

Eletrocatalisadores bimetálicos PtFe/C para Células a Combustível do Tipo PEM: Caracterização por DRX e Voltametria Cíclica.

Maria Iaponeide F. Macêdo (PQ)¹, Antonio G. B. da Cruz (PQ)¹, Claudio J. A. Mota² (PQ), Ana Maria Rocco¹ (PQ), <amrocco@eq.ufrj.br>

¹Grupo de Materiais Condutores e Energia, Escola de Química, UFRJ, ²Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica, IQ, UFRJ

Palavras Chave: Catalisador bimetálico, PtFe/C, Células a Combustível.

Introdução

Catalisadores bimetálicos de Pt são empregados em Células a Combustível de Metanol Direto (DMFC) ou a H₂ diminuindo o envenenamento por CO no anodo e evitando a oxidação de metanol no catodo, para esse combustível. Neste trabalho foram preparados catalisadores bimetálicos a partir de amostras Pt/C comercial nas proporções de Pt:Fe/C (1:1, 1:3, 1:5 e 3:1). Os íons ferro foram reduzidos por TPR (Redução à temperatura programada) de 25 a 600°C/1h. Estes materiais foram caracterizados por DRX através dos quais determinou-se o tamanho das partículas e o parâmetro de rede. A área de superfície ativa foi determinada por Voltametria Cíclica (VC).

Resultados e Discussão

Na Figura 1 observam-se os perfis de redução dos íons ferro nas amostras Fe/C e PtFe/C. Da curva de TPR do Fe/C determina-se 600°C como temperatura limite na redução dos íons Fe no sistema PtFe/C. Evita-se maiores temperaturas em decorrência do indesejado aumento do tamanho de partícula. Provavelmente há redução de alguma platina oxidada durante o processo de dispersão do sal de ferro, uma vez que o perfil de TPR difere tanto do sistema Fe/Co quanto do padrão Pt/C.

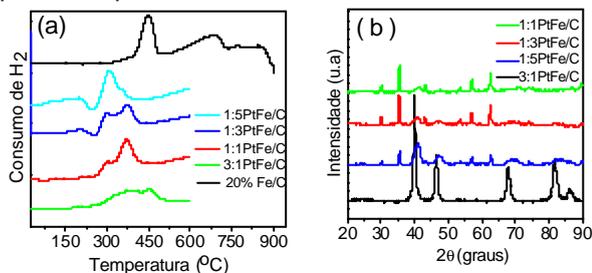


Figura 1. (a) Curvas de TPR dos catalisadores PtFe/C e 20%Fe/C e (b) DRX dos catalisadores PtFe/C.

O catalisador Pt/C apresenta picos em $2\theta = 40,0; 46,2; 67,7$ e $81,9^\circ$ da Pt cristalina f.c.c. nos seguintes planos (111), (200), (220), (311) e (222) e parâmetro de rede = 0,3916 nm e tamanho de partícula de 2,3 nm [1]. Na Figura 1 (b) são mostrados os DRX dos catalisadores e na Tabela 1 a posição dos picos, tamanho de partículas e os parâmetros de rede. Para todos os picos de difração das amostras PtFe/C ocorreram pequenos deslocamentos para valores maiores de 2θ em comparação com a Pt/C comercial, indicando provavelmente formação de liga PtFe/C. Picos característicos dos óxidos de Fe foram observados. O decréscimo dos valores dos parâmetros de rede indica a incorporação do Fe na rede da Pt. Com o aumento da concentração de Fe, as partículas têm um pequena variação de tamanho.

Na amostra 3:1PtFe/C houve um aumento considerável do tamanho das partículas.

Tabela 1. Posição dos picos, tamanho de partículas e parâmetros de rede dos catalisadores.

PtFe/C	Pico de Pt (2 θ) no plano (111)	Tamanho das partículas (nm)	Parâmetro de rede (nm)
1:1	41,1	3,3	0,3896
1:3	40,6	3,5	0,3891
1:5	41,3	3,9	0,3881
3:1	40,7	8,8	0,3873

A Figura 2 mostra as VC das amostras e a Tabela 2 mostra a carga de Pt, AEA (área eletroquímica ativa) e massa Pt/área dos catalisadores. Observa-se uma tendência de decréscimo das AEA com a razão Pt/Fe decorrente da diminuição dos números de sítios ativos da Pt com a adição do Fe.

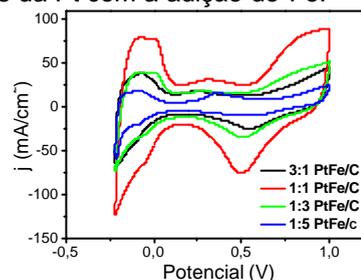


Figura 2. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtFe/C. H₂SO₄ (0,5 M, ECS, 50 MV/s, Eletrodo de carbono vítreo, T=25 °C).

Tabela 2. Carga de Pt, AEA e massa Pt/área.

PtFe/C	Carga de Pt (mg)	AEA (m ² /g)	Massa/área (mgPt/cm ²)
1:1	0,35	10,94	0,50
1:3	0,37	4,37	0,53
1:5	0,41	3,76	0,57
3:1	0,33	15,00	0,47

Conclusões

O DRX mostrou que todos os catalisadores exibiram estruturas (f.c.c) e têm parâmetros de rede menores que o catalisador Pt/C confirmando a incorporação do Fe na rede da Pt. O aumento da concentração de Fe não mostrou influência significativa no aumento do tamanho das partículas de Pt. A amostra 3:1 PtFe/C apresentou uma mudança significativa no aumento do tamanho das partículas. A AEA diminui com o aumento da concentração de Fe.

Agradecimentos

CNPq (Edital Universal 2003), FAPERJ, NUCAT.

¹Macêdo, M.I.F, da Cruz, A .G. B, Mota, C.J.A., Rocco, A.M. XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica-Sibee -2007.