

## Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos

J. R. C. Salgado<sup>1</sup>, E. R. Gonzalez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química de São Carlos – USP – CEP 13560-970 - São Carlos – SP - Brasil

**Resumo:** Eletrocatalisadores de Pt/C são preparados por diferentes métodos para a reação de redução de oxigênio em célula a combustível alimentada com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Este trabalho mostra a caracterização física e eletroquímica mediante DRX, MET, VC e CP dos catalisadores de Pt/C preparados por diferentes métodos. Os resultados mostraram que a atividade catalítica está correlacionada com a morfologia e o diâmetro médio das partículas de Pt suportadas em carbono de alta área superficial.

**Palavras-chave:** eletrocatalisadores; Pt/C; MET; tamanho de partículas; células a combustível.

### Introdução

Nas últimas décadas, a crescente demanda de energia e o alto índice de poluição provocado pelo uso de combustíveis fósseis, principalmente em veículos automotores chama a atenção da comunidade científica para a busca de novas fontes de energia, dentre as quais, as células a combustível merecem destaque pela sua elevada eficiência na conversão de energia química em elétrica, de forma limpa e silenciosa [1].

São vários os tipos de células a combustível que estão sendo atualmente pesquisados [2]. Dentre eles, a célula de eletrólito polimérico sólido (PEMFC) é a mais indicada para pequenas plantas estacionárias e veículos automotores, devido à elevada densidade de potência (~1 kW/kg) e por operar a baixa temperatura (desde 25 até 95°C). A PEMFC utiliza como eletrólito uma membrana trocadora de prótons (geralmente Nafion<sup>®</sup>, Du Pont) e eletrodos de difusão de gás (EDG), constituídos por uma camada catalítica formada por platina, ou platina ligada a outros metais menos nobres, suportados em carbono, além de uma camada difusora constituída por uma mistura de politetrafluoretileno

(PTFE) e carbono finamente dividido [3]. A PEMFC pode ser alimentada com hidrogênio gasoso ou com solução de metanol (célula de metanol direto, DMFC) no ânodo. Neste compartimento ocorre a oxidação dos combustíveis acima mencionados, o que gera uma corrente elétrica e prótons que atravessam a membrana até o compartimento catódico, onde o oxigênio do ar atmosférico é reduzido [4].

A Pt dispersa em carbono (Pt/C) é o catalisador por excelência para os processos de oxidação e redução necessários ao funcionamento de uma célula a combustível alimentada por H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, desde que estes reagentes apresentem altos níveis de pureza [5]. Entretanto, para o H<sub>2</sub> proveniente da reforma de outros combustíveis, contendo traços de monóxido de carbono que atua como veneno catalítico da platina, o atual estágio de desenvolvimento desta área de pesquisa sugere o uso de ligas de Pt com metais de transição tais como Ru e Mo, os quais têm sido considerados como os mais ativos para a reação de oxidação de hidrogênio contaminado com CO [6].

Do ponto de vista da viabilidade comercial das células a combustível o problema atual é devido ao alto custo das membranas

\*e-mail:ernesto@iqsc.usp.br

poliméricas utilizadas e dos eletrocatalisadores à base de platina, sendo que as maiores cargas do metal são colocadas no cátodo devido à lenta cinética da reação de redução de oxigênio (RRO) em meio ácido [4]. Por isso, o interesse tem se concentrado em encontrar materiais mais ativos que promovam a RRO com menores cargas, e que por sua vez, sejam mais efetivos na eletrorredução de oxigênio na presença de metanol para as DMFC, uma vez que estas têm como um dos principais problemas o cruzamento de metanol através da membrana polimérica no sentido ânodo-cátodo [7].

Com o objetivo de otimizar a ação catalítica dos eletrodos através da síntese de novos materiais, métodos alternativos de preparação de catalisadores são encontrados na literatura, tais como a pirólise de acetato de ferro II adsorvido em 3, 4, 9, 10-*perylene*tetracarboxylic dianhydride em Ar:H<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub> [8], ou a preparação de materiais alternativos como os macrociclos de metais suportados em carbono [9] e também ligas binárias e ternárias de Pt com metais de transição [10-12].

O tamanho das partículas dos metais suportados em carbono é um parâmetro importante no desempenho dos catalisadores e tem que ser avaliado adequadamente. A escolha do método de preparação dos catalisadores determina o tamanho de partícula que por sua vez desempenha um papel de grande importância na cinética da RRO em termos de atividade eletrocatalítica [13-18].

