalisadores PtRuNi/C, quando comparado ao PtRu/C. Assim, na oxidação do CO o efeito promocional do Ni foi atribuído principalmente à interação eletrônica Pt-Ni ao invés da habilidade destas amostras de formar espécies OH. Na eletrooxidação de metanol os eletrocatalisadores PtRuNi/C apresentaram-se mais ativos que PtRu/C e Pt/C. Apesar da interação eletrônica Pt-Ni não ser totalmente descartada nos eletrocatalisadores PtRuNi/C, a maior atividade na eletrooxidação do metanol foi atribuída às espécies de Ni em companhia de Ru na proporção adequada, o que facilitaria a formação de espécies OH. Os autores observaram também que a liga Pt-Ni não é estável em toda a faixa de potencial, sendo o Ni removido da superfície da amostra quando ciclado além de 1V (Vs. ERH).

Zhang et al. [35] prepararam nanopartículas PtRuNi pelo método de microemulsão utilizando hidrazina como agente redutor. Foram preparadas nanopartículas PtRuNi com direntes composições atômicas (50:40:10, 80:10:10, 70:20:10, 65:30:05 e 60:35:05). Em todos os casos os difratogramas de raios X apresentaram a estrutura CFC de Pt com valores 2 θ deslocados para ângulos maiores, sendo que outras fases não foram observadas. O deslocamento de 2 θ corresponde à uma diminuição no parâmetro de rede devido à incorporação de átomos de Ru e Ni e indicam a formação de nanopartículas na forma de uma liga trimetálica. Os testes na eletrooxidação do

metanol mostraram que adição de níquel aos eletrocatalisadores PtRu aumenta seu desempenho. Como também relatado por outros autores, o aumento de atividade foi atribuído às modificações das propriedades eletrônica da Pt pelo Ru e/ou Ni e também a formação de espécies oxigenadas a baixos potenciais.

Jeon et al.[36] prepararam o eletrocatalisador PtRuNi/C com razão atômica de 45:45:10 usando borohidreto como agente redutor. A difração de raios X mostrou apenas a formação de uma fase FCC característica de Pt e suas ligas, não sendo observada a presença de outras fases. Na eletrooxidação de metanol a densidade de corrente a 0,5V obtida para o catalisador PtRuNi/C foi de 2,9 mA. cm⁻² enquanto que para o catalisador comercial PtRu/C E-TEK foi de 2,6 mA. cm⁻².

Lui et al. [37] preparam eletrocatalisadores a partir da incorporação de complexos carbonílicos no suporte de carbono e posterior redução em fluxo de H₂ na faixa de temperatura entre 150 - 300°C. Foram preparados eletrocatalisadores com razões atômicas Pt:Ru:Ni de 67,5:22,5:10, 60:30:10 e 50:40:10. Quando tratados entre 150°C e 300°C as análises por difração de raios X mostraram um aumento do grau de liga com o aumento da temperatura. Os eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados por esta metodologia apresentaram-se mais ativos que o catalisador comercial PtRu/C da Johnson-Matthey na eletrooxidação do metanol. A melhor atividade foi encontrada para o catalisador com razão atômica 60:30:10 tratado a 175°C. No entanto, a estabilidade, ao contrário da atividade, foi muito maior para eletrocatalisadores tratados a temperaturas maiores que 250°C. Os autores atribuíram o aumento na estabilidade ao aumento no grau de liga das nanopartículas PtRuNi. Por outro lado, foi constatado que a queda de atividade para eletrocatalisadores PtRuNi/C tratados em temperatura menores que 200 °C não foi devido à dissolução do Ni.

2 OBJETIVOS

Diversos estudos têm mostrado que os eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados por diferentes metodologias mostraram-se mais ativos na eletrooxidação de metanol que os eletrocatalisadores PtRu/C. Os eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool desenvolvido no IPEN/CNEN-SP mostraram-se bastante ativos na eletrooxidação de álcoois. No entanto, como os álcoois são agentes redutores moderados a fracos, e os íons Ni^{+2} não possuem um potencial de redução tão favorável como os íons de metais nobres, Pt^{+4} e Ru^{+3} ; o objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade de preparação de eletrocatalisadores PtRuNi/C pelo método da redução por álcool e testa-los na eletrooxidação de metanol visando aplicação como ânodo em células a combustível tipo DMFC.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Preparação e Caracterização dos Eletrocatalisadores PtRuNi/C

Os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C foram preparados pelo método da redução por álcool [21, 22]. Foram utilizados $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{RuCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fonte de metais, etileno glicol (Merck) como solvente e agente redutor e Carbon Vulcan XC72R como suporte. Os sais metálicos foram dissolvidos em uma mistura de etileno glicol/água de 3:1 (v/v) e o suporte de carbono foi adicionado a esta solução. A mistura resultante foi tratada em banho de ultra-som por 5 min e após isso foi submetida a refluxo por 3 h. Após, o sólido foi filtrado, lavado com água e seco a 70°C por 2 h como mostrado na FIG. 3. Os eletrocatalisadores PtRu/C (razão atômica Pt:Ru de 50:50) e PtRuNi/C (razões atômicas Pt:Ru:Ni de: 70:20:10, 60:30:10, 50:40:10, 50:25:25, 40:30:30 e 50:10:40) foram preparados com 20% de metais em massa. Algumas sínteses foram realizadas variando o pH do meio reacional e, neste caso, a razão molar $\text{OH}^-/\text{metais}$ foi variada entre 4 e 12. Para isto uma solução KOH 1 mol. L^{-1} foi utilizada.

FIGURA 3 - Esquema do processo de síntese dos eletrocatalisadores.

