INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C E PtSn/C
UTILIZANDO FEIXE DE ELÉTRONS PARA APLICAÇÃO COMO
ANODO NA OXIDAÇÃO DIRETA DE METANOL E ETANOL EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA**

DIONISIO FURTUNATO DA SILVA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. Estevam Vitorio Spinacé**

**SÃO PAULO
2009**

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

**PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C E PtSn/C
UTILIZANDO FEIXE DE ELÉTRONS PARA APLICAÇÃO COMO
ANODO NA OXIDAÇÃO DIRETA DE METANOL E ETANOL EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA**

DIONISIO FURTUNATO DA SILVA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. Estevam Vitorio Spinacé**

**SÃO PAULO
2009**

DEDICATÓRIA

Ao Dr. Marcelo Linardi pelo incentivo e pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho.

DEDICATÓRIA

À minha família, em especial à minha esposa Leda, aos meus filhos Solange e Daniel e aos meus irmãos Manoel, Lourdes, Lúcia, Ana e Maria, pela paciência e incentivo que sempre me dedicaram.

DEDICATÓRIA

Aos meus netos, Henrique e Brenda, em especial ao Henrique por seu entusiasmo e facilidade com os cálculos, com o desejo de que o estudo traga às suas vidas a mesma luz que trouxe à minha.

DEDICATÓRIA

Aos amigos Bolonhini, Pedro, Célia e Dudu pelo incentivo e por acreditarem na educação como caminho para o crescimento pessoal e para o desenvolvimento de uma sociedade melhor.

AGRADECIMENTOS

Sinceros agradecimentos ao Dr. Estevam Vitório Spinacé pela orientação, colaboração e amizade dispensados durante a realização deste trabalho.

Agradecimentos especiais ao Dr. Almir Oliveira Neto pela co-orientação, pela amizade e pelos conceitos iniciais de voltametria cíclica e eletroquímica.

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

Ao Dr. Wagner dos Santos Oliveira pela fundamentação teórica e conceitos termodinâmicos ministrados em cursos e pela amizade.

Ao Dr. Jorge Moreira Vaz pelas críticas e sugestões apresentadas ao longo do trabalho e pela amizade.

À Dra. Adriana Napoleão Gerales pela ajuda na confecção dos MEA's e pela colaboração.

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

À Dra. Eliana Maria Arico pela colaboração e pelas análises Termogravimétricas.

Ao MSc. Mauro André Dresch pela colaboração e companhia nas noites e finais de semanas passadas na preparação do nosso trabalho (O Título é uma questão de tempo).

À Eliana Godói pela colaboração, boa vontade e presteza que sempre atendeu nossas solicitações e por sua habilidade em lidar com a burocracia.

Ao Roberto Willyan e à Roberta Alvarenga pela organização e por compartilhar os dados referentes aos cálculos da massa dos eletrocatalisadores para oxidação de etanol.

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

"Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz somente até onde os outros já chegaram."

Alexander Graham Bell - Inventor americano

"Os grandes navegadores devem sua reputação aos temporais e tempestades."

Epicuro – Filósofo Grego

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtRu/C E PtSn/C UTILIZANDO FEIXE DE ELÉTRONS PARA APLICAÇÃO COMO ANODO NA OXIDAÇÃO DIRETA DE METANOL E ETANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA

Dionísio Furtunato da Silva

RESUMO

Foram preparados eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C utilizando feixe de elétrons para a redução dos íons metálicos em solução. Neste procedimento submeteu-se ao feixe de elétrons, sob agitação, soluções de água/etileno glicol (EG) e água/2-propanol, ambas contendo íons dos metais precursores e o suporte de carbono. Foram variadas as razões volumétricas água/2-propanol e água/etileno glicol, a razão atômica entre os metais, o tempo de irradiação e a taxa de dose. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por análise de raios X por energia dispersiva (EDX), por difração de raios X (DRX), por voltametria cíclica (VC) e por espectroscopia Mössbauer. A atividade destes eletrocatalisadores na oxidação eletroquímica do metanol e do etanol foi avaliada por voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa, e pelas curvas de polarização obtidas em células a combustível unitárias operando diretamente com metanol e etanol. Os eletrocatalisadores PtRu/C preparados no meio reacional água/etileno glicol(EG) apresentaram razões atômicas diferentes das razões atômicas nominais. Os resultados sugerem que parte dos íons Ru(III) presentes no meio reacional não foram reduzidos. Os materiais obtidos apresentaram a fase cúbica de face centrada (cfc) da Pt e suas ligas e tamanhos de cristalito na faixa de 2 a 3 nm. Os eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol apresentaram razões atômicas Pt:Ru similares às razões nominais. Os materiais obtidos apresentaram as fases cfc da platina e suas ligas e tamanhos de cristalito entre 3 e 4 nm. Os eletrocatalisadores PtSn/C preparados no meio reacional água/EG e água/2-propanol apresentaram razões atômicas Pt:Sn similares

às razões nominais. Os materiais obtidos apresentaram as fases cfc da platina com tamanho de cristalitos na faixa de 2 a 4 nm e SnO_2 (cassiterita). Os estudos sobre a oxidação eletroquímica de metanol e etanol mostraram que foi possível obter materiais com atividades similares e/ou superiores às atividades dos eletrocatalisadores comerciais PtRu/C (E-TEK) e PtSn/C (BASF), tidos como referência na área.

PREPARATION OF PtRu/C E PtSn/C ELETROCATALYSTS USING ELECTRON BEAM IRRADIATON FOR DIRECT METHANOL AND ETHANOL FUEL CELL

Dionísio Furtunato da Silva

ABSTRACT

PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts were prepared using electron beam irradiation. The metal ions were dissolved in water/2-propanol and water/ethylene glycol solutions and the carbon support was added. The resulting mixtures were irradiated under stirring. The effect of water/ethylene glycol and water/2-propanol (v/v) ratio, Pt:Ru and Pt:Sn atomic ratios, the irradiation time and dose rate were studied. The obtained materials were characterized by Energy dispersive analysis of X-rays (EDX), X-ray diffraction (XRD), cyclic voltammetry (CV) and Mössbauer spectroscopy. The electro-oxidation of methanol and ethanol were studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry using the thin porous coating technique. The electrocatalysts were also tested on the Direct Methanol and Ethanol Fuel Cells. PtRu/C electrocatalysts prepared in water/ethylene glycol showed Pt:Ru atomic ratios different from the nominal ones. The results suggested that part of the Ru(III) ions were not reduced. The obtained materials showed the face-centered cubic (fcc) structure of Pt and Pt alloys with crystallite sizes of 2-3 nm. PtRu/C electrocatalysts prepared in water/2-propanol showed Pt:Ru atomic ratios similar to the nominal ones. The obtained materials also showed the fcc structure of platinum and platinum alloys with crystallite sizes of 3-4 nm. PtSn/C electrocatalysts prepared in water/ethylene glycol and water/2-propanol showed Pt:Sn atomic ratios similar to the nominal ones. The obtained materials showed the platinum (fcc) phase with crystallite sizes in the range of 2 - 4 nm and a SnO₂ (cassiterite) phase. The obtained PtRu/C and PtSn/C

electrocatalysts showed similar or superior performance for methanol and ethanol electro-oxidation compared to commercial PtRu/C (E-TEK) and PtSn/C (BASF) electrocatalysts.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
1.1 Células a combustível do tipo PEM (Proton Exchange Membrane)	24
1.1.1 Curvas de polarização de uma célula do tipo PEM.....	26
1.1.2 Principais tipos de polarização	27
1.1.3 Eficiência teórica de uma célula a combustível ($E_{teórica}$)	29
1.1.4 A dupla camada elétrica.....	30
1.1.5 Células a combustível a metanol direto (DMFC)	33
1.1.5.1 Mecanismos da reação de oxidação eletroquímica do metanol em eletrocatalisadores de Pt pura.....	35
1.1.5.2 Mecanismos da reação de oxidação do metanol em eletrocatalisadores de Pt-Ru	37
1.1.6 Células a combustível a etanol direto (DEFC)	40
1.1.6.1 Mecanismos da reação de oxidação eletroquímica do etanol em eletrocatalisadores de Pt pura.....	41
1.1.6.2 Mecanismos da reação de oxidação do etanol em eletrocatalisadores de PtSn/C.....	46
1.2 Métodos de preparação de eletrocatalisadores suportados (nanopartículas metálicas suportadas em carbono)	48
1.2.1 Método da impregnação.....	50
1.2.2 Métodos coloidais.....	50
1.2.3 Método da microemulsão	52
1.3 Métodos radiolíticos	53
1.3.1 Radiação gama	55
1.3.2 Feixe de elétrons.....	56
1.3.3 Radiólise da água	57
1.3.4 Preparação de nanopartículas metálicas utilizando processos radiolíticos..	59

2 OBJETIVOS.....	64
3 EXPERIMENTAL	65
3.1 Preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C	65
3.2 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C.....	67
3.3 Caracterização eletroquímica e avaliação eletrocatalítica dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C	68
3.4 Testes nas células a combustível unitárias	72
3.4.1 Tratamento das membranas para confecção dos MEA's.....	72
3.4.2 Preparação dos eletrodos	72
3.4.3 Preparação dos MEA's	73
3.4.4 Montagem da célula a combustível	74
3.4.5 Determinação das curvas de polarização	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.1 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/etileno glicol (EG)	77
4.1.1 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG variando o tempo de irradiação	79
4.1.2 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG variando a razão volumétrica.....	84
4.1.3 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG variando a taxa de dose de radiação.....	91
4.1.4 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG variando a razão atômica Pt:Ru.....	96
4.1.5 Preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG por deposição sucessiva dos metais	103
4.1.6 Preparação de eletrocatalisadores Pt/C em água/EG variando o tempo de irradiação	107
4.1.7 Preparação de eletrocatalisadores Ru/C em água/EG variando o tempo de irradiação	109

4.1.8	Conclusões parciais sobre os eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG	112
4.2	Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/2-propanol	113
4.2.1	Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/2-propanol variando a razão volumétrica	113
4.2.2	Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/2-propanol variando a taxa de dose.....	119
4.2.3	Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Ru.....	125
4.2.4	Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais Pt e Ru	131
4.2.5	Conclusões parciais sobre os eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol	137
4.3	Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C em água/2-propanol	138
4.3.1	Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C em água/2-propanol variando a razão volumétrica.....	138
4.3.2	Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Sn.....	145
4.3.3	Conclusões parciais sobre os eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol	152
4.4	Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C em água/EG	153
4.4.1	Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C em água/EG variando a razão volumétrica.....	153
4.4.2	Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C em água/EG variando a razão atômica.....	159
4.4.3	Conclusões parciais sobre os eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG	165
5	CONCLUSÕES.....	167

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	169
7 TRABALHOS RESULTANTES DESTA TESE.....	170
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	173

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo PEM .	26
FIGURA 2. Esboço de uma curva de polarização representando as três principais polarizações.	29
FIGURA 3. Desenho estilizado da dupla camada elétrica e seus diferentes planos	32
FIGURA 4. Representação da fórmula estrutural da molécula de metanol	33
FIGURA 5. Representação da fórmula estrutural da molécula de etanol.	40
FIGURA 6. Visão geral do acelerador de elétrons utilizado na irradiação das amostras. (a) Janela do acelerador de elétrons do Centro de Tecnologia das Radiações IPEN/CNEN-SP; (b) Meio reacional sendo irradiado sob agitação.	67
FIGURA 7. Esquema simplificado da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de oxidação eletroquímica do metanol e do etanol	70
FIGURA 8. Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa	71
FIGURA 9. MEA entre as molduras de teflon (a) e Conjunto eletrodos-membrana – MEA (b).	74
FIGURA 10. Placa condutora de carbono com destaque para os canais de condução de gás tipo serpentina (a) e para os espaçadores (b).	75
FIGURA 11. Prensa utilizada na prensagem dos MEA's.	75
FIGURA 12. Estação de testes utilizada na alimentação das células e nas medidas de potencial e corrente para o levantamento das curvas de polarização.	76
FIGURA 13. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação.	80
FIGURA 14. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .	81
FIGURA 15. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .	83

FIGURA 16. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹	84
FIGURA 17. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica.	86
FIGURA 18. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	87
FIGURA 19. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	88
FIGURA 20. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹	89
FIGURA 21. Curvas de polarização e densidade de potência do eletrocatalisador PtRu/C preparado em água/EG variando a razão volumétrica comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial E-TEK.	90
FIGURA 22. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a taxa de dose.	93
FIGURA 23. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a taxa de dose, com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	94
FIGURA 24. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a taxa de dose, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	95
FIGURA 25. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a taxa de dose, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹	96
FIGURA 26. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Ru	98
FIGURA 27. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Ru, com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	99

FIGURA 28. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão atômica, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	100
FIGURA 29. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Ru, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹	101
FIGURA 30. Curvas de polarização e densidade de potência do eletrocatalisador PtRu/C preparado em água/EG variando a razão atômica (Pt:Ru) comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial E-TEK.....	102
FIGURA 31 Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG por deposição sucessiva dos metais.....	104
FIGURA 32. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG por deposição sucessiva dos metais, com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	105
FIGURA 33. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG por deposição sucessiva dos metais, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	106
FIGURA 34. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG por deposição sucessiva dos metais, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹	107
FIGURA 35. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação.....	108
FIGURA 36. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores Ru/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação, comparados com o difratograma de raios X do carbono Vulcan® XC72R.	110
FIGURA 37. Termogravimetria (TG) do eletrocatalisador Ru/C preparado em água/EG com tempo de irradiação de 5,5 min.	111
FIGURA 38. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica.	115

FIGURA 39. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	116
FIGURA 40. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	117
FIGURA 41. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹	118
FIGURA 42. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a taxa de dose.....	120
FIGURA 43. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a taxa de dose, com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	121
FIGURA 44. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a taxa de dose, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	122
FIGURA 45. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a taxa de dose, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹	123
FIGURA 46. Curvas de polarização e curvas de densidade de potência do eletrocatalisador PtRu/C preparado em água/2-propanol variando a taxa de dose comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial E-TEK.	124
FIGURA 47. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Ru	126
FIGURA 48. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Ru, com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	127
FIGURA 49. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	128

FIGURA 50. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹	129
FIGURA 51. Curvas de polarização e de densidade de potência dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica, comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial E-TEK.	130
FIGURA 52. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais.....	132
FIGURA 53. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais, com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	133
FIGURA 54. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais, na presença de metanol 1,0 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	134
FIGURA 55. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais Pt e Ru.....	135
FIGURA 56. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica.	139
FIGURA 57. Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	141
FIGURA 58. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, na presença de etanol 1,0 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	142
FIGURA 59. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, na presença de etanol 1,0 mol L ⁻¹	143

FIGURA 60. Curvas de polarização e densidade de potência dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol (50:50 e 25/75 v/v) comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial da BASF.	144
FIGURA 61. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Sn.	146
FIGURA 62. Espectroscopia Mössbauer do eletrocatalisador PtSn/C preparado em água/2-propanol com razão atômica Pt:Sn de 50:50.	147
FIGURA 63. Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Sn, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	148
FIGURA 64. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Sn, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	149
FIGURA 65. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Sn, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	150
FIGURA 66. Curvas de polarização e densidade de potência do eletrocatalisador PtSn/C preparado em água/2-propanol variando a razão atômica comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial BASF.....	151
FIGURA 67. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica.	154
FIGURA 68. Espectroscopia Mössbauer do eletrocatalisador PtSn/C preparado em água/EG com razão atômica Pt:Sn de 75:25.	155
FIGURA 69. Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	156
FIGURA 70. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	157

FIGURA 71. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, na presença de etanol 1,0 mol L ⁻¹	158
FIGURA 72. Curvas de polarização e densidade de potência do eletrocatalisador PtSn/C preparado em água/EG (25/75) comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial da BASF.	159
FIGURA 73. Difratoogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Sn.	161
FIGURA 74. Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Sn, com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	162
FIGURA 75. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Sn, na presença de etanol 1,0 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	163
FIGURA 76. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Sn, na presença de etanol 1,0 mol L ⁻¹	164
FIGURA 77. Curvas de polarização e densidade de potência do eletrocatalisador PtSn/C preparado em água/EG (25/75) comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial da BASF.	165

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Influência do tempo de irradiação na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG	79
TABELA 2. Influência da razão volumétrica água/EG do meio reacional na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C	85
TABELA 3. Influência da taxa de dose nas características físicas dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG.	92
TABELA 4. Influência da razão atômica de partida nas características físico-químicas dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG.....	97
TABELA 5. Características dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG por deposição sucessiva dos metais.....	103
TABELA 6. Influência do tempo de irradiação nas características dos eletrocatalisadores Pt/C preparados em água/EG.	108
TABELA 7. Influência da razão volumétrica água/2-propanol nas características dos eletrocatalisadores PtRu/C.	114
TABELA 8. Influência da taxa de dose nas características dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol.	119
TABELA 9. Influência da razão atômica de partida nas características dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol.	125
TABELA 10. Características dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais Pt e Ru.....	131
TABELA 11. Influência da razão volumétrica água/2-propanol nas características dos eletrocatalisadores PtSn/C.....	139
TABELA 12. Influência da razão atômica Pt:Sn nas características dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol	145
TABELA 13. Influência da razão volumétrica água/EG nas características dos eletrocatalisadores PtSn/C.....	153
TABELA 14. Influência da razão atômica Pt:Sn nas características dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG (25/75).	160

1 INTRODUÇÃO

1.1 Células a combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*)

A energia torna-se cada vez mais importante para a manutenção do desenvolvimento mundial e do padrão de vida da sociedade moderna. A previsão de escassez de energia e os impactos ambientais provocados pelo uso excessivo de combustíveis fósseis estão forçando a comunidade científica a procurar soluções para a obtenção de energia por meio de tecnologias mais limpas e eficientes. Estas tecnologias devem suprir o aumento de demanda utilizando fontes renováveis de energias a fim de minimizar os problemas ambientais gerados pela rápida industrialização e pela explosão demográfica, contribuindo assim para a promoção de um desenvolvimento sustentável [1].

As células a combustível (CaC) de baixa temperatura constituem hoje um dos principais temas de pesquisa no conjunto das energias alternativas, destacando-se por seu caráter ambiental, por sua alta eficiência energética e pela versatilidade de suas possíveis aplicações. Nelas, a energia química de um combustível é transformada diretamente em energia elétrica e calor com baixa ou nenhuma emissão de poluentes, dependendo do combustível utilizado [2, 3].

Entre as aplicações, destaca-se a possibilidade de seu uso como geradores elétricos estacionários em aplicações que requerem um fornecimento contínuo e ininterrupto de energia elétrica, além da possibilidade de implementar um novo conceito de geração elétrica distribuída apropriado tanto para grandes cidades quanto para localidades remotas. As CaC também são apropriadas para uso como

fonte de energia para aparelhos móveis e portáteis e em aplicações de transportes, substituindo as baterias e os motores a combustão interna [2, 3].

Além desta versatilidade, as células a combustível são consideradas uma tecnologia segura e confiável pois não possuem partes móveis, o que reduz a necessidade de manutenção. Sua característica modular permite aumentar ou reduzir sua potência simplesmente adicionando ou removendo módulos e realizando ajustes no controle e na alimentação do combustível [2, 3].

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

Na FIG. 1 mostra-se, esquematicamente, uma célula a combustível ácida do tipo PEM que utiliza hidrogênio e ar.

FIGURA 1. Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo PEM [6].

Tais células, operando com gás hidrogênio puro no anodo, geram como subprodutos principalmente água e energia térmica (calor) e, usando álcool – com oxidação completa- elas geram principalmente água, energia térmica e dióxido de carbono (CO_2). Atualmente, o gás hidrogênio é obtido principalmente pelo processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos ou pela eletrólise da água [7, 8].

1.1.1 Curvas de polarização de uma célula do tipo PEM

São vários os parâmetros envolvidos no funcionamento de uma célula a combustível. O desempenho eletroquímico de uma célula a combustível pode ser avaliado por meio de uma curva de polarização que consiste no registro dos valores de potenciais elétricos gerados por uma célula para os diferentes valores de correntes. Tais valores são produtos das reações químicas e eletroquímicas que ocorrem nos conjuntos eletrodos/membrana (MEA - *Membrane Electrode Assembly*) e dependem de variáveis, parâmetros de projetos e parâmetros operacionais

associados à preparação dos eletrodos, à configuração do sistema, à espessura da membrana, à estrutura dos eletrodos, ao tipo de combustível e oxidante utilizados, à pressão e temperatura dos gases, entre outros. Assim, é possível levantar várias curvas de polarização para um mesmo MEA, cada uma representando um conjunto de condições operacionais.

1.1.2 Principais tipos de polarização

Uma curva de polarização típica apresenta três regiões de curvaturas diferentes, cada uma representando um tipo de perda de potencial (polarização) ocorrida na célula. Os principais tipos de polarizações que reduzem o potencial da célula são:

a) Polarização por ativação (η_{act}) – responsável pelo consumo do potencial da célula na reorganização dos íons, na reorientação dos dipolos do solvente, na penetração dos íons solvatados nas diversas camadas do eletrodo e na transferência dos elétrons da superfície do eletrocatalisador. Sendo chamada de polarização de ativação por estar relacionada à lentidão das reações que ocorrem nos eletrodos e à energia de ativação requerida pelas espécies reagentes, para que estas reações (oxidação do combustível, no anodo e redução do oxigênio, no catodo) ocorram. Numa célula a combustível do tipo PEM, alimentada a hidrogênio, as perdas por ativação no anodo podem ser consideradas desprezíveis pois são muito menores que as perdas da reação de redução do oxigênio que ocorre no catodo. Os processos químicos que contribuem para as perdas de ativação são complexos e envolvem a adsorção das espécies reagentes, a transferência dos elétrons através da dupla camada, a dessorção das espécies produzidas, a natureza da superfície do eletrodo, entre outros.

b) A polarização por resistência ôhmica (η_{ohm}) – responsável pelo consumo de parte do potencial da célula, utilizado para vencer a resistência ao transporte dos íons (H^+) pela membrana e ao transporte de elétrons pelas placas condutoras e pelo circuito externo do aparato experimental. Na curva de polarização,

a polarização por resistência ôhmica é predominante na região de correntes intermediárias onde temos um decaimento da corrente, em função do potencial, aproximadamente linear.

c) A polarização por concentração (η_{conc}) – responsável pelo consumo de parte do potencial da célula na migração e difusão das espécies reagentes e na remoção da água produzida dos locais da reação. A polarização por concentração é predominante em altas densidades de corrente, devido à dificuldade de alimentar a quantidade de gás necessária para suprir a corrente que está sendo solicitada. Entretanto, os três tipos de polarização estão presentes em todas as densidades de correntes. A polarização por concentração é potencializada em correntes altas, particularmente quando o ar é usado como reagente catódico.

Na FIG. 2 mostra-se o esboço de uma curva de polarização onde estão representados os três principais tipos de polarização que contribuem para a redução do potencial gerado por uma célula a combustível, onde E_0 representa o potencial de equilíbrio e E_{l_0} representa o potencial de circuito aberto.

FIGURA 2. Esboço de uma curva de polarização representando as três principais polarizações.

1.1.3 Eficiência teórica de uma célula a combustível ($E_{teórica}$)

As células a combustível do tipo PEM, alimentadas a hidrogênio e oxigênio, têm uma eficiência teórica máxima de aproximadamente 83%, dada pela relação entre a energia livre de Gibbs (ΔG) e a entalpia da reação (ΔH), ou seja:

$$E_{teórica} = \Delta G / \Delta H \quad (1)$$

em que $E_{teórica}$ representa a eficiência teórica máxima de uma célula que utiliza hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante; ΔG representa a variação da energia livre de Gibbs (quantidade máxima de energia que pode ser transformada em trabalho elétrico útil) associada a uma reação eletroquímica, e, no caso da reação: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$, ΔG vale 237,1 kJ para cada mol de água produzido, na

forma líquida, a 298 K e 1 atm de pressão e ΔH que representa a variação na entalpia da reação (quantidade de energia total absorvida ou liberada em uma reação química) sendo que esta mesma reação gera 285,84 kJ para cada mol de água produzido na forma líquida, à mesma temperatura e pressão [9].

Contudo, toda esta eficiência não pode ser alcançada devido à existência da dupla camada elétrica que consome parte do potencial da célula com a polarização de ativação; pela resistência que a membrana oferece ao transporte dos íons H^+ e resistência ao movimento dos elétrons pelas placas condutoras e pelo circuito externo (ôhmica), pela dificuldade no transporte dos gases reagentes na região de altas correntes (concentração) e pela falta de otimização de materiais, parâmetros e projetos. Mesmo com todos estes problemas, que continuam sendo resolvidos, as células a combustível atuais já apresentam eficiências reais sistêmicas entre 40 e 50%, o que representa aproximadamente o dobro do rendimento dos motores a combustão interna.

1.1.4 A dupla camada elétrica

Todas as reações eletroquímicas que ocorrem em fase heterogênea, qualquer que seja sua velocidade, mecanismo e cinética, envolvem a transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie eletroquimicamente ativa, na solução vizinha. Assim, considera-se que todas as reações ocorrem na interface entre o eletrodo e a solução.

O entendimento dos processos eletródicos requer a compreensão da estrutura e do comportamento da junção entre a solução e o eletrodo. A interface entre o eletrodo sólido e a solução eletrolítica é descrita como a dupla camada elétrica. Esta região cobre uma área que começa no corpo do eletrodo até uns 5 a 20 Å em direção à solução, passando por algumas divisões.