Controvérsias são encontradas quanto ao efeito do tamanho das partículas em relação à atividade catalítica [16, 18-19]. Geniès e col. [19] investigaram o efeito do tamanho de partículas de platina suportadas em carbono de alta área superficial na atividade eletrocatalítica para a RRO em soluções alcalinas. Utilizando as técnicas de eletrodo de disco rotatório e microscopia eletrônica de transmissão, os autores observaram uma menor atividade catalítica com o decréscimo do tamanho das partículas. Eles relacionaram a atividade catalítica a uma forte adsorção de espécies oxigenadas na superfície do catalisador. Por outro lado, Watanabe e col. associaram a atividade catalítica à distância entre os cristais, concluindo que para distâncias de até 20 nm entre os cristais a atividade específica era máxima. Além desses valores a atividade permanece constante [15].

Discussões detalhadas referentes às considerações do tamanho das partículas, atividade catalítica e orientação cristalográfica preferencial dos catalisadores também foram feitas por outros pesquisadores [16, 20]. Os estudos mostram que a atividade eletrocatalítica dos materiais de Pt dispersos em carbono para a RRO em soluções ácidas é sensível à estrutura da superfície do metal e que a atividade específica depende do tamanho das partículas de Pt.

Neste trabalho avaliam-se catalisadores de Pt suportados em carbono, preparados por várias metodologias, para a RRO. Esta avaliação consiste na caracterização física e eletroquímica mediante técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Voltametria Cíclica (VC) e verificação do desempenho dos catalisadores em uma célula a combustível unitária alimentada com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> que opera com membrana polimérica (Nafion<sup>®</sup>) como eletrólito.

## Procedimento experimental

### Preparação de catalisadores

Os catalisadores de Pt suportados em carbono (Pt/C, 20% em massa do metal) foram preparados pela técnica de impregnação de carbono de alta área superficial (~240 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, Vulcan XC-72, Cabot) com uma solução de ácido hexacloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Johnson Matthey) seguida da redução direta com diferentes agentes redutores. Assim, foram utilizados os métodos do ácido fórmico (MAF) [21], Watanabe e col. (MW) [15], borohidreto (MB) [22] e Shukla e col. (MS) [11]. Como padrão de comparação foi utilizado o catalisador Pt/C comercial (E-TEK).

### Caracterização Física

#### Difratometria de raios X

As análises de DRX foram feitas num Difrátometro Universal de Raios-X (URD-6, Carl Zeiss-Jena), radiação Cu (K± 1,5406 Å) e velocidades de rotação de 3 e 0,02° min<sup>-1</sup> nos intervalos de 2<sub>θ</sub> entre 20-100 e 30-50°, respectivamente. Para determinar o tamanho médio das partículas (d) utilizou-se o pico referente ao plano (111) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt em torno de 2<sub>θ</sub> = 40° e empregou-se a

equação de Scherrer [23]:  $d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$ , onde,  $d$

é o diâmetro médio das partículas;  $k$ : constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,9);  $\lambda$ : comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å) e  $\theta$ : a largura à meia altura do pico (rad). A área específica ( $S$ ) foi calculada através da equação [24]:

$$S = \frac{6 \times 10^4}{\rho d}, \text{ onde, } S \text{ é área específica (m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ Pt)}$$

e  $\rho$  a densidade da Pt (21,4 g cm<sup>-3</sup>).

### Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia da superfície dos catalisadores de Pt suportada em carbono, o diâmetro médio e a distribuição do tamanho das partículas foram determinadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras foram preparadas com a dispersão dos catalisadores de Pt/C em água e tratamento em um banho ultrassônico durante 10 minutos. Posteriormente, o material foi depositado sobre uma grade de Cu (3 mm de diâmetro e 300 mesh) recoberta com grafite. Para determinar o tamanho médio das partículas, as imagens foram obtidas em diferentes regiões das amostras com um aumento de 150 kx e para a construção dos histogramas tomou-se um conjunto em torno de 300 partículas para cada amostra. As medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME/LNLS-Campinas/SP) empregando o microscópio eletrônico de alta resolução (JEOL, JEM-3010, URP), com operação a 300 kV e ponto de resolução de 0,17 nm.