A identificação qualitativa dos íons Ni(II) no meio reacional foi efetuada através da formação de um complexo com a dimetilglioxima [38] após a separação do catalisador por filtração.

3.2 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores PtRuNi/C

As razões atômicas PtRu e Pt:Ru:Ni 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 e equipado com um microanalisador EDAX DX-4.

As análises por difração de raios X (XRD) foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Multiflex usando uma fonte radiação CuK α . O tamanho médio de cristalito foi estimado utilizando-se a equação de Scherrer Eq. 20 [39].

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 20}$$

Onde d é o diâmetro médio dos cristalitos em Angstroms, K é uma constante que depende da forma dos cristalitos, foi utilizado o valor de $K = 0,9$ admitindo-se cristalitos esféricos; λ é o comprimento de onda da radiação usada, no caso do Cu $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$; β é a largura a meia altura do pico em radianos e θ é o ângulo de Bragg em graus para o ponto máximo do pico analisado, e o pico utilizado para estimar o tamanho médio de cristalito foi o $2\theta = 67^\circ$ [39].

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu D-50. As amostras foram aquecidas em um cadinho de platina, da temperatura ambiente até 1000°C , com uma taxa de aquecimento igual a $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em atmosfera de oxigênio seco (30 mL/min). A análise termogravimétrica possibilita verificar a carga metálica presente no catalisador [40]. Este dado é necessário para o cálculo da porcentagem de Pt contida no catalisador para, futuramente, ser utilizada na normalização dos resultados eletroquímicos (I/Ampere por grama de Pt).

As análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um microscópio eletrônico JEOL JEM 2100 operando a 200 kV. As amostras de eletrocatalisadores foram dispersas em álcool isopropílico em banho de ultrassom e gotas desta suspensão foram depositadas em um suporte de cobre com collodion 2% recoberto com carbono.

3.3 Eletro-oxidação de metanol

A eletro-oxidação de metanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria usando a técnica de eletrodo de camada fina porosa [41]. O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela adição de 20 mg do catalisador 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 foi então retirada do filtro com auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo (0,30 mm de profundidade e 0,28 cm² de área), sob leve pressão, procurando deixar a superfície o mais homogênea possível. A quantidade de eletrocatalisador no eletrodo de trabalho foi determinada com precisão de 0,0001 g. Na FIG. 4 mostra um esquema simplificado do eletrodo de camada fina porosa.

FIGURA 4 - Diagrama esquemático do eletrodo de camada fina porosa.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQP01 acoplado a um computador. Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os experimentos foram realizados em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Na FIG. 5 pode-se observar um esquema simplificado desta célula com seus principais componentes.

FIGURA 5 - Representação esquemática da célula eletroquímica usada para realização das medidas de voltametria e cronoamperometria e por eletrodo de camada fina porosa.

Os estudos da eletro-oxidação de metanol foram realizados a temperatura ambiente utilizando solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Nestes experimentos os valores de corrente (I) são expressos em Amperes e normalizados por grama de platina ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$). A quantidade de platina

é calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina (considerando os valores obtidos por análise termogravimétrica e as análises por EDX). Os estudos de cronoamperometria foram realizados em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . O eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK (20% massa, razão atômica Pt: Ru de 50:50, (Lote B0011117) 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 [42].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Preparação dos eletrocatalisadores PtRuNi/C pelo método da redução por álcool

Inicialmente os eletrocatalisadores PtRu/C (razão atômica Pt:Ru de 50:50) e PtRuNi/C (razão atômica Pt:Ru:Ni de 50:40:10 e 50:10:40) foram preparados pela co-redução dos íons Pt(IV), Ru(III) e Ni (II) usando etileno glicol como solvente e agente redutor na presença do suporte de carbono TAB 1. Os meios reacionais da preparação destes eletrocatalisadores apresentaram um valor de pH de cerca de 3.

TABELA 1 - Razão atômica e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool.

catalisador	Pt:Ru:Ni nominal (razão atômica)	Pt:Ru:Ni EDX (razão atômica)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Massa de metais TGA (%)
PtRu/C	50:50	49:51	2,7	20
PtRu/C E-TEK	50:50	46:54	< 2,0	24
PtRuNi/C	50:10:40	80:17:03	2,2	18
PtRuNi/C	50:40:10	53:44:03	2,9	20

Para o eletrocatalisador PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool e o eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK as análises por EDX mostraram que as razões atômicas Pt:Ru são bastante similares as razões nominais (50:50) como mostrado na TAB. 1.

Nos espectros de energia dispersiva de raios X (EDX) para os eletrocatalisadores PtRu/C E-TEK e PtRu/C preparados pelo método de redução por álcool FIG. 6, podemos observar os picos relativos a platina e ao rutênio.

FIGURA 6 - Espectros dos eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) E-TEK e PtRu/C (50:50) preparados pelo método de redução por álcool.

A análise termogravimétrica FIG. 7 do eletrocatalisador PtRu/C (50:50) preparado pelo método da redução por álcool mostra o conteúdo total de metais que foi depositado no suporte de carbono (20% em massa) ao passo que o eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK apresenta um valor de 24% (o valor declarado pelo fabricante é de 20%).

FIGURA 7 - Análises Termogravimétricas PtRu/C, temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento igual a 5 °C.min⁻¹ em atmosfera de oxigênio seco (30 mL.min⁻¹).

Para os eletrocatalisadores PtRuNi/C TAB. 1 as razões atômicas apresentaram-se muito diferentes das razões atômicas nominais, ou seja, 80:17:03 e 53:44:03 para os eletrocatalisadores preparados com razões nominais 50:10:40 e 50:40:10, respectivamente. Isto, a princípio, sugere que os íons Ni (II) não foram reduzidos e/ou incorporados no suporte de carbono. O teste qualitativo com dimetilglioxima realizadas nos meios reacionais após a separação dos eletrocatalisadores confirmou a presença de íons Ni(II) nestes meios [38].