Primeiro, há uma camada de moléculas ou íons com dipolos orientados que está em contato com a superfície do eletrodo. Esta camada é chamada de plano

interno de Helmholtz (PIH), este plano é definido como um plano imaginário que passa pelo centro das espécies adsorvidas por contato. Esta adsorção no eletrodo tanto pode ser física quanto química.

A segunda região se desenvolve quando aplica-se um potencial ao eletrodo. Quando este potencial é negativo, uma camada de cargas negativas se estabelece na superfície eletródica, perto da junção líquido-sólido. A camada de contra-íons formada na solução pela ação das cargas acumuladas no eletrodo forma o plano externo de Helmholtz (PEH). Este plano passa através do centro dos contra-íons acumulados próximo à superfície do eletrodo.

A região que vai do plano externo de Helmholtz até o seio da solução é chamada de camada difusa. Ela é caracterizada por gradientes de concentração iônica estabelecido pelo campo elétrico, que se propaga do eletrodo para a solução.

A corrente faradaica é o resultado do transporte de massa das espécies eletroativas conduzidas pelos gradientes de concentração e de campo elétrico para a superfície do eletrodo.

A dupla camada elétrica é semelhante a um capacitor de placas paralelas. Quando se aplica um potencial elétrico no capacitor, os elétrons são forçados a fluir da placa conectada ao terminal positivo através do circuito para a placa em contato com o terminal negativo. Isto força as cargas opostas a se acumular nas placas opostas, isto é, uma placa contém cargas positivas e outra possui cargas negativas.

Por analogia com o modelo da dupla camada eletroquímica, pode-se observar similaridade entre o capacitor de placas paralelas e a interface eletroquímica, sugerindo a presença de uma capacitância nas medidas eletroquímicas da interface.

Nesta analogia, a superfície do eletrodo é uma das duas placas necessárias para o capacitor; a camada dos contra-íons no PEH é equivalente à

outra placa com carga oposta e as espécies adsorvidas no PIH correspondem ao material dielétrico que separa as duas placas [10].

Na FIG.3 são mostradas as diferentes regiões da dupla camada elétrica, o PIH – plano que passa pelo centro das espécies adsorvidas ao eletrodo por contato, o PEH – plano que passa pelo centro dos contra-íons solvatados que, atraídos pelo potencial negativo aplicado ao eletrodo, formam uma camada adjacente à superfície do eletrodo.

FIGURA 3. Desenho estilizado da dupla camada elétrica e seus diferentes planos [10].

1.1.5 Células a combustível a metanol direto (DMFC)

Os inconvenientes operacionais de produção, armazenamento, transporte e distribuição que o gás hidrogênio ainda apresenta, fizeram aumentar o interesse por células a combustível que utilizam alcoóis diretamente (*Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC*) [7]. Em aplicações móveis e portáteis, o álcool é uma alternativa interessante para a substituição do hidrogênio. Esta alternativa justifica-se pelo fato dele ser um combustível líquido a temperatura ambiente, por possuir densidade energética alta (6,09 kWh Kg⁻¹ para o metanol), por apresentar menores riscos e facilidade de manuseio e, principalmente, por contar com infra-estrutura de produção, de armazenamento e de distribuição [8].

Na FIG. 4 é mostrada a estrutura tridimensional da molécula de metanol, onde **O** representa o átomo de oxigênio, **C** representa o átomo de carbono e **H** representa o átomo de hidrogênio.

FIGURA 4. Representação da fórmula estrutural da molécula de metanol [11].

Nas DAFC's, o metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados [4, 7]. Em uma célula a combustível alimentada diretamente com metanol (DMFC- *Direct Methanol Fuel Cell*) temos as seguintes reações ocorrendo [4].

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

Apesar de apresentar praticamente o mesmo potencial de equilíbrio que o gás hidrogênio ($E_0 = 1,229 \text{ V vs. ERH}$) a oxidação eletroquímica do metanol ($E_0 = 1,213 \text{ V vs. ERH}$) [12] ocorre a velocidades reduzidas e consome grande parte de seu potencial gerado, o que dificulta sua utilização prática.

A oxidação eletroquímica do metanol na temperatura de operação destas células ($<100 \text{ }^\circ\text{C}$) envolve mecanismos complexos que ainda não foram completamente elucidados e apresenta sérias limitações cinéticas. A platina que é um ótimo eletrocatalisador na oxidação eletroquímica do hidrogênio puro não apresenta a mesma atividade na oxidação eletroquímica do metanol e na oxidação do gás hidrogênio contaminado por CO. Quando a célula é alimentada com um destes combustíveis, o eletrodo de platina pura apresenta o inconveniente de ser facilmente envenenado e desativado tanto pelo monóxido de carbono (CO) produzido como intermediário durante oxidação do metanol, quanto pelo CO contido no hidrogênio produzido a partir da reforma de hidrocarbonetos e de combustíveis primários. Tal fato provoca uma forte redução na atividade eletrocatalítica e a posterior desativação dos eletrocatalisadores de platina pura [13, 14, 15, 16].

Apesar de ser envenenada pela forte adsorção do monóxido de carbono (CO) e de outros intermediários da oxidação eletroquímica do metanol em meio ácido, não existe melhor eletrocatalisador que a platina para quebrar, a velocidades

razoáveis, as ligações entre o carbono e o hidrogênio (C-H) e entre o oxigênio e o hidrogênio (O-H) existentes nas moléculas de metanol [13].

1.1.5.1 Mecanismos da reação de oxidação eletroquímica do metanol em eletrocatalisadores de Pt pura

O entendimento dos mecanismos da oxidação eletroquímica do metanol ainda apresenta algumas dificuldades devido à existência de diferentes rotas de reações cujos rendimentos dependem do potencial utilizado, do tempo de reação, do tipo, da superfície e da estrutura do eletrocatalisador, da concentração do metanol utilizada, entre outros [13-15].

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

- Uma que leva à formação do formaldeído (HCHO) que pode ser oxidado a dióxido de carbono (CO₂);
- Outra que leva à formação de monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) que pode ser oxidado a dióxido de carbono (CO₂);
- Outra que pode levar a ácido fórmico (HCOOH) que também pode ser oxidado a dióxido de carbono (CO₂) [13-15].

Em uma DMFC com eletrodo de platina pura a oxidação eletroquímica completa do metanol envolve basicamente dois processos que ocorrem em regiões de potenciais diferentes. O primeiro processo envolve a adsorção das moléculas de metanol sobre os sítios de platina e requer vários sítios de adsorção vizinhos e vazios. As reações (5-8) representam as várias etapas envolvidas na adsorção dissociativa do metanol em eletrodos de platina pura [13]:

Como visto anteriormente, as várias etapas (5-8) formam espécies como CH_2OH , CHOH , COH , CO , todas adsorvidas nos sítios de platina, devido à dissociação da molécula de metanol [13-15].

Além disso, a existência de água e metanol no meio favorece a ocorrência de reações paralelas do metanol com subprodutos, da água com subprodutos e dos subprodutos entre si, como por exemplo, nas reações (9-13) [13-15].

ou

O rendimento destes produtos depende das espécies presentes, do potencial do eletrodo, da concentração do metanol, da temperatura, da rugosidade do eletrodo, do tempo de reação, entre outros [13]. Como o metanol não consegue remover o hidrogênio que já estiver adsorvido sobre a platina, então a adsorção do metanol sobre um eletrodo de platina pura só começa em potenciais próximos a 0,2 - 0,3 V vs. ERH, região onde os sítios de platina estão livres de hidrogênio e livres de água. O segundo processo envolve a adsorção e dissociação das moléculas de água, que são as doadoras de oxigênio para a reação de oxidação do

CO. Sabe-se que em eletrodos de platina pura uma interação efetiva da água com a superfície do eletrodo só ocorre em potenciais entre 0,4 e 0,45 V vs. ERH [13].

Em relação às etapas determinantes da reação sabe-se que abaixo de 0,4 V vs. ERH as diferentes velocidades de adsorção do metanol na platina dependem das propriedades superficiais do eletrodo e da temperatura, sendo esta adsorção a etapa determinante da reação. Após esta primeira etapa de adsorção, em potenciais entre 0,4 e 0,7 V vs. ERH começa a ocorrer a competição entre as próximas etapas de adsorção do metanol e a reação de remoção do CO, então a oxidação do CO torna-se a etapa determinante da reação. Em potenciais acima de 0,7 V vs. ERH a competição entre o metanol e a água por sítios livres de platina aumenta e a adsorção do metanol volta a ser a etapa determinante da reação [13].

Considerando a necessidade de um doador de elétrons para a oxidação eletroquímica das espécies adsorvidas pode-se afirmar que a oxidação eletroquímica do metanol a CO₂, em eletrodos de platina pura, não ocorre em potenciais abaixo de 0,45 V vs. ERH uma vez que todos os sítios de platina estão cobertos por CO e nestes potenciais, a platina não consegue formar espécies OH adsorvidas que possam efetuar a limpeza oxidativa das camadas de CO adsorvidas na superfície da platina [13, 14, 15].

Na prática, a oxidação eletroquímica do metanol em eletrodos de platina pura dificilmente ocorre em potenciais abaixo de 0,7 V vs. ERH, o que torna inviável a utilização de tais eletrodos na oxidação eletroquímica do metanol nas DMFC uma vez que a operação destas células ocorre na faixa de 0,3 – 0,5 V [13].

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

Devido às limitações tecnológicas citadas anteriormente existem vários estudos que buscam a otimização de eletrocatalisadores metálicos binários e ternários para anodo das DMFC, utilizando vários tipos de óxidos e metais nobres. A

maioria dos eletrocatalisadores propostos é baseada na modificação da platina ou em sua associação, na forma de ligas ou não, com algum outro óxido ou metal. Buscam-se co-catalisadores que promovam a formação de espécies oxigenadas superficiais a baixos potenciais e que sejam capazes de oxidar os intermediários da oxidação do metanol, amenizando assim o problema do envenenamento da platina [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Tais misturas ou ligas devem ser estáveis no ambiente redutor e oxidante da célula, não interferir na adsorção do metanol sobre a platina e promover um aumento na atividade catalítica da reação de oxidação eletroquímica do metanol [16, 19].

Após três décadas de pesquisa os eletrocatalisadores contendo nanopartículas de PtRu suportadas em carbono continuam sendo os mais ativos para a reação de oxidação eletroquímica do metanol nos potenciais de operação de uma célula a combustível tipo DMFC [16, 17, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Tal característica deve-se ao fato de que eletrocatalisadores contendo platina e rutênio e ligas de PtRu comecem a oxidar o CO a CO₂ em potenciais menores (aproximadamente 0,3 V) que o potencial de oxidação do CO na Pt (acima de 0,7 V vs. ERH), isto reduz a cobertura superficial de CO sobre a platina e torna estes catalisadores mais tolerantes ao CO nos potenciais de interesse das DMFC (0,3 - 0,5 V vs. ERH [4, 13, 14, 15, 16, 24].

A melhora da atividade catalítica dos eletrocatalisadores PtRu é atribuída ao mecanismo bi-funcional e/ou ao efeito eletrônico [13, 14, 15, 16, 28]. Pelo mecanismo bi-funcional um eletrocatalisador efetivo na oxidação eletroquímica 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 O-H (reações 5-8), e outro que adsorva e ative as moléculas de água a fim de produzir espécies OH adsorvidas, em sítios vizinhos aos sítios do primeiro elemento [13, 14, 15, 16]. No caso, atualmente sabe-se que o elemento mais ativo na adsorção do metanol, na temperatura e potencial de operação de uma DMFC, é a platina e o elemento mais ativo na adsorção da água, nas mesmas condições, é o rutênio.

As reações (14-18) representam o mecanismo bi-funcional atuante na reação de oxidação eletroquímica do metanol em eletrocatalisadores de Pt-Ru: [24]:

Assim, as propriedades de cada metal devem ser complementares, ou seja, enquanto a platina atua na adsorção dissociativa do metanol, o rutênio deve atuar na adsorção dissociativa da água sem, contudo, interferir na adsorção do metanol. A escolha destes metais baseia-se no fato de que, na temperatura de operação da célula (80-95 °C), abaixo de 0,4 V vs. ERH a platina é um bom eletrocatalisador para a adsorção do metanol embora não seja efetiva na dissociação da água, enquanto que, nas mesmas condições e também abaixo de 0,4 V vs. ERH, o rutênio é um bom eletrocatalisador para a adsorção dissociativa da água. O fato de ambos os metais realizarem concomitantemente, sob o mesmo potencial, processos complementares e diferentes (adsorção do metanol sobre a Pt e adsorção da água sobre o Ru) possibilita o início da oxidação eletroquímica do metanol em menores potenciais que a platina pura e um maior rendimento da célula [13, 14, 15, 16, 28].

A melhora da atividade catalítica do eletrocatalisador de PtRu atribuída ao efeito eletrônico é justificada, principalmente nas ligas PtRu, pela interação provocada pelos orbitais do rutênio sobre os orbitais da platina. Isto diminui a densidade eletrônica do orbital d da platina, diminuindo a distância da ligação Pt-Pt, produzindo uma carga mais positiva sobre o carbono e reduzindo a energia de

ligação do CO sobre a platina, o que facilita sua oxidação a CO₂, pelas espécies OH adsorvidas no Ru [13, 14, 15, 16, 28].

1.1.6 Células a combustível a etanol direto (DEFC)

A grande produção de cana de açúcar e a ampla rede de armazenamento e distribuição de álcool combustível implantada no Brasil tornam interessante o estudo da oxidação eletroquímica do etanol visando sua utilização em células a combustível alimentadas diretamente a etanol (*Direct Ethanol Fuel Cel* - DEFC) para uso em aplicações móveis e portáteis. O etanol também é um candidato potencial à substituição do hidrogênio na célula a combustível por apresentar maior densidade teórica de energia por massa (8,01 kWh Kg⁻¹) [29]), por ser menos tóxico que o metanol e por ser um combustível renovável que pode ser produzido a partir da fermentação do açúcar contido na cana, por exemplo.

Na FIG. 5 é mostrada a estrutura tridimensional da molécula de etanol, onde **O** representa um átomo de oxigênio, **C** representa um átomo de carbono e **H** representa um átomo de hidrogênio.

FIGURA 5. Representação da fórmula estrutural da molécula de etanol [30].

Em uma célula a combustível alimentada diretamente a etanol (DEFC) tem-se as seguintes reações ocorrendo nas condições normais de temperatura e pressão [31, 32].

Na oxidação total do etanol a CO_2 tem-se a geração de 12 elétrons por molécula de etanol. Entretanto, a reação de oxidação eletroquímica do etanol apresenta muitos aspectos fundamentalmente diferentes da oxidação do metanol, particularmente, no que se refere à natureza dos intermediários adsorvidos [33]. As rotas da oxidação eletroquímica do etanol são complexas e apresentam reações paralelas que produzem acetaldeído, ácido acético e CO_2 , como produtos finais.

1.1.6.1 Mecanismos da reação de oxidação eletroquímica do etanol em eletrocatalisadores de Pt pura

A oxidação eletroquímica completa do etanol é mais difícil de ser realizada que a oxidação do metanol devido à presença da ligação C-C que é muito estável à temperatura ambiente e difícil de ser ativada a baixos potenciais.

A oxidação eletroquímica do etanol na presença da Pt ainda não está completamente elucidada devido à existência de diferentes rotas de reações cujos rendimentos e produtos dependem do potencial utilizado, da composição, da superfície e da estrutura do eletrodo, da concentração do etanol utilizada, entre outros [13, 14, 15, 33].

Baseado em trabalhos anteriores, de maneira geral, pode-se dizer que o mecanismo global da oxidação eletroquímica do etanol em soluções ácidas, pode ser resumido no seguinte esquema de reações paralelas [34]:

Na rota que representa a oxidação completa (reação 22), o CO_2 é formado por meio da oxidação eletroquímica de dois intermediários fortemente adsorvidos, C1_{ads} ou C2_{ads} , que representam dois fragmentos da molécula de etanol com um e dois átomos de carbono, respectivamente, enquanto que o acetaldeído e o ácido acético são formados por meio de intermediários fracamente adsorvidos. Apesar de muitos avanços no entendimento deste mecanismo, algumas dúvidas ainda permanecem.

Entretanto, existem alguns mecanismos propostos que sugerem a existência de três possíveis rotas de reação distintas e paralelas para a oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido [35, 36].

- Uma que leva diretamente à formação de CO_2 , a mais eficiente e capaz de gerar 12 elétrons;
- Outra que leva à formação de acetaldeído (CH_3CHO) capaz de gerar 2 elétrons, que pode ser oxidado a ácido acético (CH_3COOH) gerando mais 2 elétrons ou oxidado a dióxido de carbono (CO_2) gerando mais 10 elétrons;
- Outra que pode levar diretamente a ácido acético (H_3COOH) gerando 4 elétrons.

Em um eletrodo de platina, a predominância entre uma e outra rota depende principalmente do potencial do eletrodo e da concentração de etanol que determinará a natureza dos adsorbatos que competirão pelos sítios livres e ativos de Pt. Nas rotas que levam a CO_2 e a CH_3COOH é necessário um átomo de oxigênio que deve ser fornecido, provavelmente, por espécies adsorvidas na Pt ($\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}}$) originárias da dissociação da molécula de água na superfície da Pt. Sendo que tal adsorção só ocorre em potenciais acima de 0,6 V vs. ERH [32], além disso, em altas concentrações de etanol ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$) os sítios de Pt do eletrodo ficam recobertos com resíduos orgânicos (CO-CH_3 , $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$, =COH-CH_3 e CO linearmente ligado),

isto limita a formação de $\text{Pt(OH)}_{\text{ads}}$ e como resultado tem-se menos formação de CO_2 e ácido acético ($4e^-$) e o acetaldeído ($2e^-$) torna-se o produto principal da oxidação eletroquímica do etanol, enquanto que em baixas concentrações de etanol ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), uma menor presença destes resíduos orgânicos facilita a adsorção dissociativa do etanol (com maior probabilidade de quebra da ligação C-C) nos sítios livres de platina sendo gerados mais CO_2 ($12e^-$) e ácido acético ($4e^-$) que acetaldeído. A rota que forma acetaldeído (CH_3CHO) não necessita da participação do oxigênio sendo influenciada da mesma forma pela concentração do etanol utilizada, onde uma maior concentração de etanol aumenta o envenenamento do catalisador [35, 36].

Na oxidação eletroquímica do etanol em eletrodos de platina pura, em meio ácido, tanto a oxidação completa quanto a parcial envolvem vários processos que ocorrem em regiões de potenciais diferentes com reações paralelas e consecutivas. O primeiro processo envolve a adsorção das moléculas de etanol sobre os sítios de platina e requer vários sítios de adsorção vizinhos e vazios. As reações (24-30) representam as várias etapas envolvidas na adsorção dissociativa do etanol em potenciais acima de 0,6 V vs. ERH, onde a molécula de água é ativada formando espécies oxigenadas na superfície da platina [32, 37]:

ou

ou

ou

ou

onde $\text{Pt}(\text{Res})_{\text{ads}}$ representa resíduos orgânicos, diferentes de CO, fortemente adsorvidos na platina. Nota-se que as reações (24-30) não representam as etapas elementares do mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol. A reação (24) representa a adsorção da água em um sítio ativo livre de platina. A reação (25) representa a adsorção do etanol em um sítio que está inicialmente ocupado por uma molécula de água. Após a adsorção o etanol ou se dissocia, como visto na reação (26), produzindo CO_{ads} e alguns outros resíduos orgânicos adsorvidos contendo H $(\text{Res})_{\text{ads}}$ ou pode oxidar-se a acetaldeído, como representado na reação (26a). A oxidação deste acetaldeído a ácido acético (27) requer a presença de espécies OH_{ads} que são formadas na reação (24). Alternativamente, o acetaldeído se desprende da Pt e vai para a solução.

O mecanismo da oxidação eletroquímica do etanol, em meio ácido, a ácido acético e acetaldeído pode ser explicado pelas seguintes reações [32]:

A reação (31) ocorre principalmente em potenciais acima de 0,6 V vs. ERH, onde as moléculas de água estão ativadas para formar espécies oxigenadas na superfície da platina, enquanto que a reação (32) ocorre principalmente em potenciais menores que 0,6 V vs. ERH.

Em potenciais menores que 0,4 V vs. ERH e à temperatura ambiente, onde a platina não adsorve dissociativamente a molécula de água, embora seja difícil a obtenção de CO₂ em eletrocatalisadores de Pt pura, ainda se obtém pequenos traços, o que pode ser explicado pelo seguinte mecanismo [32]:

Wang et al. [38] estudaram a oxidação de etanol em eletrodos de platina policristalina utilizando um espectrômetro de massas acoplado a um potenciostato/galvanostato e observaram que em potenciais abaixo de 0,4 V vs. ERH a oxidação do etanol é inibida tanto pela presença de CO quanto pela presença de resíduos orgânicos adsorvidos na superfície da platina. A oxidação destes intermediários começa a acontecer apenas em potenciais acima de 0,5 V vs. ERH. Em potenciais próximos a 0,8 V vs. ERH a oxidação do etanol é dificultada pela formação de espécies PtO (óxidos de platina), voltando a aumentar até o potencial limite da varredura anódica. Na varredura catódica (volta) a oxidação do etanol coincide com a redução dos óxidos de platina até 0,85 V vs. ERH, diminuindo posteriormente devido ao re-envenenamento do catalisador. A formação de CO₂ começa em 0,5 V na varredura anódica e atinge o pico máximo em aproximadamente 0,7 V e 0,77 V vs. ERH. Em potenciais maiores a formação de CO₂ ocorre em proporções menores. Os picos de formação de CO₂ foram atribuídos a oxidação do CO_{ads} formado devido à quebra da ligação C-C durante a oxidação do etanol. Na varredura catódica a formação de CO₂ foi inibida em todo o intervalo de potencial. A formação de acetaldeído ocorreu em potenciais próximos a 0,35 V vs. ERH da varredura anódica simultaneamente com o potencial de início da oxidação

de etanol. Como abaixo de 0,4 V vs. ERH a formação de CO_2 é mínima, concluiu-se que em baixos potenciais a oxidação eletroquímica incompleta do etanol seja a rota dominante. Os dados mostram que a formação de acetaldeído também aumenta no mesmo potencial em que ocorre a oxidação do CO_{ads} (segundo pico de formação do CO_2 , em aproximadamente, 0,8 V vs. ERH), isto significa que em potenciais mais positivos, a oxidação eletroquímica incompleta do etanol também é a rota dominante [38].

1.1.6.2 Mecanismos da reação de oxidação do etanol em eletrocatalisadores de PtSn/C

Alguns estudos [34, 39, 40, 41] sugerem que a oxidação eletroquímica do etanol em eletrocatalisadores PtSn/C segue os mesmos mecanismos da oxidação eletroquímica do metanol em eletrocatalisadores PtRu/C, embora a oxidação eletroquímica do etanol seja um processo muito mais complexo pois envolve a troca de grande número de elétrons (12 elétrons por molécula de etanol) e gera um maior número de intermediários. Outra diferença é que para completar o processo de oxidação eletroquímica do etanol o eletrocatalisador deve ser eficiente na quebra da ligação C-C que é uma ligação covalente estável e de alta energia. Quando não ocorre a quebra da ligação C-C, obtêm-se altos rendimentos de ácido acético e acetaldeído, ao invés de CO_2 e a formação de vários produtos intermediários indesejáveis, além da queda no potencial do eletrodo. Assim, um eletrocatalisador efetivo na oxidação eletroquímica do etanol deve apresentar uma superfície apropriada para promover a quebra das ligações C-H seguida pela quebra da ligação C-C e a subsequente oxidação dos intermediários a CO_2 na presença de espécies oxigenadas [42].

Estudos recentes têm mostrado que eletrocatalisadores PtSn/C são os mais ativos para a oxidação direta de etanol em uma célula a combustível, embora não realize a oxidação completa do etanol a CO_2 , sendo acetaldeído e ácido acético os principais produtos [43].

A melhora no efeito catalítico destes eletrocatalisadores tem sido atribuída ao efeito eletrônico, ao mecanismo bifuncional e ao efeito geométrico. Pelo efeito eletrônico, sabe-se que a presença do Ru e do Sn nas proximidades da platina interfere na densidade eletrônica dos orbitais d da platina, levando ao enfraquecimento da ligação Pt-CO aumentando a tolerância da Pt ao CO e melhorando a atividade do catalisador na oxidação do etanol. No caso do Ru, ao mesmo tempo em que ocorre o enfraquecimento da ligação Pt-CO, os orbitais d do Ru muda para energia maior, levando a uma adsorção maior do CO sobre o Ru, isto diminui a quantidade de sítios de Ru livres para a adsorção do OH. No caso do Sn, que apresenta menor afinidade (energia menor) com o CO nas condições estudadas, seus sítios não adsorvem o CO e permanecem livres para adsorver espécies OH. Sabe-se que em catalisadores bimetálicos PtSn, o CO está ligado apenas no átomo de Pt enquanto que as espécies oxigenadas apresentam uma preferência energética pelos sítios de Sn [44]. Pelo mecanismo bifuncional, a Pt deve atuar na adsorção e ativação da molécula de etanol e na ativação das ligações C-H e C-C, enquanto que o Sn deve atuar na ativação das moléculas de água a fim de produzir espécies OH adsorvidas, em sítios vizinhos aos sítios ativos da Pt [13, 14, 15, 16]. Sabe-se que o elemento mais ativo na adsorção e deidrogenação do etanol, na temperatura e potencial de operação de uma DEFC, é a platina e o elemento mais ativo na adsorção da água, nas mesmas condições, é o estanho. Pelo efeito geométrico a incorporação do Sn na rede cristalina da Pt aumenta o parâmetro de rede da platina, aumentando a distância da ligação Pt-Pt e promovendo uma superfície mais apropriada para adsorção do etanol, aumentando sua interação com os átomos de Pt e facilitando a quebra da ligação C-C. Assim, a maior eficiência do eletrocatalisador PtSn/C em relação ao PtRu/C na reação de oxidação eletroquímica do etanol estaria associada a uma maior capacidade de adsorção de espécies OH por parte do Sn e a uma superfície mais apropriada para a interação da molécula de etanol com átomos de Pt, devido ao aumento da distância da ligação Pt-Pt ocasionada pelo efeito geométrico.