### Caracterização Eletroquímica

#### Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pt/C foi feita através de voltametrias cíclicas (VC's) para elucidar as propriedades superficiais dos materiais e determinar a área eletroquimicamente ativa [5,16,18]. O catalisador suportado foi misturado a uma pequena quantidade de PTFE (Teflon TM30, Du Pont), acomodado na cavidade de um eletrodo

de camada fina porosa (eletrodo de trabalho) e acoplado a um sistema comercial de eletrodo de disco rotatório (PINE Instruments). Este sistema é muito utilizado para estudos da cinética da RRO em soluções alcalinas e ácidas [5]. Uma placa de platina lisa (área de 2 cm<sup>2</sup>) foi utilizado como eletrodo auxiliar e o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi usado como eletrodo de referência. Os VC's foram obtidos em solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> (Merck) saturado com gás argônio (super seco, White Martins) por aproximadamente 30 minutos. A região de potencial de trabalho foi limitada pela redução de hidrogênio e pela oxidação da água no intervalo de 0,100 a 1,200 V vs. ERH. Todos os experimentos foram realizados na velocidade de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup> e a 25°C. A área eletroquimicamente ativa foi determinada pela integração da carga de oxidação de hidrogênio, região compreendida entre 0,100 e 0,300 V vs. ERH, assumindo-se uma carga de 210 ¼C cm<sup>-2</sup> para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre Pt lisa [15]. O equipamento utilizado foi um Potenciostato 1285A (Solartron), conectado a um microcomputador Pentium 700 MHz com o Software Corrware for Windows.

#### Curvas de Polarização em PEMFC

Para verificar o desempenho eletroquímico dos catalisadores de Pt/C em PEMFC alimentadas com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> foram confeccionados eletrodos de difusão de gás. Estes eletrodos são constituídos por uma camada difusora composta de pó de carbono (Vulcan XC-72) e 15% em peso de PTFE. Esta dispersão foi distribuída sobre um tecido de carbono (PWB-3, Stackpole). Uma camada catalítica constituída de uma suspensão homogênea formada de Pt/C com 0,4 mg Pt cm<sup>-2</sup> (20% de Pt/C), solução de Nafion<sup>®</sup> (Aldrich, 5%) e isopropanol (Merck) foi aplicada sobre a camada difusora. Os eletrodos, após secos a 80°C durante 1 hora, são colocados aos pares, um de cada lado da membrana (Nafion<sup>®</sup> 115) previamente tratada [3], e submetidos à prensagem a quente (125°C e 50 kg cm<sup>-2</sup>) durante 2 minutos [3].

A área geométrica dos eletrodos de trabalho foi de 4,62 cm<sup>2</sup>. A célula foi acoplada a uma estação de testes provida de câmaras de umidificação para os gases reagentes por onde estes são introduzidos com controle da temperatura e pressão. As temperaturas das câmaras de

umidificação dos gases reagentes, oxigênio e hidrogênio, foram 85 e 95°C, respectivamente, com os gases à pressão atmosférica. A temperatura da célula foi de 80°C. Termopares foram conectados à célula e aos umidificadores de gases para o controle da temperatura.

O equipamento utilizado foi uma fonte estabilizada, modelo TCA 20-50 BR1A da TECTROL®, que permite o ajuste da corrente. A leitura do potencial da célula unitária foi feita através de multímetros (ICE2-1K-2000 e ET-2001-MINIPA).

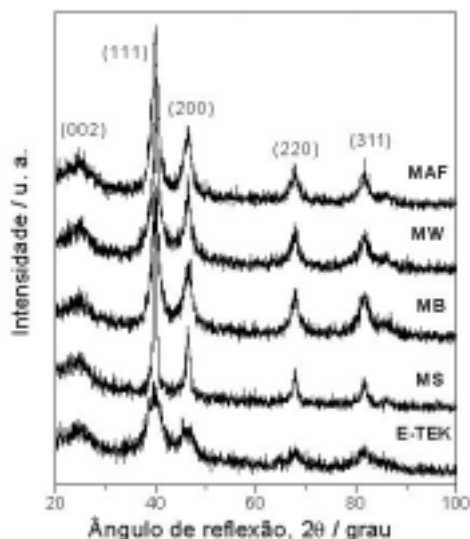
As curvas de polarização foram obtidas após condicionamento do sistema durante 90 minutos em 500 mA cm<sup>-2</sup>.

## Resultados e discussão

### Caracterização Física

#### Difratometria de raios X

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X para os catalisadores de Pt/C preparados por vários métodos. Observa-se que os difratogramas apresentam picos pouco intensos em  $2\theta = 40, 46, 67, 82$  e  $86$  correspondentes aos planos: (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da platina pura, além da face de difração (002) correspondente ao suporte de carbono [26].



**Figura 1.** Difratogramas de raios X para os catalisadores com 20% de Pt/C preparados pelos métodos: MAF, MW, MB, MS e comercial E-TEK.

