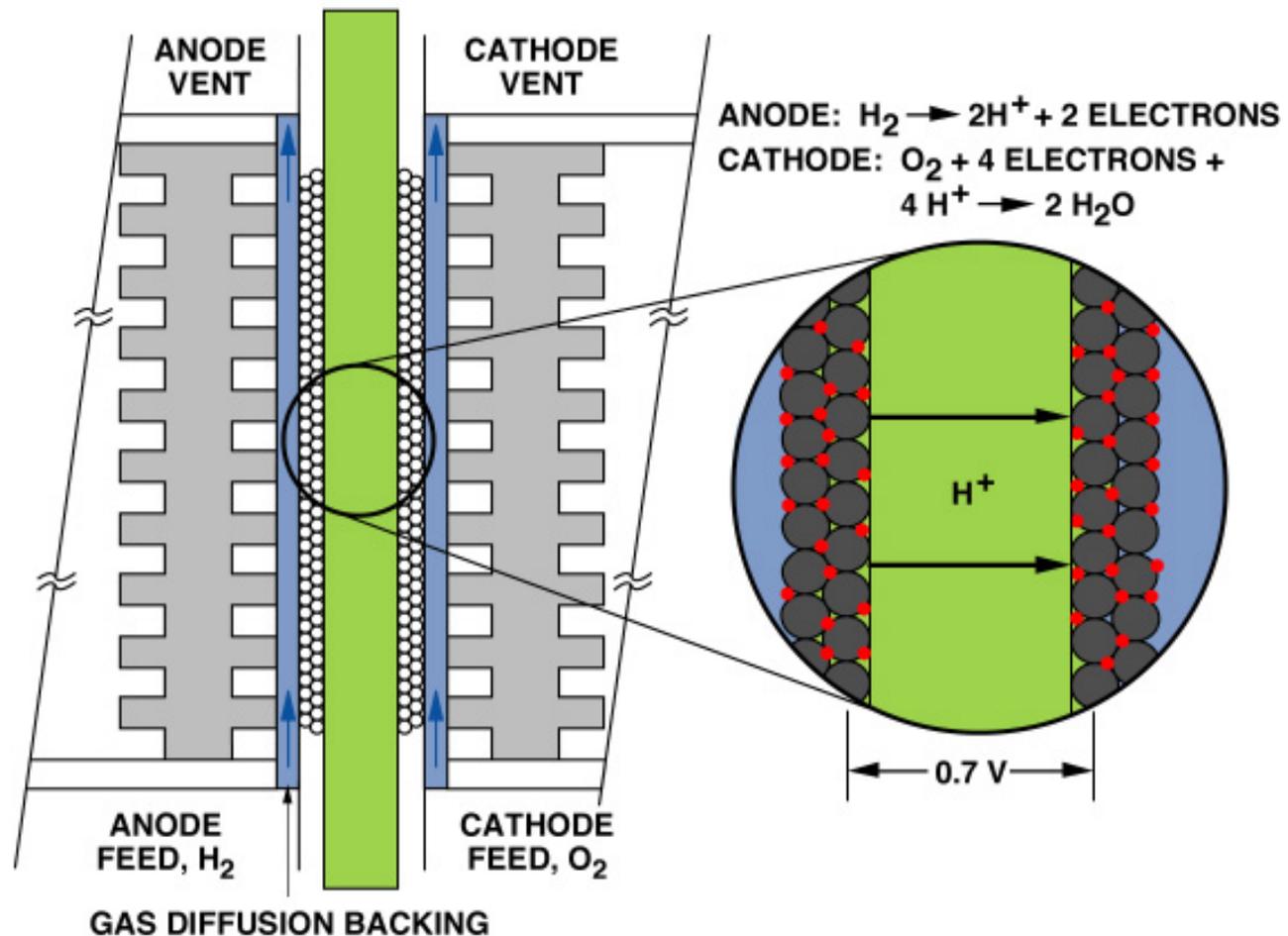


Métodos de Preparação de Nanopartículas Metálicas Suportadas em Carbono como Eletrocatalisadores em Células a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC)

Dr. Estevam V. Spinacé
Dr. Almir Oliveira Neto
Dr. Marcelo Linardi



CROSS SECTION OF POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL



-ELETROCATALISADORES SÃO COMPONENTES VITAIS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

ELECTROCATALISADORES: MELHORAR ATIVIDADE E DURABILIDADE

ELETRO-OXIDAÇÃO MISTURA H₂/CO



Mecanismo Bifuncional

ELETRO-OXIDAÇÃO METANOL



ELETRO-OXIDAÇÃO ETANOL



MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

-PRECURSORES MOLECULARES

-DEPOSIÇÃO ESPONTÂNEA

-REDUÇÃO POR ÁLCOOL

Atividade Eletrocatalítica: Influência do tamanho, distribuição e composição das nanopartículas formadas.

CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA

-ANÁLISE EDX (composição elementar)

-DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (composição de fases)

-TEM (Tamanho e distribuição das partículas metálicas)

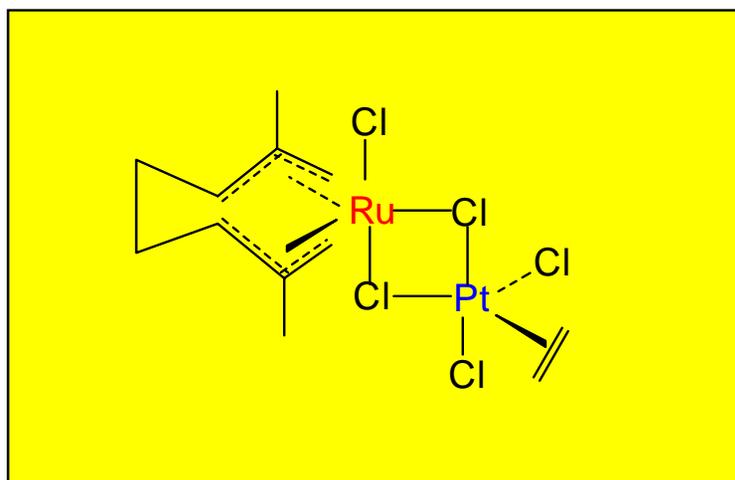
- VOLTAMETRIA CICLICA (eletro-oxidação de metanol e etanol)