Apesar dos problemas de envenenamento, a platina é o melhor eletrocatalisador para estas reações. Isto mostra claramente que a presença da Pt é extremamente necessária na composição de um eletrocatalisador eficiente na oxidação eletroquímica do etanol. Sendo assim, as pesquisas atuais visam a preparação de eletrocatalisadores de Pt/C modificados com outros elementos por diferentes metodologias, uma vez que além da natureza química dos componentes do eletrocatalisador, sabe-se que o método de preparação exerce um papel importante na atividade do mesmo [33].

1.2 Métodos de preparação de eletrocatalisadores suportados (nanopartículas metálicas suportadas em carbono)

Como as reações eletródicas nas células a combustível são reações de adsorção de espécies eletroativas na superfície dos eletrocatalisadores, sua atividade catalítica é fortemente dependente da distribuição de tamanho e da uniformidade da distribuição das nanopartículas sobre o suporte, bem como, da morfologia, da estrutura e da composição superficial das mesmas [13]. Tais dependências justificam os recentes esforços no desenvolvimento de novos métodos de preparação de nanopartículas suportadas em carbono [4, 13, 17, 25].

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

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

nanopartículas geradas não penetram nas regiões internas do suporte de carbono [4, 25].

Os métodos químicos utilizam um precursor metálico, ou no estado iônico ou molecular, os quais são convertidos em átomos metálicos, que se agregam formando as nanopartículas. Estas podem ser estabilizadas por um suporte ou por um agente protetor, que inibem seu crescimento. Assim, podem ser formadas nanopartículas suportadas com tamanho controlado. Os precursores geralmente estão dissolvidos em uma fase líquida aquosa ou orgânica. A etapa química de mudança do precursor metálico dissolvido para sólido metálico é promovida pela ação de um agente redutor. Para uso em células a combustível o suporte mais utilizado é o carbono amorfo de alta área superficial, embora outras formas de carbono gráficas mais ordenadas com microporos ou mesoporosos controlados vêm sendo também utilizados [4, 25].

Entre os métodos que utilizam a redução química para a preparação de eletrocatalisadores metálicos suportados, destaca-se [4, 25]:

- Método da impregnação seguida de redução química: onde os íons ou precursores metálicos são impregnados em um suporte antes de sua redução. A redução química dos íons ou precursores metálicos pode ser feita em solução ou em fluxo de hidrogênio a alta temperatura.
- Métodos coloidais: onde se restringe o crescimento das nanopartículas, ou por impedimento eletrostático ou pela adição de um agente protetor que adere à superfície das nanopartículas assim que elas se formam impedindo sua aglomeração.
- Método da microemulsão: onde a reação de redução química dos íons ou precursores metálicos é confinada dentro de microemulsões, que são compostas de gotículas da ordem de micro ou nano contendo o precursor metálico circundado por moléculas de surfactante. A reação

química e o processo de transferência de massa são confinados dentro destas gotículas e o crescimento das nanopartículas é limitado por suas dimensões.

1.2.1 Método da impregnação

Consiste inicialmente na impregnação de um suporte com um precursor metálico dissolvido e a posterior redução do precursor formando as nanopartículas metálicas. Este é um método simples e comumente utilizado na preparação de eletrocatalisadores. A etapa de redução pode ser química ou eletroquímica. Os redutores químicos mais comuns são a hidrazina, o boroidreto, o ácido fórmico e o hidrogênio. No caso da redução por hidrogênio normalmente é necessário o uso de temperaturas acima de 300 °C. O controle do tamanho de partículas e de sua distribuição sobre o suporte depende de vários fatores. A morfologia do substrato poroso e a distribuição do tamanho dos poros exercem papel importante na penetração e molhabilidade do precursor além de confinar e limitar o crescimento das nanopartículas [4, 17, 25].

O principal problema do método de impregnação é a falta de controle do tamanho de partículas, exceto quando o substrato poroso apresenta uma distribuição de tamanho de poros regular, como um substrato de carbono poroso altamente ordenado. Normalmente observa-se uma distribuição do tamanho de partículas desde a escala micrométrica até a nanométrica. Usando-se métodos eletroquímicos na etapa de redução, o tempo de reação e o crescimento das partículas podem ser controlados pela intensidade e pelo tempo da corrente elétrica utilizada [4, 17, 25].

1.2.2 Métodos Coloidais

O método coloidal é amplamente utilizado na síntese de nanopartículas metálicas com tamanho controlado e tem por base a redução química de um precursor metálico na presença de um agente protetor. Colóides metálicos podem se

formar tanto em meio orgânico quanto em meio aquoso. Nestes métodos pode-se obter uma distribuição do tamanho de partículas bem estreita por meio da estabilização das nanopartículas por impedimento estérico ou por cargas eletrostáticas [25]. No caso de íons adsorvidos ou colóides carregados o crescimento das nanopartículas é reprimido pela repulsão das cargas de mesmo sinal [4, 17, 25].

A estabilização por impedimento estérico é exercida pela cobertura das nanopartículas com moléculas orgânicas, como por exemplo, sais de alquilamônio quaternário (NR_4^+), fosfinas (PPh_3), polivinilpirrolidona (PVP) e polivinilalcool (PVA) [25]. Embora os métodos coloidais utilizando as moléculas orgânicas possam fornecer uma distribuição de tamanho de partículas bem estreita, a principal desvantagem destes métodos é que a presença de agentes protetores ligados às nanopartículas obtidas pode dificultar a função catalítica das mesmas. A proteção orgânica pode ser removida pela lavagem em um solvente apropriado ou por decomposição em atmosfera inerte a alta temperatura. Antes da remoção do agente protetor, a adsorção em um suporte catalítico é recomendada para evitar a aglomeração em partículas maiores [4, 17, 25].

A preparação de nanopartículas metálicas sem o uso de moléculas orgânicas protetoras pode ser realizada por meio da estabilização por carga eletrostática. Por esta rota, Salah et al. [45] relataram a preparação de nanopartículas metálicas de platina em solução contendo etileno glicol e hidróxido de sódio dissolvido. O diâmetro médio das nanopartículas obtidas ficou entre 1 e 2 nm. A separação das nanopartículas do etileno glicol, como precipitado, foi efetuada pelo ajuste do pH da solução. A presença de etileno glicol após a precipitação e adsorção das nanopartículas em um suporte sugere que as nanopartículas metálicas estariam protegidas pelo etileno glicol, o qual atuaria tanto como solvente quanto como agente protetor. A importância da constatação de que o etileno glicol pode atuar como agente estabilizante está relacionada à facilidade de sua remoção da superfície das nanopartículas. O etileno glicol também pode ser removido por

lavagem do material ou por oxidação eletroquímica durante o uso do eletrocatalisador como anodo das células a combustível. Zhou et al. [46] prepararam eletrocatalisadores PtRu/C em água e etileno glicol, sem adição de agentes estabilizantes e avaliaram o tamanho e a distribuição das nanopartículas variando condições operacionais como a razão água/etileno glicol sugerindo que o tamanho das partículas pode ser controlado pela quantidade de água na solução inicial [46].

1.2.3 Método da Microemulsão

Este método pode oferecer uma boa flexibilidade no controle simultâneo do tamanho e da composição de nanopartículas metálicas. Neste método a reação química é confinada dentro de uma microemulsão, a qual é composta por gotículas da ordem de nanômetros estabilizados por surfactantes. Estas gotículas atuam como um nanoreator, limitando o tamanho das nanopartículas formadas. A obtenção das nanopartículas é efetuada por meio da mistura e agitação de duas microemulsões, uma contendo os íons metálicos e a outra contendo o agente redutor.

Após a etapa de redução, as nanopartículas formadas são protegidas contra aglomerações pelas moléculas de surfactante. Similarmente ao método coloidal onde são usados agentes protetores, as nanopartículas podem ser adsorvidas em um suporte poroso antes da remoção das moléculas de surfactante. Contudo, o método da microemulsão além de requerer o uso de moléculas de surfactantes de preço elevado, necessita também de etapas de lavagem ou de calcinação para a remoção dos surfactantes, o que pode não ser viável economicamente para preparação em grande escala [4, 25]. O método das microemulsões tem sido aplicado na preparação de nanopartículas bimetálicas de Pt-Co e Pt-Ru [25]. A composição final das nanopartículas bimetálicas pode ser facilmente controlada pela razão dos metais nas soluções precursoras [4, 25].

1.3 Métodos radiolíticos

A interação da radiação, seja de partículas energeticamente carregadas (partículas alfa, elétrons) ou de fótons de alta energia (radiação gama, raios X) com as moléculas contidas em soluções utilizadas como alvos, é capaz de promover o deslocamento de núcleos ou distúrbios na eletrosfera que levam à excitação, ionização e transformações químicas nestas moléculas, dependendo da energia da radiação. Independente da radiação utilizada, a absorção da energia proveniente da radiação ionizante pelas moléculas contidas em uma amostra inicia uma seqüência de eventos que podem ser divididos em três estágios [47]:

- a) Físico – eventos que ocorrem entre 10^{-18} s e 10^{-15} s após a interação: a energia transferida provoca excitações moleculares e ionização. As espécies formadas são muito instáveis sofrendo reações secundárias tanto espontaneamente como por colisão com moléculas vizinhas. Durante a irradiação das moléculas de água, este estágio provoca a formação das espécies H_2O^+ (ionização) e H_2O^* (excitação);
- b) Físico-químico: - eventos que ocorrem entre 10^{-14} e 10^{-11} s: onde acontece a formação de espécies secundárias reativas e radicais livres. Durante a irradiação das moléculas de água, neste estágio ocorre a decomposição das espécies formadas na etapa anterior, com a formação das espécies e^-_{aq} , $^{\bullet}\text{H}$, $^{\bullet}\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, H_3O^+ ;
- c) Químico – eventos que ocorrem de 10^{-10} s em diante; o sistema restabelece o equilíbrio térmico e as espécies reativas continuam a reagir entre si, com outras espécies vizinhas e qualquer outro soluto presente na solução.

Os tipos de radiação ionizantes mais empregados em processos industriais são a radiação gama proveniente de fontes radioativas e feixe de elétrons provenientes de aceleradores de elétrons. O mecanismo de interação desses dois

tipos de radiação com a matéria é bastante semelhante. Com o feixe de elétrons, os elétrons incidentes, junto com os elétrons secundários gerados pela colisão daqueles com as moléculas da solução irradiadas dão origem a radicais livres, íons, íons radicais, produtos gasosos, entre outros. O bombardeamento dos materiais com radiação gama também dá origem a elétrons secundários que reagem igualmente aos elétrons secundários criados pelo feixe de elétrons [48].

As principais diferenças entre os raios gama provenientes de fontes radioativas e o feixe de elétrons oriundos de um acelerador industrial são o poder de penetração e a taxa de dose da radiação. A radiação gama apresenta um grande poder de penetração (dependendo da energia da radiação em questão), mas baixa taxa de dose (dependendo da atividade da fonte radioativa) enquanto que o feixe de elétrons tem menor penetração (dependendo da energia do feixe) e uma alta taxa de dose (dependendo da corrente do feixe). A penetração efetiva do feixe de elétrons é da ordem de $0,4 \text{ g cm}^{-2}$ por MeV. Na água, cuja densidade é 1 g cm^{-3} , a penetração do feixe equivale a $0,4 \text{ cm}$ por MeV [49, 50].

O rendimento radioquímico da radiação, representado pelo símbolo “G” mede a quantidade de moléculas produzidas ou decompostas para cada 100 eV de energia da radiação absorvida pela solução. Para conversão em unidades do SI, o valor do rendimento radiolítico deve ser multiplicado por 0,10364 para se obter o valor em $\mu\text{mol J}^{-1}$ onde uma molécula por 100 eV ($1,6 \times 10^{-17} \text{ J}$) corresponde a $1,0364 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$, ou seja, $G=2,7$ significa que foram geradas 2,7 moléculas para cada 100 eV de energia absorvida pela solução o que corresponde a $(2,7 \times 0,10364) 0,28 \mu\text{mol J}^{-1}$ [47].

A reação (38) apresenta os rendimentos das principais espécies formadas pela radiólise da água, em meio com pH neutro [51]:

Onde o índice $_{[x]}$ representa o número médio de moléculas geradas para cada 100 eV de energia absorvida pela solução.

A dose absorvida (D) é definida como sendo a quantidade de energia depositada pela radiação ionizante sobre o material num determinado volume, dividido pela massa contida neste volume: $D = dE/dm$. A unidade de dose absorvida no sistema internacional é $J\ Kg^{-1}$ e seu nome restrito é Gray (Gy), onde $1Gy = 1J\ Kg^{-1}$.

A taxa de dose absorvida ($\dot{D}$) é uma grandeza que define a unidade de dose absorvida pela unidade de tempo, ou seja, $\dot{D} = D/\Delta t$. A unidade de taxa de dose absorvida no sistema internacional é o $J\ Kg^{-1}\ s^{-1}$ ou o nome restrito de $Gy\ s^{-1}$.

A identificação das espécies moleculares e radicalares geradas pela radiólise de uma solução é feita por comparação de seus espectros de absorção/emissão com os valores característicos de cada espécie, geralmente na região do UV/visível. Para isto utiliza-se um espectrômetro de absorção óptica acoplado a um acelerador pulsante de partículas, onde se irradia a solução por curtos intervalos de tempo (10^{-9} a 10^{-6} s) e avalia-se o rendimento de cada espécie produzida pela irradiação.

1.3.1 Radiação gama

Os raios gama são radiações eletromagnéticas emitidas durante as transições nucleares. A radiação gama é emitida por um núcleo atômico excitado a fim de eliminar seu excesso de energia, buscando alcançar uma configuração mais estável. A radiação gama mais comum é proveniente do ^{60}Co , que é um radionuclídeo muito utilizado na radioesterilização. Esse radionuclídeo é produzido, em reator nuclear, pela irradiação do Cobalto (absorvedor de prótons), que é, posteriormente, encapsulado em estrutura de aço para que não ocorra vazamento do material durante a sua utilização na instalação radioativa. É um emissor beta-gama com meia-vida de 5,273 anos. Em seu espectro pode-se observar dois picos

de decaimento correspondentes à emissão gama, com energias de 1,172 MeV e 1,332 MeV, apresentando uma energia média de 1,25 MeV. Possui poder de penetração alto e taxas de dose baixas [50].

1.3.2 Feixe de elétrons

Os aceleradores de elétrons funcionam à base de eletricidade e produzem elétrons com alta energia cinética. Os elétrons são retirados de um filamento de tungstênio, aplicando-se a este uma tensão elevada. O campo elétrico vem diretamente dos eletrodos de alta voltagem, ou indiretamente por meio da oscilação de campos magnéticos (reatores de alta frequência). A voltagem utilizada nos aceleradores de elétrons é da ordem de bilhões de volts e os elétrons produzidos atravessam uma janela de titânio sendo dirigidos em direção à amostra a ser irradiada [47, 52].

Qualquer que seja a fonte de irradiação, a penetração da radiação ionizante é inversamente proporcional à densidade do produto a ser irradiado. Sendo assim, a espessura e a densidade do material são fatores importantes. O poder de penetração do feixe de elétrons é menor que o da radiação gama. Por exemplo, na água ($d = 1 \text{ g cm}^{-3}$), o poder de penetração de um feixe de elétrons com energia de 10 MeV é de 5 cm e com energia de 1,5 MeV o poder de penetração é, aproximadamente, 0,7 cm, enquanto que um irradiador gama, utilizando uma fonte de ^{60}Co com energia média de 1,25 MeV, a penetração é de cerca de 50 cm [50].

A utilização do acelerador neste trabalho baseia-se na interação da radiação ionizante, gerada pelo acelerador, com a água e os componentes do meio reacional a ser irradiado (água, compostos orgânicos e espécies iônicas), com o objetivo de produzir espécies metálicas nanoestruturadas, estabilizadas e ancoradas em um suporte adequado.

1.3.3 Radiólise da água

Quando moléculas de água são irradiadas (radiação gama ou feixe de elétrons) são produzidos, como produtos primários moléculas ionizadas (H_2O^+) e excitadas (H_2O^*) e elétrons livres. Esta excitação e/ou ionização provoca a ruptura das ligações químicas e a formação de espécies e radicais livres altamente reativos. A radiólise da água está aqui representada pelas reações (39 e 40) [47]:

Os elétrons tornam-se hidratados, segundo a reação (41).

As espécies excitadas, podem sofrer tanto quebra homolítica quanto quebra heterolítica, formando rapidamente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), radicais hidrogênio ($\cdot\text{H}$), além de espécies iônicas (OH^- e H^+) representadas nas reações (42 e 43):

As reações (44-57) representam algumas das possíveis reações entre as espécies produzidas pela decomposição das moléculas de água ionizadas e excitadas [47, 53].

Estas espécies radiolíticas são altamente reativas apresentando um tempo de vida menor que 10^{-7} s, sendo que as principais espécies são o $\cdot OH$ (poderoso agente oxidante – potencial de redução=2,76 V em pH neutro), o e_{aq}^- (poderoso agente redutor - potencial de redução= -2,9 V em pH neutro), o $\cdot H$

(potencial de redução= -2,3 V em pH neutro), o H_2O_2 (potencial de redução= 1,78 V) [47, 54].

1.3.4 Preparação de nanopartículas metálicas utilizando processos radiolíticos

Atualmente, tecnologias baseadas em radiação são usadas na produção de nanomateriais catalíticos onde a conjugação entre as altas energias envolvidas, a escolha dos reagentes adequados e a elaboração de métodos eficientes de preparo podem induzir a formação de partículas metálicas com tamanho e forma adequados a cada aplicação. Neste contexto, podem-se preparar pequenos aglomerados metálicos com boas propriedades catalíticas. A técnica de redução radiolítica de íons metálicos em meio aquoso é um dos métodos importantes de produção de agrupamentos metálicos homoganeamente dispersos. A síntese por radiação tem sido estudada para a produção de partículas metálicas nanoestruturadas de Cu, Ag, Au, Pt por vários pesquisadores [45, 53, 54, 55] utilizando sais dos respectivos metais para uso como material catalítico em células a combustível e em vários outros processos industriais (fotoluminescência, fotoelétrico, solar, entre outros). Nestes estudos uma solução de sais metálicos contida em um meio reacional é exposta à radiação e as espécies reativas, geradas pela radiólise, reduzem quimicamente os íons metálicos. A escolha do solvente, do material suporte e das condições de preparo pode levar à produção de nanopartículas metálicas com características apropriadas para determinadas aplicações.

Os primeiros produtos da redução dos íons metálicos são átomos com estados de valência não usuais que sofrerão futuras reduções e finalmente se aglomeram formando as partículas metálicas. Nesta fase de crescimento das partículas metálicas podem ser usados vários artifícios para limitar o tamanho de partícula, os mais utilizados são o uso de um suporte rico em espécies eletricamente ativas e o uso de agentes dispersantes como o PVA (álcool polivinílico) ou o PAA (ácido poliacrílico) ou ainda o uso de ligantes como o CO (monóxido de carbono) e a PPh_3 (fosfina), como agente limitante do tamanho de partícula.

Le Gratiot et al. [56] relatam a produção de nanopartículas de platina estabilizadas por ligantes e de platina coloidal por meio de métodos radiolíticos. Estas nanopartículas foram preparadas variando a razão atômica $[CO]:[Pt]$ e posteriormente foram preparados eletrocatalisadores de platina suportada por meio da impregnação de colóides de platina. As nanopartículas também foram caracterizadas por técnicas eletroquímicas e microscópicas.

Belloni et al.[57] prepararam eletrocatalisadores utilizando processos radiolíticos. No trabalho foram utilizados sais de platina e rutênio dissolvidos em uma mistura água/2-propanol sob atmosfera de CO (monóxido de carbono). A solução resultante foi submetida à radiação gama e ao feixe de elétrons, levando à formação de nanopartículas metálicas bastante homogêneas, as quais eram estabilizadas pelo monóxido de carbono. Após este procedimento, as nanopartículas obtidas foram impregnadas no suporte de carbono. Os autores relatam que os eletrocatalisadores preparados desta forma apresentaram nanopartículas metálicas na faixa de 2 a 3 nm e que o tamanho de partícula independe da carga de metal no eletrocatalisador e da área do suporte, o que foi observado mesmo com cargas de até 60% de metais.

Taguchi et al. [58] utilizaram radiação gama e feixe de elétrons para sintetizar nanopartículas bimetálicas Au-Pd em solução. Os autores concluem que tanto o tamanho quanto a estrutura das partículas dependem da taxa de dose da radiação. Sendo que em baixas taxas de dose, a redução dos íons segue um processo sucessivo onde os íons Au^{+3} são reduzidos primeiro, seguida pela redução dos íons Pd^{+2} formando estruturas *core-shell* (Au-*core* e Pd-*shell*) com maior tamanho de cristalitos. Em altas taxas de dose as partículas formadas são menores e apresentam uma estrutura Au-Pd mista.

Remita et al. [59] relataram a mesma tendência na síntese das nanopartículas de Au-Pd preparadas usando radiação gama e feixe de elétrons. Os autores afirmaram que a baixas taxas de dose como na radiação gama, são formados aglomerados de nanopartículas segregadas (*core-shell*) devido à

transferência de elétrons intermetais com os átomos de Pd nascentes transferindo elétrons para os íons Au^{+3} , Au^{+2} e Au^{+1} . Os íons de Au^{+3} são reduzidos primeiramente, formando o núcleo das partículas e os íons de Pd^{+2} são finalmente reduzidos na superfície dos aglomerados de Au, quando todos os íons Au^{+3} , Au^{+2} e Au^{+1} tiverem sido reduzidos. Em altas taxas de dose como na irradiação por feixe de elétrons são gerados uma grande quantidade tanto de agentes redutores quanto de radicais proporcionando uma súbita redução dos íons, mais rápida que a possível transferência de elétrons intermetais, formando-se nanopartículas Au-Pd na forma de ligas.

Treguer et al. [60] também estudaram o efeito da taxa de dose na síntese radiolítica de aglomerados bimetálicos de Au-Ag. As amostras foram irradiadas com radiação gama (baixa taxa de dose) e com feixe de elétrons (altas taxas de dose). Foi observado que a baixas taxas de dose os átomos de Ag reduzidos também transferem elétrons para os íons Au^{+3} , Au^{+2} e Au^{+1} (livres ou na superfície dos aglomerados). Sendo assim, a redução dos íons Ag^{+1} só ocorre depois que todos os íons Au^{+3} forem reduzidos, formando agregados de ouro coberto com prata. Os autores salientam a importância da taxa de dose na competição entre o processo de redução e coalescência e o processo de transferência de elétrons intermetais. Concluíram também que a agregação ou segregação dos metais são controladas pela velocidade de redução, ou seja, uma redução rápida de todos os íons evita que se estabeleça o equilíbrio redox através da transferência de elétrons dos metais menos nobres para os mais nobres.

Salah et al. [45] estudaram a criação de sítios ativos (funcionalização) em nanotubos de carbono com radiação gama. Foram criados sítios ativos superficiais nos nanotubos de carbono sem o uso de qualquer tratamento químico e neles foram ancoradas nanopartículas de ouro. Segundo os autores, este método minimiza os defeitos indesejáveis e a grafitação dos nanotubos de carbono comum em outros tratamentos químicos. Concluíram também ser possível a ancoragem de quaisquer

nanopartículas metálicas nestes grupos funcionais, para uso em diferentes aplicações.

Wang et al. [54] estudaram a síntese de nanopartículas de platina suportadas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT do inglês *Multiple Walls Nano Tubes*) para uso em células a combustível, utilizando uma fonte de radiação gama com taxa de dose de 2 kGy h^{-1} e obtiveram nanopartículas de Pt puras e estáveis, de tamanho e formas uniformes, bem dispersas sobre o suporte de MWNT. Os pesquisadores utilizaram o álcool 2-propanol como agentes capturadores das espécies oxidantes geradas pela radiólise da água e sal de sódio sulfonado como surfactante. Os testes realizados em células do tipo PEM mostraram alta atividade catalítica do material obtido. Os resultados sugeriram que os métodos radiolíticos são promissores no preparo de eletrocatalisadores para aplicações em células a combustível.

Na síntese radiolítica realizada para a obtenção de nanopartículas metálicas em solução, o 2-propanol foi o álcool mais utilizado [53, 54, 60, 61, 62, 63, 64] atuando como capturador de espécies oxidantes e gerador de espécies redutoras. O etileno glicol foi utilizado neste trabalho devido à existência de relatos na literatura de seu efeito estabilizante do tamanho de partículas [46, 65, 66, 67]. Tal característica mostrou-se conveniente para esta metodologia pois busca-se a obtenção de partículas de tamanho reduzido sem o uso de agentes protetores e estabilizantes de difícil remoção. Os resultados obtidos em [66, 67] comprovaram a propriedade estabilizante do tamanho de partículas exercida pelo etileno glicol, em relação ao 2-propanol, pois o meio reacional água/EG produziu partículas de menor tamanho que o meio reacional água/2-propanol.