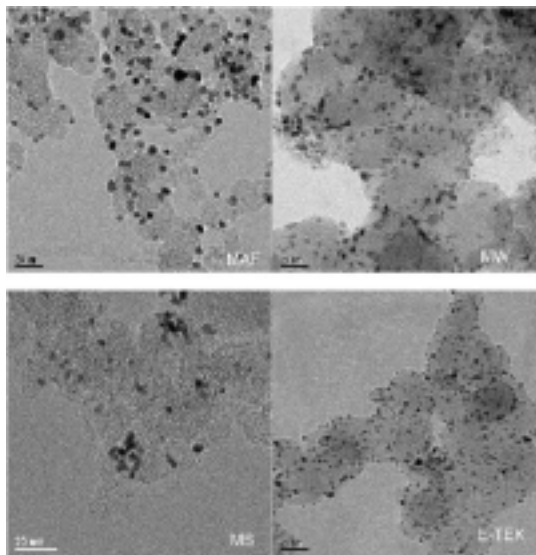
O tamanho médio das partículas de Pt suportadas sobre carbono foi determinado por DRX empregando a equação de Scherrer [23] e assumindo partículas esféricas. Neste caso, o pico (111) da estrutura fcc da platina foi escolhido para os cálculos e fez-se um ajuste gaussiano para eliminação dos sinais correspondentes a ruídos apresentados pelos difratogramas. A partir dos picos de difração foram calculados também os parâmetros de rede pelo refinamento da cela unitária fcc pelo método de mínimos quadrados[27]. Os valores do tamanho médio das partículas e do parâmetro de rede estão apresentados na Tabela I. A literatura registra como valores do diâmetro médio e do parâmetro de rede das partículas de Pt/C E-TEK 2,5 e 0,39231 nm, respectivamente [24, 28]. Comparando-se estes resultados e os valores calculados (Tabela I) verifica-se que os diâmetros das partículas de Pt nos materiais preparados pelos diferentes métodos são maiores (4,3–9,3 nm) do que o material comercial. Portanto, estas diferenças estão relacionadas com os precursores usados na preparação, e também com a velocidade da adição dos reagentes redutores, a pureza dos materiais e a temperatura de redução. Quanto aos valores do parâmetro de rede, as pequenas variações estão dentro da faixa dos desvios padrões (Tabela I).

#### Microscopia Eletrônica de Transmissão

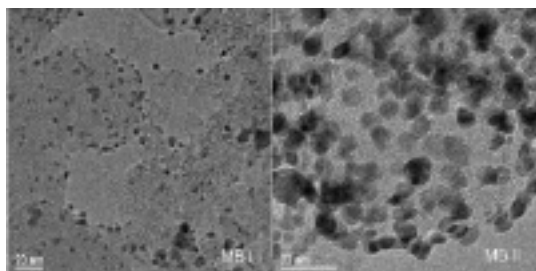
A caracterização física dos catalisadores de Pt/C por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi conduzida com objetivo de avaliar a morfologia da superfície dos materiais, determinar o diâmetro médio e estimar a distribuição do tamanho das partículas de Pt suportada sobre o carbono.

Nas Figuras de 2 e 3 são mostradas as micrografias numa magnificação de 150 kx para os catalisadores de Pt/C preparados por diferentes metodologias. Os resultados mostram que os catalisadores de Pt/C preparados pelos MAF e MW apresentam distribuição uniforme e homogênea em quase todas as regiões analisadas, como indicam a Figura 2. Já os materiais preparados pelo MS (Figura 2) mostram regiões com poucas partículas de Pt ancoradas sobre o suporte de carbono e em outras, observa-se a formação de aglomerados, devido ao

agrupamento de partículas menores. Os materiais preparados pelo MB apresentam algumas regiões com partículas que apresentam pouca dispersão em suporte de carbono, como é ilustrado na Figura 3 (MB I), e outras com excesso de partículas (Figura 3- MB II).



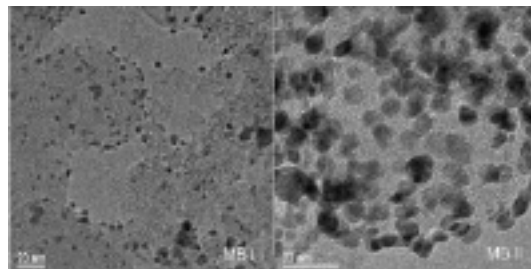
**Figura 2.** Micrografias obtidas por MET para os catalisadores com 20% de Pt/C preparados pelos métodos: MAF, MW, MS e comercial E-TEK. Magnificação 150 kx.



