

NANOPARTÍCULAS DE Pt SUPORTADAS EM TiO₂ COMO CATALISADORES PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Adriane V. Rosario¹, Elisabete I. Santiago², Adriano C. Rabelo¹, Marcelo Linardi² e Ernesto C. Pereira¹

¹ Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC – Departamento de Química – UFSCar, São Carlos – SP - Brasil; ² Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN, São Paulo - SP – Brasil.

vr.adriane@gmail.com

RESUMO: Nanopartículas de Pt suportadas em TiO₂ preparadas pelo método de Pechini tiveram sua atividade catalítica avaliada para a reação de oxidação de hidrogênio em células a combustível de membrana polimérica. Eletrodos contendo 0,4 mg de Pt/cm² nas proporções molares Pt/TiO₂ de 7, 20 e 50% em mol foram preparados. A caracterização dos sistemas foi realizada por meio de curvas de polarização em testes em célula a combustível unitária. Os resultados indicaram uma melhora no desempenho da célula com a diminuição da quantidade relativa de Pt nos compósitos Pt-TiO₂. Um melhor desempenho também foi observado para o eletrocatalisador com 7% de Pt quando o anodo foi alimentado por uma mistura de H₂/CO (100 ppm), caracterizado pelo menor sobrepotencial de oxidação de CO, mostrando uma maior tolerância no envenenamento por CO. Adicionalmente, as células contendo os eletrodos preparados com os catalisadores de menor proporção de Pt (Pt(7)-TiO₂ e Pt(20)-TiO₂) apresentaram desempenho superior quando comparadas a uma célula cujo anodo era formado pelo catalisador comercial, Pt/C (E-TEK).

Palavras-chave: Pt suportada, TiO₂, células a combustível

INTRODUÇÃO

As células a combustível que utilizam membrana polimérica como eletrólito, conhecidas como PEMFC (Proton Exchange Membran Fuel Cell), são os sistemas de conversão de energia química em energia elétrica considerados mais promissores, apresentando como principais vantagens a alta eficiência com baixa emissão de poluentes.

Nestas células de baixa temperatura de operação, a platina é usada como catalisador para ambas as reações, catódica e anódica. Essa platina, preferencialmente de dimensões nanométricas, deve ser dispersa em carbono de elevada área superficial. A estrutura porosa e alta área superficial do carbono mesoporoso utilizado como suporte nos materiais catalíticos permite uma fina dispersão das nanopartículas de Pt resultando numa grande superfície ativa cataliticamente, bem como, favorece o transporte de massa tanto de reagentes como de produtos. Entretanto, a corrosão do carbono que ocorre a potenciais acima de 0,9 V vs. EPH [1] pode resultar numa redução no desempenho da célula a combustível em função de uma perda de área ativa do catalisador. Além disso, embora a platina seja um excelente eletrocatalisador para a reação de oxidação de H₂ (ROH), quando na presença de traços de monóxido de carbono (CO, acima de 10 ppm), sub-produto de processos de produção de H₂ via reforma de combustíveis primários (etanol, gás natural, biomassa), ocorre uma forte adsorção de CO, que bloqueia os sítios de adsorção de hidrogênio, causando uma drástica diminuição da densidade de energia. Somando-se a isso, o alto custo desta tecnologia contribui para dificultar a comercialização desses sistemas. Uma das alternativas para diminuir os custos associados aos componentes de células seria a redução da quantidade de platina nos eletrodos.

O uso de óxidos semicondutores, tais como ZrO₂, WO₃, SnO₂ e TiO₂, tem se mostrado uma abordagem efetiva no aumento da atividade catalítica e estabilidade de catalisadores a base de Pt [2]. Estudos recentes têm mostrado que Pt suportada sobre TiO₂ são mais estáveis comparadas aos catalisadores convencionais suportados em carbono [3].

Uma vez que, a condutividade da titânia é relativamente baixa, o que de certo modo também é um fator limitante ao desempenho da célula, a combinação de ambos os suportes, carbono e titânia, têm se mostrado eficiente no propósito de aumentar a durabilidade de operação de células em operação [4-5]. Adicionalmente, a titânia também apresenta como característica a habilidade em estabilizar o metal nobre catalisador e aumentar a sua tolerância a CO, devido à forte interação metal-óxido [6,7].