Silva et. al. [6] estudaram a preparação de eletrocatalisadores PtRu/C, para uso em células a combustível alimentadas diretamente a metanol (DMFC), submetendo soluções água/2-propanol e água/EG contendo os íons metálicos e o suporte de carbono à radiação gama advinda de fonte ^{60}Co com taxa de dose de

0,51 kGy h⁻¹. As amostras foram irradiadas em água/2-propanol tendo sido obtidos eletrocatalisadores PtRu/C que analisados por DRX apresentaram estrutura cúbica de face centrada (cfc), característica de ligas PtRu e uma fase segregada de Ru metálico, sendo que o tamanho de cristalitos ficou entre 3,0 e 5,0 nm e razões atômicas Pt:Ru finais iguais às razões atômicas de partida. As amostras irradiadas em água/EG produziram eletrocatalisadores PtRu/C com estrutura cfc sem a presença de fases segregadas de Ru, porém parte do Ru não foi reduzido. O tamanho das nanopartículas formadas foi estimado entre 2,5 e 3,0 nm, a redução do tamanho de cristalito em relação ao meio anterior foi atribuída ao efeito estabilizante do etileno glicol. A razão atômica Pt:Ru final dos eletrocatalisadores obtidos neste meio foi de, aproximadamente, 80:20, diferente da razão atômica inicial que era de 50:50, tal fato foi atribuído à formação de espécies de Ru bastante estáveis no meio reacional. Assim, os eletrocatalisadores obtidos por irradiação gama, neste meio reacional (água/EG), testados por voltametria cíclica, apresentaram maior atividade na oxidação eletroquímica do metanol que os eletrocatalisadores preparados no meio reacional água/2-propanol.

2 OBJETIVOS

Neste trabalho foi estudada a preparação de eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C (nanopartículas metálicas de platina-rutênio e platina-estanho suportadas em carbono), utilizando a energia do feixe de elétrons (alta taxa de dose). Esta técnica permitiu o desenvolvimento de um método simplificado de preparação de nanopartículas bimetálicas suportadas em carbono em uma única etapa e com um menor tempo de síntese. Buscou-se melhorar a atividade destes eletrocatalisadores na oxidação eletroquímica de metanol e etanol preparando nanopartículas homogeneamente distribuídas sobre o suporte de carbono.

A originalidade do trabalho está no uso do feixe de elétrons para a preparação de nanopartículas bimetálicas de PtRu e PtSn suportadas em carbono, visto que até o momento, não se encontra na literatura estudos sobre o uso do feixe de elétrons na preparação destes eletrocatalisadores para células a combustível.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C

Foram utilizados ácido cloro platínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich Chemical Company, Inc.), cloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich Chemical Company, Inc.) e cloreto de estanho hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich Chemical Company, Inc.) como fontes de íons metálicos, os alcoóis 2-propanol e etileno glicol (Aldrich Chemical Company, Inc.) como solventes e capturadores de radicais hidroxila e Carbon Vulcan[®] XC72R (Cabot Corporation) de alta área superficial (aproximadamente $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) como suportes das nanopartículas metálicas produzidas. Os sais metálicos e o suporte de carbono foram adicionados a uma solução água/álcool. A mistura resultante foi colocada no sistema de ultrassom por 5 min para melhorar a dispersão do suporte de carbono e, posteriormente, saturada em atmosfera de argônio por 10 min. Após esta fase de preparação, o meio reacional foi irradiado, sob agitação, em um acelerador de elétrons com energia de 1,5 MeV e densidade de elétrons de $1,797 \times 10^{15}$ elétrons por cm^2 (Dynamitron - Radiation Dynamics Inc. – CTR-IPEN-CNEN/SP). Após a irradiação o meio reacional foi filtrado e a parte sólida (eletrocatalisadores PtRu/C ou PtSn/C) foi lavada com 2 litros de água e seca a 70°C por 2 h.

No estudo da deposição sucessiva dos metais, para a deposição do rutênio sobre a platina foi utilizado um meio reacional contendo 50 mL de uma solução com razão volumétrica água/EG de 25/75, 160 mg de carbono Vulcan[®] XC72R e ácido cloroplatínico com uma quantidade em massa de 13,2% de

metal (Pt) em relação à massa de carbono. O meio reacional foi irradiado, do qual se retirou o eletrocatalisador Pt/C. A este eletrocatalisador Pt/C) foi acrescentado cloreto de rutênio em quantidade suficiente para acrescentar mais 6,8% em massa de metal (Ru) ao meio reacional, novamente foram acrescentados água e EG e irradiada com o objetivo de depositar o Ru sobre o Pt/C e obter o eletrocatalisador PtRu/C (1Pt +2Ru com 20% em massa de metais). Numa etapa posterior foi feita a deposição da Pt sobre o Ru irradiando-se primeiramente 6,8% de Ru onde se obteve o eletrocatalisador Ru/C e depois feita a deposição de 13,8% em massa de Pt sobre o Ru/C onde se obteve o eletrocatalisador PtRu/C (1Ru + 2Pt – com 20% em massa de metais).

Como parâmetros do processo de preparação foram estudados o tempo de irradiação, a dose total recebida (kGy – onde $1\text{Gy}=1\text{J Kg}^{-1}$ do material irradiado), a taxa de dose (kGy s^{-1}), a razão água/álcool (v/v) e a razão atômica Pt:Ru e Pt:Sn.

Na FIG. 6 apresenta-se uma visão geral do aparato montado para a irradiação das amostras no acelerador de elétrons (CTR-IPEN-CNEN/SP), com destaque para o agitador magnético onde é colocado o béquer contendo o meio reacional a ser irradiado.

(a)

(b)

FIGURA 6. Visão geral do acelerador de elétrons utilizado na irradiação das amostras. (a) Janela do acelerador de elétrons do Centro de Tecnologia das Radiações IPEN/CNEN-SP; (b) Meio reacional sendo irradiado sob agitação.

3.2 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C

Os eletrocatalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) para verificar as fases existentes e estimar o tamanho de cristalito. As análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro marca Rigaku, modelo Miniflex II usando uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), na modalidade passo com 2θ variando entre 20° e 90° usando um incremento de $0,05^\circ$ a cada 2 s de contagem. Fixou-se a voltagem de saída do tubo em 30 kV e a corrente em 15 mA. Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores bimetálicos PtRu/C preparados neste trabalho foram comparados com os difratogramas dos eletrocatalisadores PtRu/C de razão atômica Pt:Ru igual a 50:50 comercial E-TEK enquanto que os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores bimetálicos PtSn/C foram comparados com os difratogramas do eletrocatalisador da liga comercial PtSn/C de razão atômica Pt:Sn igual a 75:25 da BASF. O tamanho médio de cristalito foi estimado usando a equação de Scherrer [25, 68]

A determinação das razões atômicas Pt:Ru e Pt:Sn das nanopartículas formadas foi realizada por energia dispersiva de raios X (EDX). Para tal foi utilizado

um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe de elétrons de 20 keV equipado com um micro-analisador EDAX DX-4.

As termogravimetrias (TG) foram realizadas em um equipamento SETARAM TG/DTA LabSys™. As amostras são aquecidas em um cadinho de alumina, com a temperatura variando entre a temperatura ambiente e 800 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético a um fluxo de 30 mL min⁻¹. Da curva registrada durante a análise foi subtraído o branco obtido com o aquecimento do cadinho vazio nas mesmas condições experimentais. A termogravimetria possibilita avaliar a carga metálica presente no catalisador após a queima do carbono usado como suporte das partículas metálicas. [69].

As espectroscopias Mössbauer foram obtidas em um espectroscópio Mössbauer de transmissão CMTE modelo MA250 com uma fonte ⁵⁷Co/Rh, à temperatura ambiente.

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

Os eletrocatalisadores produzidos também foram avaliados na oxidação eletroquímica de metanol e de etanol por técnicas eletroquímicas por meio de um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQP01 acoplado a um computador, usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [12,13]. A célula eletroquímica utilizada nestes experimentos foi uma célula convencional de um compartimento com o corpo confeccionado em vidro pirex. Esta célula possui uma tampa confeccionada em Teflon®, com orifícios para o eletrodo de referência, eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e mangueira para fluxo de gases. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), o contra eletrodo constitui-se de uma placa de platina platinizada soldada a um fio de platina [70].

Nesta técnica, os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores são obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um

eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) e um contra-eletrodo de platina platinizado e um eletrodo de trabalho, onde são aplicados diversos potenciais e traçados os voltamogramas $I \times V$ (Corrente em função do Potencial), com uma velocidade de varredura do potencial de 10 mV s^{-1} . Esta avaliação foi realizada à temperatura ambiente utilizando soluções $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 saturadas com nitrogênio. Nestes experimentos os valores de corrente (I) estão expressos em Ampères 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. Os eletrocatalisadores PtRu/C E-TEK (20% massa, razão atômica Pt:Ru de 50:50, Lote #B0011117) e PtSn/C BASF (20% massa, razão atômica Pt:Sn de 75:25, Lote F0930203) foram utilizados para comparação por serem considerados referência em termos de desempenho na oxidação de misturas H_2/CO e na oxidação direta de metanol e etanol, respectivamente [5, 22].

Na FIG. 7 mostra-se um esquema simplificado desta célula com seus principais componentes.

FIGURA 7. Esquema simplificado da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de oxidação eletroquímica do metanol e do etanol [30].

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

Na FIG. 8 mostra-se um esquema simplificado do eletrodo de camada fina porosa.

FIGURA 8. Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa [30].

O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela adição de 20 mg do eletrocatalisador e 3 gotas de solução de Teflon[®] em 50 mL de água. O meio reacional resultante foi colocado em um sistema de ultrassom por 10 min sob agitação. Após este período o meio reacional foi filtrado em um filtro Millipore HAWP04700. O material contendo o eletrocatalisador ainda úmido foi retirado do filtro com o auxílio de uma espátula e colocado sobre a cavidade do eletrodo (0,30 mm de profundidade e 0,36 cm² de área), sob pressão, procurando deixar a superfície mais homogênea possível. A quantidade de eletrocatalisador no eletrodo de trabalho foi determinada com precisão de 0,0001 g.

3.4 Testes nas células a combustível unitárias

As medidas em células unitárias foram realizadas em células de 5 cm² (Electrocell) com placas bipolares com canais de fluxo padrão serpentina. As curvas de polarização utilizadas para medir o desempenho dos eletrocatalisadores foram obtidas galvanostaticamente. A célula foi alimentada no lado do anodo com metanol e etanol numa concentração de 2 mol L⁻¹ e fluxo de 1 mL min⁻¹, à temperatura ambiente. O catodo foi alimentado com oxigênio saturado com água ultra-pura (>15 MΩ, Millipore) a 80 °C. A temperatura da célula foi de 75 °C. Antes da aquisição dos dados, a célula foi ativada e estabilizada alimentando hidrogênio umidificado no anodo por 2 h em potencial de 600 mV.

3.4.1 Tratamento das membranas para confecção dos MEA's

O procedimento estabelecido pelo grupo para o tratamento da membrana (eletrólito) tem a finalidade de efetuar uma limpeza e remover possíveis contaminantes orgânicos ou inorgânicos das membranas (eletrólitos) utilizadas nos testes em células a combustível. Neste procedimento as membranas Nafion[®] 117 (Dupont) com espessura de 180 μm são tratadas em água ultrapura a 80 °C por uma hora, em seguida são mergulhadas em peróxido de hidrogênio 3% a 80 °C por uma hora. Novamente as membranas são mergulhadas em água ultrapura a 80 °C por uma hora por três ciclos seguidos. Segue-se então uma lavagem com ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ por uma hora a 80 °C. Por fim, efetuam-se 3 lavagens com água ultrapura a 80 °C por uma hora cada lavagem. Após o tratamento, as membranas são guardadas imersas em água deionizada em frasco de vidro.

3.4.2 Preparação dos eletrodos

A preparação dos eletrodos de difusão gasosa para uso nas células a combustível unitárias foi realizada acoplando, por prensagem a quente, uma camada difusora de tecido de carbono teflonado (*carbon cloth*) pintada com uma tinta catalítica, a cada lado da membrana de Nafion[®] 117.

A tinta catalítica foi preparada pela deposição de uma mistura contendo o eletrocatalisador, álcool 2-propanol (solvente) e solução de Nafion[®] sobre um dos lados do tecido de carbono teflonado. Durante o preparo desta mistura, o solvente é deixado para evaporar lentamente, até que o material fique seco. Depois de seco, o material é diluído em 2-propanol até adquirir a consistência de uma tinta, que é aplicada no tecido teflonado por pincelagem. Após a pintura, o eletrodo é colocado na estufa a 75 °C por 2 h para secagem.

Na preparação da camada catalítica do anodo foram utilizados os eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C preparados por síntese radiolítica. Também foram preparados camadas catalíticas para o anodo com eletrocatalisadores PtRu/C 50:50 (Lote #B0011117 - E-TEK com 20% em massa de metais) e PtSn/C 75:25 (Lote #F0930203 - BASF com 20% em massa de metais) para serem utilizados como referência e comparação das atividades. A carga total de Pt na camada catalítica do anodo foi de 1,0 mg cm⁻².

Para o catodo foi utilizado o eletrocatalisador Pt/C 20% em massa de platina (E-TEK), a tinta catalítica foi preparada com água destilada, negro de fumo, Nafion[®] e o eletrocatalisador. Antes de ser aplicada, a mistura fica agitando por 12 h. O catodo foi preparado por pintura spray com aerógrafo (Aeroart[®] – Modelo Aerographis) com carga total de platina de 1,0 mg cm⁻². Depois de pintada, a camada catalítica foi seca a 75 °C por 2 h.

Assume-se que a natureza da parte hidrofóbica do Nafion[®] contido na tinta catalítica transforme a água produzida, durante a operação da célula, em gotas que são repelidas da camada catalítica sendo retiradas da célula pelos canais de fluxo de gás.

3.4.3 Preparação dos MEA's

Os conjuntos membrana-eletrodos (área geométrica de 5,0 cm²) foram preparados por meio da prensagem a quente (Prensa hidráulica - Marconi – MA 098)

do anodo e do catodo, um em cada lado da membrana, a uma temperatura de 125 °C e pressão de 1000 kgf cm⁻² durante 2 min (FIG. 9a). O processo de prensagem tem por finalidade melhorar o contato elétrico entre a membrana e a camada catalítica. O MEA foi prensado entre duas molduras de fibra de vidro vazadas, uma de cada lado do MEA, com as mesmas dimensões da célula, deixando exposta a camada catalítica (FIG. 9a). Esta moldura tem a função de evitar vazamento dos gases e amenizar a pressão na camada catalítica.

a

b

FIGURA 9. MEA entre as molduras de teflon (a) e Conjunto eletrodos-membrana - MEA (b).

3.4.4 Montagem da célula a combustível

Os MEA's preparados foram colocados entre duas placas de grafite condutoras eletrônicas que possuem canais para condução do fluxo de gás (FIG. 10). O acoplamento dos eletrodos à membrana, produzindo os MEA's, é realizado por prensagem à quente (FIG. 11). Todo este conjunto é colocado entre duas placas metálicas e firmemente fixado por parafusos. As placas metálicas são acopladas a dois terminais para a condução dos elétrons, coletados pelas placas de carbono, do anodo para o catodo, passando por um circuito externo. Após o fechamento deste conjunto a célula foi utilizada para a obtenção das curvas de polarização.

(a)

(b)

FIGURA 10. Placa condutora de carbono com destaque para os canais de condução de gás tipo serpentina (a) e para os espaçadores (MEA+Vedação) (b).

FIGURA 11. Prensa utilizada na prensagem dos MEA's.

3.4.5 Determinação das curvas de polarização

Os eletrocatalisadores preparados foram utilizados na confecção de MEA's com área eletródica de 5 cm^2 e testados como anodo em células a combustível DMFC e DEFC unitárias, nas condições de trabalho estabelecidas pelo grupo, onde seus desempenhos foram avaliados por meio da variação da corrente, entre os valores mínimos e máximos, anotados seus respectivos potenciais e

traçadas as respectivas curvas de polarização que caracterizam uma célula a combustível e medem seu desempenho. Esta curva tem por finalidade avaliar quantitativamente a potência gerada e a estabilidade dos eletrocatalisadores produzidos.

As estações de testes (FIG. 12) alocadas no Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN-CNEN/SP possuem painéis com controladores e indicadores de temperatura, pressão e vazão, sistemas de umidificação para os gases reagentes e uma carga dinâmica.

FIGURA 12. Estação de testes utilizada na alimentação das células e nas medidas de potencial e corrente para o levantamento das curvas de polarização.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/etileno glicol (EG)

Inicialmente a preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C utilizando feixe de elétrons foi realizada no meio reacional água/EG. Como já comentado [6], os materiais preparados em água/EG utilizando radiação gama apresentaram melhor atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do metanol que os materiais preparados em água/2-propanol (o meio reacional comumente utilizado). Por outro lado, na preparação em água/EG não foi possível a redução química de parte dos íons Ru(III) adicionados à solução. Assim, nestas sínteses pretende-se avaliar o efeito do uso do feixe de elétrons (taxa de dose alta) na preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C no meio reacional água/EG.

Semelhante ao que ocorre com a irradiação gama [6], misturas aquosas, quando submetidas à irradiação com feixe de elétrons sofrem excitação e ionização das moléculas de água, formando as espécies mostradas na reação (58) [57].

Os elétrons aquosos, e_{aq}^- , e as espécies $\cdot\text{H}$ (radical hidrogênio), nas condições estudadas, são fortes agentes redutores e reduzem os íons metálicos, M^+ , ao estado de valência zero, M^0 , (Reações 59 e 60):

Similarmente, para íons multivalentes, no caso Pt(IV) e Ru (III), a redução ocorre em múltiplas etapas. Por outro lado, os radicais $\cdot OH$ são capazes de oxidar os íons ou átomos recém formados para estados de oxidação mais altos e assim contrabalançar as reações de redução (Eq. 59 e 60). Assim, adiciona-se à solução capturadores de radicais $\cdot OH$, como o etileno glicol (EG), o qual reage com estes radicais levando a formação de radicais (Eq. 61) que são capazes de reduzir os íons metálicos contidos no meio reacional (Eq. 62) [66].

Nas condições de preparação utilizadas, os átomos metálicos formados nestas reações se aglomeram ocasionando a formação das nanopartículas metálicas PtRu suportadas em carbono (Eq. 63) [57].

Antes do início das irradiações foram estabelecidos alguns parâmetros do acelerador que seriam utilizados durante as irradiações, entre eles, destacam-se:

a) Tensão máxima no acelerador, aproximadamente 1800 V, que produz um feixe de elétrons com energia máxima de 1,5 MeV, associada à penetração máxima do feixe no material (na água, aproximadamente 0,7 cm);

b) Corrente do feixe, associada à taxa de dose do acelerador, variando entre 0,4 e 8,0 mA, que corresponde a uma taxa de dose entre 1,6 e 32,0 kGy s⁻¹ (1 Gy = 1 J Kg⁻¹ de material irradiado), respectivamente;

c) Largura do Feixe fixada em 89 cm, também associado à taxa de dose, uma vez que o estreitamento desta largura pode concentrar o feixe e provocar um aumento na taxa de dose.

Foram preparados eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG variando os seguintes parâmetros: o tempo de irradiação, a razão volumétrica água/EG, a taxa de dose e a razão atômica Pt:Ru. Também foram preparados eletrocatalisadores PtRu/C por deposição sucessiva dos metais (em duas etapas).

4.1.1 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG variando o tempo de irradiação

Inicialmente foram irradiadas misturas contendo cloreto de rutênio, ácido cloroplático e o suporte de carbono no meio reacional água/EG (PtRu/C – 20% em massa de metais e razão atômica Pt:Ru de 50:50) com razão volumétrica água/EG de 25/75, corrente mínima do feixe ($0,4 \text{ mA}=1,6 \text{ kGy s}^{-1}$) e com tempos de irradiação de 1,5, 2,5 e 4,5 min, com a finalidade de se obter eletrocatalisadores PtRu/C.

Na TAB. 1 são apresentados o tamanho de cristalito, a razão atômica Pt:Ru obtida e a coloração do meio reacional dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG, variando o tempo de irradiação.

TABELA 1. Influência do tempo de irradiação na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG.

<i>Tempo de irradiação (min)</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Ru) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>	<i>Dose total de radiação (kGy)</i>
1,5	Marrom claro	83:17	<2,0	144
2,5	Marrom claro	83:17	<2,0	240
4,5	Marrom claro	85:15	<2,0	432

Após a separação dos eletrocatalisadores por filtração, todas as soluções apresentaram uma tonalidade marrom, independente do tempo de irradiação. Os testes qualitativos com KI não detectaram a presença de íons de platina em nenhuma das soluções, indicando que todos os íons Pt(IV) foram reduzidos. Assim, a cor marrom do meio reacional sugere a presença de espécies de Ru em solução.

As razões atômicas Pt:Ru, obtidas por EDX, em todos os casos ficaram próximas a 80:20, diferentes das razões atômicas nominais, o que sugere mais uma vez que apenas a redução dos íons Pt(IV) ocorreram totalmente, enquanto que parte dos íons Ru(III) e/ou espécies de Ru permaneceram em solução. Os materiais analisados apresentaram tamanhos de cristalito, estimados pela equação de Scherrer, menores que 2,0 nm.

Na FIG. 13 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C, preparados em água/EG variando o tempo de irradiação.

FIGURA 13. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação.

O pico de difração que aparece próximo a $2\theta = 25^\circ$ refere-se ao plano (002) da estrutura hexagonal do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R e está presente em todos os difratogramas. Os picos que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° , também estão presentes em todos os difratogramas e são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas [25].

Na FIG. 14 são apresentados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na ausência de metanol, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C obtidos em água/EG com diferentes tempos de irradiação e, para efeito de comparação, acrescentou-se o VC do eletrocatalisador comercial da E-TEK.

FIGURA 14. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes tempos de irradiação apresentaram a região de adsorção/dessorção de hidrogênio ($0,05 - 0,4 \text{ V vs. ERH}$) pouco definida e um pequeno alargamento na região da dupla camada ($0,4 - 0,8 \text{ V vs. ERH}$). Tal perfil é característico de

voltamogramas de eletrocatalisadores PtRu/C com superfície mais rica em platina que em rutênio (razão atômica Pt:Ru de 80:20). O eletrocatalisador da E-TEK (razão atômica Pt:Ru de 50:50), apresenta a região de adsorção/dessorção de hidrogênio menos definida e um maior alargamento na região da dupla camada em relação aos eletrocatalisadores anteriores, características de eletrocatalisadores Pt:Ru com razão atômica aproximada de 50:50 [71].

Portanto, pode-se inferir que a melhor definição dos picos de adsorção na região do hidrogênio (0,05 – 0,4 V vs. ERH) deve-se a uma superfície catalítica mais rica em platina que em rutênio, uma vez que a platina é a responsável pela adsorção dissociativa tanto do hidrogênio quanto do metanol, nas condições estudadas. O estreitamento da área do voltamograma na região da dupla camada (0,3 – 0,8 V vs. ERH), em relação ao eletrocatalisador da E-TEK, pode ser consequência de uma menor quantidade de oxihidróxidos, devido a uma menor quantidade de rutênio na superfície.

Na FIG. 15 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG com diferentes tempos de irradiação e, para efeito de comparação, acrescentou-se o VC do eletrocatalisador comercial da E-TEK.

FIGURA 15. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nas condições estudadas, todos os voltamogramas cíclicos obtidos na presença de metanol dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes tempos de irradiação, apresentaram perfis voltamétricos semelhantes com uma melhora na corrente gerada pelo eletrocatalisador preparado com tempo de irradiação de 4,5 min apenas na região de maiores potenciais. Na região de interesse das células a combustível DMFC ($0,3 - 0,5 \text{ V vs. ERH}$) todos apresentaram praticamente o mesmo desempenho. Observa-se também que acima de $0,5 \text{ V vs. ERH}$ todos os eletrocatalisadores analisados apresentam maiores valores de corrente que o eletrocatalisador comercial da E-TEK, tido como referência na área.

Na FIG. 16 são mostradas as cronoamperometrias obtidas à temperatura ambiente, em soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em potencial fixo de $0,5 \text{ V vs. ERH}$ durante 30 min, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C obtidos em água/EG (25/75 v/v) com diferentes tempos de irradiação e, para efeito de comparação, acrescentou-se a cronoamperometria do eletrocatalisador comercial E-TEK

FIGURA 16. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As cronoamperometrias sugerem que os eletrocatalisadores avaliados apresentam-se bastante ativos e estáveis. Observa-se que todos os eletrocatalisadores avaliados apresentam valores de corrente de oxidação de metanol muito próximos e ligeiramente superiores à corrente gerada pelo eletrocatalisador comercial E-TEK. A pequena inclinação da reta representando uma ligeira redução da corrente, no potencial indicado, com o decorrer do tempo, pode ser consequência do consumo do metanol, uma vez que este não é repostado, nas condições em que as medidas foram realizadas.

4.1.2 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG variando a razão volumétrica

Após a realização dos primeiros testes variando o tempo de irradiação, foram efetuadas experiências visando a obtenção dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais e razão atômica Pt:Ru de 50:50) variando a razão volumétrica água/EG do meio reacional. Foi utilizada a taxa de dose mínima do acelerador e as razões volumétricas água/EG de 75/25, 50/50 e 25/75.