**Figura 3.** Micrografias obtidas por MET para os catalisadores com 20% de Pt/C preparados pelo MB em duas distintas regiões, MB I e MB II. Magnificação 150 kx.

Para a construção dos histogramas da distribuição do tamanho das partículas foram contadas em torno de 300 partículas de Pt para cada amostra. Para a amostra preparada pelo MS contou-se em torno de 80 partículas, visto que,

para este método ancorou-se uma menor quantidade de partículas de Pt sobre o carbono. A Figura 4 mostra os histogramas da distribuição do tamanho das partículas para catalisadores preparados pelos diferentes métodos. Observa-se que para o catalisador preparado pelo MAF, 55% das partículas têm diâmetros entre 3,5 e 4,5 nm. Já o MW apresenta 94% das partículas com diâmetros entre 2 e 6 nm e quantidades praticamente iguais para cada diâmetro. Por outro lado, o MB apresenta diâmetros menores com aproximadamente 77% das partículas entre 2 e 3 nm. O método do MS é o método de preparação que ancorou uma menor quantidade de partículas de Pt com 92% das partículas compreendidas entre 2,5 e 5,5 nm. O material comercial E-TEK apresentou 56% do total das partículas entre 2 e 3 nm de diâmetro. Comparando-se os resultados da distribuição do tamanho das partículas dos vários métodos de preparação, MAF, MW, MB e MS, verificou-se que o MB é o método que apresentou uma distribuição do tamanho das partículas mais próxima do material comercial E-TEK.



**Figura 4.** Histogramas da distribuição do tamanho de partículas com 20% de Pt/C. Magnificação 150 kx.

A Tabela I apresenta os valores do diâmetro médio, área específica e o parâmetro de rede para os catalisadores de Pt/C preparados por diferentes metodologias. Observa-se que os valores do tamanho das partículas para os materiais de Pt/C obtidos por DRX estão próximos dos valores obtidos por TEM, com exceção dos materiais preparados pelo MS, que são consistentes com os resultados encontrados em outros trabalhos [24].

**Tabela I.** Diâmetro médio (d), área específica (S) e parâmetro de rede (a) para os catalisadores de Pt/C preparados por diferentes metodologias.

| Método | $d_{DRX} / \text{nm}$ | $S / \text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{Pt}$ | $a / \text{nm}$       | $d_{MET} / \text{nm}$ |
|--------|-----------------------|--|-----------------------|-----------------------|
| MAF    | 4,5                   | 62                                       | $0,39075 \pm 0,00193$ | 3,2-5,4               |
| MW     | 5,4                   | 52                                       | $0,39075 \pm 0,00188$ | 2,7-5,5               |
| MB     | 4,4                   | 64                                       | $0,39102 \pm 0,00079$ | 3,0-3,9               |
| MS     | 9,3                   | 30                                       | $0,39152 \pm 0,00274$ | 3,1-5,3               |
| E-TEK  | 2,8                   | 100                                      | $0,39041 \pm 0,00285$ | 1,6-3,0               |

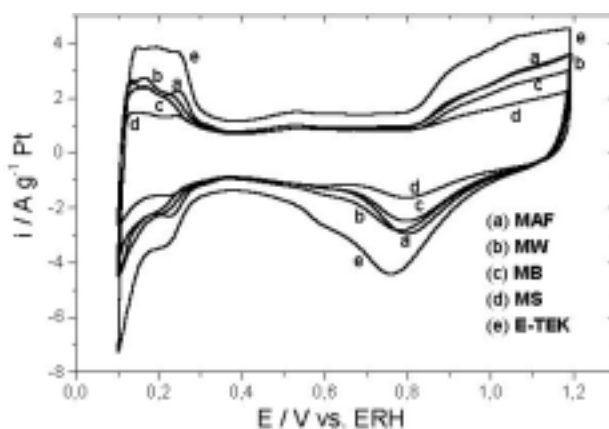
## Caracterização Eletroquímica

### Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica tem sido muito utilizada para caracterizar catalisadores de Pt lisa [25], platina e ligas bimetálicas Pt-M [M = Co, Cr e Ni] suportadas em carbono [16, 18], com o intuito de determinar a área eletroquimicamente ativa e também para caracterizar as propriedades superficiais dos eletrodos [5].