Os difratogramas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool são mostrados na FIG. 8. Observa-se em todos os difratogramas um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, o qual é associado ao suporte de carbono Vulcan XC72R. Os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C, apresentam três picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° e 67° , os quais são associados aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas

de platina [39]. Nestes difratogramas picos relativos as fases CFC de Ni metálico, hexagonal compacto (HCP) de Ru metálico ou de fases óxidos/hidróxidos de Ru ou Ni não são evidentes.

FIGURA 8 - Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C.

O difratograma de raios X do catalisador Ni/C obtido apresenta-se similar ao do suporte de carbono Vulcan XC72R, sugerindo que os íons Ni (II) não foram reduzidos e depositados no suporte de carbono, como observado na análise de EDX e também na detecção de íons Ni (II) no meio reacional.

Na FIG. 9 são mostrados os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Observa-se para todos eletrocatalisadores a região de adsorção-desorção de hidrogênio ($0,0 - 0,4 \text{ V}$) pouco definida o que é característico de ligas de PtRu [43]. Para o eletrocatalisador PtRuNi/C de razão nominal 50:10:40, observa-se a região de dupla-camada ($0,4 - 0,8 \text{ V}$) mais estreita, a qual é característica de eletrocatalisadores PtRu com maiores quantidades de Platina [43]. Na

realidade a análise de EDX mostrou que este eletrocatalisador apresentou uma razão Pt:Ru:Ni de aproximadamente 80:17:03.

FIGURA 9 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 para os eletrocatalisadores PtRu/C E-TEK, PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool.

Na FIG. 10 são mostrados os voltamogramas lineares para os eletrocatalisadores PtRu/C E-TEK, PtRu/C e PtRuNi/C em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de metanol a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . Nota-se que todos eletrocatalisadores começam a eletro-oxidação do metanol a aproximadamente $0,3 \text{ V}$, porem os eletrocatalisadores Pt:Ru:Ni (50:40:10) e PtRu (50:50) apresentaram maiores valores de corrente em relação ao eletrocatalisador PtRuNi (50:10:40) e PtRu/C E-TEK.

FIGURA 10 - Comparação dos valores de corrente para PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool na presença de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de metanol, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base.

Na FIG 11 são apresentados os estudos de cronoamperometria em 500 mV por 30 min. O sistema PtRu/C preparado pelo método de redução por álcool apresentou um desempenho um pouco inferior ao eletrocatalisador PtRu/C E-TEK enquanto que o eletrocatalisadores PtRuNi/C apresentaram desempenhos bastantes inferiores; no entanto, cabe ressaltar que nas condições de preparação utilizadas os íons Ni (II) não foram reduzidos nem incorporados nestes eletrocatalisadores. Isto provavelmente é devido ao alto potencial de redução dos íons Ni (II) comparado aos íons de metais nobres Pt e Ru Eq 20 – 25.

Equação 20

FIGURA 11 - Comparação das curvas cronoamperométricas para os electrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C com potencial fixo de 500 mV por 30 min.

4.2 Preparação dos electrocatalisadores PtRuNi/C pelo método de redução por álcool de redução por álcool em meio alcalino.

Dessa forma, modificações foram realizadas no procedimento de preparação, a fim de incorporar Ni nestes materiais. As sínteses foram então realizadas em meio básico, mediante a adição de uma solução de KOH ao

meio reacional (razão molar $\text{OH}^-/\text{metais}=8$). O pH do meio reacional foi mantido na faixa de 11-12, o que permite, a princípio, depositar os íons Ni(II) na forma de óxido ou hidróxido, ao passo que, os íons Pt(IV) e Ru(III) continuam a ser reduzidos pelo etileno glicol à forma metálica nestas condições [44]. Os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C com razões atômicas 50:50 e 50:40:10, respectivamente, preparados em meio alcalino são mostrados na TAB. 2. As razões atômicas obtidas por EDX para os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C preparados na presença de KOH são bastante próximas às razões nominais.

TABELA 2 - Razão atômica e tamanho médio de cristalitos dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool utilizando uma razão molar $\text{OH}^-/\text{metais}=8$.

catalisador	Pt:Ru:Ni nominal (razão atômica)	Pt:Ru:X EDX (razão atômica)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Massa de metais TGA (%)
PtRu/C	50:50	54:46	<2,0	8
PtRuNi/C	50:40:10	49:35:16	<2,0	10

O espectro de EDX do eletrocatalisador PtRuNi 50:10:40 é mostrado na FIG. 12. Neste caso, pode-se observar o pico referente ao Níquel. Os tamanhos médio de cristalito para os materiais preparados em meio ácido foram maiores que 2 nm TAB. 1, enquanto que, para os eletrocatalisadores preparados em meio alcalino foram menores que 2 nm TAB. 2. O menor tamanho médio de cristalito pode ser atribuído à estabilização eletrostática dos íons OH^- adsorvidos nas superfícies das nanopartículas metálicas inibindo seu crescimento e aglomeração [44].

FIGURA 12 - Espectro do eletrocatalisador PtRuNi/C (50:40:10) preparado pelo método de redução por álcool utilizando uma razão molar $\text{OH}^-/\text{Me}=8$.