Na TAB. 2 é apresentada a influência da razão volumétrica água/EG nas características físico-químicas dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com corrente de feixe de 0,4 mA (taxa de dose de $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$), tempo de irradiação de 3,0 min (dose total de radiação de 288 kGy) e razão atômica Pt:Ru de partida igual a 50:50.

TABELA 2. Influência da razão volumétrica água/EG do meio reacional na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C.

Razão volumétrica H₂O/EG	Coloração do meio reacional	Razão Atômica (Pt:Ru) EDX	Tamanho cristalito (nm)
75/25	Marrom claro	86:14	<2,0
50/50	Marrom claro	85:15	<2,0
25/75	Marrom claro	80:20	2,2

Numa análise qualitativa das soluções obtidas após a filtragem e a separação do eletrocatalisador do meio reacional, observou-se que todas as soluções irradiadas por 3,0 min, independente da razão volumétrica, apresentaram uma tonalidade marrom claro. Os testes qualitativos com KI não detectaram a presença dos íons Pt(IV), enquanto que a coloração marrom sugeria a permanência de espécies de Ru na solução. Todos os eletrocatalisadores obtidos nesta etapa apresentaram razão atômica Pt:Ru, obtida por EDX de aproximadamente 80:20, diferente da razão atômica de partida que foi de 50:50, indicando que a variação da razão volumétrica água/EG no meio reacional praticamente não alterou as características dos materiais obtidos.

Na FIG. 17 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional com diversas razões volumétricas água/EG.

FIGURA 17. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica.

Observa-se em todos os difratogramas picos próximos a $2\theta = 25^\circ$, provenientes do plano (002) da estrutura hexagonal do suporte de carbono. Os picos que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° também presentes em todos os difratogramas são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas [25]. O tamanho de cristalito dos materiais obtidos, estimado pela equação de Scherrer, apresenta-se em torno de 2 nm.

Na FIG. 18 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na ausência de metanol, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional água/EG com diferentes razões volumétricas.

FIGURA 18. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Todos os VC dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com razões volumétricas de 75/25, 50/50 e 25/75 apresentaram perfis voltamétricos característicos de catalisadores com razões atômicas Pt:Ru de 80:20, ou seja, região de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 - 0,4 V vs ERH) mais definida e menor alargamento da região de dupla camada (0,4 - 0,8 V vs. ERH) em relação ao voltamograma do eletrocatalisador comercial.

Na FIG. 19 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional com diferentes razões volumétricas água/EG.

FIGURA 19. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nas condições estudadas, todos os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados no meio reacional água/EG com diferentes razões volumétricas apresentaram perfis voltamétricos semelhantes com uma sensível melhora na corrente gerada pelo eletrocatalisador preparado com razão volumétrica água/EG de 25/75 apenas na região de potenciais altos. Na região de interesse das células a combustível DMFC ($0,3 - 0,5 \text{ V vs. ERH}$) eles apresentaram praticamente o mesmo desempenho. Observa-se também que acima de $0,45 \text{ V vs. ERH}$, exceto para o eletrocatalisador preparado em com razão volumétrica água/EG igual a 75/25, todos os eletrocatalisadores analisados apresentaram maiores valores de corrente que o eletrocatalisador comercial E-TEK, tido como referência na área.

Na FIG. 20 são mostrados as cronoamperometrias obtidas à temperatura ambiente, em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em potencial fixo de $0,5 \text{ V vs. ERH}$ durante 30 min, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes razões volumétricas água/EG.

FIGURA 20. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As cronoamperometrias mostram que os eletrocatalisadores preparados com diferentes razões volumétricas apresentaram desempenho e atividade semelhantes na oxidação eletroquímica de metanol. No potencial analisado, o desempenho apresentado por estes eletrocatalisadores é similar ao desempenho do eletrocatalisador comercial da E-TEK.

Na FIG. 21 são mostrados as curvas de polarização e de densidade de potência do MEA preparado com o eletrocatalisador PtRu/C (20% em massa de metais) em água/EG com razão volumétrica 25/75 comparadas às curvas do MEA preparado com o eletrocatalisador PtRu/C (20% em massa de metais) E-TEK, obtidas galvanostaticamente em células unitárias de 5 cm^2 alimentadas diretamente a metanol. A carga de platina utilizada no anodo e no catodo foi de $1,0 \text{ mg de Pt cm}^{-2}$. A temperatura de operação da célula foi mantida em $75 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura de umidificação do oxigênio foi de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e o metanol foi alimentado à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). A concentração de metanol utilizada foi de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

FIGURA 21. Curvas de polarização e densidade de potência do eletrocatalisador PtRu/C preparado em água/EG variando a razão volumétrica comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial E-TEK.

Diferentemente do que ocorreu nas análises realizadas por VC e cronoamperometria, onde os eletrocatalisadores preparados em água/EG apresentaram desempenhos similares ao eletrocatalisador comercial, na célula a combustível o eletrocatalisador comercial apresentou melhor desempenho. Tal fato pode estar associado às condições em que os testes foram realizados. As análises de VC foram realizadas à temperatura ambiente, enquanto que as curvas de polarização foram obtidas com a célula a 75 °C. O efeito da diferença de temperatura é comprovado uma vez que o eletrocatalisador preparado em água/EG apresenta uma superfície mais rica em Pt que em Ru (80:20) e sabe-se que em baixas temperaturas o metanol adsorve-se apenas nos sítios de Pt, enquanto que em maiores temperaturas os sítios de Ru também podem adsorver metanol [68], sendo assim, menor quantidade de sítios de Ru estariam disponíveis para a adsorção da água e geração das espécies oxigenadas necessárias para a oxidação do CO e de outros adsorbatos fortemente adsorvidos. Assim, eletrocatalisadores contendo maiores quantidades de Pt que de Ru poderiam ser mais envenenados em

altas temperaturas. Radmilovic et al. [68] relataram que eletrocatalisadores PtRu/C com razão atômica Pt:Ru igual a 90:10 são mais ativos em células operando à temperatura ambiente, enquanto que a 60 °C a melhor composição do eletrocatalisador é 70:30 e a 90 °C a melhor composição é 50:50 onde temos uma paridade entre sítios de Pt e sítios de Ru com quantidades adequadas de espécies oxigenadas para a oxidação dos adsorbatos provenientes da oxidação eletroquímica do metanol.

A densidade máxima de potência obtida com o MEA preparado com o eletrocatalisador comercial foi de 55 mW cm⁻², enquanto que o eletrocatalisador preparado nas condições anteriores forneceu 42 mW cm⁻².

4.1.3 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG variando a taxa de dose de radiação

Após estabelecer o tempo de radiação em 3,0 min (suficiente para a redução dos íons em solução) e estabelecer a razão volumétrica água/EG em 25/75 (variações entre 75/25, 50/50 e 25/75 não provocaram alterações nas características das partículas), foram irradiados meios reacionais utilizando estes parâmetros e variando a corrente do feixe de 2,0, 4,0 e 8,0 mA que correspondem as taxas de dose de radiação de 8,0, 16,0 e 32,0 kGy s⁻¹, respectivamente. Nestes casos, o tempo de irradiação foi variado a fim de manter a mesma dose total de radiação (288 kGy) sobre os meios reacionais. Sendo assim, os meios reacionais foram irradiados por 36,0, 18,0 e 9,0 segundos, respectivamente. Nestes experimentos, correntes superiores provocaram aquecimento da amostra e verificou-se, posteriormente, que não ocorriam variações nas características dos eletrocatalisadores irradiados em correntes maiores.

Na TAB. 3 é apresentada a influência da taxa de dose de radiação nas características físico-químicas dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% de massa em metais) preparados em meio reacional com razão volumétrica água/EG de 25/75,

com uma dose de radiação de 288 kGy e razão atômica Pt:Ru de partida igual a 50:50.

TABELA 3. Influência da taxa de dose nas características físicas dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG.

<i>Taxa de dose (kGy s⁻¹)</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Ru) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>
8,0	Marrom claro	87:13	2,4
16,0	Marrom claro	75:25	3,1
32,0	Marrom claro	73:27	3,0

Na análise qualitativa das soluções obtidas após a filtragem e separação do eletrocatalisador do meio reacional, observou-se que todos os meios reacionais irradiados com diferentes taxas de dose e dose total de 288 kGy apresentaram uma tonalidade marrom claro, indicando a presença de espécies de Ru não reduzidas no meio reacional. Semelhante ao que ocorreu na irradiação do meio reacional água/EG variando o tempo de irradiação e variando a razão volumétrica, a variação da taxa de dose produziu eletrocatalisadores com razão atômica Pt:Ru nominal obtida por EDX de aproximadamente 80:20, diferente da razão atômica de partida de 50:50. Os resultados de EDX estão coerentes com a avaliação qualitativa cuja coloração marrom da solução obtida indicava a presença de espécies de rutênio, além disso, testes com KI não detectaram a presença de íons de platina em nenhuma das soluções, indicando que todos os íons de platina foram reduzidos. O aumento na taxa de dose, aparentemente, promoveu maior aglomeração das partículas.

Na FIG. 22 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional água/EG variando a taxa de dose de radiação.

FIGURA 22. Difratomogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a taxa de dose.

O pico de difração que aparece próximo a $2\theta = 25^\circ$ é proveniente do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R e está presente em todos os difratogramas. Os picos em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° também estão presentes em todos os difratogramas e são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas, não apresentando picos de difração referentes ao rutênio possivelmente por estar inserido na estrutura da platina, não segregado. Os tamanhos de cristalitos, avaliados pela equação de Scherrer, variaram entre 2,5 e 3,0 nm.

Na FIG. 23 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na ausência de metanol, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a taxa de dose de radiação.

FIGURA 23. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a taxa de dose, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Todos os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados nestas condições apresentaram praticamente o mesmo perfil voltamétrico representando semelhantes características superficiais. Destes, apenas o eletrocatalisador irradiado com a taxa de dose de $8,0 \text{ kGy s}^{-1}$ apresentou a região de oxidação/redução do hidrogênio ($0,05 - 0,4 \text{ V vs. ERH}$) mais pronunciada. Tal fato pode estar associado a uma superfície mais rica em platina ou a um menor tamanho de cristalito (TAB. 3). O estreitamento da área eletródica na região da dupla camada em relação ao eletrocatalisador E-TEK, semelhante ao que ocorreu nos experimentos anteriores, deve-se à menor quantidade de óxidos superficiais.

Na FIG. 24 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a taxa de dose de radiação.

FIGURA 24. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a taxa de dose, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nas condições estudadas, todos os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C apresentaram perfis voltamétricos semelhantes na região de baixos potenciais. Na região de interesse das células a combustível DMFC ($0,3 - 0,5 \text{ V vs. ERH}$) eles também apresentaram praticamente o mesmo desempenho. Observa-se também que acima de $0,45 \text{ V vs. ERH}$ todos os eletrocatalisadores analisados apresentaram maiores valores de corrente que a corrente gerada pelo eletrocatalisador comercial E-TEK, tido como referência na área.

Na FIG. 25 são mostradas as cronoamperometrias obtidas à temperatura ambiente, em soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em potencial fixo de $0,5 \text{ V vs. ERH}$ durante 30 min, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C obtidos variando a taxa de dose de $8,0$, $16,0$ e $32,0 \text{ kGy s}^{-1}$ e, para efeito de comparação, acrescentou-se a cronoamperometria do eletrocatalisador comercial E-TEK.

FIGURA 25. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a taxa de dose, na presença de metanol 1,0 mol L⁻¹.

As cronoamperometrias mostram que os eletrocatalisadores avaliados apresentaram-se bastante ativos e estáveis. Nos resultados apresentados, observa-se que as correntes geradas pelos eletrocatalisadores preparados variando a taxa de dose apresentaram atividades semelhantes e similares à atividade do eletrocatalisador E-TEK.

4.1.4 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG variando a razão atômica Pt:Ru

Após variar o tempo de irradiação, a razão volumétrica do meio reacional e a taxa de dose foram efetuados experimentos variando a razão atômica Pt:Ru.

Na TAB. 4 é apresentada a influência da razão atômica Pt:Ru de partida nas características físico-químicas dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais) preparados em meio reacional com razão volumétrica água/EG de 25/75, irradiados durante 3,0 min em corrente de feixe de 0,4 mA (taxa de dose de radiação de 1,6 kGy s⁻¹), dose total de radiação de 288 kGy.

TABELA 4. Influência da razão atômica de partida nas características físico-químicas dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG.

<i>Razão Atômica de partida (Pt:Ru)</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Ru) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>
80:20	Marrom claro	89:11	2,3
70:30	Marrom claro	86:14	2,1
50:50	Marrom claro	80:20	<2,0

Nestes experimentos, variou-se a razão atômica Pt:Ru de partida de 80:20, 70:30 e 50:50 e avaliou-se por EDX as razões atômicas obtidas após a irradiação. Na análise qualitativa das soluções obtidas após a filtragem e separação do eletrocatalisador do meio reacional, observou-se que as soluções resultantes permaneceram com coloração marrom, clareando sua tonalidade à medida que diminui a quantidade de rutênio na amostra, indicando menor presença de espécies de Ru no meio reacional. Nas condições estudadas, independente da razão atômica Pt:Ru utilizada na preparação, a razão atômica final obtida por EDX sempre apresentou valores Pt:Ru de 90:10 e 80:20. Os resultados de EDX são coerentes com a avaliação qualitativa cuja coloração marrom da solução obtida indicava a presença de espécies de Ru, além disso, testes com KI não detectaram a presença de íons de platina em nenhuma das soluções, indicando que todos os íons Pt(IV) foram reduzidos. Estes resultados mostram que no meio reacional (água/EG) as variações efetuadas não promoveram a redução e incorporação de todos os íons Ru(III) contidos no meio reacional.

Na FIG. 26 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais) preparados variando a razão atômica Pt:Ru de partida entre 50:50, 70:30 e 80:20.

FIGURA 26. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Ru.

O pico de difração que aparece próximo a $2\theta = 25^\circ$ é proveniente do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R e está presente em todos os difratogramas. Os picos que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° também presentes em todos os difratogramas, são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas. Os materiais obtidos apresentaram tamanhos de cristalitos de, aproximadamente, 2 nm.

Na FIG. 27 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na ausência de metanol, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando razão atômica Pt:Ru de partida de 50:50, 70:30 e 80:20.

FIGURA 27. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Ru, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Todos os VC dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional com razões volumétricas água/EG de 25/75 variando a razão atômica Pt:Ru apresentaram algumas variações principalmente na região de potenciais baixos ($0,05 - 0,4 \text{ V vs. ERH}$), o que lhes conferem características superficiais diferenciadas. A sobreposição dos voltamogramas permite observar que o eletrocatalisador preparado com razão atômica 80:20 apresenta a região de oxidação/redução do hidrogênio ($0,05 - 0,4 \text{ V vs. ERH}$) bem mais pronunciada, como os materiais obtidos apresentaram tamanhos de cristalitos semelhantes, a composição dos eletrocatalisadores parece estar influenciando esta região da curva.

Na FIG. 28 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Ru de partida.

FIGURA 28. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão atômica, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nas condições estudadas, todos os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados neste meio reacional na presença de metanol, apresentaram perfis voltamétricos semelhantes. Percebe-se alguma diferença na densidade da corrente de oxidação/redução do metanol apenas na região de altos potenciais. Na região de interesse das células a combustível DMFC ($0,3 - 0,5 \text{ V vs. ERH}$) eles apresentaram praticamente o mesmo desempenho. Observa-se também que acima de $0,55 \text{ V vs. ERH}$ todos os eletrocatalisadores analisados apresentam valores de corrente semelhantes à corrente gerada pelo eletrocatalisador comercial E-TEK, tido como referência na área.

Na FIG. 29 são mostradas as cronoamperometrias obtidas à temperatura ambiente, em soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em potencial fixo de $0,5 \text{ V vs. ERH}$ durante 30 min, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Ru de partida, comparadas ao eletrocatalisador comercial E-TEK.

FIGURA 29. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG variando a razão atômica, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As cronoamperometrias mostram que os eletrocatalisadores avaliados apresentam-se bastante ativos e estáveis. A atividade do eletrocatalisador preparado com razão atômica Pt:Ru igual a 50:50 mostrou-se mais ativo que os demais, enquanto que os outros mostraram atividades semelhantes à atividade do eletrocatalisador comercial E-TEK.

Na FIG. 30 são mostradas as curvas de polarização e de densidade de potência do MEA preparado com o eletrocatalisador PtRu/C (20% em massa de metais) em água/EG (25/75 v/v) comparadas às curvas do MEA preparado com o eletrocatalisador PtRu/C (20% em massa de metais) E-TEK.

FIGURA 30. Curvas de polarização e densidade de potência do eletrocatalisador PtRu/C preparado em água/EG variando a razão atômica (Pt:Ru) comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial E-TEK.

Semelhante ao que ocorreu com os resultados da comparação anterior (FIG. 21), onde os eletrocatalisadores com superfícies mais ricas em platina que em rutênio apresentaram maiores atividades em temperatura ambiente, enquanto que o eletrocatalisador comercial, que apresenta maior paridade entre os sítios de platina e os de Ru apresentaram maiores atividades em temperaturas próximas a 80 °C. Novamente tem-se o eletrocatalisador comercial apresentando maior atividade em maiores temperaturas, enquanto que a 25 °C as atividades dos eletrocatalisadores preparado nas condições acima e o comercial eram similares.

A densidade máxima de potência obtida com o MEA preparado com o eletrocatalisador comercial foi de 55 mW cm⁻², enquanto que o eletrocatalisador preparado nas condições acima forneceu 48 mW cm⁻².

4.1.5 Preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C em água/EG por deposição sucessiva dos metais

A variação dos parâmetros (tempo de irradiação, razão volumétrica do meio reacional, corrente do feixe e razão atômica dos metais) foi realizada por meio da co-redução de metais em uma única etapa onde ocorria a redução química e a deposição simultânea de ambos os metais sobre o suporte. Após esta etapa foram realizados ensaios buscando fazer a redução e deposição dos metais em duas etapas (deposição sucessiva).

A deposição do Ru sobre a Pt foi realizada utilizando um meio reacional contendo 50 mL de uma solução de água/etileno glicol com razão volumétrica 25/75, 160 mg de carbono Vulcan[®] XC72R e ácido cloroplatínico em uma quantidade em massa de 13,2% de Pt. O meio reacional foi irradiado, do qual se obteve, após separar a parte líquida, o eletrocatalisador Pt/C. A este eletrocatalisador (Pt/C) foi acrescentado cloreto de rutênio (6,8% em massa de Ru) e novamente foram acrescentados água e etileno glicol e levado para irradiar com o objetivo de reduzir os íons Ru(III), depositá-los sobre a Pt/C e obter o eletrocatalisador PtRu/C (20% em massa de metais).

As características físicas dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais e razão atômica Pt:Ru de 50:50) preparados por deposição sucessiva dos metais (1Pt + 2Ru e 1Ru + 2Pt) em meio reacional com razão volumétrica água/EG de 25/75, irradiados durante 3,0 min (taxa de dose de radiação de $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$), dose de radiação de 288 kGy são apresentados na TAB. 5.

TABELA 5. Características dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG por deposição sucessiva dos metais.

<i>Etapas de deposição</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Ru) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>
1Pt+2Ru	1-incolor 2-verde	92:08	2,6
1Ru+2Pt	1-azul 2-incolor	95:05	3,3

As razões atômicas Pt:Ru obtidas por EDX para ambos os casos foram de aproximadamente 95:05.

Na FIG. 31 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados por deposição sucessiva dos metais.

FIGURA 31 Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG por deposição sucessiva dos metais.

O pico de difração que aparece próximo a $2\theta = 25^\circ$ presente em todos os difratogramas é proveniente do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R. Os picos que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° também estão presentes em todos os difratogramas e são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas. Os materiais obtidos apresentaram tamanho de cristalitos de aproximadamente 3,0 nm.

Na FIG. 32 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na ausência de metanol, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados variando a seqüência do metal a ser reduzido.

FIGURA 32. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG por deposição sucessiva dos metais, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional água/EG apresentaram perfis voltamétricos ligeiramente diferentes, principalmente na região de potenciais baixos ($0,05 - 0,4 \text{ V vs. ERH}$), o que lhes conferem características superficiais diferenciadas. A sobreposição dos voltamogramas permite observar que o eletrocatalisador preparado em água/EG depositando primeiro o Ru e posteriormente a Pt apresenta a região de adsorção/dessorção do hidrogênio ($0,05 - 0,4 \text{ V vs. ERH}$) mais pronunciada e definida. A melhor definição dos picos está associada à presença de maior quantidade de platina na superfície deste material. Supõe-se que a pequena quantidade de rutênio depositado na segunda etapa ($1\text{Pt} + 2\text{Ru}$) tenha recoberto alguns sítios de platina.

Na FIG. 33 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados por deposição sucessiva dos metais.

FIGURA 33. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG por deposição sucessiva dos metais, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nas condições estudadas, os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados por redução sucessiva dos metais em feixe de elétrons apresentam baixa corrente de oxidação do metanol acima de $0,5 \text{ V vs. ERH}$, fato este característico de eletrocatalisadores contendo predominantemente platina. Assim, conclui-se que este meio reacional (água/EG) praticamente não promoveu a redução nem a deposição dos íons Ru(III) sobre o carbono nem sobre a Pt enquanto que a redução e deposição dos íons Pt(IV) ocorreram normalmente, onde se obteve eletrocatalisadores com voltamograma característico de Pt. Supostamente a reação de redução dos íons Ru(III) neste meio reacional necessita da presença de íons Pt(IV) para catalisar a reação.

Na FIG. 34 são mostradas as cronoamperometrias obtidas à temperatura ambiente, em soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em potencial fixo de $0,5 \text{ V}$ vs. ERH durante 30 min, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados por deposição sucessiva dos metais.

FIGURA 34. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG por deposição sucessiva dos metais, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As cronoamperometrias mostram que os eletrocatalisadores avaliados embora sejam estáveis, são pouco ativos em comparação com os resultados dos materiais preparados por co-redução.

4.1.6 Preparação de eletrocatalisadores Pt/C em água/EG variando o tempo de irradiação

Também foram preparados eletrocatalisadores Pt/C por irradiação de ácido cloroplatínico e carbono (20% em massa de metal) no meio reacional água/EG com tempo de irradiação de 1,0 e 3,0 min.

Na TAB. 6 é apresentada a influência do tempo de irradiação na coloração do meio reacional e no tamanho de cristalito dos eletrocatalisadores Pt/C preparados no meio reacional água/EG com razão volumétrica 25/75 em feixe de elétrons com corrente de 0,4 mA (taxa de dose de $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$).

TABELA 6. Influência do tempo de irradiação nas características dos eletrocatalisadores Pt/C preparados em água/EG.

<i>Tempo de irradiação (min)</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Tamanho de Cristalito (nm)</i>	<i>Dose de radiação (kGy)</i>
1,0	Incolor	3,4	96
3,0	Incolor	3,0	288

Na FIG. 35 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C preparados em meio reacional água/EG e tempo variando entre 1,0 e 3,0 min.

FIGURA 35. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação.

O pico de difração que aparece próximo a $2\theta = 25^\circ$ é proveniente do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R e está presente nos dois difratogramas. Os picos que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° , também presentes nos dois difratogramas, são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente, sendo característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina. Os materiais analisados apresentaram tamanho de cristalitos da ordem de 3,0 nm. Neste caso, o tempo de 1,0 min de irradiação, aparentemente, foi suficiente para reduzir todos os íons de Pt(IV) presentes no meio reacional. Após a separação do catalisador por filtração não foi detectada a presença de íons Pt(IV) no meio reacional, utilizando KI.

4.1.7 Preparação de eletrocatalisadores Ru/C em água/EG variando o tempo de irradiação

Também foram preparados eletrocatalisadores Ru/C (20% em massa de metal) utilizando cloreto de rutênio e carbono Vulcan[®] XC72R em meio reacional com razão volumétrica água/EG de 25/75, corrente mínima (0,4 mA) e taxa de dose de $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$, variando-se o tempo de irradiação entre 1,0, 3,0 e 5,5 min, correspondente a dose total de 96, 288 e 528 kGy, respectivamente.

Numa primeira análise qualitativa, observou-se que após a irradiação e a separação da parte sólida do meio reacional, as soluções resultantes permaneciam com coloração marrom, independente do tempo de irradiação, indicando a presença de espécies de rutênio nas mesmas e deixando dúvidas a respeito da incorporação do Ru ao suporte.

Na FIG. 36 são comparados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Ru/C com o difratograma de raios X do carbono Vulcan[®] XC72R para os tempos de irradiação entre 1,0, 3,0 e 5,5 min.

FIGURA 36. Difratomogramas de raios X dos eletrocatalisadores Ru/C preparados em água/EG variando o tempo de irradiação, comparados com o difratograma de raios X do carbono Vulcan® XC72R.

Nota-se que os difratogramas dos eletrocatalisadores Ru/C obtidos apresentam picos em, aproximadamente, $2\theta = 25$, 44 e 79° , bastante semelhantes ao difratograma do carbono Vulcan® XC72R, sugerindo que estes picos podem estar associados ao carbono utilizado como suporte.

Como as análises por DRX não foram conclusivas a respeito da presença de espécies de Ru nestes materiais, os materiais obtidos também foram analisados por termogravimetria (TG) a fim de verificar a existência de espécies de Ru nestas amostras [69].

Na FIG. 37 é mostrada a termogravimetria do eletrocatalisador Ru/C, preparado com tempo de irradiação de 5,5 min, representando a perda de massa em função da temperatura, obtida com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} em atmosfera de ar sintético entre 70 e 800°C .

