

## **PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Pt-Fe SUPORTADOS EM CARBONO PELO MÉTODO DE MICROEMULSÃO.**

Arthur Raposo Malheiro, Hebe de las Mercedes Villullas, Joelma Perez. – Química – Bacharelado em Química - Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – Campus de Araraquara.

Durante os últimos anos, os sistemas nanoparticulados têm sido largamente estudados e têm atraído muita atenção em decorrência das bem sucedidas aplicações e das perspectivas da sua utilização em variadas áreas da ciência, da tecnologia e da medicina. Em consequência, há atualmente um crescente interesse na preparação e nas aplicações de materiais nanométricos e no estudo das propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas, químicas e catalíticas das nanopartículas [1-2].

Na área dos eletrocatalisadores, a obtenção de partículas em escala nanométrica é um dos assuntos que tem atualmente grande relevância científica e tecnológica. A utilização de catalisadores nanoparticulados é importante para aumentar a área de superfície, aumentando-se o aproveitamento dos metais nobres utilizados, o que permite diminuir a quantidade do metal necessária para catalisar as reações de transferência de carga. Além disso, é importante se obter elevada homogeneidade, tanto de forma quanto de tamanho, e também um adequado controle da dispersão e da composição, pois todos esses fatores são determinantes da atividade eletrocatalítica do material. Nanopartículas para electrocatálise têm sido preparadas por diferentes métodos como a redução de sais metálicos impregnados em carbono com hidrogênio, ácido fórmico, álcoois, a redução de sais em soluções de tetrahidrofurano (método coloidal ou de Bönemann), a decomposição de carbonilas, a deposição espontânea e via microemulsões. Os métodos tradicionais e a influência das condições de preparação dos eletrocatalisadores na atividade e estabilidade têm sido amplamente analisados em artigos de revisão recentemente publicados [3,4].

A motivação geral deste trabalho é preparação de eletrocatalisadores nanoparticulados de PtFe suportados em carbono com elevada homogeneidade de forma e tamanho pela metodologia de microemulsões [5], visto que este material pode ser utilizado como catalisador em catodos de células a combustível.

Nanopartículas de Pt-Fe, com composição atômica nominal 80:20, 70:30 e 50:50, foram preparadas utilizando-se microemulsões água/n-heptano/AOT (dietilhexilsulfosuccinato de sódio), mantendo a relação molar água/surfactante,  $w=[\text{água}]/[\text{surfactante}]=8$ . Os precursores metálicos dissolvidos na fase aquosa ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  e  $\text{FeCl}_2$ ) foram reduzidos pela adição de  $\text{NaBH}_4$  sólido. As nanopartículas foram suportadas sobre carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72), que foi adicionado à microemulsão. O material resultante (20% Pt-Fe/C em massa) foi filtrado, lavado, e seco a  $75^\circ\text{C}$ . As amostras foram tratadas em  $\text{H}_2$  a  $200^\circ\text{C}$  (2h). A caracterização física dos materiais foi feita por difração de raios X (XRD), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O comportamento eletroquímico dos catalisadores preparados foi avaliado por voltametria cíclica em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, utilizando um fio de platina como contra-eletrodo, um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) na mesma solução como eletrodo de referência, e uma camada de catalisador contendo  $28\mu\text{g Pt}/\text{cm}^2$  depositada sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho utilizando o método de camada ultra-fina [6].

Os difratogramas de raios-x para os diversos catalisadores preparados são mostrados na Figura 1. O pico largo em torno de  $25^\circ$  corresponde ao suporte de carbono. A análise dos difratogramas mostra que as nanopartículas têm picos de difração característicos da estrutura fcc da Pt. Não se observam picos correspondentes à  $\text{Fe}^0$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nos catalisadores PtFe/C das diversas composições. O tamanho de cristalito foi estimado através da equação de Scherrer assumindo que as partículas são esféricas [7], utilizando-se o pico correspondente aos planos (220) da Pt em  $2\theta \sim 67,4^\circ$ , resultando em valores de 2,5 a 3,6 nm. Após o tratamento térmico das amostras se observa um afinamento dos picos da Pt, que indica um aumento do tamanho de cristalito da Pt.

As Figuras 2a e 2b mostram fotografias obtidas por TEM do catalisador PtFe/C 70:30. Pode-se observar que as nanopartículas encontram-se bem dispersas sobre o suporte e com elevada uniformidade de formato e tamanho. O mesmo foi observado para todos os catalisadores preparados. O histograma do tamanho de partículas do catalisador PtFe/C 70:30 (Figura 2c) mostra uma estreita distribuição de tamanhos (2,0-4,5 nm), sendo 3,0 nm o tamanho médio das partículas para tal catalisador. De maneira geral, os tamanhos de partícula estimados por TEM apresentaram boa concordância com os valores de tamanho de cristalito obtidos por DRX.