PRECURSOR MOLECULAR

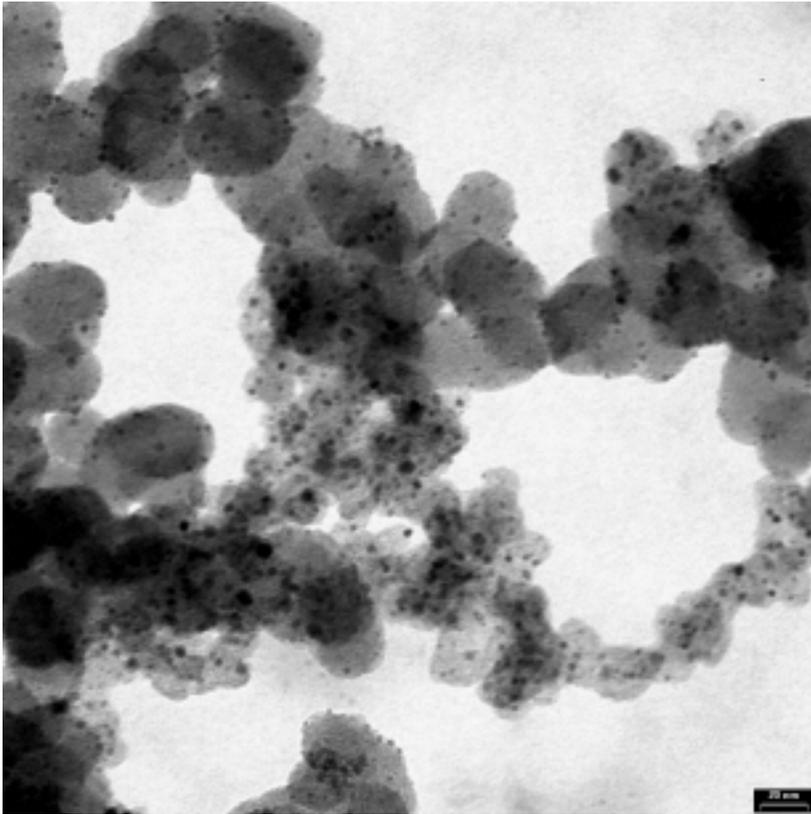
-O método convencional de preparação de catalisadores bimetálicos (impregnação) não possibilita um controle satisfatório do tamanho, da distribuição e principalmente da composição das partículas metálicas resultantes.

-Alternativa: Uso de clusters ou complexos bimetálicos como precursores. A composição das nanopartículas que resultam da ativação dessas moléculas é semelhante à de seus precursores.