FIGURA 37. Termogravimetria (TG) do eletrocatalisador Ru/C preparado em água/EG com tempo de irradiação de 5,5 min.

A TG efetuada no material obtido após a irradiação de carbono Vulcan[®] XC72R e cloreto de rutênio no meio reacional água/EG, apresentou três regiões distintas de perda de massa. Entre 70 e 400 °C onde se observa uma queda gradual de perda de massa, provavelmente associada à perda da água adsorvida na amostra ou perda de grupamentos funcionais superficiais (Ex. carboxílicos, lactona ou fenol carbonila) existentes no carbono. Entre 400 e 600 °C ocorre uma abrupta perda de massa associada à oxidação do carbono, transformando-se possivelmente em CO₂ e sendo eliminado com os gases de exaustão. Finalmente, acima de 600 °C a amostra atinge uma massa constante que deveria corresponder à massa percentual do metal contido no eletrocatalisador, mas no caso toda a amostra foi consumida, o que demonstra a não existência de Ru no material analisado. Embora durante a irradiação tenham sido criadas espécies radiolíticas com forte poder redutor ($e_{aq}^- = E = -2,9 \text{ V vs. ERH}$), a irradiação do meio reacional contendo água/EG, cloreto de rutênio e carbono Vulcan[®] XC72R não promoveu a redução química dos íons Ru(III) presentes no meio reacional nem sua incorporação ao suporte de carbono. Assim, como parece pouco provável a formação de espécies de Ru de difícil redução, por se tratar de um metal nobre, provavelmente, devem ocorrer

limitações cinéticas para a redução dos íons Ru(III), sendo necessária a participação de um catalisador, no caso, a presença de íons Pt.

4.1.8 Conclusões parciais sobre os eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/EG

- Os testes eletroquímicos e em células unitárias mostraram que os eletrocatalisadores PtRu/C obtidos no meio reacional água/EG utilizando feixe de elétrons apresentaram-se bastante ativos na oxidação eletroquímica do metanol. A comparação com o eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK mostrou que materiais com atividades similares podem ser obtidos por esta metodologia.
- As variações nos parâmetros de síntese (tempo de irradiação, razão volumétrica e taxa de dose) não provocaram alterações significativas na atividade eletrocatalítica dos materiais obtidos.
- Em todos os casos observou-se a formação de uma fase cristalina cfc de Pt e suas ligas. O tamanho de cristalitos obtidos ficou entre 2,0 e 3,0 nm.
- Partindo de uma razão atômica Pt:Ru igual a 50:50, foram obtidos eletrocatalisadores PtRu/C com razões atômicas Pt:Ru de, aproximadamente, 80:20. E partindo de razões atômicas iguais a 70:30 e 80:20, foram obtidas razões atômicas Pt:Ru aproximadas de 85:15 e 90:10, respectivamente. Sendo reduzidos e incorporados, aproximadamente, a metade dos íons Ru(III) presentes na amostra inicial.
- Os testes realizados mostraram também que no meio água/EG a redução dos íons Ru(III) só ocorreu na presença dos íons Pt.

- Tais resultados sugerem que inicialmente a redução dos íons Pt(IV) ocorre com uma velocidade maior que a dos íons Ru(III) e, quando os íons de Pt são esgotados do meio reacional, não ocorreu mais a redução dos íons Ru(III) ainda presentes no meio. Sendo assim, nas condições estudadas, pode-se supor que os íons Pt(IV) catalisam a reação de redução química dos íons Ru(III).

4.2 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/2-propanol

Na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C no meio reacional água/EG não observou-se a redução de todos os íons Ru(III) presentes no meio reacional. Assim, na etapa seguinte do trabalho utilizou-se o meio reacional água/2-propanol, o qual é comumente utilizado nos processos radiolíticos. A função do 2-propanol é capturar as espécies oxidantes geradas na radiólise da água (Eq. 59) formando o radical (1-hidroximetil)etila que possui forte poder redutor (Eq. 64) capaz de reduzir os íons metálicos (Eq. 65) que, posteriormente, por aglomeração formam as nanopartículas metálicas PtRu suportadas em carbono [57, 63, 72, 73]

Assim, neste meio reacional mantiveram-se constantes os parâmetros do acelerador utilizados no estudo anterior (água/EG) e foram variadas a razão volumétrica água/2-propanol, a taxa de dose, a razão atômica dos metais e também foi realizada a deposição sucessiva dos metais.

4.2.1 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/2-propanol variando a razão volumétrica

Assim como foi feito com o meio reacional água/EG, também foram realizados experimentos utilizando a corrente mínima do feixe (0,4 mA) e variando

as razões volumétricas água/2-propanol. Nesta etapa foram utilizadas razões volumétricas de 75/25, 50/50 e 25/75.

Na TAB. 7 é apresentada a influência da razão volumétrica água/2-propanol nas características físico-químicas dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais) preparados com corrente de 0,4 mA (taxa de dose de $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$), tempo de irradiação de 3,0 min (dose total de radiação de 288 kGy) e razão atômica Pt:Ru de partida igual a 50:50.

TABELA 7. Influência da razão volumétrica água/2-propanol nas características dos eletrocatalisadores PtRu/C.

<i>Água/2-propanol (v/v)</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Ru) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>
75/25	Incolor	48:52	3,3
50/50	Incolor	49:51	3,2
25/75	Incolor	47:53	2,6

Numa análise qualitativa das soluções obtidas após a filtragem e separação do eletrocatalisador do meio reacional, observou-se que todas as soluções irradiadas apresentaram-se incolores, indicando que os íons Pt(IV) e Ru(III) presentes no meio reacional foram reduzidos e incorporados ao suporte de carbono. Diferente do que ocorreu na irradiação do meio reacional água/EG variando a razão volumétrica, onde partindo de uma razão atômica Pt:Ru inicial de 50:50, obteve-se razões atômicas aproximadas de 80:20, neste meio reacional (água/2-propanol) as razões atômicas obtidas ficaram próximas às razões de partida.

Na FIG. 38 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados variando a razão volumétrica do meio reacional água/2-propanol.

FIGURA 38. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica.

O pico de difração que aparece próximo a $2\theta = 25^\circ$ é proveniente do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R e está presente em todos os difratogramas. Os picos que aparecem em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° , também presentes em todos os difratogramas, são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas. Os materiais preparados com as razões volumétricas descritas anteriormente apresentaram tamanho de cristalito próximo a 3,0 nm.

Na FIG. 39 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na ausência de metanol, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional com diferentes razões volumétricas água/2-propanol.

FIGURA 39. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional com diferentes razões volumétricas água/2-propanol apresentaram perfis voltamétricos semelhantes, em toda a região analisada, ou seja, região de adsorção/dessorção de hidrogênio ($0 - 0,4 \text{ V vs. ERH}$) pouco definida e alargamento da região de dupla camada ($0,4 - 0,8 \text{ V vs. ERH}$). A pouca definição e intensidade baixa dos picos na região de potenciais baixos pode indicar uma superfície empobrecida em Pt e mais rica em Ru, o que não seria apropriada para a adsorção dissociativa do metanol [43]. O eletrocatalisador preparado com razão volumétrica água/2-propanol 25/75 apresentou uma área superficial maior para a adsorção/dessorção de hidrogênio, o que pode ser atribuído ao menor tamanho de partículas (TAB. 7). Nota-se também que a região de potenciais entre $0,4$ e $0,8 \text{ V vs. ERH}$ (dupla camada) dos voltamogramas de todos os eletrocatalisadores possuem perfis bastante semelhantes, o que é atribuído às espécies de Ru na forma de oxihidróxidos [74].

Como as razões atômicas obtidas são semelhantes às razões nominais (TAB. 7) e temos uma superfície mais rica em Ru, provavelmente após a redução concomitante de ambos os metais, com o Ru sendo incorporado à estrutura cristalina da Pt, devido a uma maior cinética de redução dos íons de Pt, os íons de Ru que permanecem sem reduzir, são reduzidos e depositados sobre a estrutura anteriormente formada.

Na FIG. 40 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional com diferentes razões volumétricas água/2-propanol.

FIGURA 40. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nas condições estudadas, todos os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados no meio reacional água/2-propanol com razões volumétricas de 75/25, 50/50 e 25/75 apresentaram perfis voltamétricos semelhantes com uma melhora na corrente gerada pelo eletrocatalisador preparado

com razão volumétrica água/2-propanol de 25/75 apenas na região de potenciais altos. Na região de interesse das células a combustível DMFC (0,3 - 0,5V vs. ERH) eles apresentaram praticamente o mesmo desempenho. Esta melhora nas correntes de oxidação/redução do metanol apresentada pelo eletrocatalisador preparado com razão volumétrica água/2-propanol de 25/75 deve-se, provavelmente, a uma maior quantidade de platina superficial [71] ou a um menor tamanho de partículas.

Na FIG. 41 são mostradas as cronoamperometrias obtidas à temperatura ambiente, em soluções 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol L⁻¹ de metanol em potencial fixo de 0,5 V vs. ERH durante 30 min, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com diferentes razões volumétricas água/2-propanol.

FIGURA 41. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, na presença de metanol 1,0 mol L⁻¹.

As cronoamperometrias mostraram que os eletrocatalisadores avaliados apresentam-se ativos e estáveis. A cronoamperometria do eletrocatalisador preparado com razão volumétrica água/2-propanol de 25/75 apresentou um desempenho mais próximo do eletrocatalisador comercial E-TEK. Já os

eletrocatalisadores preparados em água/2-propanol com razões volumétricas de 50/50 e 75/25 apresentaram uma atividade ligeiramente inferior à do eletrocatalisador comercial E-TEK.

4.2.2 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/2-propanol variando a taxa de dose

Após variar a razão volumétrica água/2-propanol de 75/25, 50/50 e 25/75 foram efetuados novos experimentos utilizando razão atômica Pt:Ru de 50:50 e variando a taxa de dose de radiação. A razão volumétrica água/2-propanol utilizada nestes experimentos foi de 25/75 (v/v). As taxas de dose utilizadas foram de 1,6, 8,0, 16,0 e 32,0 kGy s⁻¹. O tempo de irradiação foi determinado com o propósito de depositar sobre o meio reacional a mesma dose total de radiação depositada por uma taxa de dose de 1,6 kGy s⁻¹ em 3,0 min (288 kGy), assim, os meios reacionais foram irradiados durante 180, 36,0, 18,0 e 9,0 segundos, respectivamente.

As características dos materiais obtidos nestas condições estão apresentadas na TAB. 8.

TABELA 8. Influência da taxa de dose nas características dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol.

<i>Corrente do Feixe (mA)</i>	<i>Taxa de Dose (kGy s⁻¹)</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Ru) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>
0,4	1,6	Incolor	47:53	2,6
2,0	8,0	Incolor	44:56	3,0
4,0	16,0	Incolor	45:55	3,0
8,0	32,0	Incolor	42:58	3,1

Para todas as taxas de dose ocorreu a redução total dos íons metálicos e as razões atômicas obtidas por EDX são similares às nominais.

Na FIG. 42 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional água/2-propanol com diferentes taxas de dose de radiação.

FIGURA 42. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a taxa de dose.

Os difratogramas dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados variando a taxa de dose de radiação apresentaram picos de difração próximos a $2\theta = 25^\circ$ que são provenientes do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R. Os picos que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° , também estão presentes em todos os difratogramas e são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas. Embora não apareçam fases segregadas de rutênio metálico ou óxidos de rutênio, esta possibilidade não está descartada uma vez que estes podem apresentar-se na forma amorfa, não detectada pela análise de DRX. Os tamanhos de cristalitos dos materiais obtidos ficaram próximos a 3 nm, não sendo observadas variações significativas.

Embora a literatura saliente a influência da taxa de dose no estado de segregação das partículas formadas, no intervalo avaliado não se observou tais

alterações. Neste caso os difratogramas não apresentaram fases segregadas de Ru como ocorreu nos difratogramas do mesmo sistema irradiado com radiação gama [6], provavelmente $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$ seja uma taxa de dose suficientemente alta e supõe-se que acima dela tais variações não ocorrem.

Na FIG. 43 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na ausência de metanol, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados variando a taxa de dose de radiação.

FIGURA 43. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a taxa de dose, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Todos os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados no meio reacional água/2-propanol apresentaram perfis voltamétricos semelhantes. Este perfil com pouca definição e baixa intensidade dos picos na região de baixos potenciais pode indicar uma superfície mais rica em Ru que em Pt, o que, na temperatura ambiente onde foram realizadas as medidas, não seria apropriada para a adsorção dissociativa do metanol. Nota-se também que a região de potenciais entre 0,4 e 0,8 V vs. ERH (dupla camada) dos voltamogramas de

todos os eletrocatalisadores possuem perfis bastante semelhantes, o que é atribuído às espécies de Ru na forma de oxihidróxidos [74].

Na FIG. 44 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional água/2-propanol, variando a taxa de dose de radiação.

FIGURA 44. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a taxa de dose, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nas condições estudadas e na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados no meio reacional água/2-propanol com diferentes taxas de dose de radiação apresentaram perfis voltamétricos semelhantes. Acima de $0,65 \text{ V vs. ERH}$ apenas os eletrocatalisadores preparados com $1,6$ e $16,0 \text{ kGy s}^{-1}$ apresentaram maior densidade de corrente que os demais, embora inferior ao eletrocatalisador comercial da E-TEK.

Na FIG. 45 são mostradas as cronoamperometrias obtidas à temperatura ambiente, em soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em potencial fixo de $0,5 \text{ V}$ vs. ERH durante 30 min, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C obtidos em água/2-propanol variando a taxa de dose de radiação.

FIGURA 45. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a taxa de dose, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As cronoamperometrias mostraram que os eletrocatalisadores avaliados apresentam atividades similares, sendo que o eletrocatalisador preparado com a taxa de dose menor ($1,6 \text{ kGy s}^{-1}$) mostrou-se mais ativo e estável.

Na FIG. 46 são mostradas as curvas de polarização e de densidade de potência do MEA preparado com o eletrocatalisador PtRu/C (20% em massa de metais) em água/2-propanol com razão volumétrica 25/75 e taxa de dose de $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$, comparadas às curvas do MEA preparado com o eletrocatalisador PtRu/C (20% em massa de metais) da E-TEK, obtidas galvanostaticamente em células unitárias de 5 cm^2 alimentadas diretamente a metanol.

FIGURA 46. Curvas de polarização e curvas de densidade de potência do eletrocatalisador PtRu/C preparado em água/2-propanol variando a taxa de dose comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial E-TEK.

Os resultados sugerem que, semelhante ao que ocorreu nos voltamogramas cíclicos e nas cronoamperometrias, os eletrocatalisadores preparados no meio reacional água/2-propanol, nas condições estudadas, apresentaram atividades menores que o eletrocatalisador comercial, tanto à temperatura ambiente quanto na temperatura de operação da célula. Apesar de apresentar a mesma razão atômica (Pt:Ru de 50:50), os eletrocatalisadores preparados nas condições anteriores apresentaram tamanho de cristalito maior (3 nm) que o eletrocatalisador E-TEK (2,6 nm) e além disso pode apresentar composição superficial menos apropriada para a adsorção dissociativa do metanol.

A comparação entre os resultados de EDX, DRX e VC nos permite concluir que estes eletrocatalisadores apresentam superfície recoberta por Ru, não apropriada para a adsorção de metanol em ambas as temperaturas, o que pode explicar o baixo rendimento deste material.

A densidade máxima de potência obtida com o MEA preparado com o eletrocatalisador comercial foi de 55 mW cm^{-2} , enquanto que o eletrocatalisador preparado nas condições anteriores forneceu 40 mW cm^{-2} .

4.2.3 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Ru

Após variar a razão volumétrica água/2-propanol e a taxa de dose, foram efetuados experimentos variando a razão atômica Pt:Ru no mesmo meio reacional com a finalidade de se obter eletrocatalisadores com menores quantidades superficiais de rutênio recobrando a platina.

Na TAB. 9 é apresentada a influência da variação da razão atômica Pt:Ru de partida nas características físico-químicas dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais) preparados em meio reacional com razão volumétrica água/2-propanol de 25/75, irradiados durante 3,0 min com corrente de feixe de 0,4 mA (taxa de dose de radiação de $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$) e com uma dose total de radiação de 288 kGy).

TABELA 9. Influência da razão atômica de partida nas características dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol.

<i>Razão Atômica de partida (Pt:Ru)</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Ru) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>
80:20	Incolor	80:20	3,2
70:30	Incolor	75:25	2,8
50:50	Incolor	47:53	3,0

Nestes experimentos, foram preparadas misturas com razão atômica Pt:Ru de partida iguais a 80:20, 70:30 e 50:50 e avaliou-se por EDX as razões atômicas obtidas após a irradiação, sendo estas bastante similares às nominais. Na análise qualitativa das soluções obtidas após a filtragem e separação do

eletrocatalisador do meio reacional, observou-se que as soluções resultantes apresentavam-se incolores.

Na FIG. 47 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Ru de partida.

FIGURA 47. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Ru.

O pico de difração próximo a $2\theta = 25^\circ$ é proveniente do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R e está presente em todos os difratogramas. Os picos que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° , também presentes em todos os difratogramas são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas. Os materiais obtidos apresentaram tamanhos de cristalito próximos a 3 nm.

Na FIG. 48 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura

de 10 mV s^{-1} , na ausência de metanol, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados variando razão atômica Pt:Ru de partida.

FIGURA 48. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Ru, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Observa-se que os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional água/2-propanol com diferentes razões atômicas apresentaram perfis voltamétricos semelhantes na região de adsorção/dessorção de hidrogênio ($0,05 - 0,4 \text{ V vs. ERH}$), característicos de eletrocatalisadores PtRu/C. Na região de potenciais entre $0,3 - 0,5 \text{ V vs. ERH}$ foram observados maiores valores de corrente para o eletrocatalisador com razão atômica Pt:Ru igual a 50:50, estas correntes podem estar associadas a uma maior quantidade de espécies oxigenadas formadas durante a varredura anódica. O eletrocatalisador com razão atômica Pt:Ru de 80:20 apresentou valores de corrente menores nesta região de potencial, comportamento característico de materiais com superfície mais rica em platina. Na varredura inversa o aumento na corrente de redução entre os potenciais $0,15$ e $0,4 \text{ V}$, principalmente no eletrocatalisador com razão atômica Pt:Ru igual a 50:50, ficou evidente um aumento na corrente de

redução, possivelmente associada à redução dos óxidos de Ru formados na varredura anódica.

Na FIG. 49 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol, variando a razão atômica Pt:Ru de partida.

FIGURA 49. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nas condições estudadas, todos os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados neste meio reacional apresentaram perfis voltamétricos semelhantes na região entre $0,05 - 0,4 \text{ V}$. Observou-se também que acima de $0,45 \text{ V vs. ERH}$ o eletrocatalisador preparado com razão atômica Pt:Ru de 70:30 apresenta valores de corrente superiores aos demais, mas inferiores às correntes geradas pelo eletrocatalisador comercial E-TEK ao longo de toda a varredura de potencial, provavelmente devido a um maior tamanho de cristalito.

Na FIG. 50 são mostradas as cronoamperometrias obtidas à temperatura ambiente, em soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em potencial

fixo de 0,5 V vs. ERH durante 30 min, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados variando a razão atômica Pt:Ru de partida e, acrescentou-se a cronoamperometria do eletrocatalisador comercial E-TEK.

FIGURA 50. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As cronoamperometrias mostraram que os eletrocatalisadores avaliados apresentam-se bastante ativos e estáveis. O eletrocatalisador preparado com razão atômica Pt:Ru de 70:30 apresentou atividade semelhante à atividade do eletrocatalisador comercial E-TEK, enquanto que os demais apresentaram atividade inferiores.

Na FIG. 51 são mostradas as curvas de polarização e de densidade de potência dos MEA's preparados com o eletrocatalisador PtRu/C (20% em metais com razões atômicas Pt:Ru de 70:30 e 80:20) em água/2-propanol com razão volumétrica 25/75 comparadas à curva do MEA preparado com o eletrocatalisador PtRu/C (20% em massa de metais) E-TEK, obtidas galvanostaticamente em células unitárias de 5 cm^2 alimentadas diretamente a metanol. A temperatura de operação da célula foi mantida em 75°C , a temperatura do oxigênio foi de 80°C e o metanol

foi alimentado à temperatura ambiente (25 °C). A concentração de metanol utilizada foi de 2,0 mol L⁻¹ e a vazão de 1,0 mL min⁻¹.

FIGURA 51. Curvas de polarização e de densidade de potência dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol, variando a razão atômica, comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial E-TEK.

Nas condições estudadas, a atividade do eletrocatalisador preparado com razão atômica de partida Pt:Ru de 80:20 apresentou atividade semelhante à atividade do eletrocatalisador comercial que apresenta razão atômica Pt:Ru de 50:50, enquanto que o eletrocatalisador preparado com razão atômica Pt:Ru de 70:30 apresentou atividade superior à atividade do eletrocatalisador comercial.

A densidade máxima de potência obtida com o MEA preparado com o eletrocatalisador comercial foi de 55 mW cm⁻², enquanto que o eletrocatalisador preparado com razão atômica Pt:Ru de 70:30 forneceu 65 mW cm⁻² e o eletrocatalisador preparado com razão atômica Pt:Ru de 80:20 forneceu 53 mW cm⁻².

Estes resultados sugerem que o uso de razões atômicas mais ricas em Pt (80:20 e 70:30) na preparação de eletrocatalisadores no meio reacional água/2-propanol acabam levando a composições superficiais mais adequadas (próximas a 50:50) [68], o que explica o aumento de atividade. Quando se parte de razões Pt:Ru de 50:50 os resultados sugerem que são obtidas superfícies mais ricas em Ru (FIG. 46), o que provoca uma queda no desempenho do eletrocatalisador.

4.2.4 Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais Pt e Ru

A variação dos parâmetros previstos (tempo de irradiação, razão volumétrica do meio reacional, corrente do feixe e razão atômica dos metais) foi realizada irradiando-se amostras contendo todo o material descrito em uma única etapa onde ocorria a redução química e a deposição simultânea (co-deposição) dos metais sobre o suporte. Após esta etapa foram realizados ensaios buscando fazer a redução e deposição dos metais em duas etapas (deposição sucessiva).

Na TAB. 10 são apresentadas as características físico-químicas dos eletrocatalisadores PtRu/C (20% em massa de metais) preparados por deposição sucessiva dos metais (1Pt+2Ru e 1Ru+2Pt) em meio reacional com razão volumétrica água/2-propanol de 25/75, irradiados durante 3,0 min com taxa de dose de radiação de $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$ e dose de radiação de 288 kGy.

TABELA 10. Características dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais Pt e Ru.

<i>Etapas de Redução</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Ru) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>
1Pt+2Ru	1-Incolor	55:45	3,3
	2-Incolor		
1Ru+2Pt	1-Incolor	50:50	2,2
	2- Incolor		

Em ambos os casos, tanto para a redução dos íons Pt(IV) quanto para a redução dos íons Ru(III) observou-se que os meios reacionais após a separação dos eletrocatalisadores e nas diferentes etapas apresentaram-se incolores, sugerindo que a redução dos íons Pt(IV) e de Ru(III) ocorreram independente da ordem de deposição e da presença de um ou outro íon. A análise por EDX dos eletrocatalisadores PtRu/C após a redução sucessiva mostrou que a razão Pt:Ru foi bastante semelhante à nominal em ambos os casos.

Na FIG. 52 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados por deposição sucessiva dos metais em água/2-propanol.

FIGURA 52. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais.

O pico de difração que aparece próximo a $2\theta = 25^\circ$ é proveniente do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R e está presente nos dois difratogramas. Os picos que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° , também presentes nos dois difratogramas são associados aos planos (111), (200), (220),

(311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas.

Nota-se que no meio reacional água/2-propanol a ordem de deposição não modificou o formato dos difratogramas. O material analisado apresentou tamanho de cristalito de aproximadamente 3 nm.

Na FIG. 53 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na ausência de metanol, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados variando a seqüência do metal a ser reduzido.

FIGURA 53. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em meio reacional água/2-propanol depositando primeiramente os íons Ru(III) sobre o suporte de carbono obtendo o catalisador Ru/C e posteriormente depositando Pt(IV) sobre o Ru/C apresentaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio

melhor definida indicando uma maior disponibilidade de sítios de platina para a adsorção/dessorção de hidrogênio e um menor recobrimento de sítios de platina por rutênio. O eletrocatalisador preparado depositando o Ru sobre Pt/C apresentou uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio suprimida indicando que os sítios de platina foram recobertos por rutênio, inibindo a adsorção/dessorção do hidrogênio, comportamento típico de eletrocatalisadores com superfície rica em rutênio. No voltamograma também foi observado maiores valores de corrente em potenciais entre 0,3 – 0,6 V vs. ERH indicando a formação de espécies oxigenadas, provavelmente, RuO_2 . Na varredura catódica também foi observada a redução dos óxidos formados durante a varredura anódica.

Na FIG. 54 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

FIGURA 54. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais, na presença de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

O voltamograma do eletrocatalisador preparado com a deposição da platina sobre o rutênio apresentou uma melhora na corrente de oxidação do metanol acima de 0,6 V, comportamento característico de eletrocatalisadores com superfície rica em platina, tal aumento pode ser atribuído à formação de óxidos de platina nestes potenciais. No eletrocatalisador preparado com deposição do Ru sobre a Pt (superfície rica em Ru) nota-se o início de oxidação do metanol em potenciais menores, fato este provavelmente associado à formação de espécies oxigenadas provenientes do Ru, esses potenciais são menores em relação à formação de óxidos de Pt. Estes resultados também mostram que é importante a presença de sítios de platina para a adsorção do metanol gerando valores de corrente maiores acima de 0,6 V vs. ERH.