Neste trabalho, são apresentados os resultados de desempenho de células montadas com anodos preparados com nanopartículas de Pt suportadas em TiO₂ sintetizadas por uma rota alternativa. A quantidade de platina no catalisador foi variada e avaliada por meio de curvas de polarização em estado estacionário em células a combustível unitárias alimentadas com hidrogênio puro e mistura H₂/CO (100ppm).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de Pt-TiO₂ foram preparadas pelo método de Pechini [8]. Foram usados como precursores isopróximo de titânio (Ti), ácido cítrico (AC) e etileno glicol (EG) numa proporção molar de Ti:AC:EG = 1:8:32. Diferentes quantidades de ácido hexacloroplatínico foram adicionadas à síntese para a obtenção de catalisadores com concentrações nominais de 7, 20 e 50% em mol de Pt em relação ao TiO₂. As soluções precursoras foram tratadas termicamente a 500°C por 2 horas.

Os pós de Pt-TiO₂ foram dispersos em carbono Vulcan XC-72 por meio de agitação mecânica em álcool isopropílico e temperatura ambiente. O material resultante, Pt-TiO₂/C, foi filtrado, lavado exaustivamente com água e seco a 85°C por 2 h. Os eletrodos de difusão de gás foram formados por uma camada difusora e uma camada catalisadora independentes. A camada difusora foi formada pela deposição quantitativa de uma mistura de pó de carbono (Vulcan XC-72R, BASF) e Teflon (PTFE – TE – 306 A, Dupont) em um substrato de tecido de carbono (no wetproofing, E-tek). A camada catalisadora foi formada por uma mistura de eletrocatalisador Pt-TiO₂/C e Nafion, com cargas de 0,4 mg de catalisador/cm² e 35,5 % em massa, respectivamente, e depositada sobre a camada difusora. Os conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) de 5 cm² foram preparados por prensagem a quente a 125°C e pressão de 1000 kg/cm² por 30 minutos. O comportamento dos catalisadores sintetizados foi comparado ao de um catalisador comercial Pt disperso em carbono Vulcan XC-72 (BASF), cujo eletrodo foi preparado sob as mesmas condições citadas acima.

As medidas de polarização foram obtidas por meio do levantamento sistemático de curvas de polarização (potencial vs. densidade de corrente) galvanostaticamente em células a combustível unitárias com o uso de uma estação de teste Eletrocell modelo ECT500 acoplada a uma carga dinâmica Agilent 6060B. As células unitárias foram alimentadas com H₂ ou H₂/CO (100ppm) umidificado a 100°C e pressão de 2,0 atm no ânodo e O₂ umidificado a 90°C e pressão de 1,7 atm no cátodo. A célula foi mantida a 85°C. Previamente às medidas, a célula foi polarizada a 0,7 V ou 0,8V por 2 horas, respectivamente para os sistemas alimentados por H₂ ou H₂/CO, com o objetivo de atingir o estado estacionário.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a caracterização microestrutural, as três diferentes proporções Pt-TiO₂ sintetizadas resultaram em TiO₂ preferencialmente na fase anatase contendo pequenas quantidades de fase rutilo com tamanhos de cristalito da ordem de 15-20 nm. A fase cúbica da platina também foi identificada com a formação de partículas com diâmetros médios de 17 nm.