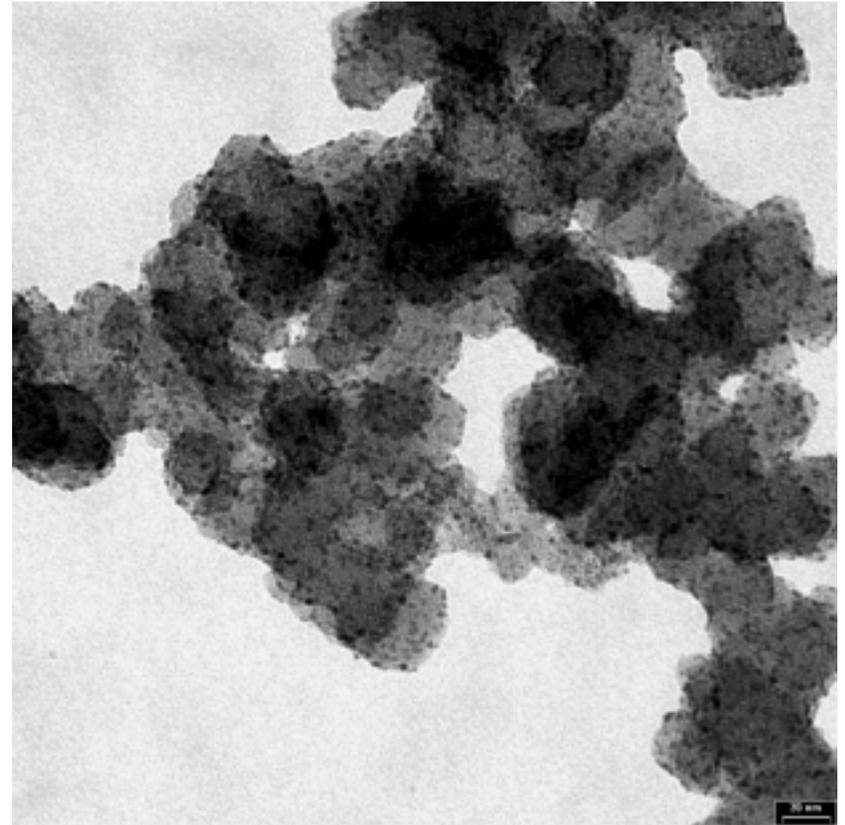
- ELETROCATALISADOR PtRu/C



PRECURSOR MOLECULAR

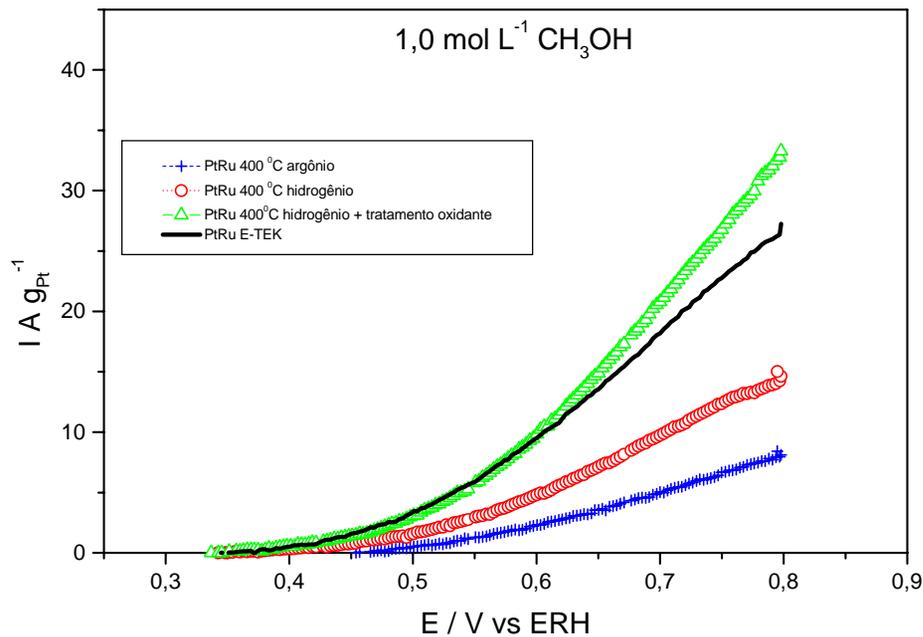


PtRu/C preparado a partir do precursor molecular (20% massa, razão atômica Pt:Ru de 1:1) tratado sob atmosfera redutora e oxidante

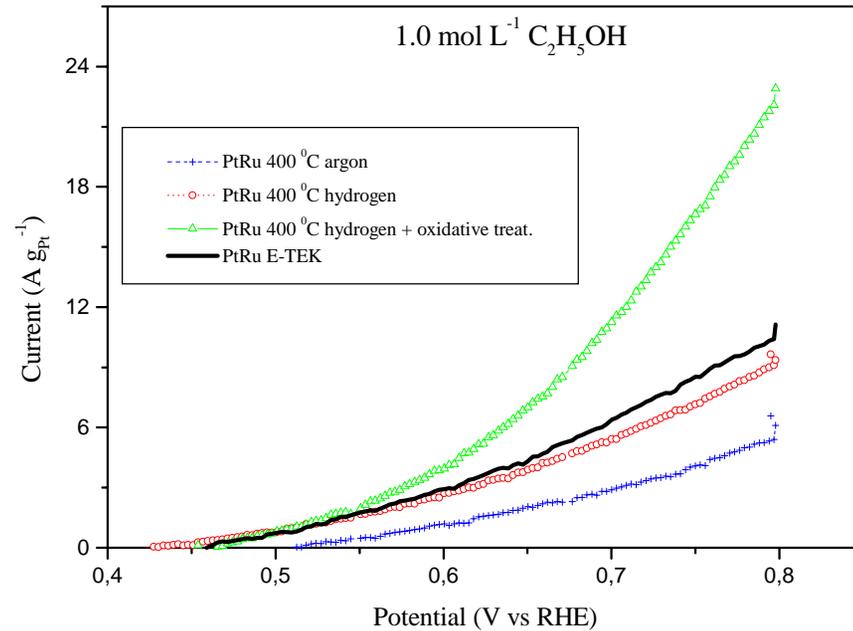


PtRu/C comercial E-TEK ((20% massa, razão atômica Pt:Ru de 1:1)