Na FIG. 55 são mostradas as cronoamperometrias obtidas à temperatura ambiente, em soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em potencial fixo de 0,5 V vs. ERH durante 30 min, referentes aos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais.

FIGURA 55. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol por deposição sucessiva dos metais Pt e Ru.

As cronoamperometrias mostraram que os eletrocatalisadores avaliados embora estáveis, são pouco ativos. Dos resultados apresentados, conclui-se que as variações encontradas nos valores das correntes geradas por estes eletrocatalisadores estão associadas a alterações em suas características superficiais, conforme verificado nas análises de voltametria cíclica.

A comparação entre os resultados obtidos na preparação deste mesmo sistema (PtRu/C) em baixas taxas de dose [6] com os resultados atuais é coerente com o relato de outros autores que prepararam sistemas multimetálicos por síntese radiolítica (Au-Ag, Au-Pt, Au-Pd) [59,60,61] e também observaram que a estrutura das partículas formadas depende da taxa de dose da radiação. Geralmente em taxas de dose baixas as nanopartículas apresentam estruturas segregadas em camadas do tipo “*core-shell*” com o metal mais nobre ocupando o núcleo e o metal menos nobre depositando sobre ele. A formação de tais estruturas é explicada pela competição entre dois mecanismos, o mecanismo de redução-coalescência de ambas as espécies e o mecanismo de transferência de elétrons intermetais. Neste último, os átomos recém formados de metais menos nobres sofrem reoxidação transferindo elétrons para os íons metálicos mais nobres. Sendo assim, a segregação ou a formação de ligas intermetais é determinada pela cinética de redução dos íons. Uma rápida redução química de ambos os íons evita que seja estabelecido o equilíbrio redox por meio da transferência de elétrons, gerando bimetais não segregados. Em taxas de dose altas, geralmente as nanopartículas formadas apresentam estruturas não segregadas com as espécies metálicas homogeneamente distribuídas. Entretanto, em sistemas bimetálicos como Ag-Pd, mesmo em taxas de doses baixas formam-se estruturas não segregadas (ligas) [61]. A estrutura formada pelo sistema Ag-Rh é diferente das anteriores [75]. Este sistema, mesmo em taxas de dose altas formam clusters puros (segregados) de diferentes tamanhos, são formados clusters maiores de Ag rodeados por pequenos clusters de Rh.

No caso do sistema Pt-Ru quando irradiado com taxa de dose baixa (radiação gama) no meio reacional água/2-propanol [6] observou-se a formação de nanopartículas com a superfície mais rica em átomos de Ru. O mesmo sistema Pt-Ru quando irradiado com taxas de dose altas (feixe de elétrons) a redução dos íons Pt(IV) também ocorreu com velocidade maior que a dos íons Ru(III) e também parece ocorrer a formação de nanopartículas com superfície mais rica em Ru.

4.2.5 Conclusões parciais sobre os eletrocatalisadores PtRu/C preparados em água/2-propanol

- Os testes eletroquímicos e na célula a combustível mostraram que os eletrocatalisadores PtRu/C preparados no meio reacional água/2-propanol apresentaram-se bastante ativos na oxidação eletroquímica do metanol. A comparação com o eletrocatalisador PtRu/C E-TEK mostrou que materiais com atividades superiores à atividade do eletrocatalisador comercial podem ser obtidos por esta metodologia.
- Nas condições estudadas, as variações nos parâmetros de síntese (tempo de irradiação, razão volumétrica e taxa de dose) não provocaram alterações significativas na atividade eletrocatalítica dos materiais obtidos.
- Em todos os casos observou-se a formação de uma fase cristalina cfc de platina e suas ligas, sem a presença de fases de rutênio segregadas. O tamanho de cristalitos obtidos ficou entre 3,0 e 4,5 nm.
- Foram obtidos eletrocatalisadores PtRu/C com razões atômicas Pt:Ru próximas às razões atômicas de partida. Tanto foram obtidos eletrocatalisadores com superfície mais rica em rutênio que em platina, quanto com superfície mais rica em platina que em rutênio. Os eletrocatalisadores preparados com razão atômica Pt:Ru igual a 80:20 mostrou-se o mais ativo na oxidação eletroquímica do metanol à

temperatura ambiente e na temperatura de operação de uma célula a combustível.

- Os resultados sugerem que a redução dos íons Pt(IV) e dos íons Ru(III) ocorrem simultaneamente, com uma maior cinética dos íons Pt(IV) gerando partículas com distribuição homogênea dos metais. Após esgotar os íons Pt(IV) as espécies de rutênio depositam-se sobre estas partículas, tornando a superfície das partículas formadas, mais rica em rutênio que em platina. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores que também prepararam sistemas multimetálicos (Au-Ag, Au-Pd, Au-Pt) por síntese radiolítica [60, 61].

4.3 Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C em água/2-propanol

Os experimentos iniciais para preparação dos eletrocatalisadores PtSn/C começaram no meio reacional água/2-propanol. Para tal, foram usados os conhecimentos adquiridos anteriormente sendo irradiados meios reacionais com corrente mínima do feixe (0,4 mA – taxa de dose de $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$) durante 3,0 min, o que equivale a uma dose total de 288 kGy.

4.3.1 Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C em água/2-propanol variando a razão volumétrica

O efeito da razão volumétrica água/2-propanol nas características dos eletrocatalisadores PtSn/C foi estudado em 50 mL de solução água/álcool contendo carbono Vulcan[®] XC72R, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com razão atômica Pt:Sn de 50:50.

Na TAB. 11 é apresentado o efeito da razão volumétrica água/2-propanol do meio reacional nas propriedades dos eletrocatalisadores PtSn/C.

TABELA 11. Influência da razão volumétrica água/2-propanol nas características dos eletrocatalisadores PtSn/C.

<i>Água/2-propanol (v/v)</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Sn) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>
75/25	Incolor	54:46	4,4
50/50	Incolor	52:48	3,3
25/75	Incolor	53:47	3,0

Os resultados de EDX mostraram que as razões atômicas Pt:Sn obtidas são bastante similares às razões atômicas nominais. Os materiais preparados com as razões volumétricas descritas anteriormente apresentaram tamanho de cristalito entre 3,0 e 4,5 nm. A análise qualitativa efetuada com KI também não indicou a presença de íons Pt(IV) na solução obtida após a separação do eletrocatalisador PtSn/C.

Na FIG. 56 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados variando a razão volumétrica água/2-propanol.

FIGURA 56. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica.

Na FIG. 56 observou-se para todos os eletrocatalisadores um pico de difração próximo a $2\theta = 25^\circ$, referente ao plano (002) da estrutura hexagonal do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R. Os picos que aparecem em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° também presentes em todos os difratogramas são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina. Em relação ao difratograma da Pt/C não se observou deslocamentos dos picos da fase cúbica de face centrada dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados, sugerindo que não ocorreu a formação de ligas entre a Pt e o Sn. O deslocamento do pico da fase cfc é claramente observado no difratograma do eletrocatalisador PtSn/C da BASF (razão Pt:Sn de 75:25), o qual apresenta-se na forma de liga (dados do fabricante). Não se observa nos difratogramas a presença de outras fases sugerindo que as fases de estanho e/ou óxidos de estanho encontram-se como fases amorfas, o que também pode ser interessante para a atividade destes eletrocatalisadores.

Observou-se que o tamanho de cristalito da fase cfc da platina diminuiu à medida em que ocorre um aumento da concentração de 2-propanol no meio reacional (TAB. 11, FIG. 56).

Na FIG. 57 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) dos eletrocatalisadores PtSn/C (20% em massa de metais e razão atômica Pt:Sn de 50:50), obtidos em meio ácido, na ausência de etanol, preparados em meio reacional água/2-propanol, variando a razão volumétrica (v/v), irradiados durante 3,0 min com taxa de dose de radiação de $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$.

FIGURA 57. Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

A FIG. 57 mostra que todos os VC dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados variando a razão volumétrica água/2-propanol do meio reacional apresentaram perfis voltamétricos semelhantes, ocorrendo algumas variações principalmente na região de potenciais baixos ($0,05 - 0,4 \text{ V vs. ERH}$). A sobreposição dos voltamogramas permite observar que o eletrocatalisador preparado com razão volumétrica 25/75 apresenta a região de oxidação/redução do hidrogênio ($0,05 - 0,4 \text{ V vs. ERH}$) bem mais pronunciada o que pode ser atribuído ao menor tamanho de cristalito da fase cfc da platina.

Na FIG. 58 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, referentes aos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em meio reacional água/2-propanol com diferentes razões volumétricas.

FIGURA 58. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Observou-se que, nas condições estudadas, todos os voltamogramas cíclicos apresentaram perfis voltamétricos semelhantes com uma sensível melhora na corrente gerada pelo eletrocatalisador preparado com razão volumétrica água/2-propanol de 50/50 em toda a faixa de potencial. Esta melhora nas correntes de oxidação/redução do etanol apresentada pelo eletrocatalisador preparado com razão volumétrica água/2-propanol de 50/50 pode estar associada a uma maior quantidade de platina superficial ou a uma melhor distribuição superficial das espécies metálicas, uma vez que o tamanho de cristalito e a posição e intensidade dos picos de adsorção/dessorção do hidrogênio nos voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores com razão volumétrica 50/50 e 25/75 (FIG. 57) são bastante semelhantes.

Na FIG. 59 são mostradas as cronoamperometrias obtidas em meio reacional água/2-propanol com diferentes razões volumétricas, obtidas à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , em potencial fixo de $0,5 \text{ V vs. ERH}$

durante 30 min com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , referentes aos eletrocatalisadores PtSn/C na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

FIGURA 59. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão volumétrica, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As cronoamperometrias mostraram que os eletrocatalisadores avaliados apresentam-se ativos e estáveis. O eletrocatalisador preparado com razão volumétrica de 50/50 apresentou maior atividade que os eletrocatalisadores preparados com razões volumétricas água/2-propanol de 25/75 e 75/25, maior também que o eletrocatalisador comercial PtSn/C BASF, provavelmente devido a uma superfície com características mais apropriadas para a adsorção/dessorção do etanol.

Na FIG. 60 são mostradas as curvas de polarização e de densidade de potência dos MEA's preparados com os eletrocatalisadores PtSn/C (20% em massa de metais e razão atômica Pt:Sn de 50:50 e 25/75) em água/2-propanol variando a razão volumétrica, comparadas às curvas do MEA preparado com o eletrocatalisador PtSn/C (20% em massa de metais) da BASF, obtidas galvanostaticamente em células unitárias de 5 cm^2 alimentadas diretamente a etanol. A temperatura de

operação da célula foi mantida em 75 °C, a temperatura de umidificação do oxigênio foi de 80 °C e o etanol foi alimentado à temperatura ambiente (25 °C). A concentração de etanol utilizada foi de 2,0 mol L⁻¹ e a vazão de 1,0 mL min⁻¹.

FIGURA 60. Curvas de polarização e densidade de potência dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol (50:50 e 25/75 v/v) comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial da BASF.

O eletrocatalisador PtSn/C com razão atômica Pt:Sn de 50:50 preparado em água/2-propanol(50/50 v/v) apresentou, à temperatura ambiente, atividade eletrocatalítica superior à atividade do eletrocatalisador comercial, como visto na FIG. 59, enquanto que o eletrocatalisador preparado com razão volumétrica água/2-propanol de 25/75 apresentou atividade semelhante ao comercial, na região de potencial de interesse da célula a combustível. O resultado obtido na célula unitária em 75 °C (FIG. 60) mostrou que nesta temperatura, a atividade do eletrocatalisador preparado com razão volumétrica 50/50 foi inferior à atividade do eletrocatalisador comercial. Enquanto que o eletrocatalisador preparado com razão volumétrica 25/75 mostrou atividade semelhante ao comercial na faixa de densidade de corrente entre 0 e 100 mA cm⁻².

A densidade máxima de potência obtida com o MEA preparado com o eletrocatalisador comercial foi de 37 mW cm^{-2} , enquanto que o eletrocatalisador preparado com razão volumétrica água/2-propanol de 50/50 forneceu 28 mW cm^{-2} , e o eletrocatalisador preparado com razão volumétrica 25/75 foi de 35 mW cm^{-2} .

4.3.2 Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Sn

Após variar a razão atômica água/2-propanol do meio reacional e escolher a razão de 50/50, foi estudado o efeito da variação da razão atômica Pt:Sn entre 25:75, 50:50, 75:25 e 90:10 sobre as características e atividade dos eletrocatalisadores preparados neste meio reacional.

Na TAB. 12 são apresentados os resultados dos efeitos da razão atômica Pt:Sn na preparação dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol(50:50 v/v).

TABELA 12. Influência da razão atômica Pt:Sn nas características dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol.

<i>Razão Atômica Pt:Sn</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Sn) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>
25:75	Incolor	32:68	3,2
50:50	Incolor	51:49	3,0
75:25	Incolor	69:31	3,3
90:10	Incolor	88:12	3,3

As análises por EDX mostraram que as razões atômicas Pt:Sn obtidas são bastante semelhantes às razões nominais.

Na FIG. 61 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados variando a razão atômica de partida, no meio reacional água/2-propanol com razão volumétrica 50/50.

FIGURA 61. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Sn.

Na FIG. 61 observam-se os picos de difração que aparecem próximos a $2\theta = 25^\circ$, provenientes do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R, e que estão presentes em todos os difratogramas. Os picos que aparecem em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° também estão presentes em todos os difratogramas e são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas. Observa-se claramente no difratograma do eletrocatalisador PtSn/C preparado com razão atômica Pt:Sn de 25:75 a presença de picos em $2\theta = 34^\circ$ e 52° os quais são atribuídos à presença de SnO₂ na forma de cassiterita [76, 77]. Apesar destes picos não serem evidentes nos difratogramas dos eletrocatalisadores PtSn/C com razões atômicas Pt:Sn de 90:10, 75:25 e 50:50, a presença desta fase não pode ser

descartada nestes materiais. Os materiais preparados com as razões atômicas descritas anteriormente apresentaram tamanho de cristalito entre 3,0 e 3,5 nm.

Na FIG. 62 são mostrados os resultados de Espectroscopia Mössbauer do eletrocatalisador PtSn/C preparado no meio reacional água/2-propanol com razão volumétrica 50/50 e razão atômica Pt:Sn igual a 50:50.

FIGURA 62. Espectroscopia Mössbauer do eletrocatalisador PtSn/C preparado em água/2-propanol com razão atômica Pt:Sn de 50:50.

Observou-se que o espectro Mössbauer deste eletrocatalisador mostra apenas um pico alargado (dublete) centrado próximo à velocidade zero, típico de Sn(IV) atribuído ao SnO₂. Neste espectro não foram observados picos referentes a Pt₃Sn, PtSn, SnO e Sn(0) [78, 79, 80, 81].

Na FIG. 63 são mostradas as voltametrias cíclicas, obtidas em meio ácido dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados variando a razão atômica de partida, no meio reacional água/2-propanol com razão volumétrica 50/50, na ausência de etanol.

FIGURA 63. Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Sn, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Na FIG. 63 observou-se que os voltamogramas cíclicos destes eletrocatalisadores PtSn/C apresentaram perfis voltamétricos distintos entre si ao longo de toda a faixa de potencial estudado, o que lhes conferem características superficiais diferenciadas. A sobreposição dos voltamogramas permite observar diferentes curvaturas na varredura catódica com diferentes perfis de redução dos óxidos principalmente na região entre 0,3 e 0,6 V vs. ERH. O que se observa em todos os voltamogramas é um deslocamento dos processos de redução.

Os eletrocatalisadores preparados com razão atômica Pt:Sn iguais a 50:50 e 25:75 mostraram maiores valores de corrente na varredura anódica na região entre 0,3 – 0,7 V vs. ERH indicando uma maior formação de espécies oxigenadas; na varredura catódica observou-se a redução de uma maior quantidade de espécies oxigenadas o que está em consonância com o comportamento observado na varredura anódica.

Na FIG. 64 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura

de 10 mV s^{-1} , na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ referentes aos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em meio reacional água/2-propanol 50/50 (v/v) com diferentes razões atômicas.

FIGURA 64. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Sn, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os voltamogramas da FIG. 64 apresentam perfis voltamétricos semelhantes na região de baixos potenciais e desempenhos similares na região de potencial de interesse das células a combustível ($0,3 - 0,5 \text{ V}$). Apenas na região de potenciais altos observou-se que o eletrocatalisador preparado com razão atômica Pt:Sn igual a 50:50 apresentou maiores correntes de oxidação, provavelmente devido a uma distribuição mais uniforme dos sítios catalíticos e à formação dos óxidos de platina superficiais.

Na FIG. 65 são mostradas as cronoamperometrias obtidas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em potencial fixo de $0,5 \text{ V vs. ERH}$ durante 30 min, obtidos à

temperatura ambiente, referentes aos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em meio reacional água/2-propanol 50/50 (v/v) com diferentes razões atômicas.

FIGURA 65. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol variando a razão atômica Pt:Sn, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Na FIG. 65 observou-se que os eletrocatalisadores avaliados apresentaram-se ativos e estáveis. Os eletrocatalisadores preparados com razão atômica Pt:Sn de 50:50, 90:10 e 75/25 apresentaram atividades semelhantes e superiores à atividade do eletrocatalisador comercial da BASF. O eletrocatalisador preparado com razão atômica Pt:Sn igual a 25/75 apresentou baixa atividade.

Na FIG. 66 são mostradas as curvas de polarização e de densidade de potência do MEA preparado com o eletrocatalisador PtSn/C (20% em metais e razão atômica Pt:Sn = 75:25) em água/2-propanol com razão volumétrica 50/50, comparadas às curvas do MEA preparado com o eletrocatalisador PtSn/C (20% em massa de metais) da BASF.

FIGURA 66. Curvas de polarização e densidade de potência do eletrocatalisador PtSn/C preparado em água/2-propanol variando a razão atômica comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial BASF.

Os resultados sugerem que, semelhante ao que ocorreu nas análises por voltamogramas cíclicos e por cronoamperometrias do item anterior (variação da razão volumétrica água/2-propanol) onde os eletrocatalisadores preparados no meio reacional água/2-propanol com razão volumétrica de 50/50 apresentaram melhores atividades que o eletrocatalisador comercial e piores resultados nas medidas em célula unitária. Neste caso, os resultados de voltametria cíclica sugerem que a atividade do eletrocatalisador com razão atômica Pt:Sn igual a 75:25 foi semelhante ao eletrocatalisador comercial enquanto que os resultados das medidas efetuadas em células unitárias apresentaram atividade menor em comparação ao comercial. Estes dados também sugerem que, nas condições estudadas, as atividades dos eletrocatalisadores dependem não apenas da razão atômica superficial dos metais, mas também de outros fatores, como o método de preparação, das condições utilizadas no preparo destes eletrocatalisadores, do tamanho de cristalitos, entre outros.

A densidade máxima de potência obtida com o MEA preparado com o eletrocatalisador comercial foi de 37 mW cm^{-2} , enquanto que o eletrocatalisador preparado nas condições anteriormente forneceu 28 mW cm^{-2} .

4.3.3 Conclusões parciais sobre os eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol

- Os testes eletroquímicos e em células unitárias mostraram que os eletrocatalisadores PtSn/C obtidos no meio reacional água/2-propanol apresentaram-se ativos na oxidação eletroquímica do etanol. A comparação com o eletrocatalisador comercial PtSn/C BASF mostrou que esta metodologia produz eletrocatalisadores com atividades similares à atividade do eletrocatalisador comercial.
- As variações nos parâmetros analisados (Razão volumétrica e razão atômica) provocaram alterações na atividade eletrocatalítica dos materiais obtidos.
- Em todos os casos, observou-se a formação de uma fase (cfc) com tamanho de cristalitos entre 3,0 e 4,5 nm e também a presença da fase SnO_2 (cassiterita). Henglein e Giersig [78] descreveram a preparação de estanho coloidal por redução radiolítica de SnCl_2 em água/2-propanol. Neste caso todas as etapas do processo foram executadas em atmosfera controlada de argônio. Em nosso caso, os experimentos foram realizados em atmosfera aberta sendo que a fase SnO_2 provavelmente foi formada após a hidrólise e posterior oxidação do SnCl_2 . [81].

4.4 Preparação dos eletrocatalisadores PtSn/C em água/EG

Após estudar os parâmetros envolvidos na síntese dos eletrocatalisadores PtSn/C no meio reacional água/2-propanol, foram estudados os mesmos parâmetros no meio água/EG. Neste meio também foram preparados eletrocatalisadores PtSn/C com razão atômica Pt:Sn igual a 50:50 variando a razão volumétrica água/EG. Posteriormente, foi variada a razão atômica Pt:Sn no meio reacional com a melhor razão volumétrica encontrada.

4.4.1 Preparação dos eletrocatalisadores PtSn/C em água/EG variando a razão volumétrica

Na TAB. 13 são apresentados os resultados dos efeitos da razão volumétrica água/EG nas características dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados com razão atômica de partida Pt:Sn = 50:50.

TABELA 13. Influência da razão volumétrica água/EG nas características dos eletrocatalisadores PtSn/C.

<i>Razão volumétrica água/EG</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Sn) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>
75:25	Incolor	50:50	2,8
50:50	Incolor	50:50	2,7
25:75	Incolor	51:49	2,0

Os resultados de EDX mostraram que os eletrocatalisadores PtSn/C preparados no meio reacional água/EG apresentaram razões atômicas semelhantes às razões nominais, indicando que todos as espécies metálicas foram incorporadas ao suporte de carbono. O tamanho de cristalito ficou entre 2 e 3 nm.

Na FIG. 67 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados variando a razão volumétrica água/EG com razão atômica de partida Pt:Sn de 50:50.

FIGURA 67. Difratomogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica.

Na FIG. 67 observaram-se que os picos de difração que aparecem próximos a $2\theta = 25^\circ$, provenientes do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R estão presentes em todos os difratogramas. Os picos que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° também presentes em todos os difratogramas, são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas. Observou-se também que todos os difratogramas dos eletrocatalisadores preparados em água/EG apresentaram picos de difração praticamente na mesma posição do eletrocatalisador Pt/C e deslocados em relação aos difratogramas do eletrocatalisador comercial, PtSn/C BASF sugerindo que o estanho não foi incorporado à estrutura cristalina da platina. O deslocamento para ângulos menores do pico de difração do difratograma referente ao eletrocatalisador comercial deve-se ao fato do estanho apresentar maior raio atômico que a platina e do eletrocatalisador ser caracterizado como liga pelo fabricante. Todos os eletrocatalisadores preparados neste meio (água/EG) apresentaram fase de SnO_2 identificada pela presença de picos em $2\theta = 34^\circ$ e 52° . A presença de fases SnO_2

nos eletrocatalisadores obtidos em água/EG sugere que estes eletrocatalisadores apresentam esta fase mais ordenada comparada às fases dos eletrocatalisadores obtidos em água/2-propanol. Os materiais preparados nesta condição apresentaram tamanho de cristalito entre 2,0 e 3,0 nm. Os resultados de DRX sugerem que uma maior concentração de EG no meio reacional favorece a redução do tamanho de cristalito.

Na FIG. 68 são mostrados os resultados de Espectroscopia Mössbauer do eletrocatalisador PtSn/C preparado no meio reacional água/EG com razão volumétrica 25/75 e razão atômica Pt:Sn igual a 75:25.

FIGURA 68. Espectroscopia Mössbauer do eletrocatalisador PtSn/C preparado em água/EG com razão atômica Pt:Sn de 75:25.

Observou-se também que o espectro Mössbauer deste eletrocatalisador mostra apenas a presença de um pico alargado (dublete) centrado próximo à velocidade zero, típico de Sn(IV) atribuído ao SnO_2 . Neste espectro também não foram observados picos referentes a Pt_3Sn , PtSn , SnO e $\text{Sn}(0)$ [79, 80].

Na FIG. 69 são mostradas as voltametrias cíclicas, obtidas em meio ácido, na ausência de etanol, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados variando a razão volumétrica água/EG com razão atômica de partida Pt:Sn de 50:50.

FIGURA 69. Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Observa-se que os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C apresentaram perfis voltamétricos semelhantes ao longo de toda a faixa de potencial estudado. A maior diferença entre eles ocorreu na região de redução dos óxidos ($0,3 - 0,6 \text{ V vs. ERH}$) com os eletrocatalisadores preparados em 25/75 (água/EG) e o comercial apresentando maior intensidade nesta região.

Na FIG. 70 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ referentes aos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em meio reacional água/EG variando a razão volumétrica água/EG.

FIGURA 70. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Observa-se que, nas condições estudadas, todos os voltamogramas cíclicos apresentaram perfis voltamétricos semelhantes com uma sensível melhora na corrente gerada pelo eletrocatalisador preparado com razão volumétrica água/EG 25/75, na região de potenciais entre 0,3 e 0,5 V vs. ERH, região de interesse das células a combustível DEFC. Esta sensível melhora nas correntes de oxidação/redução do etanol apresentada pelo eletrocatalisador preparado com razão volumétrica água/EG de 25/75 pode estar associada a uma maior área ativa de Pt neste material devido ao menor tamanho de cristalito.

Na FIG. 71 são mostradas as cronoamperometrias, obtidas à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , em potencial fixo de 0,5 V vs. ERH, durante 30 min, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, referentes aos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em meio reacional água/EG variando a razão volumétrica água/EG.