As análises termogravimétricas apresentadas na FIG. 13 das amostras preparadas em meio alcalino indicam que apenas cerca de 10% dos metais foram depositados no suporte de carbono. Como as análises de EDX TAB. 2 indicaram que às razões Pt:Ru obtidas são próximas às razões nominais, sugere-se que os metais foram reduzidos, porém, nem todas as nanopartículas formadas foram depositadas no suporte de carbono. É descrito na literatura a preparação de nanopartículas de Pt em solução estabilizadas por íons OH^- utilizando etileno glicol como solvente e agente redutor [44].

FIGURA 13 - Análises Termogravimétricas PtRu/C e PtRuNi/C preparadas em meio alcalino, temperatura ambiente até 900 °C, com uma taxa de aquecimento igual a 5 °C.min⁻¹ em atmosfera de oxigênio seco (30 mL.min⁻¹).

Na FIG. 14 são mostrados os difratogramas dos eletrocatalisadores preparados em meio alcalino. O difratograma do eletrocatalisador Ni/C apresenta picos em $2\theta = 33, 47$ e 60° , os quais correspondem a uma fase metálica Ni tetragonal [45]. Esta fase foi também identificada na preparação de nanopartículas de Ni, onde o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi reduzido com NaBH_4 em meio aquoso à temperatura ambiente [45]. Os autores propõem que a fase metálica Ni tetragonal formada nestas condições é estabilizada por átomos de oxigênio “dissolvidos” na rede de Ni. O difratograma do eletrocatalisador PtRuNi/C com razão atômica Pt:Ru:Ni de 50:40:10 apresenta os picos característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de Pt e suas ligas ($2\theta = 40, 47$ e 67°). Não são evidentes, nestes difratogramas, os picos relativos à fase Ni tetragonal, bem como, os picos relativos a fases óxidos/hidróxidos de Ru ou Ni. No entanto, observa-se no difratograma do eletrocatalisador PtRuNi/C um deslocamento do picos relativos a fase CFC de Pt e suas ligas para ângulos

maiores quando comparado aos eletrocatalisadores PtRu/C, o que pode ser atribuído a incorporação de Ni na estrutura CFC da Pt. Hedge et al. [46] observaram que nanopartículas de Ni com estrutura CFC podem ser formadas a partir de Ni(OH)_2 em etileno glicol usando Pd ou Pt como agentes nucleantes. Como estas condições são bastante similares às utilizadas em nossa metodologia, o deslocamento dos picos da fase CFC para ângulos maiores sugere que os íons Ni(II) foram reduzidos e incorporados na fase CFC de Pt e suas ligas.

FIGURA 14 - Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C

Na FIG. 15 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Observa-se para todos os eletrocatalisadores a região de adsorção-dessorção de hidrogênio ($0,0 - 0,4 \text{ V}$) pouco definida o que é característico de ligas de PtRu [43]. Para o eletrocatalisador PtRuNi/C de razão nominal 50:40:10, observa-se na região de

dupla-camada (0,4 – 0,8 V), um alargamento, isso provavelmente está relacionado a formação de óxidos de rutênio ou níquel.

FIGURA 15 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 para os eletrocatalisadores PtRu/C E-TEK, PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool.

Nos voltamogramas cíclicos da FIG. 16 observa-se que os eletrocatalisadores começaram a eletro-oxidação do metanol em aproximadamente 0,3 V. Observa-se que os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C preparados em meio alcalino apresentaram maiores valores de corrente que o eletrocatalisador PtRu/C preparado em meio ácido. Isto pode ser explicado pelo menor tamanho de cristalito dos eletrocatalisadores preparados em meio alcalino. Observa-se que os eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) e PtRuNi/C (50:40:10) apresentaram desempenho semelhantes e maiores valores de corrente a partir de 0,5 V que o eletrocatalisador PtRu/C (50:50) preparado em meio ácido. Por voltametria cíclica o desempenho dos

eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool apresentaram-se superior ao eletrocatalisador PtRu/C E-TEK.

FIGURA 16 - Comparação dos valores de corrente para PtRu/C e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool na presença de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de metanol, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base.

Na FIG. 17 são apresentados os estudos de cronoamperometria em 500 mV por 30 min. Na análise por cronoamperometria um potencial (V) é fixado e a corrente é medida ao longo do tempo. Dessa forma, podemos avaliar além do desempenho também a estabilidade do eletrocatalisador.

Os resultados mostraram que o eletrocatalisador PtRuNi/C 50:40:10 apresentou um melhor desempenho que o eletrocatalisador PtRu/C (50:50) preparado pelo método da redução por álcool em meio ácido e alcalino, e um desempenho similar ao eletrocatalisador PtRu/C E-TEK. Convém, ressaltar que os testes por voltametria cíclica FIG. 16 mostraram que os eletrocatalisadores PtRuNi/C e PtRu/C apresentaram um desempenho semelhante. Assim, estes

resultados sugerem que a adição de Ni aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool leva a um aumento da estabilidade desses eletrocatalisadores. O aumento da estabilidade dos eletrocatalisadores PtRuNi/C em relação aos eletrocatalisadores PtRu/C produzidos por essa metodologia também foi relatado por outros autores [31,37].

FIGURA 17 - Comparação das curvas cronoamperométricas para os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuNi/C com potencial fixo de 500mV por 30min.

4.3 Preparação de eletrocatalisadores PtRuNi/C com diferentes razões atômicas Pt:Ru:Ni

Foram preparados eletrocatalisadores PtRuNi/C com diferentes razões atômicas Pt:Ru:Ni utilizando uma razão molar $\text{OH}^-/\text{metais} = 8$ TAB. 3.