PRECURSOR MOLECULAR



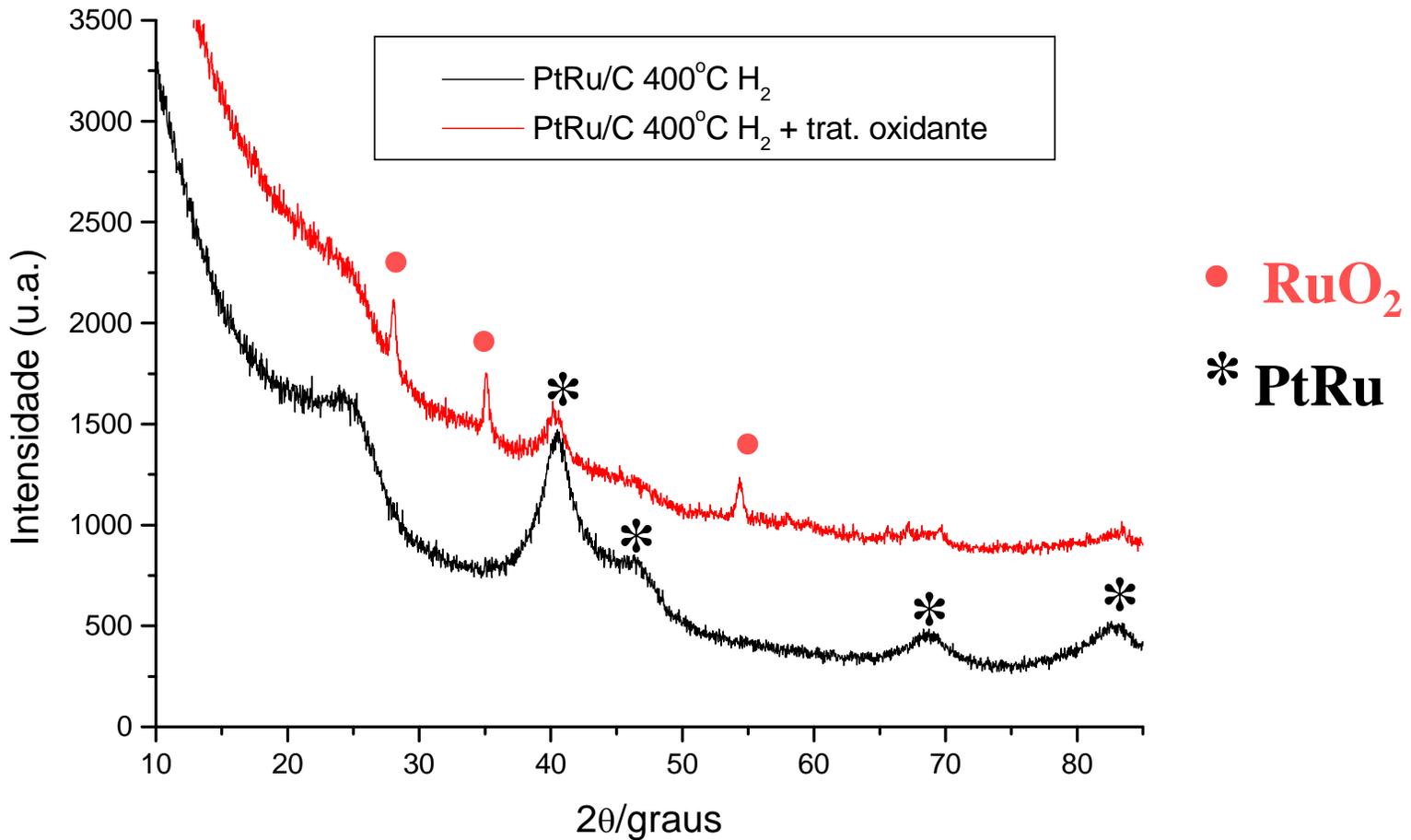
ELETRO-OXIDAÇÃO DE
METANOL



ELETRO-OXIDAÇÃO DE
ETANOL

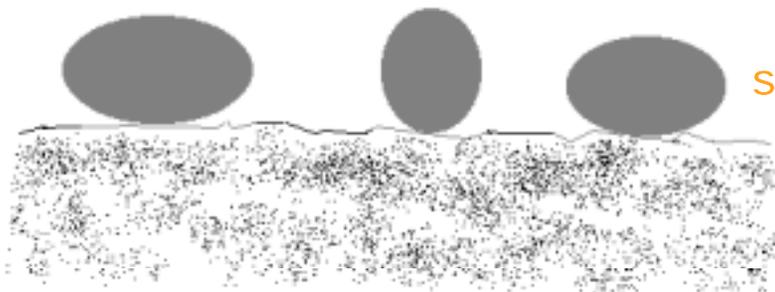
E.V. Spinacé, A. Oliveira Neto, M. Linardi, J. Power Sources 2003 no prelo.

PRECURSOR MOLECULAR



DEPOSIÇÃO ESPONTÂNEA

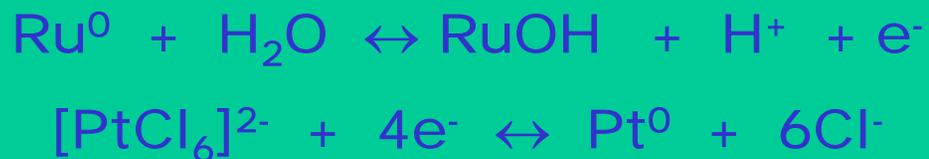
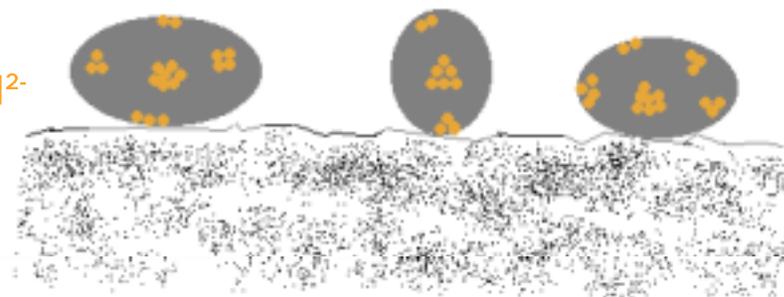
Nanopartículas de
Rutênio suportadas