A Figura 1 mostra as curvas de polarização obtidas para as células unitárias formadas por anodos com diferentes razões molares Pt/TiO₂ e alimentadas por H₂ e H₂/CO (100 ppm). Os perfis de polarização das curvas de H₂, na região de limitação por ativação (até 750mV) das amostras contendo o suporte TiO₂ são similares ao observado para catalisadores a base de Pt, indicando que o mecanismo de oxidação de hidrogênio para ambos os eletrocatalisadores não é alterado, quando na presença de titânia. Por outro lado, o efeito da titânia é mais pronunciado na região de limitação por queda ôhmica. A amostra contendo 50% em mol de Pt apresentou maior sobrepotencial de queda ôhmica, e por consequência, desempenho inferior ao eletrocatalisador de Pt/C comercial. Esse efeito não é evidenciado para as amostras Pt-TiO₂ com 7% e 20% de Pt, cujos desempenhos foram superiores à amostra comercial, apesar da titânia apresentar condutividade elétrica inferior à Pt, o que justificaria os maiores valores de sobrepotenciais de queda ôhmica. Contudo, pode-se considerar a hipótese de uma maior dispersão das partículas de Pt no TiO₂, resultando numa maior área superficial de Pt, visto que as curvas de polarização para as células contendo os eletrodos de Pt(7)-TiO₂/C e Pt(20)-TiO₂/C apresentaram melhores desempenhos em comparação à célula com Pt suportada apenas em carbono. O eletrocatalisador com maior carga de Pt pode ser considerado mais propenso à aglomeração das partículas do metal e, por consequência, diminuição da área ativa para a eletrocatalise. Porém, comparativamente, o tamanho das partículas de platina das amostras sintetizadas é muito maior do que da amostra comercial, 17 nm e 2 nm, respectivamente. Portanto, a área superficial não pode ser unicamente considerada responsável pelo ganho em desempenho energético. Segundo a teoria de Brewer [9,10], a titânia tem um caráter “hypo-d-electron” que interage com metais nobres inertes, como a platina, mudando também sua atividade catalítica. Este efeito tem sido explicado com base na variação da atividade do metal que ocorrem em função de mudanças na energia de adsorção superficial, como resultado de um deslocamento da posição relativa da ligação-d local com o nível de Fermi.

A Figura 2 apresenta os dados de polarização de oxidação de CO para as diferentes amostras estudadas. Assim como observado para a reação de oxidação de H₂, a amostra Pt(7)-TiO₂/C apresenta o melhor desempenho para a reação de oxidação de CO, evidenciado pelos menores valores de sobrepotenciais de oxidação. Esse aumento na tolerância ao CO pode ser atribuído ao efeito de co-catalise da titânia, o que demonstra também ser fortemente dependente da distribuição e interação das partículas Pt-TiO₂.

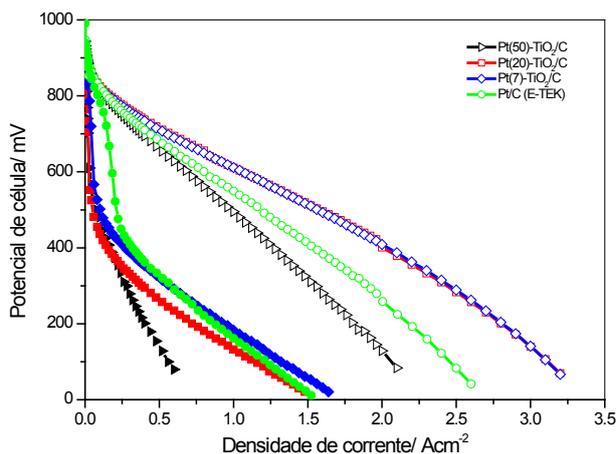


Figura 1: Curvas de polarização das células unitárias com diferentes anodos e alimentadas com O_2 no cátodo e H_2 (símbolos abertos) ou H_2 em presença de 100 ppm de CO (símbolos cheios) no anodo. $T_{\text{célula}} = 85^\circ\text{C}$, O_2 umidificado a 90°C e H_2 umidificado a 100°C ; $P_{H_2} = 2,0 \text{ atm}$; $P_{O_2} = 1,7 \text{ atm}$. Todos os anodos contém $0,4 \text{ mg de Pt/cm}^2$.