TABELA 3 - Razão atômica e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool com diferentes razões atômicas Pt:Ru:Ni (razão molar OH⁻/metais=8).

catalisador	Pt:Ru:Ni nominal (razão atômica)	Pt:Ru:Ni EDX (razão atômica)	Tamanho de médio de cristalito (nm)	Massa de metais TGA (%)
PtRuNi/C	70:20:10	68:22:10	<2,0	11
PtRuNi/C	60:30:10	56:32:12	<2,0	11
PtRuNi/C	50:40:10	49:35:16	<2,0	10
PtRuNi/C	50:25:25	53:28:19	<2,0	13
PtRuNi/C	50:10:40	61:13:26	<2,0	18
PtRuNi/C	40:30:30	42:37:21	<2,0	17

A porcentagem em massa de metais depositados no suporte de carbono para todos os casos foi menor que 20% FIG. 18. Para os eletrocatalisadores preparados com razões atômicas Pt:Ru:Ni de 70:20:10, 60:30:10 e 50:40:10 a massa de metais depositada no suporte de carbono foi de aproximadamente 11%. Para o eletrocatalisador preparado com razão 50:25:25 observa uma deposição de 13%, enquanto que, para os eletrocatalisadores preparados com razões 40:30:30 e 50:10:40 o valor encontra-se entre 17 e 18%, mostrando que a deposição de metais no suporte de carbono aumenta com a quantidade de níquel.

FIGURA 18 - Análises Termogravimétricas PtRu/C, temperatura ambiente até 900 °C, com uma de aquecimento igual a 5 °C.min⁻¹ em atmosfera de oxigênio seco (30 mL.min⁻¹).

Na FIG. 19 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados com diferentes razões atômicas. Para todos os eletrocatalisadores PtRuNi/C são observados os picos relativos à fase CFC de Pt e suas ligas, não sendo observado picos relativos a outras fases. Apesar disso, a presença de outras fases (amorfas) não podem ser excluídas.

FIGURA 19 - Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados pelo método de redução por álcool com diferentes razões atômicas.

Na FIG. 20 são mostrados os voltamogramas lineares, para os eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados com diferentes razões atômicas. Observa-se para todos os eletrocatalisadores PtRuNi/C que a eletro-oxidação do metanol começa em aproximadamente em 0,3 V. O eletrocatalisador PtRuNi/C com razão atômica 50:40:10 apresenta maiores valores de corrente na faixa de potencial de interesse em DMFC (0,2-0,6 V).

FIGURA 20 - Comparação dos valores de corrente para PtRu E-TEK e PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool na presença de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de metanol, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida com relação ao voltamograma base.

Na FIG. 21 são apresentados os estudos de cronoamperometria em 500 mV por 30 min. De um modo geral, os eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados com diferentes razões atômicas apresentaram um desempenho similar ou superior ao eletrocatalisador PtRu/C preparado pela mesma metodologia da síntese PtRu/C, mostrando o efeito benéfico da adição de níquel. Dentre os eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados com diferentes razões atômicas, o eletrocatalisador preparado com razão atômica PtRuNi de 50:40:10 apresentou o melhor desempenho e este foi ligeiramente superior ao do eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK.

FIGURA 21 - Comparação das curvas cronoamperométricas para os eletrocatalisadores PtRu E-TEK e PtRuNi/C com potencial fixo de 500 mV por 30 min.

Como observado por outros autores [31-37] a adição de uma pequena quantidade de Níquel aos eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) parece ser suficiente para obter materiais mais ativos e estáveis. Neste caso, o material com razão Pt:Ru:Ni 50:40:10 apresentou-se como o mais ativo, no entanto, nas condições de síntese (razão molar $\text{OH}^-/\text{Me}=8$) nem todas as nanopartículas formadas depositaram no suporte de carbono. Observou-se nos meios reacionais, depois da separação dos eletrocatalisadores por filtração, que após o período de alguns dias ocorria a formação de um filme metálico na superfície dos mesmos. Este filme foi provavelmente formado pela aglomeração das nanopartículas, que se encontravam estabilizadas em solução pelos íons OH^- , e que não depositaram no suporte de carbono nas condições de síntese utilizada.

Recentemente foi mostrado para eletrocatalisadores Pt/C preparados utilizando etileno glicol como agente redutor que o pH do meio reacional tem um importante papel no controle do tamanho de partículas e na deposição das nanopartículas no suporte de carbono [47].

Assim, para os materiais preparados com razões $\text{OH}^-/\text{Me}=8$, a superfície das nanopartículas e do suporte de carbono provavelmente encontravam-se carregadas negativamente o que dificulta a deposição das nanopartículas sobre o suporte.

NA FIG. 22 é mostrada a imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do eletrocatalisador PtRuNi/C (50:40:10) com razão molar $\text{OH}^-/\text{Me}=8$.

Observa-se uma boa dispersão da nanopartículas sobre o suporte de carbono e estas apresentam um tamanho médio de $2,5 \pm 0,5\text{nm}$.

FIGURA 22 – Micrografia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador PtRuNi/C 50:40:10 preparado com razão $\text{OH}^-/\text{Me}=8$ (a barra corresponde a 10 nm).

4.4 Preparação do eletrocatalisador PtRuNi/C (50:40:10) variando a razão molar OH⁻/metais.

Foi realizado um estudo da razão OH⁻/metais visando à redução total dos íons metálicos, bem como, a deposição total das nanopartículas formadas no suporte de carbono. Para isso, a razão OH⁻/metais foi variada entre 4 e 12 e os resultados são mostrados na TAB. 4.