FIGURA 71. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão volumétrica, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As cronoamperometrias mostraram que os eletrocatalisadores avaliados apresentam-se menos ativos que o eletrocatalisador comercial da BASF. Dentre estes, o mais ativo foi preparado com razão volumétrica água/EG de 25/75.

Na FIG. 72 são mostradas as curvas de polarização e de densidade de potência do MEA preparado com o eletrocatalisador PtSn/C (20% em metais e razão atômica Pt:Sn = 50:50) em água/EG com razão volumétrica 25/75, comparadas às curvas do MEA preparado com o eletrocatalisador PtSn/C (20% em metais) da BASF.

FIGURA 72. Curvas de polarização e densidade de potência do eletrocatalisador PtSn/C preparado em água/EG (25/75) comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial da BASF.

A densidade máxima de potência obtida com o MEA preparado com o eletrocatalisador comercial foi de 37 mW cm^{-2} , enquanto que o eletrocatalisador preparado nas condições acima forneceu 42 mW cm^{-2} . Esta atividade, superior à atividade do eletrocatalisador comercial foi diferente dos resultados obtidos em voltametria cíclica e em cronoamperometria, onde o eletrocatalisador comercial apresentou melhor atividade. Trabalhos recentes têm mostrado que os PtSnO_2 são bastante ativos na oxidação eletroquímica do etanol [79, 80].

4.4.2 Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C em água/EG variando a razão atômica

Após variar a razão volumétrica água/EG e determinar a melhor razão (25/75 v/v), foram efetuados testes variando a razão atômica Pt:Sn entre 25:75, 50:50 e 75:25.

Na TAB. 14 é apresentado o efeito da razão atômica nas características dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados no meio reacional água/EG.

TABELA 14. Influência da razão atômica Pt:Sn nas características dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG (25/75).

<i>Razão atômica Pt:Sn</i>	<i>Coloração do meio reacional</i>	<i>Razão Atômica (Pt:Sn) EDX</i>	<i>Tamanho cristalito (nm)</i>
25:75	Incolor	30:70	< 2,0
50:50	Incolor	51:49	< 2,0
75:25	Incolor	31:69	2,0
90:10	Incolor	89:11	2,0

Os resultados de EDX revelaram que a maioria dos íons Pt(IV) e Sn(II) foram reduzidos e incorporados ao suporte de carbono. Observou-se também que as razões atômicas obtidas foram similares às razões nominais e que o tamanho de cristalito foi de, aproximadamente, 2 nm.

Na FIG. 73 são mostrados os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados variando a razão atômica de partida, no meio reacional água/EG com razão volumétrica 25/75.

FIGURA 73. Difratomogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Sn.

Nestes difratogramas observaram-se que os picos de difração que aparecem próximos a $2\theta = 25^\circ$, provenientes do suporte de carbono Vulcan[®] XC72R estão presentes em todos os difratogramas. Os picos que aparecem próximos a $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° também presentes em todos os difratogramas são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e suas ligas. Destes, os materiais preparados com razões atômicas Pt:Sn = 25:75 e 50:50 apresentam fase de SnO₂ observada pela presença de picos em $2\theta = 34^\circ$ e 52° , enquanto que nos materiais preparados com razões atômicas Pt:Sn de 75:25 e 90:10 esta fase não é claramente observada, no entanto, sua presença não pode ser descartada. Talvez a identificação desta fase não seja possível devido à menor quantidade de Sn presente nestas amostras. Os materiais preparados com as razões atômicas descritas acima apresentaram tamanhos de cristalito próximos de 2,0 nm.

Na FIG. 74 são mostradas as voltametrias cíclicas, obtidas em meio ácido, na ausência de etanol, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos

eletrocatalisadores PtSn/C preparados variando a razão atômica de partida, no meio reacional água/EG com razão volumétrica 25/75.

FIGURA 74. Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Sn, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nestes voltamogramas cíclicos observou-se que os eletrocatalisadores PtSn/C apresentaram perfis voltamétricos distintos entre si ao longo de toda a faixa de potencial estudado, o que lhes conferem características superficiais diferenciadas. O voltamograma do eletrocatalisador preparado com razão atômica Pt:Sn igual a 90:10 apresentou o pico de redução dos óxidos deslocado para potenciais positivos, neste eletrocatalisador também observou-se uma melhor definição da região de adsorção/dessorção do hidrogênio. O voltamograma do eletrocatalisador preparado com razão atômica Pt:Sn igual a 25:75 apresentou menor definição da região de adsorção/dessorção de hidrogênio em relação aos demais e o maior alargamento da região de dupla camada evidenciando a presença de grande quantidade de espécies oxigenadas na superfície do eletrocatalisador.

Na FIG. 75 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos à temperatura ambiente, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ referentes aos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em meio reacional água/EG com diferentes razões atômicas.

FIGURA 75. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Sn, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Nestes voltamogramas cíclicos observou-se que os voltamogramas dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados neste meio reacional apresentaram perfis voltamétricos distintos. O eletrocatalisador com razão atômica Pt:Sn igual a 90:10 apresentou os maiores valores de corrente na região de potencial maior que $0,3 \text{ V vs ERH}$.

Na FIG. 76 são mostradas as cronoamperometrias obtidas à temperatura ambiente em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em potencial fixo de $0,5 \text{ V vs. ERH}$ durante 30 min, referentes aos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em meio reacional água/EG com diferentes razões atômicas.

FIGURA 76. Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG variando a razão atômica Pt:Sn, na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As cronoamperometrias mostraram que os eletrocatalisadores avaliados apresentaram-se bastante ativos e estáveis. Os eletrocatalisadores preparados com razão atômica Pt:Sn de 75:25 e 90:10 apresentaram atividades superiores à atividade do eletrocatalisador comercial da BASF.

Na FIG. 77 são mostradas as curvas de polarização e de densidade de potência do MEA preparado com o eletrocatalisador PtSn/C (20% em massa de metais e razão atômica Pt:Sn = 75:25) em água/EG com razão volumétrica 25/75, comparadas às curvas do MEA preparado com o eletrocatalisador PtSn/C (20% em massa de metais).

FIGURA 77. Curvas de polarização e densidade de potência do eletrocatalisador PtSn/C preparado em água/EG (25/75) comparadas às curvas do eletrocatalisador comercial da BASF.

Os eletrocatalisadores preparados nas condições anteriores apresentaram atividades semelhantes à atividade do eletrocatalisador comercial. Os resultados de voltametria cíclica mostraram uma atividade superior ao comercial.

4.4.3 Conclusões parciais sobre os eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/EG

- Os testes eletroquímicos e em células unitárias mostraram que os eletrocatalisadores PtSn/C obtidos no meio reacional água/EG apresentaram-se bastante ativos na oxidação eletroquímica do etanol e valores de corrente similares ao eletrocatalisador comercial, nos testes em células.
- As variações nos parâmetros analisados (razão volumétrica e razão atômica) provocaram alterações na atividade eletrocatalítica dos materiais obtidos.

- Em todos os casos, observou-se a formação de uma fase (cfc) de platina com tamanho de cristalito entre 2,0 e 3,0 nm e também a presença da fase SnO_2 (cassiterita). Conforme discutido em conclusões anteriores a obtenção de outras espécies de Sn pode ser possível com procedimentos em atmosfera controlada, na ausência de oxigênio [81].

5 CONCLUSÕES

A metodologia utilizada neste trabalho mostrou-se eficiente na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C ativos na oxidação eletroquímica de metanol e etanol, respectivamente, em células a combustível alimentadas diretamente a álcool. Os eletrocatalisadores foram preparados em uma única etapa, em poucos minutos e à temperatura ambiente. Nas condições estudadas, a atividade eletrocatalítica dos materiais obtidos apresentou-se dependente do tempo de irradiação, do álcool utilizado, da razão água/álcool e da razão atômica entre os metais.

Os eletrocatalisadores PtRu/C obtidos no meio reacional água/EG apresentaram menores tamanhos de cristalitos que os preparados no meio reacional água/2-propanol, tal redução foi atribuída ao efeito estabilizante do EG. Neste meio reacional (água/EG) todos os eletrocatalisadores obtidos apresentaram razão atômica diferente das razões atômicas de partida. Os resultados também mostraram que a redução química dos íons Pt(IV) ocorre com uma cinética maior que a dos íons Ru(III). Sugerem ainda que quando os íons de Pt(IV) são esgotados do meio reacional, não ocorre mais a redução dos íons Ru(III) ainda presentes no meio.

Todos os eletrocatalisadores PtRu/C obtidos no meio reacional água/2-propanol apresentaram razões atômicas Pt:Ru semelhantes às razões atômicas de partida. Por outro lado, apesar da taxa de dose alta utilizada, os resultados também sugerem que a redução dos íons Pt(IV) ocorre com maior velocidade que a dos íons Ru(III). Assim, as nanopartículas obtidas apresentam a superfície mais rica em rutênio e/ou óxidos de rutênio.

Os eletrocatalisadores PtSn/C preparados em água/2-propanol e água/EG apresentaram razões Pt:Sn semelhantes às razões atômicas de partida. Em todos os materiais obtidos foi observada a presença de fase cfc de Pt e da fase SnO₂ (cassiterita). Nas condições estudadas não foi observada a redução dos íons Sn(II).

A metodologia desenvolvida neste trabalho para a preparação do eletrocatalisadores é bastante simples e permite obter os materiais em poucos minutos o que a qualifica para a produção destes eletrocatalisadores em larga escala.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Analisar os eletrocatalisadores por MET para observar o tamanho e a distribuição das nanopartículas no suporte de carbono e por XPS, visando determinar a composição de superfície das nanopartículas;
- b) Estudar síntese do sistema PtRu/C e PtSn/C em atmosfera controlada;
- c) Estudar a deposição controlada de camadas de Pt na superfície do Ru e do Sn (*skin layer*).

7. TRABALHOS RESULTANTES DESTA TESE

1. Artigos completos publicados em periódicos:

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. PtRu/C electrocatalyst prepared using electron beam irradiation. **Materials Research**, v. 10, p. 367-370, 2007.

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. PtRu/C DMFC-electrocatalysts prepared using gamma and electron beam irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Artigo submetido, 2009.

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Preparation Of Ptsn/C Electrocatalysts Using Electron Beam Irradiation, **Journal of Power Sources**, Artigo submetido, 2009.

2. Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Effect of Pt:sn Atomic Ratio on the Preparation of Ptsn/C Electrocatalysts Using Electron Beam Irradiation. In: **2009 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009**, Rio de Janeiro. INAC 2009-International Nuclear Atlantic Conference, 2009.

SILVA, D. F.; BRANDALISE, M.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C utilizando feixe de eletrons. In: **14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007**, Porto de Galinhas-PE. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007. v. CD-ROM.

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. PtRu/C electrocatalysts prepared using electron beam irradiation. In:

2007 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007, Santos-SP. 2007
INAC - International Nuclear Atlantic Conference, 2007. v. CD-ROM.

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V.
Preparação de Nanopartículas PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisadores PtRu/C) utilizando feixe de elétrons. In: **17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006**, Foz de Iguaçu. 17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006. v. CD-ROM. p. 309-015.

3. Resumos expandidos publicados em anais de congressos:

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V.
Estudo da razão atômica Pt:Ru na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C utilizando feixe de elétrons. In: **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009**, Fortaleza, CE. Resumos 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009. p. CT-025.

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V.
Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C utilizando feixe de elétrons. In: **VIII Encontro Regional de Catálise, 2008**, Campinas-SP. Livro de Resumos VIII Encontro Regional de Catálise. Rio de Janeiro - RJ : Publit Soluções Editoriais, 2008. p. 279-282.

4. Resumos publicados em anais de congressos:

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V.
PtRu/C DMFC electrocatalysts prepared using gamma and electron beam irradiation. In: **Application of Nuclear Methods to Advanced Materials for Fuel Cell and Hydrogen Cycle Technology, 2009**, Viena, Austria. Application of Nuclear Methods to Advanced Materials for Fuel Cell and Hydrogen Cycle Technology, 2009.

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. PtRu/C electrocatalysts prepared by co-reduction or by successive reduction of metal ions using electron-beam irradiation for methanol oxidation. In: **The 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2008**, Seville, Spain. Program of the 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Lausanne, Switzerland : International Society of Electrochemistry, 2008. v. CDRom.

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. The effect of dose rate on the preparation of PtRu/C electrocatalysts using electron beam irradiation. In: **IRaP 2008 - 8th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers, 2008**, Angra dos Reis, RJ, Brasil. Abstracts IRaP 2008 - 8th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers, 2008. p. 35-35.

SILVA, D. F.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. PtRu/C electrocatalysts prepared using gamma and electron beam irradiation. In: **IRaP 2008 - 8th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers, 2008**, Angra dos Reis, RJ, Brasil. Abstracts IRaP 2008 - 8th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers, 2008. p. 35-36.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e Poluição Ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 5, p. 262-266, 2000.
- 2 HARTMUT, W.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 5, p. 538-546, 2000.
- 3 HARTMUT, W.; LINARDI, M.; ARICO, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 470-476, Mai/Jun 2002.
- 4 SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- 5 CARRETE, L.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Fuel Cells: Principles, types, fuels, and applications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 4, p. 162-193, 2000.
- 6 SILVA, D.F. *Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C utilizando radiação gama para aplicação como anodo na oxidação direta de metanol*. 2006. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 7 SCHLAPBACH, L.; ZUETTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 353-358, 2001.
- 8 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, n. 2, p. 283-296, 2002.
- 9 AMPHLETT, J.C.; BAUMERT, R.M.; MANN, R.F.; PEPPEY, B.A.; ROBERGE, P.R. Performance Modelling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 1, p. 1-15, 1995.
- 10 MACHADO, S.A.S. Teoria e Aplicações. **Apostila: Ultramicroeletrodos**, 2002.
- 11 Disponível em: <http://www.biodieselchem.com/Portals/6/710px-Methanol-2D.jpg&imgrefurl> acessado em 16/10/2009.
- 12 LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, L-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 799-809, 2001.

- 13 IWASITA, T. **Handbook of Fuel Cells, Technology and Applications**, New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 2003. Cap. 41, Methanol and CO electrooxidation, v. 2, p. 603-624.
- 14 HOOGERS, G. **Fuel Cell technology Handbook**, Boca Raton, FL: CRC, 2003.
- 15 IWASITA, T. Eletrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- 16 LIU, P.; LOGADOTTIR, A.; NORSKOV, J.K. Modeling the electro-oxidation of CO and H_2/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt_3Sn . **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3731-3742, 2003.
- 17 ANTOLINI, E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cell – Review. **Journal of Materials Science**, v.38, p. 2995-3005, 2003.
- 18 LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUNTECEAU, C.; LÉGER, J.M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta** v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.
- 19 STEELE, B.C.H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 345-352, 2001.
- 20 TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179-1201, 1998.
- 21 NETO, A.O.; GIZ, M.J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 3, p. A272-A279, 2002.
- 22 COLMATI JR., F.; LIZCANO-VALBUENA, W.H.; CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 474-482, 2002.
- 23 WASMUS, S., KUVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cell: a selective review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 461, n. 1-2, p. 14-31, 1999.
- 24 NETO, A.O.; LINARDI, M; GONZALEZ, E.R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 55-62, 2003.

- 25 CHAN, K.Y.; DING, J.; REN J.; CHENG S.; TSANG, K.Y. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cell. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 505-516, 2004.
- 26 LU, Q.; YANG, B.; ZHUANG, L.; LU, J. Anodic Activation of PrRu/C Catalysts for Methanol Oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 1715-1722, 2005.
- 27 LIZCANO-VALBUENA, W.H.; PAGANIN, V.A.; GONZALEZ, E.R. Methanol electrooxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3715-3722, 2005.
- 28 LASCH K.; JORISSEN, L.; FRIEDRICH, K.A.; GARCHE, J. The function of ruthenium oxides in Pt-Ru catalysts for methanol electrooxidation at low temperatures. **Journal of Solid State Electrochem**, v. 7, p. 619-625, 2003.
- 29 LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C e PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 24, p. 6622-6629, 2007.
- 30 Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_fuel&usq acessado em 16/10/2009.
- 31 SILVA, R.W.R.V. *Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C via redução química por ácido cítrico para oxidação direta de alcoóis em células a combustível tipo PEM*. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 32 LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, L-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 799-809, 2001.
- 33 CALEGARO, M.L.; SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 300-305, 2006.
- 34 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells – Review. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1-12, 2007.
- 35 IWASITA, T.; RASCH B.; CATTANEO E.; VIELSTICH W. A SNIPTIRS study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 34, n. 8, p. 1073-1079, 1989.
- 36 CAMARA, G.S.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p. 315–321, 2005.

- 37 XIA, X. H.; LIESS, H. D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, p. 233-240, 1997.
- 38 WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 154, n. 2, p. 351-359, 2006.
- 39 WANG, Z-B.; YIN, G-P., LIN, Y-G. Synthesis and characterization of PtRuMo/C nanoparticle electrocatalyst for direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 242-250, 2007.
- 40 VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 1, p. 81-89, 2004.
- 41 ANJOS, D.M.; HAHN, F.; LÉGER, J-M.; KOKOH, K.B.; TREMILIOSE-FILHO, G. Ethanol electrooxidation on Pt-Sn and Pt-Sn-W bulk alloys. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n.4, p. 795-802, 2008.
- 42 IANNIELLO, R.; SCHIMIDT, V.M.; RODRIGUEZ, J.L.; PASTOR, E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, p. 167-179, 1999.
- 43 NETO, A.O.; DIAS, R.R.; TUSI, M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of methanol and ethanol on PtRu/C, PtSn/C e PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, n. 1, p. 87-91, 2007.
- 44 ZHOUA, W.; ZHOUA, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKARAS, B.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 273-285, 2003.
- 45 SALAH, N.; HABIB, S.S.; KHAN, Z.H.; AL-HAMED, S.; DJOUIDER, F. Functionalization of Gold and Carbon Nanostructured Materials Using Gamma Ray Irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 78, Accepted Manuscript, 2009.
- 46 ZHOU, Z.; WANG, S.; ZHOU, W.; WANG, G.; JIANG, L.; LI, W.; SONG, S.; LIU, J.; SUN, G.; XIN, Q. Novel synthesis of highly active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell. **Chemical Communications**, p. 394-395, 2003.

- 47 SPINKS, J.W.T.; WOODS, R.J. **Introduction to Radiation Chemistry**, New York: Wiley, 1990.
- 48 TSOUFANIDIS, N. **Measurement and Detection of Radiation**. New York: Harper & Row, 1983.
- 49 PAYNE, T.E.; ITAKURA, T.; COMARMOND, M.J.; HARRISON, J.J. Environmental mobility of cobalt—Influence of solid phase characteristics and groundwater chemistry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 67, n. 7-8, p. 1269-1276, 2005.
- 50 COLOMBO, M.A.S. **Estudo do efeito da radiação ionizante sobre as propriedades mecânicas da poliamida 6,6**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 51 LAS CASAS, A. **Tratamento de efluentes industriais utilizando a radiação ionizante de acelerador industrial de elétrons e por adsorção com carvão ativado. Estudo comparativo**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
- 52 MOURA, E.A.B. **Avaliação do desempenho de embalagens para alimentos quando submetidas a tratamento por radiação ionizante**. 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 53 ALAM, M.S.; KELM, M.; RAO, B.S.M.; JANATA, E. Reaction do $H^{\cdot}$ com H_2O_2 as observed by optical absorption of perhydroxyl radicals or aliphatic alcohol radicals and of $\cdot OH$ with H_2O_2 . A pulse radiolysis study. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 71, p. 1087-1093, 2004.
- 54 WANG, H.; SUN, XIEQING.; YE, Y.; QIU, S. Radiation induced of Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, v. 161, p. 839-842, 2006.
- 55 MOTT, D.; GALKOWSKI, J.; WANG, L.; LUO, J.; ZHONG, C.J. Synthesis of Size-controlled and shaped Copper Nanoparticles. **Langmuir**, v. 23, p. 5740-5745, 2007.
- 56 LE GRATIET, B.; REMITA, H.; PICQ, G.; DELCOURT, M.O. Pt and Pt/Cu carbonyl clusters synthesized by radiolysis. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 47, p. 263-268, 1996.
- 57 BELLONI, J.; MOSTAFAVI, M.; REMITA, H.; MARIGNIER, J.L.; DELCOURT, M.O. Radiation-induced synthesis of mono and multi-metallic clusters and nanocolloids. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1239-1255, 1998.

58 TAGUCHI, N.; IWASE, A.; MAEDA, N.; KOJIMA, T.; TANIGUCHI, R.; OKUDA, S.; AKIRA, T.; ABE, T.; KAMBARA, T.; RYUTO, H.; HORI, F. Synthesis of Au-Pd bimetallic nanoparticles under energetic irradiation fields. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 78, Article in Press, 2009.

59 REMITA, H.; ETCHEBERRY, A.; BELLONI, J. Dose rate effect on bimetallic gold-palladium cluster structure. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 31-36, 2003.

60 TREGUER, C.; DE COINTET, C.; REMITA, H.; KHATOURI, J.; MOSTAFAVI, M.; AMBLARD, J.; BELLONI, J. Dose rate effects on radiolytic synthesis of gold-silver bimetallic clusters in solution. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 4321-4321, 1998.

61 REDJALA, T.; REMITA, H.; APOSTOLESCU, G.; MOSTAFAVI, M.; THOMAZEAU, C.; UZIO, D. Bimetallic Au-Pd and Ag-Pd clusters synthesized by gamma or electron beam radiolysis and study of the reactivity/structure relationships in the selective hydrogenation of buta-1,3-diene. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 61, p. 789-797, 2006.

62 SCHWARZ, H.A.; DODSON, R.W. Reduction Potentials of CO_2^- and the Alcohol radicals. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 93, p. 409-414, 1989.

63 CHEN, P.; SONG, L.; LIU, Y.; FANG, Y. Synthesis of silver nanoparticles by gamma-ray irradiation in acetic water solution containing chitosan. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, p. 1165-1168, 2007.

64 GACHARD, E.; REMITA, H.; KHATOURI J.; BINETA, K.; NADJO, L.; BELLONI, J. Radiation-induced and formation of gold clusters. **New Journal of Chemistry**, v. 22, p. 1257-1265, 1998.

65 SARMA, L.S.; CHEN, C.H.; KUMAR, S.M.S.; WANG, G.R.; YEN, S.C.; LIU, D.G.; SHEU, H.S.; YU, K.L.; TANG, M.T.; LEE, J.F.; BOCK, C.; CHEN, K.H.; HWANG, B.J. Formation of Pt-Ru nanoparticles in ethylene glycol solution: In situ X-Ray absorption spectroscopy study. **Langmuir**, v. 23, p. 5802-5809, 2007.

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

67 MUROYA, Y.; LIN, M.; HAN, Z.; KUMAGAI, Y.; SAKUMI, A.; UEDA, T.; KATSUMURA, Y. Ultra-fast pulse radiolysis: A review of the recent system progress and its application to study on initial yields and salvation process of solvated electrons in various kinds of alcohols. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, p. 1176-1182, 2008.

- 68 RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS JR, P.N. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, p. 98-106, 1995.
- 69 BATURINA, O.A.; AUBUCHON, S.R.; WYNNE, K.J. Thermal Stability in Air of Pt/C Catalysts and PEM Fuel Cell Catalysts Layers. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 1498- 1504, 2006.
- 70 NETO, A.O. *Estudos eletroquímicos sobre eletrocatalisadores a base de platina dispersos em carbono de alta área superficial*. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 71 CAMARA, G.A.; LIMA, R.B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: The influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 812-815, 2004.
- 72 CHEN, Y.; PALMER, R.E.; WILCOXON, J.P. Syntering of passivated Gold nanoparticles under the Electron Beam. **Langmuir**, v. 22, p. 2851-2855, 2006.
- 73 SCHWARZ, H.A.; DODSON, R.W. Reduction Potentials of CO_2^- and the Alcohol radicals. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 93, p. 409-414, 1989.
- 74 CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A.; MUKERJEE, S.; LEE, S.J.; MCBREEN, J. The CO Poisoning Mechanism of the Hydrogen Oxidation Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, p. A748-753, 2002.
- 75 TORIGOE, K.; REMITA, H.; BEAUNIER, P.; BELLONI, J. Radiation- induced reduction of mixed silver and rhodium ionic aqueous Solutions. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 64, p. 215-222, 2002.
- 76 SPINACE, E.V.; LINARDI, M.; NETO, A.O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 365-369, 2005.
- 77 CARDOSO, W.S.; FRANCISCO, M.S.P.; LUCHO, A.M.S.; GUSHIKEM, Y. Synthesis and acidic properties of the $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ mixed oxides obtained by the sol-gel process. Evaluation of immobilized copper hexacyanoferrate as an electrochemical probe. **Solid State Ionics**, v. 167, p. 165-173, 2004.
- 78 HENGLEIN, A.; GIERSIG, M. Radiolytic Formation of Colloidal Tin and Tin-Gold Particles in Aqueous Solution. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 98, p. 6931-6935, 1994.

-
- 79 NAVA, N.; MONTOYA, A.; VIVEROS, T. Mossbauer study of supported Pt-Sn. **Molecular Physics**, v. 19, p. 3173-3175, 2002.
- 80 NAVA, N.; MORALES, M.A.; VANONI, W.; TOLEDO, J.A.; BAGGIO-SAITOVITCH, E.; VIVEROS, T. Structural Behavior of Pt-Sn Supported on MgO. **Hyperfine Interactions**, v. 134, p. 81-92, 2001.
- 81 YAMAZAKI, Y.; WAKI, K. A Simple Method to Controllably Coat Crystalline SnO₂ Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, p. 366-370, 2009.