em carbono



Solução $[PtCl_6]^{2-}$



Nanopartículas de
Rutênio modificadas
com Platina
suportadas em carbono



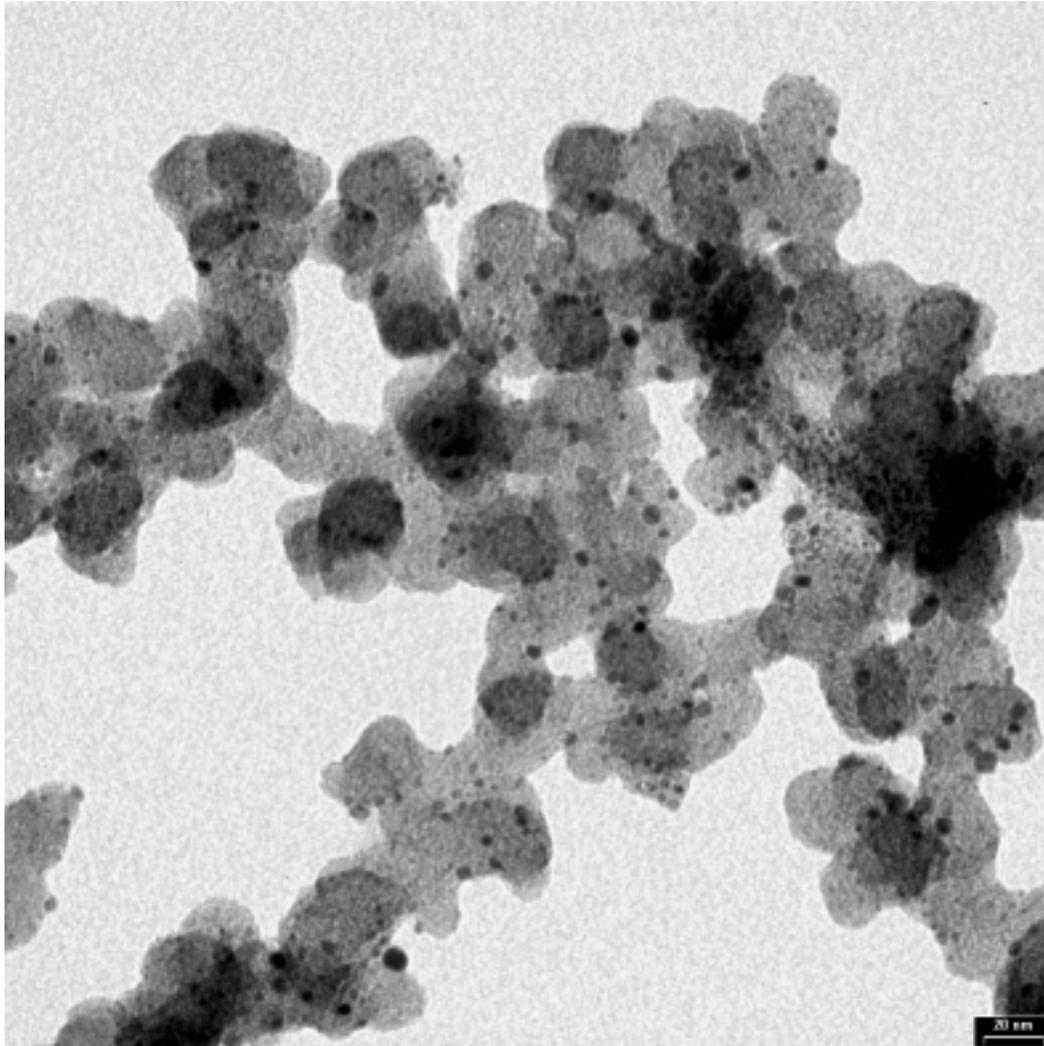
Eletrocatalisadores apresentaram alta atividade e tolerância ao CO na oxidação de misturas H_2/CO que os eletrocatalisadores comerciais contendo ligas PtRu. (Adzic et al. *Electrochemical and Solid-State Letters* 4 2001 A217-A220).