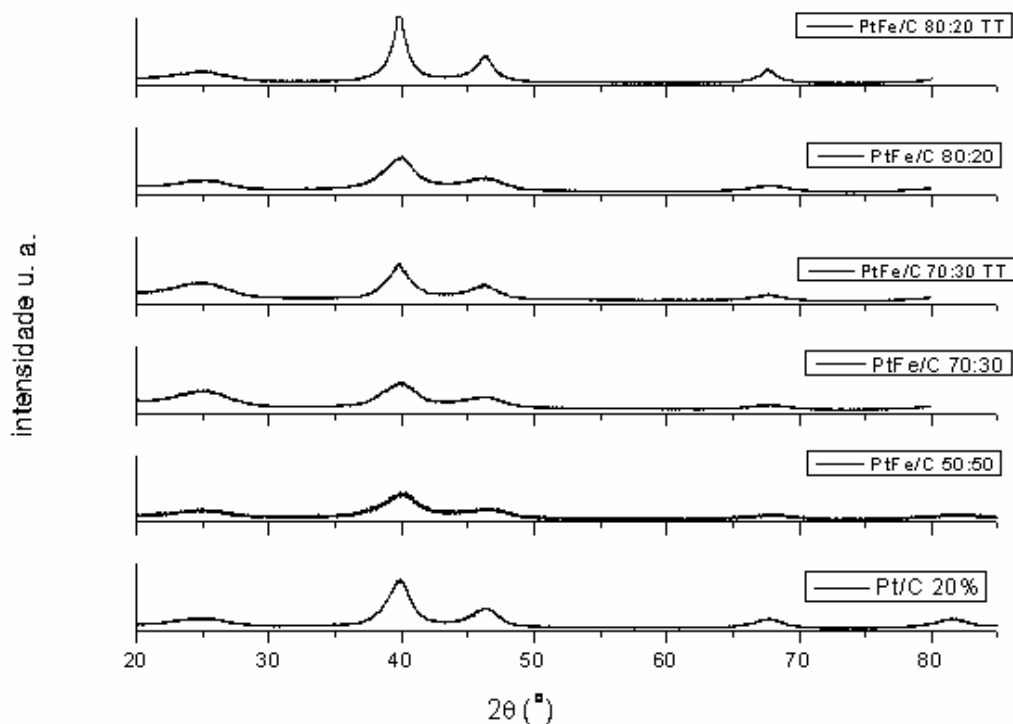


Figura 1. Difrátogramas de raios-x dos catalisadores PtFe/C e Pt/C, composições indicadas na figura.

O comportamento eletroquímico dos materiais preparados foi avaliado por voltametria cíclica em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Os voltamogramas para Pt/C e PtFe/C 50:50 são apresentados na Figura 3. O voltamograma do Pt/C apresenta todos os picos característicos da platina [6]. No entanto, pode-se observar que a presença do ferro no catalisador provoca uma inibição dos picos e um decréscimo da carga de adsorção-dessorção de hidrogênio como mostrado na Figura 3 para o catalisador PtFe/C 50:50. O mesmo efeito foi observado para os demais catalisadores contendo ferro.

Neste trabalho o método de microemulsão empregado para síntese dos catalisadores mostrou-se eficiente, produzindo materiais com alto grau de dispersão das partículas metálicas sobre o suporte e com elevada uniformidade de formato e com uma estreita distribuição de tamanhos.