Os voltamogramas cíclicos em meio ácido para os catalisadores com 20% de Pt/C preparados por diferentes métodos exibiram perfis característicos da Pt policristalina suportada em carbono [5], como ilustra a Figura 5. Para todos os materiais estudados, observam-se picos pouco definidos na região de adsorção e dessorção de hidrogênio, compreendida entre 0,100 e 0,300 V vs. ERH. Os picos, se bem

definidos, seriam atribuídos a dessorção de átomos de hidrogênio provenientes de sítios de Pt com rede cristalina bem definida, e também característicos de tamanho de partículas menores [16-17]. Por se tratar de um material policristalino, constituído de partículas de diversos diâmetros e suportado em carbono, não se pode esperar uma melhor resolução dos picos apresentados na Figura 5. É também observada uma diminuição nas densidades de corrente para os materiais preparados por MAF, MW e MB, em relação ao catalisador Pt/C E-TEK, que podem ser atribuídas a uma menor área eletroquimicamente ativa dos materiais como consequência dos maiores tamanhos das partículas de Pt, como é observado pelo diâmetro médio determinado por DRX e MET (Tabela I).



**Figura 5.** Voltamogramas cíclicos para os eletrodos com 20% de Pt/C preparados pelos métodos: (a) MAF; (b) MW; (c) MB; (d) MS e (e) E-TEK em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  saturada com argônio.  $n = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

A área eletroquimicamente ativa foi determinada pela integração da carga envolvida no processo de dessorção de hidrogênio, região compreendida entre 0,100 e 0,300 V vs. ERH, assumindo-se uma carga de  $210 \frac{1}{4} C cm^{-2}$  para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre Pt lisa [15]. Este método, apesar de aproximado, reflete de forma real a área disponível para as reações eletroquímicas. A partir das cargas envolvidas, os valores calculados foram 26, 23 e 22  $m^2 g^{-1}$  de Pt para MAF, MW e MB, respectivamente, e 13  $m^2 g^{-1}$  de Pt para o MS e 38  $m^2 g^{-1}$  de Pt para o material comercial Pt/C E-TEK. Observam-se valores similares para as partículas preparadas para MAF, MW e MB e para o MS valores menores comparados com os materiais de Pt/C comercial. Os valores das áreas eletroquimicamente ativas dos materiais com 20% de Pt/C preparados neste trabalho foram menores que os valores encontrados por alguns autores [5, 17].

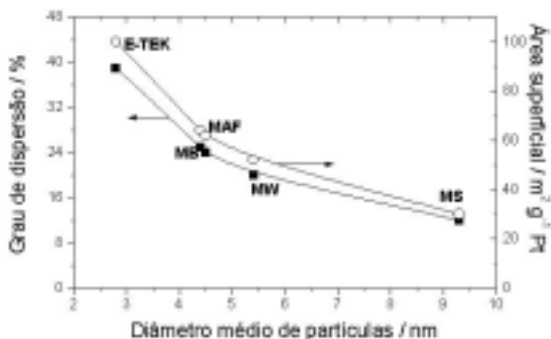
Comparando-se os valores das áreas eletroquimicamente ativas com os de tamanho de partículas obtidos por DRX e TEM, observa-se que os tamanhos de partículas para os materiais preparados por MAF, MW e MB conduzem valores muito próximos e condizentes com os valores encontrados pela área eletroquimicamente ativa. A maior área ativa do material Pt/C comercial E-TEK deve ser consequência do menor tamanho de partículas. Portanto, estes resultados mostram uma correlação entre a área eletroquimicamente ativa e o tamanho de partícula.

Comparando-se os valores das áreas eletroquimicamente ativas calculadas por VC's com as áreas específicas obtidas através do tamanho de partículas (DRX), observa-se que os valores das áreas ativas foram muitos menores. Estes resultados indicam que uma menor quantidade de partículas de Pt presentes no eletrodo estão sendo efetivamente utilizadas no processo eletroquímico. As razões destas discrepâncias podem ser explicadas pela pouca área exposta da Pt e/ou superfície do material em contato com o eletrólito em eletrodos de camada fina porosa. Outros fatores que podem contribuir seriam: (i) a presença de impurezas devido aos métodos de preparação dos materiais de Pt/C, que resultariam em um decréscimo da área para o processo de adsorção e conseqüente dessorção de hidrogênio e (ii) o cálculo para determinar a área específica é efetuado considerando-se que a área do

catalisador corresponde à somatória da área de todas as partículas presentes () e portanto considera que toda a área da partícula esta exposta. Considerando esses resultados, seria interessante definir a fração de área eletroquimicamente ativa como sendo a relação entre a área determinada por VC e a área específica determinada através do tamanho das partículas (DRX). Este valor é de 42, 44 e 41% para os materiais MAF, MW e MB, respectivamente. Para o material comercial E-TEK é mais baixo, 38%, o que poderia ser consequência da menor atividade catalítica de partículas mais pequenas, características desse material.