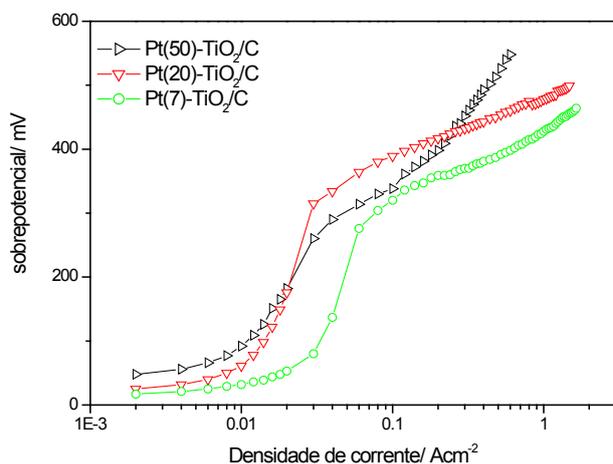


Figura 2: Curvas de polarização de oxidação de CO. Os sobrepotenciais dos anodos foram obtidos pela diferença dos potenciais de célula entre H_2/CO (100 ppm) e H_2 (símbolos abertos). $T_{\text{célula}} = 85^\circ\text{C}$, O_2 umidificado a 90°C e H_2 umidificado a 100°C ; $P_{H_2} = 2,0 \text{ atm}$; $P_{O_2} = 1,7 \text{ atm}$.

CONCLUSÕES

O crescimento e incorporação de nanopartículas de Pt durante a síntese de TiO_2 pelo método de Pechini mostrou ser uma simples e efetiva alternativa para a obtenção de materiais catalíticos usados em PEMFC. Entre as três composições Pt- TiO_2 avaliadas, os melhores resultados foram obtidos com os eletrodos preparados com a menor razão molar Pt- TiO_2 (7 % em mol de Pt). Esta composição resultou em uma maior tolerância a CO e também em melhora no desempenho da célula para a reação de oxidação de H_2 em comparação a um eletrodo preparado com um catalisador comercial somente a base de Pt e carbono.

Este estudo ilustra a potencial aplicação do método de síntese para a produção de catalisadores suportados, de modo que o sistema também mostra-se uma alternativa promissora para o uso de outros combustíveis.

AGRADECIMENTOS: FAPESP E CNPQ.

REFERÊNCIAS

- [1] ROEN, L. M., PAIK, C. H., JARVI, T. D., “Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMPC cathodes”, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (1): A19-A22, 2004.
- [2] ANOLINI, E. GONZALEZ, E. R., “Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts”, *Solid State Ionics* 180:746-763, 2009.
- [3] BAUER, A., LEE, K., SONG, C., YIE, Y., ZHANG, J., HUI, R., “Pt nanoparticles deposited on TiO₂ based nanofibers: Electrochemical stability and oxygen reduction activity”, *J. Power Sources* 195 (10): 3105-3110, 2010.
- [4] BAUER, A., SONG, C., IGNASZAK, A., HUI, R., ZHANG, J., CHEVALLIER, L., JONES, D., ROZIÈRE, J., “Improved stability of mesoporous carbon fuel cell catalyst support through incorporation of TiO₂”, *Electrochim. Acta* 55:8365-8370, 2010.
- [5] CHAO, W.-K., HUANG, R.-H., HUANG, C.-J. HSUEH, K.-L., SHIEU, F.-S., “Effect of hygroscopic platinum/titanium dioxide particles in the anode catalyst layer on the PEMFC performance”, *J. Electrochem. Soc.* 157(7):B1012-B1018, 2010.
- [6] SHIM, J., LEE, C.-R., LEE, H.-K., LEE, J.-S., CAIRNS, E. J., “ Electrochemical characteristics of Pt-WO₃/C and Pt-TiO₂/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell”, *J. Power Sources* 102 (1-2):172-177, 2001.
- [7] TIAN, J., SUN, G., CAI, M., MAO, Q., XIN, Q., “PtTiO_x/C electrocatalysts with improved durability in H₂/O₂ PEMFCs without external humidification”, *J. Electrochem. Soc.* 155(2):B187-193, 2008.
- [8] PECHINI, M. P. Patente dos E.U.A., No.: 3.330.697, julho, 1967.
- [9] JAKŠIĆ, M. M., “Leo Brewer: Founder of high temperature chemistry and thermodynamics”, *CI & CEQ* 1(3): 152-155, 2005.
- [10] JAKŠIĆ, M. M., “Brewer intermetallic phases as synergetic electrocatalysts for hydrogen evolution”, *Mater. Chem. Phys.* 22(1-2):1-26, 1989.