TABELA 4 - Razão atômica e tamanho médio de cristalitos dos eletrocatalisadores PtRuNi/C 50:40:10 variando a razão OH⁻/metais

catalisador	Razão atômica OH ⁻ /metais	Pt:Ru:Ni nominal (razão atômica)	Pt:Ru:Ni EDX (razão atômica)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Massa de metais TGA (%)
PtRuNi/C	4	50:40:10	50:48:02	2,0	20
PtRuNi/C	5	50:40:10	50:46:04	<2,0	20
PtRuNi/C	6	50:40:10	43:41:16	<2,0	11
PtRuNi/C	7	50:40:10	48:39:13	<2,0	11
PtRuNi/C	8	50:40:10	49 35 16	<2,0	10
PtRuNi/C	10	50:40:10	53:37:10	2,7	14
PtRuNi/C	12	50:40:10	42:37:21	3,4	13

As análises por EDX mostram que, para razões $\text{OH}^-/\text{metais}$ de 4 e 5 as razões atômicas obtidas são diferentes das razões nominais, sugerindo que os íons Ni (II) não foram reduzidos nestas condições. O testes qualitativos com dimetilglicina realizados nestes meios reacionais após a separação do eletrocatalisador confirmou a presença de íons Ni (II) . Para as razões $\text{OH}^-/\text{metais}$ entre 6 e 12 as razões atômicas obtidas por EDX são semelhantes às razões nominais e o teste qualitativo de íons Ni (II) não mostrou a presença deste nestes meios.

Para os eletrocatalisadores PtRuNi/C FIG. 23 preparados utilizando uma razão molar $\text{OH}^-/\text{metais}$ de 4 e 5 a massa de metais depositada no suporte de carbono foi cerca de 20%, no entanto, nestas condições a redução e incorporação dos íons Ni (II) nas nanopartículas não ocorreu. Para os eletrocatalisadores preparados com razões $\text{OH}^-/\text{metais}$ entre 6 e 12, apesar de ocorrer redução dos íons Ni (II) nestas condições, a massa de metais depositada no suporte de carbono ficou entre 11 e 14 FIG. 23.

Recentemente, um estudo do efeito de Pt na preparação de eletrocatalisador PtRu/C utilizando etileno glicol como agente redutor mostrou que em condições similares às utilizadas neste trabalho, somente cerca da metade da massa de metais também foi depositada no suporte de carbono [48].

FIGURA 23 - Análises Termogravimétricas PtRu/C, temperatura ambiente até 900 °C, com uma taxa de aquecimento igual a 5 °C.min⁻¹ em atmosfera de oxigênio seco (30 mL.min⁻¹).

Na FIG. 24 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados por diferentes razões OH⁻/metais. O material preparado com razão molar OH⁻/metais de 4 apresentou um tamanho médio de cristalito de 2 nm TAB. 4. Para os materiais preparados com razões OH⁻/metais entre 5 e 8, os tamanhos de cristalito apresentaram-se menores que 2nm; enquanto que, o materiais preparados com razões 10 e 12 apresentaram tamanhos de cristalito de 2,7 e 3,4, respectivamente. Para todo os eletrocatalisadores, são observados os picos característicos da CFC de Pt e suas ligas. Para os materiais preparados com razões OH⁻/metais entre 6 e 12 observa um pequeno deslocamento de picos relativos a fase CFC para ângulos maiores quando comparados aos materiais preparados com razões OH⁻/metais de 4 e 5, onde não ocorre a incorporação de Ni. Isto sugere, portanto, a incorporação de Ni na fase CFC de Pt para os materiais preparados com razões entre 6 e 12.

FIGURA 24 - Difratomogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRuNi/C 50:40:10 preparado com diferentes razões $\text{OH}^-/\text{metais}$.

Na FIG. 25 são apresentados os voltamogramas cíclicos em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 dos eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados com diferentes razões $\text{OH}^-/\text{metais}$. Observa-se para todos os eletrocatalisadores a região de adsorção-dessorção de hidrogênio ($0,0 - 0,4 \text{ V}$) pouco definida e um alargamento da região de dupla-camada ($0,4 - 0,8 \text{ V}$), sendo que este alargamento é menor para os eletrocatalisadores obtidos com tamanhos de cristalitos menores que 2nm (razão molar $\text{OH}^-/\text{metais}$ entre 5 e 8), o que talvez possa ser atribuído a maior quantidade de espécies oxigenadas na superfície destes eletrocatalisadores [43].

FIGURA 25 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 para o eletrocatalisadores PtRuNi/C preparados pelo método da redução por álcool.

Na FIG 26 são apresentados os estudos de cronoamperometria em 500 mV por 30 min. De um modo geral, os eletrocatalisadores preparados com menor tamanho de cristalitos e nos quais os ions Ni (II) foram incorporados apresentam, os melhores desempenhos. Assim, o eletrocatalisador preparado com razão molar $\text{OH}^-/\text{metais}$ de 6 apresentou o melhor desempenho seguido do eletrocatalisador com razão molar $\text{OH}^-/\text{metais}$ de 7. Vale ressaltar, que estes eletrocatalisadores apresentaram desempenhos bem superiores na eletrooxidação do metanol que o eletrocatalisador PtRu/C comercial.

FIGURA 27 - Comparação das curvas cronoamperométricas para os eletrocatalisadores PtRuNi/C variando o pH do meio reacional com potencial fixo de 500 mV por 30 min.

5. CONCLUSÕES

Na preparação dos eletrocatalisadores PtRuNi/C pelo método da redução por álcool observou-se que quando a síntese é realizada em meio ácido observa-se apenas a redução dos íons Pt(IV) e Ru(III), enquanto que os íons Ni(II) permaneceram em solução. A redução dos íons Ni(II) e sua incorporação nas nanopartículas metálicas ocorreu somente em meio alcalino. Neste caso observou-se para as nanopartículas formadas uma estrutura cúbica de face centrada característica de Pt e suas ligas e também um menor tamanho. Por outro lado, a quantidade de metais depositada no suporte de carbono foi de apenas cerca da metade da utilizada na síntese.