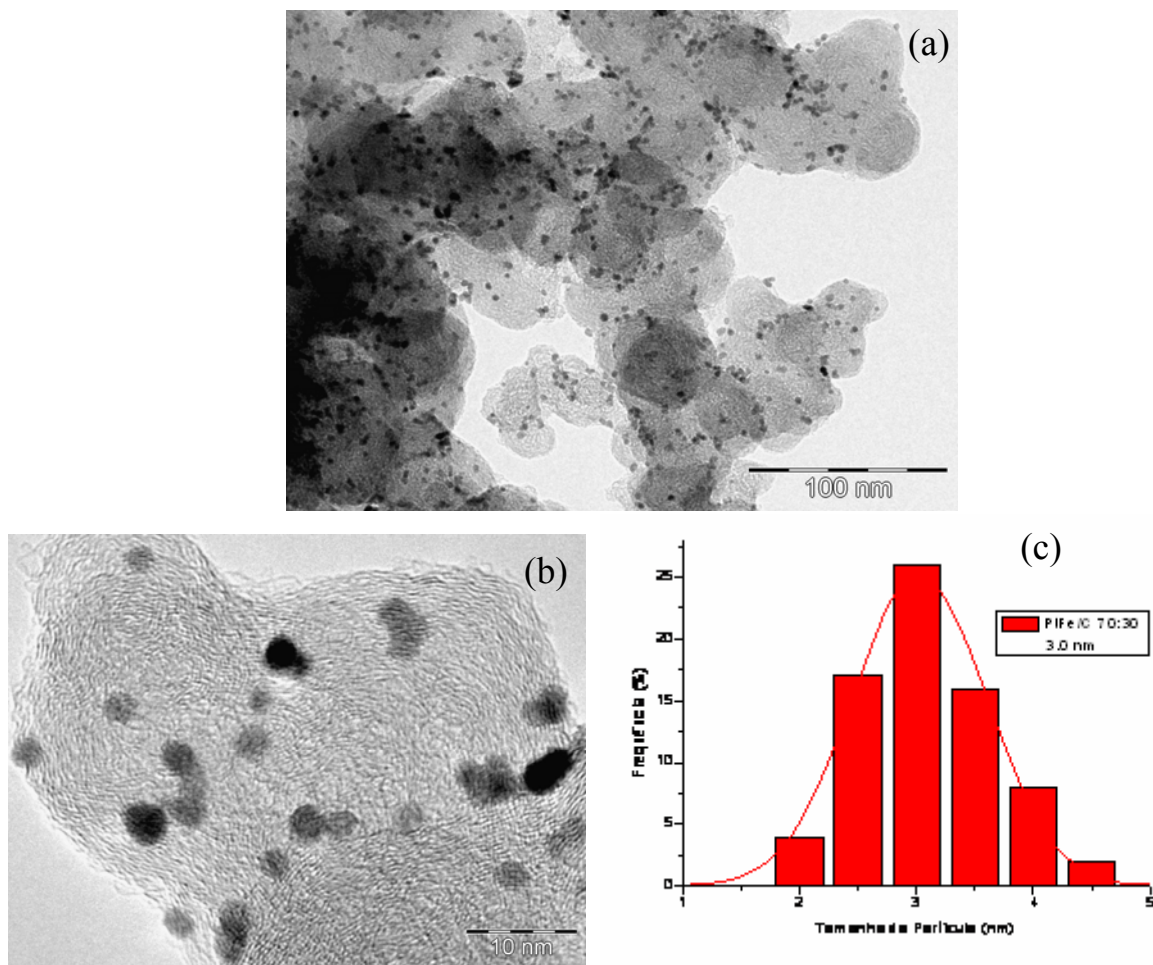


Figura 2. Imagens de TEM do catalisador PtFe/C 70:30 e histograma de distribuição de tamanho de partícula para o catalisador PtFe/C 70:30.

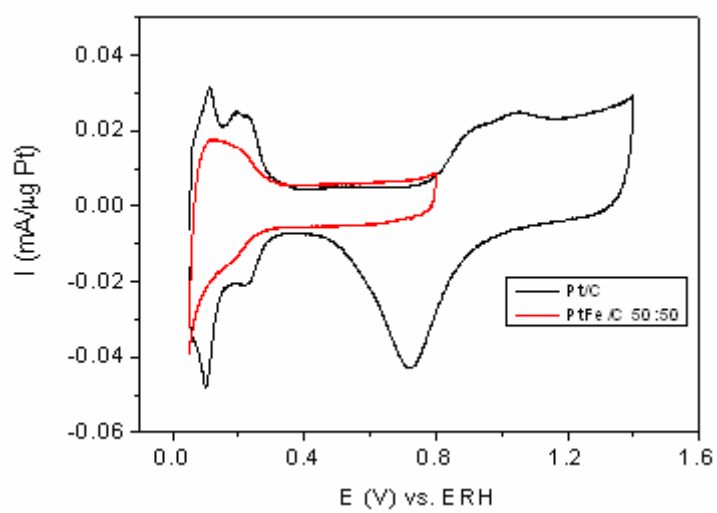


Figura 3. Voltametria cíclica dos catalisadores Pt/C e PtFe/C 50:50 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50 mV/s.

### Referencias Bibliográficas

1. FINKE, G. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications. 1<sup>st</sup> ed. New York, 2002
2. AIKEN J. D. FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis **Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical**, Amsterdam, v. 145, n. 1-2, p. 1-44, Sep 1999.
3. TIAN, J. H. WANG, F. B. SHAN, Z.Q. WANG, R.J. ZHANG, J.Y. Effect of Preparation Conditions of Pt/C Catalysts on Oxygen Electrode Performance in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal of Applied Electrochemistry**. Dordrecht, v 34, n. 5, p.461–467, Nov. 2004
4. ANTOLINI, E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells **Journal of Materials Science**, Dordrecht ,v. 38, n. 14, p. 2995-3005, Jul. 2003.
5. CAPEK, I. Preparation of Metal Nanoparticles in Water-in-oil (w/o) Microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**. Amsterdam, v. 110, n. 1-2 , p 49-74, Jun 2004.
6. SCHMIDT, T. J. GASTEIGER, H. A. Rotating thin-film method for supported catalysts, In: VIELSTICH, W. GASTEIGER, H. A. LAMM, A. **Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications**, 1<sup>st</sup> ed. 2003. Volume 2: Electrocatalysis. Cap. 22, p. 316-333.
7. LI, W. ZHOU, W. LI, H. ZHOU, Z. ZHOU, B. SUN, G. XIN, Q. Nano-structured Pt–Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**. Kidlington, v. 49, n. 7, p. 1045-1055, Mar 2004.

**Bolsa:** FAPESP