Um outro parâmetro muito importante na caracterização de electrocatalisadores é o grau de dispersão de catalisadores de Pt sobre carbono. Teoricamente, o grau de dispersão é dado pelo número de átomos na superfície do cristalito dividido pelo número total de átomos nas partículas, e pode ser estimado para qualquer valor de tamanho de partículas [24]. Os valores obtidos para os catalisadores Pt/C preparados por vários métodos foram 24% para o MAF, 20% para o MW, 25% para o MB, 13% para o MS e 38% para o material comercial E-TEK.

Uma correlação dos parâmetros grau de dispersão, área específica e o tamanho de partículas de Pt pode ser visto na Figura 6. Observa-se que com a diminuição do diâmetro das partículas de platina aumenta o grau de dispersão e a área específica dos materiais de Pt ancorada em carbono. Portanto, estes resultados mostram claramente o efeito do tamanho das partículas na caracterização da atividade superficial dos materiais dispersos em carbono.



**Figura 6.** Correlação do grau de dispersão vs. diâmetro médio das partículas e área específica.

### Curvas de Polarização em PEMFC

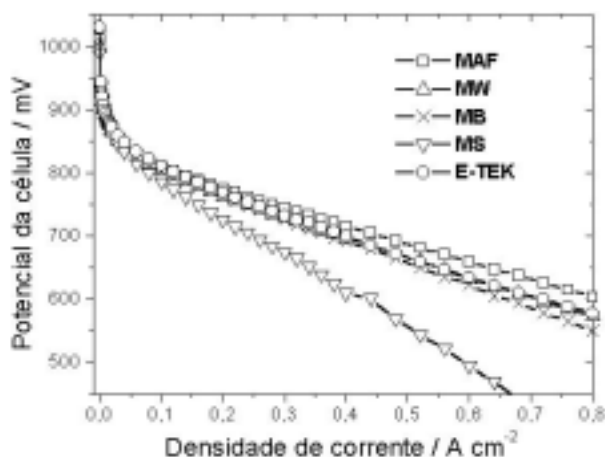
Para avaliar o desempenho dos catalisadores de Pt/C preparados por diferentes metodologias para a RRO em PEMFC foram preparados os eletrodos de difusão de gás, montado o sistema com o conjunto eletrodo/membrana, e extraídas as curvas de polarização, como mencionado na parte experimental. A Figura 7 mostra as curvas de polarização (CP's) para os materiais de Pt/C preparados por vários métodos. Exceto para os materiais preparados pelo MS, os resultados são bastante satisfatórios para o desempenho nas células a combustível unitária alimentadas com  $H_2/O_2$ . Os materiais preparados pelo MAF, MW e MB apresentaram os melhores desempenhos e são comparáveis, até melhores que àqueles obtidos para o material comercial E-TEK. Os materiais preparados pelo MS mostraram desempenhos inferiores aos preparados pelos demais métodos. Este fato pode estar relacionado com o tamanho das partículas, uma vez que o diâmetro médio determinado por DRX foi o maior dentre os catalisadores investigados (9,3 nm), e/ou a uma distribuição não homogênea das poucas partículas sobre o suporte de carbono.

Os desempenhos nas CP's dos materiais preparados pelo MAF, MW e MB foram semelhantes, e estes materiais apresentam tamanhos de partículas dentro do mesmo intervalo. O material

comercial Pt/C E-TEK que possui diâmetro de partículas menores (56% entre 2-3 nm) apresentou baixa fração eletroquimicamente ativa (38%) comparado com os materiais preparados por MAF, MW e MB. Desta forma, a atividade catalítica é dependente do efeito do tamanho das partículas, como observado pelos resultados obtidos por VC's e CP's, mas parece depender principalmente da distribuição das partículas de Pt dispersas sobre o carbono, como mostraram os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão.

### Conclusões

Na comparação das áreas eletroquimicamente ativas calculadas por VC's para os materiais com 20% de Pt/C preparados por diferentes metodologias com os tamanhos das partículas obtidos por DRX e MET, encontrou-se que para os materiais preparados por MAF, MW e MB existe uma boa correlação entre esses dois parâmetros. Na avaliação dos catalisadores, encontrou-se que o tamanho médio das partículas e a dispersão no suporte de carbono afetam a atividade catalítica para a RRO em PEMFC alimentadas com  $H_2/O_2$ . Os melhores desempenhos foram encontrados para os materiais preparados pelo MAF, MW e MB, que resultaram comparáveis ao material padrão E-TEK.