O estudo da variação da razão atômica Pt:Ru:Ni (70:20:10, 60:30:10, 50:40:10, 50:25:25, 50:10:40 e 40:30:30) utilizando uma razão atômica OH⁻/metais de 8 mostrou que os materiais obtidos apresentaram razões atômicas Pt:Ru:Ni semelhantes as razões nominais. Um aumento da quantidade de metais (% massa) depositada no suporte de carbono foi observado com o aumento da quantidade de Ni. No entanto, a deposição da quantidade total de metais no suporte de carbono não foi observada em nenhum caso. Nestas condições, o eletrocatalisador PtRuNi/C com razão atômica 50:40:10 apresentou-se o mais ativo na eletro-oxidação do metanol.

O estudo do efeito da razão molar OH⁻/metais (faixa entre 4 e 12) para o eletrocatalisador PtRuNi/C (50:40:10) visando a redução total dos íons metálicos, bem como, a deposição total das nanopartículas formadas no suporte de carbono, mostrou que a redução dos íons Pt(IV) e Ru(III) ocorreu em toda a faixa estudada, no entanto, a redução dos íons Ni(II) só ocorreu a partir de uma razão atômica OH⁻/metais igual a 6. Para valores OH⁻/metais entre 5 e 8 os tamanhos de cristalito apresentaram-se menores que 2 nm, enquanto que, para valores menores que 5 e maiores que 10 ocorreu um aumento nos tamanhos. Por outro lado, a deposição total de metais sobre o suporte só foi observada para valores OH⁻/metais menores que 6 onde a redução dos íons Ni(II) não ocorre. Portanto, nas condições estudadas, não foi possível encontrar as melhores condições, que permitam a

redução dos íons Ni(II) e a deposição total das nanopartículas formadas no suporte de carbono. No entanto, como também observado por outros autores utilizando metodologias de preparação diferentes, os resultados obtidos neste trabalho mostram também que a incorporação do Ni nos eletrocatalisadores PtRu/C permitiu obter materiais mais ativos e estáveis para a eletro-oxidação do metanol.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar se existe um valor “ideal” da razão $\text{OH}^-/\text{metais}$ localizado entre os valores 5 e 6 em que possa ocorrer a redução dos íons Ni(II) e a deposição total das nanopartículas formadas no suporte de carbono.
- Testar outros álcoois de maior ponto de ebulição, como por exemplo, dietileno glicol, trietileno glicol, etc, o que talvez possibilite a redução dos íons Ni(II) em uma faixa mais ampla de pH.
- Analisar os eletrocatalisadores obtidos por técnicas de superfície, como por exemplo, XPS, com o objetivo de identificar as razões atômicas Pt:Ru:Ni da superfície e também a forma em que estes metais se encontram. Estas informações podem contribuir para um melhor entendimento do comportamento catalítico destes materiais.
- Testar estes eletrocatalisadores em células unitárias alimentadas diretamente com metanol a fim de avaliá-los em condições reais de operação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MELLE, F. D. The global and urban environment: the need for clean power systems. **J. Power Sources**, v. 71, p. 7-11, 1998.
- [2] VIELSTICH, W., LAMM, A., GASTEIGER, A. H., CHICHEESTER, W. Fuel cells technology and applications. **Handbook of Fuel Cells**. v. 1 e 3, 2003.
- [3] CARMO, M. d. **Preparação e avaliação de eletrocatalisadores suportados em nanotubos de carbono para a oxidação de metanol**, Dissertação (Mestrado) - 2003 São Carlos Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [4] GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v 23, p. 262, 2000.
- [5] WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, p. 470, 2002.
- [6] ZEGERS, P. Fuel cell commercialization: The key to a hydrogen economy. **Journal of Power Sources**, v. 154, p. 497, 2006.
- [7] WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538, 2000.
- [8] TICIANELLI, E. A., CAMARA, C. A., SANTOS, L.G.A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, p. 664, 2005.
- [9] IWASITA, T. Electrochim. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663, 2002.
- [10] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.60, p.275-283, 1975.
- [11] HAMNET, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. **Catalysis Today**, v.38, p.445-457, 1997.
- [12] FREELINK, T.; VISSCHER, W.; VEEN VAN, J.A.R. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electrooxidation over Pt. **Surface Science**, v.335, p.353-360, 1995.
- [13] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.60, n.3, p.267-273, 1975.

- [14] CHAN, K-Y., DING, T., REN, J., CHENG, S., TSANG, K. Y. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, p. 505, 2004.
- [15] GASTEIGER, H.A.; MARKOVIC, N.; ROSS JR, P.N.; CAIRNS, E.J. Methanol electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. *Journal of Physical Chemistry*, v.97, p.12020-12029, 1993.
- [16] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, v. 105, p. 283, 2002.
- [17] FREELINK, T.; VISSCHER, W.; VEEN VAN, J.A.R. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electrooxidation over Pt. *Surface Science*, v.335, p.353-360, 1995.
- [18] TOSHIMA, N., YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*. *New Journal of Chemistry*, p. 1179-1201, 1998.
- [19] RAO, C. N., THOMAS, P. J., KULKAMI, G.U. **Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications**. Springer Series in Materials Science, p. 34, cap. 2, 1995.
- [20] WANG, X., HSING, I-M. Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2081, 2002.
- [21] CHEN, W. X., LEE, J. Y., LUI, Z. Microwave- assisted systems of carbon supported Pt nanoparticles for cell applications. *Chemical Communications*, p. 2588, 2002.
- [22] SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; VASCONCELLOS, T. R. R.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process *Journal of Power Sources*, v. 137, p. 17, 2004.
- [23] SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; VASCONCELOS, T. R. R.; LINARDI, M. Pedido de Depósito de Patente INPI-RJ, PI0304121-2, 2003.
- [24] OLIVEIRA NETO, A., DIAS, R. R.; Tusi, M. M.; LINARDI, M.; SPINACE, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*, v. 166, p. 87-91, 2007.
- [25] OLIVEIRA NETO, A., SPINACE, E. V.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. *Eclética Química*, v. 31, n. 1, p. 81-88, Brasil, 2006.
- [26] OLIVEIRA NETO, A., VASCONCELOS, T. R. R.; VERJULIO R. W. R.; LINARDI, M., SPINACE, E. V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol reduction process. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 35, n. 2, p. 193-198, Estados Unidos, 2005.