DEPOSIÇÃO ESPONTÂNEA

Composição química dos eletrocatalisadores PtRu/C obtidos pelo método da deposição espontânea

Amostra	Ru/C (Ru %massa)	fonte Platina	PtRu/C		Razão atômica Pt : Ru
			Pt (%massa)	Ru (%massa)	
Pt(II)Ru10	10	H ₂ PtCl ₄	4.5	10	1 : 4
Pt(IV)Ru10	10	H ₂ PtCl ₆	2.0	10	1 : 9
PtRu E-TEK	--	--	13.2	6.8	1 : 1

DEPOSIÇÃO ESPONTÂNEA



Tamanho de partícula: $3,5 \pm 1,5$ nm

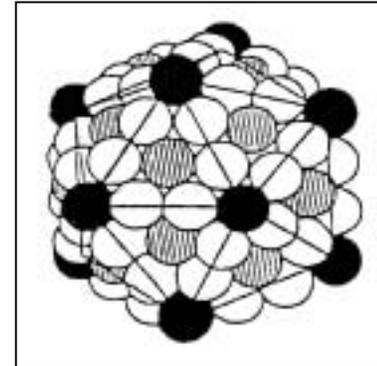
DEPOSIÇÃO ESPONTÂNEA

Icosaedro

- número total de átomos = $\frac{1}{3}(2m-1)(5m^2-5m+3)$

- número de átomos na superfície: $10m^2-20m+12$

- m = número de átomos - comprimento da nanopartícula



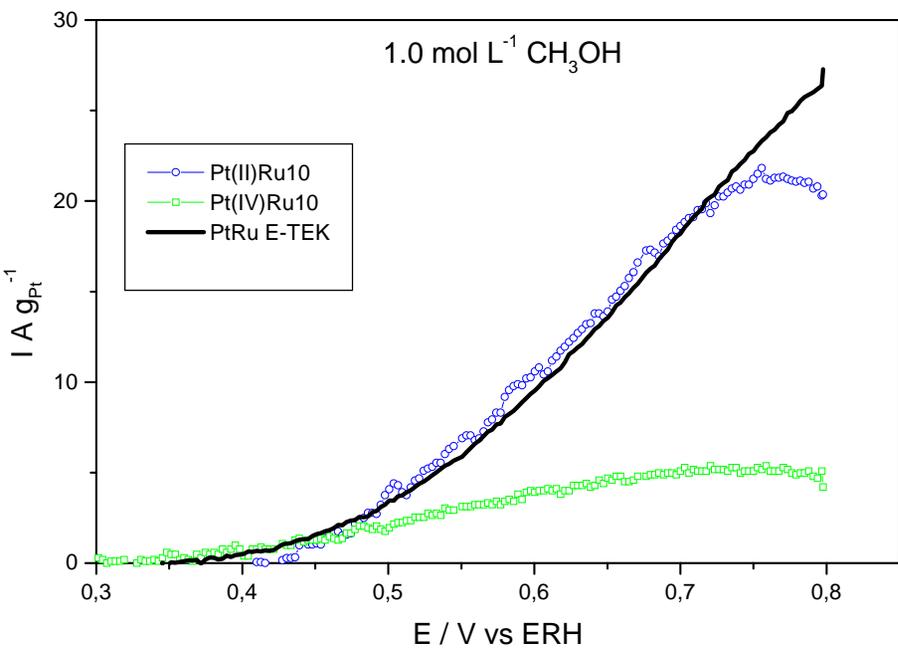
Tamanho de partícula 3,5 nm

~ 25% átomos na superfície

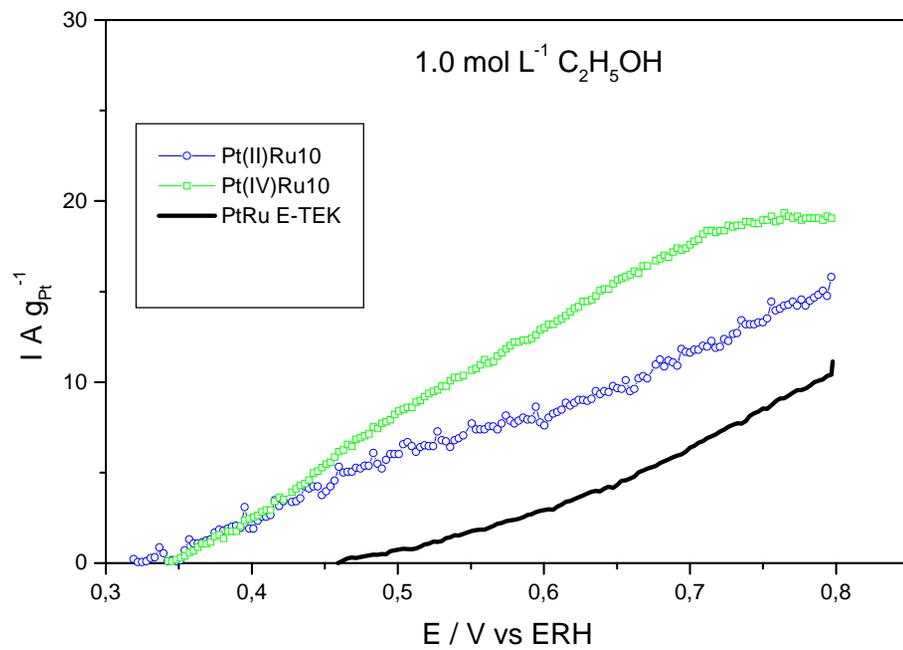
Pt(II)Ru₁₀ (razão atômica Pt:Ru = 1:4) \Rightarrow ~ 1 monocamada de Pt

Pt(IV)Ru₁₀ (razão atômica Pt:Ru = 1:9) \Rightarrow ~ 1/2 monocamada de Pt

DEPOSIÇÃO ESPONTÂNEA



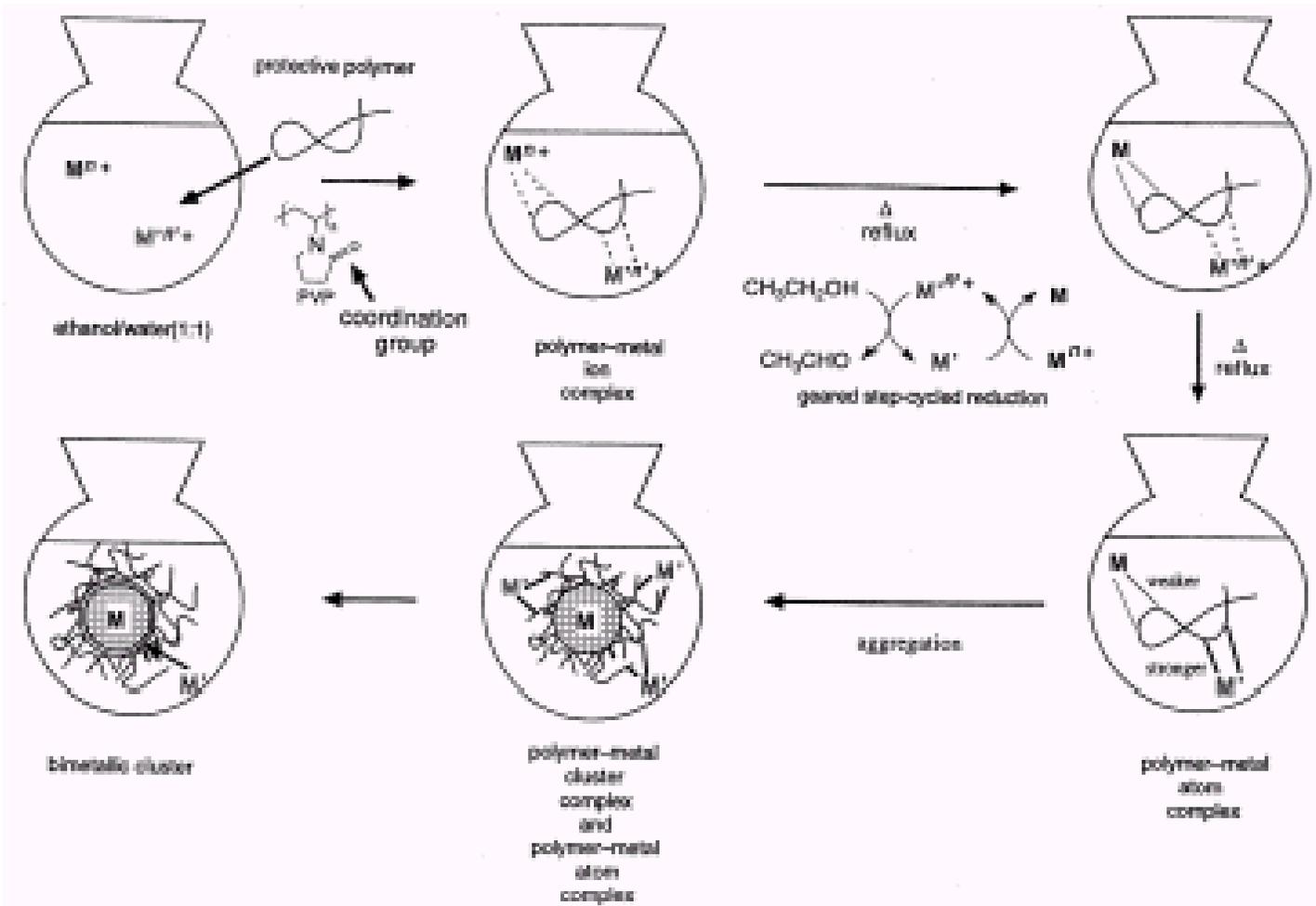
ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL



ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL

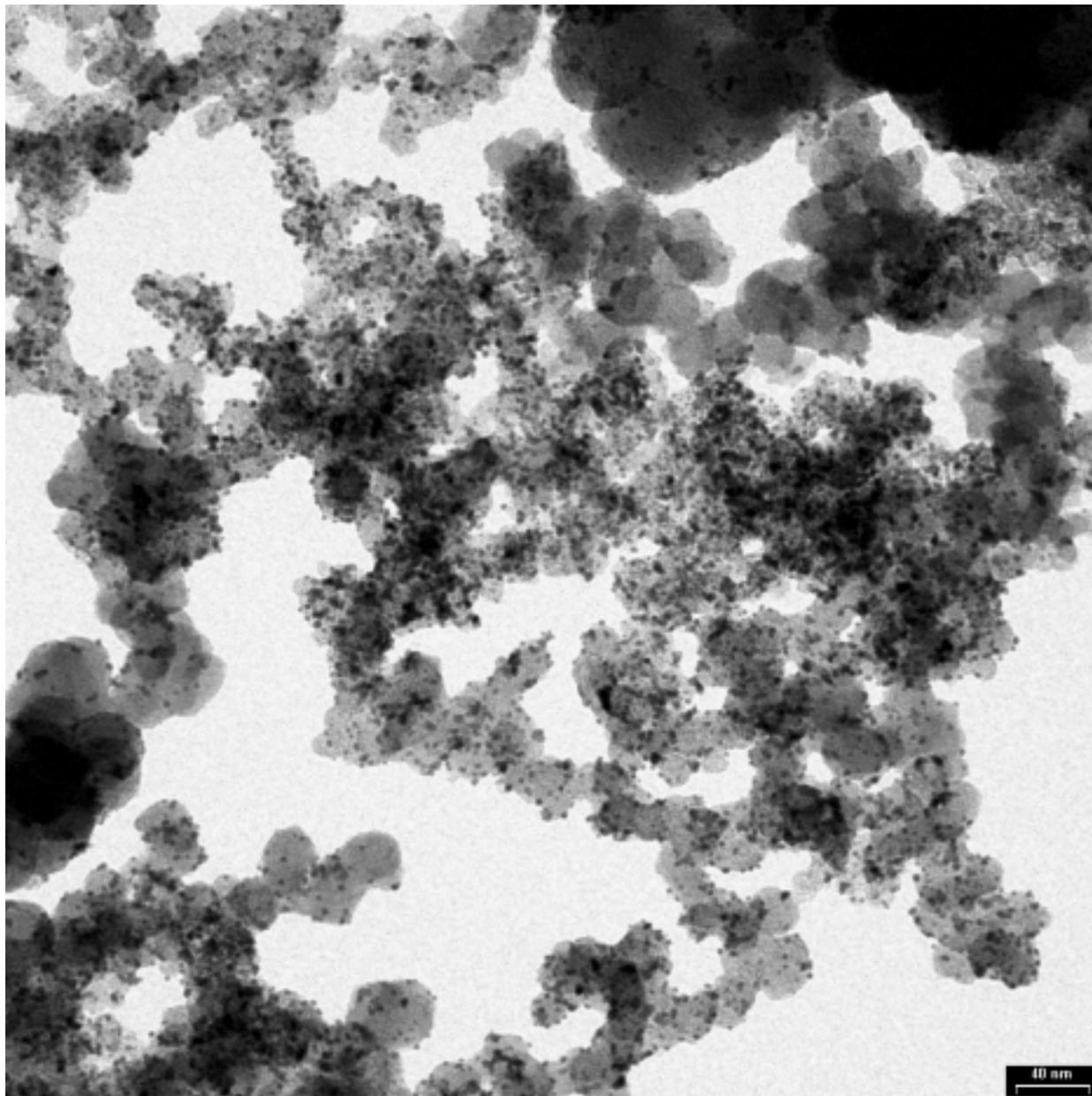
REDUÇÃO POR ÁLCOOL

Toshima & Yonezawa, *New J. Chem.* **1998** 1179

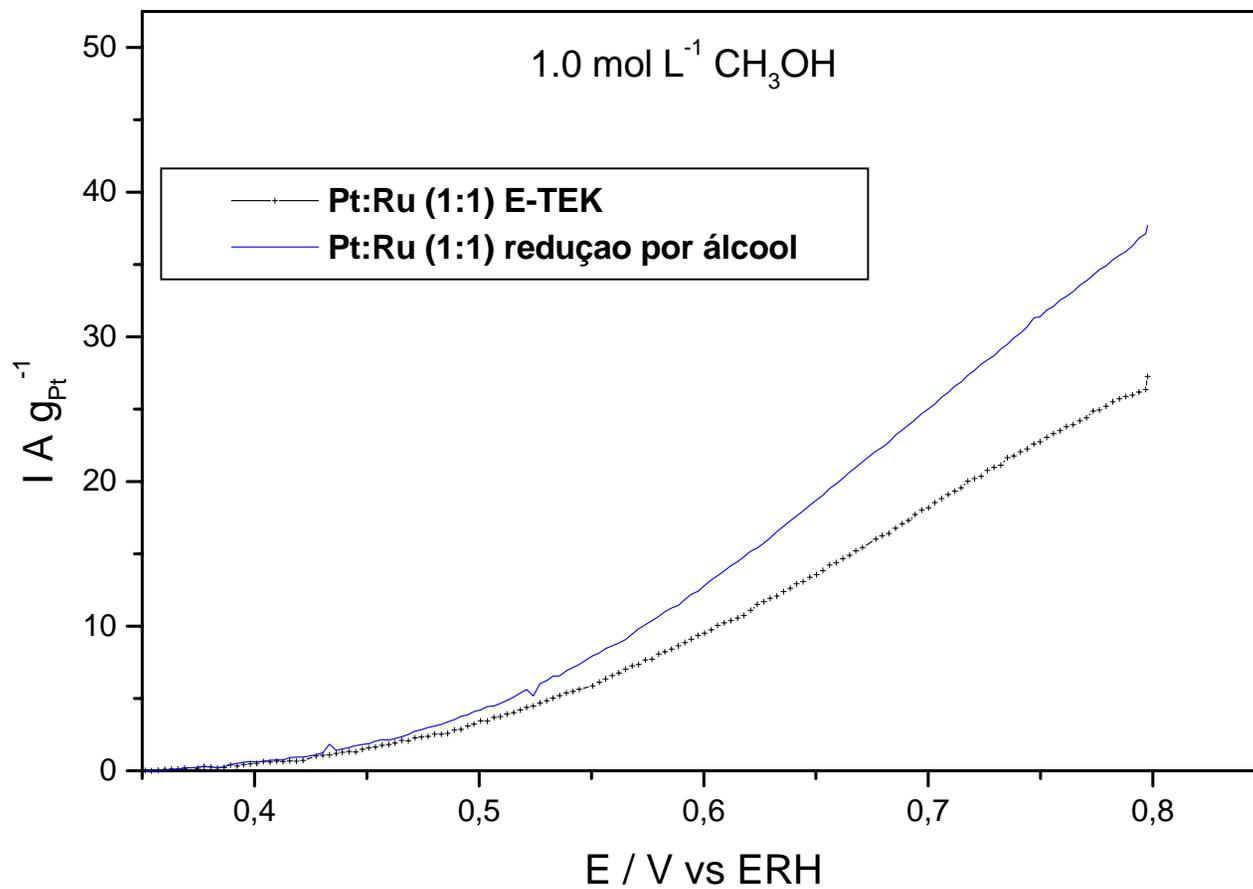


Patente Depositada: "Método de Preparação de Eletrocatalisadores para aplicação