**Figura 7.** Curvas de polarização para os eletrodos com 20% de Pt/C preparados pelos métodos: (-£-) MAF; (-D-) MW; (-x-) MB; (-N-) MS e (-o-) E-TEK. 0,4 mg de Pt  $cm^{-2}$ ; 15% de PTFE; Nafion<sup>®</sup> 115. P = 1 atm;  $T_{célula} = 80^{\circ}C$ .  $T_{H_2/O_2} = 95/85^{\circ}C$ .



## Agradecimentos

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME/

LNLS) – Campinas (SP); Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) N°: 99/06430-8.

J. R. C. Salgado, E. R. Gonzalez. Correlation between catalytic activity and particle size of Pt/C prepared by different methods.

---

**Abstract:** Pt/C electrocatalysts prepared by different methods were studied for the oxygen reduction reaction in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cells. This work analyses the physical and electrochemical characterization of Pt/C prepared by different methods by XRD, TEM, CV and CP. It was found that the electrochemical activity is correlated with the morphology and with the particle size of the catalysts.

**Keywords:** electrocatalysts; Pt/C; TEM; particle size; fuel cells.

---

## Referências bibliográficas

- [1] E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez. *Quim. Nova* 12(3)(1989) 268.
- [2] H. Wendt, M. Linardi, E. M. Aricó. *Quim. Nova* 25(3)(2002) 470.
- [3] V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez. *J. Appl. Electrochem.* (26)(1996) 297.
- [4] C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich. *Electrochemistry*. Wiley-VCH, Nova York, p. 338-384, 1998.
- [5] J. Perez, E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli. *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1329.
- [6] T. R. Ralph, M. P. Hogath. *Platinum Metals Rev.* 46 (1)(2002) 3.
- [7] J. F. Drillet, A. Ee, J. Friedemann, R. Kötz, B. Schnyder, V. M. Schmidt. *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1983.
- [8] G. Faubert, R. Côté, J. P. Dodelet, M. Lefèvre, P. Bertrand. *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2589.
- [9] P. Gouérec, M. Savy. *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2653.
- [10] T. Toda, H. Igarashi, H. uchida, M. Watanabe. *J. Electrochem. Soc.*, 146 (10)(1999) 3750.
- [11] A. K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M. S. Hegde. *J. Electroanal. Chem.*, 504 (2001) 111.
- [12] M. Neergat, A. K. Shukla, K. S. Gandhi. *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 373.
- [13] M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara, A. Ohta. *J. Electrochem. Soc.* 145 (11)(1998) 3708.
- [14] G. S. Kumar, M. Raja, S. Parthasarathy. *Electrochim. Acta* 40 (3)(1995) 285.
- [15] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart. *J. Electroanal. Chem.* 261 (1989) 375.
- [16] K. Kinoshita. *J. Electrochem. Soc.* 137 (3)(1990) 845.
- [17] G. Tamizhmani, J. P. Dodelet, D. Guay. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1)(1996) 18.
- [18] M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim. *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4211.
- [19] L. Geniès, R. Faure, R. Durand. *Electrochim. Acta* 44 , (1998) 1317.
- [20] J. McBreen, S. Mukerjee. In situ x-ray absorption studies of carbon-supported Pt and Pt alloy nanoparticles. In *Interfacial electrochemistry theory, experiment and application*, A. Wieckowski, New York. p. 895-914, 1999.
- [21] E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli, A. N. L. Pinheiro, J. Perez. *Brazilian Patent*, INPI-SP n. 00321, 1997.
- [22] A. M. C. Luna, G. A. Camara, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli. *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 222.
- [23] B. D. Cullity. In *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Co., 1980.
- [24] K. A. Starz, E. Auer, T. Lehmann, R. Zuber. *J. Power Sources*, 84 (1999) 167.
- [25] N. M. Markovic, P. N. Ross Jr. Electrocatalysis at well-defined surface: kinetics of oxygen reduction and hydrogen oxidation/evolution on Pt (hkl) electrodes. In *Interfacial electrochemistry theory, experiment and application*, A. Wieckowski, Nova York. p. 821-841, 1999.
- [26] E. Antolini, R. R. Passos, E. A. Ticianelli. *Electrochim. Acta* 48 (2002) 263.
- [27] Y. P. Mascarenhas, J. M. V. Pinheiro. Programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados, SBPC, 1985.