- [27] OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; SPINACE, E. V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts. *Ionics*, v. 12, p. 309-313, 2006.
- [28] SPINACE, E. V., LINARDI, M., OLIVEIRA NETO, A. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, v. 7, p. 365, 2005.
- [29] ANTOLINI, E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part II. Electrochemical properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 74, p.337–350, 2007.
- [30] REDDINGTON, E., SAPIENZA, A., GURAU, B., VISWANATHAN, R., SARANGAPANI, S., SMOTKIN, S. E., MALLOUK, E. T. Combinatorial electrochemistry: A highly parallel, Optical screening method for discovery of better electrocatalysts. *Science*, v. 280, p. 1735, 1998.
- [31] PARK, K-W., CHOI, J-H., KWON, B-K., LEE, S-A., SUNG, Y-E, HA, H-Y., HONG, S-A., KIM, H. K., WIECKOWSKI, A. Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation. *Journal of Physical Chemistry B*, V. 106, v. 106, p.1869 - 1877, 2002.
- [32] WANG, Z.B., YIN, P.G., SUN, C. Y. Novel Pt-Ru-Ni/C catalysts for methanol electro-oxidation in acid medium. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 9, p. A13 – A15, 2006.
- [33] WANG, Z.B., YIN, G.P., ZHANG, J., SUN, C. Y., SHI, P. F. Co-catalytic effect of Ni in the methanol electro-oxidation on Pt-Ru/C catalyst for direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, v. 51 , p.5691 , 2006.
- [34] MARTINEZ-HUERTA, M. V.; ROJAS, S.; GÓMEZ DE LA FUENTE, J. L.; TERREROS, P.; PENA, M. A.; FIERRO, J.L.G. Effect of Ni addition over PtRu/C based electrocatalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 69, p. 75, 2006.
- [35] ZHANG, X.; ZHANG, F.; GUAN, R-F.; CHAN, K-Y. Preparation of Pt-Ru-Ni ternary nanoparticles by microemulsion and eletrocatalytic for methanol oxidation *Materials Research Bulletin*, p. 42, v. 327, 2007.
- [36] JEON, K. M., LEE, R. K., DAIMON, H., NAKAHARA, A., WOO, I. S. Pt₄₅Ru₄₅M₁₀/C (M= Fe, Co, and Ni) catalysts for methanol electro-oxidation. *Catalysis Today*. v. 132, p. 123-126, 2008.
- [37] LIU, J., CAO, J., HUANG, Q., LI, X., ZOU, Z., YANG, HUI. Methanol oxidation on carbon-supported Pt-Ru-Ni ternary nanoparticle electrocatalysts. *Journal of Power Sources*. v. 175, p. 159-165, 2008.
- [38] VOGEL, I. A., BASSETT, J., DENNY, DENNEY, M. *Análise química quantitativa*. Ed. Guanabara Koogan, p. 151, 5ª ed.

- [39] RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. JR. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *Journal of Catalysis*, v. 154, p. 98, 1995.
- [40] BATURINA, O. A.; AUBUCHON, S. R.; WYNNE, K. J. Thermal stability in air of Pt/C catalysts and PEM fuel cell catalyst layers. *Chemistry of Materials*, v. 18, p. 1498, 2006.
- [41] 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, p. A272, 2002.
- [42] OLIVEIRA NETO, A.; FRANCO, E.; SPINACE, E. V.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Métodos de preparação de eletrocatalisadores (nanopartículas metálicas dispersas em carbono de alta área superficial) para aplicação como ânodo em células a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC). *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 648-654, Brasil, 2004.
- [43] CAMARA, G. A.; LIMA R, B. DE, IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. *Electrochemistry Communications* v 6, p.812, 2004.
- [44] WANG, Y., ZHANG, J., WANG, X., REN, J., ZUO, B., TANG, Y. Metal nanoclusters stabilized with simple ions and solvents-promising building blocks for future catalysts. *Topics in Catalysis*, v. 35, p. 35-41, 2005.
- [45] ROY, A.; SRINIVAS, V.; RAM, S.; DE TORO, J. A.; MIZUTANI, U. Structure and magnetic properties of oxygen-stabilized tetragonal Ni nanoparticles prepared by borohydride reduction method. *Physical Review B*, v 71, p. 184443, 2005.
- [46] HEGDE, M.S.; LARCHER, D.; DUPONT, L.; BEAUDOIN, B.; TEKAIA-ELHSISSEN, K.; TARASCON, J.-M. Synthesis and chemical reactivity of polyol prepared monodisperse nickel powders. *Solid State Ionics*, v. 93, p. 33, 1997.
- [47] HYUNG-SUK OH, JONG-GIL OH, YOUN-GI HONG, HANSUNG KIM. Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications. *Electrochimica Acta*, v 52, p. 7278, 2007.
- [48] REN, LI., XING, Y. Effect of pH on PtRu electrocatalysts prepared via a polyol process on carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 5563, 2008.