em Células a Combustível com Membrana trocadora de Prótons".

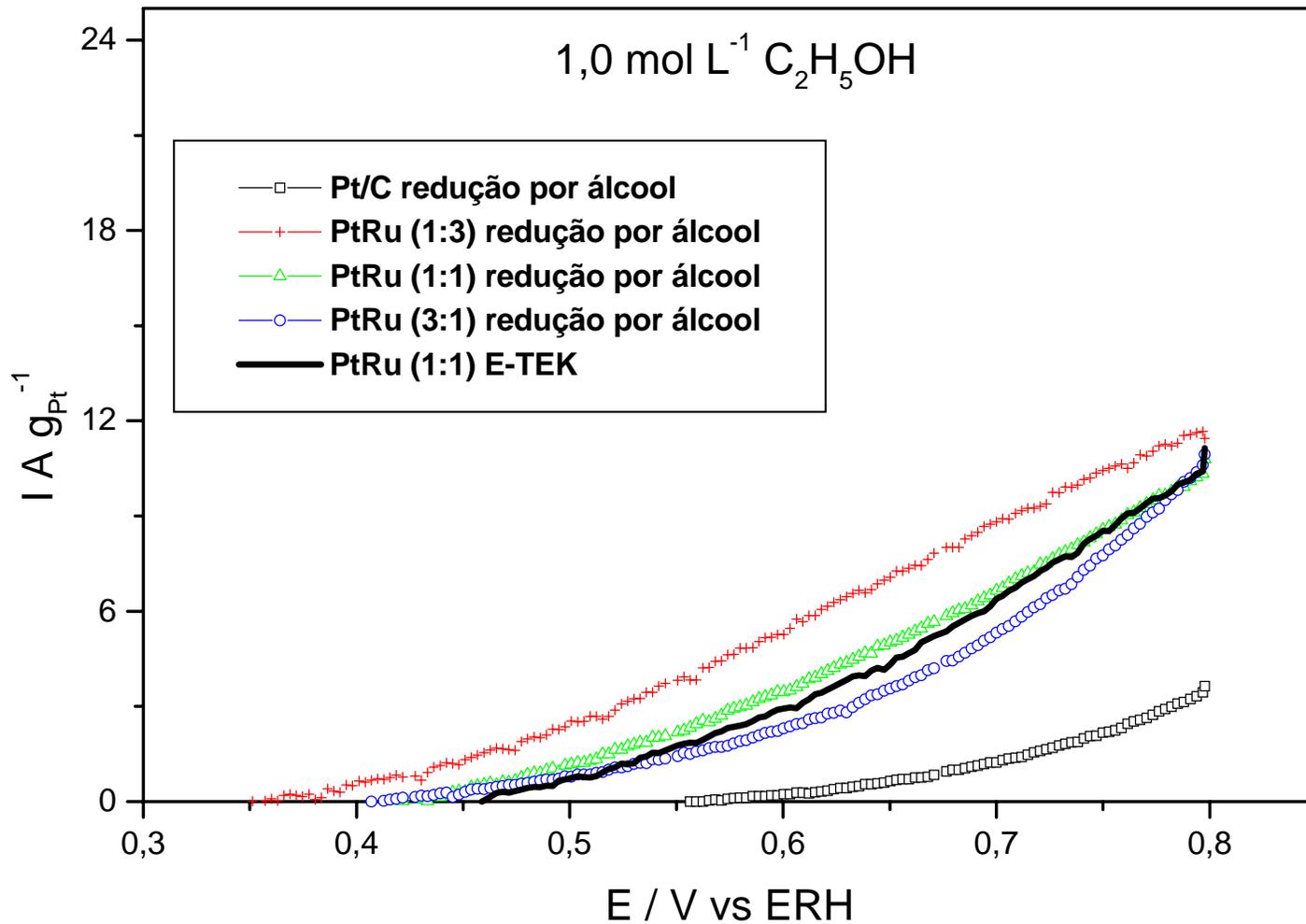
REDUÇÃO POR ÁLCOOL



REDUÇÃO POR ÁLCOOL



REDUÇÃO POR ÁLCOOL



AGRADECIMENTOS

Teonas R.R. Vasconcelos (Iniciação Científica)

Celso e Renê - CCTM (Análises EDX)



MCT/CTPetro