

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SISTEMAS DE CATALISADORES NANO-DISPERSOS Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C TOLERANTES AO MONÓXIDO DE CARBONO (CO) PARA ÂNODOS DE PEMFC

Júlio Nandenha¹, Roberta A. Isidoro¹, Mauro A. Dresch¹, Valéria C. Fernandes¹, Eliana M. Aricó¹, Elisabete I. Santiago¹, Wagner dos S. Oliveira², Marcelo Linardi¹

¹ Centro de Células a Combustível, IPEN/CNEN-SP, São Paulo - SP - Brasil; ² Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas - SP - Brasil. nandenha@usp.br

RESUMO: Pó de nanofase de Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foi sintetizado por co-precipitação de oxalato de cério(IV) e cátions dopantes. O material 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ (com 2% em massa de platina) foi preparado pelo método de redução por álcool utilizando H₂PtCl₆.6H₂O como fonte de platina, Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ como suporte. Etilenoglicol participou como solvente e agente redutor. Os materiais 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foram ancorados no Pt/C E-TEK 20% utilizando processo de mistura física para produzir o eletrocatalisador Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e difração de raios-X. Os eletrocatalisadores de Pt/C ETEK e Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C 70:30 foram testados como ânodos em células unitárias alimentadas com uma mistura H₂/CO (100 ppm de CO). Os resultados obtidos indicam que a adição do material 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ ao eletrocatalisador Pt/C (E-TEK) aumenta a tolerância da célula ao CO, em uma temperatura de operação de 85°C, comparado com Pt/C E-TEK 20%.

Palavras-chave: PEMFC, Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C, CO.

INTRODUÇÃO

A poluição gerada pela queima de combustíveis fósseis e a possível escassez desses combustíveis (principalmente o petróleo) são motivos para que se acelere a pesquisa por fontes de energia alternativas. Neste contexto, apresentam-se as células a combustível tem surgido como uma alternativa promissora como fontes de energia para aplicações portáteis, móveis e estacionárias. A célula do tipo PEM (*Proton Exchange Fuel Cell*) é a mais promissora dentre os vários tipos de célula. A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores das células a combustível de baixa temperatura de operação, podendo ser usado tanto para a oxidação quanto para a redução, elevando consideravelmente a cinética das reações eletroquímicas e possibilitando o uso tecnológico das células a combustível.

O gás hidrogênio (H₂) é o combustível que apresenta os melhores resultados e pode ser obtido pela eletrólise da água ou pela reforma de hidrocarbonetos. Apesar da pureza do gás hidrogênio obtido pela eletrólise, o custo de produção deste método é muito alto e, por isso, a maior parte do H₂ produzido no mundo dá-se pela reforma de hidrocarbonetos. Entretanto, no processo de obtenção de H₂ por reforma há a formação de monóxido de carbono (CO) como sub-produto. O monóxido de carbono leva a um envenenamento da superfície da platina, pois se adsorve fortemente nesta superfície. Desse modo alguns ppm de CO na alimentação de hidrogênio levam a uma queda no desempenho da célula em mais de 80 %. Uma alternativa para contornar este problema é a adição de co-catalisadores à platina como, por exemplo, o rutênio e a céria (CeO₂) que fornecem espécies oxigenadas em baixos potenciais, facilitando a oxidação do CO a CO₂.

Assim, o objetivo deste trabalho foi modificar o eletrocatalisador Pt/C E-TEK pela adição de 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ dando origem ao eletrocatalisador denominado Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C 70:30. O material foi caracterizado por difração de raios-X, e EDX. O eletrocatalisador foi testado eletroquimicamente por *stripping* de CO e em células do tipo PEM alimentadas com mistura H₂/CO (100 ppm de CO) operando a 85 °C.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foi preparado pelo método da redução por álcool, utilizando H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich) como fontes de platina, céria dopada com tungstênio (Ce_{0,9}W_{0,1}O₂) como suporte e etilenoglicol (Merk) como solvente e agente redutor. O precursor de platina e a Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foram adicionados a uma mistura etilenoglicol/água(75/25, v/v) com posterior adição gota a gota de 2 mL de solução aquosa 1,0 mol. L⁻¹ de KOH. A mistura resultante foi tratada em banho ultrassom por 20 min e, posteriormente, submetida ao refluxo a 140 °C por 3 horas. A suspensão sólida resultante foi filtrada, lavada com água e seca a 70 °C por 3 horas. O material Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foi preparado com 2% em massa de platina.

O material com 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foi ancorados em Pt/C E-TEK utilizando processo de mistura física para produzir o eletrocatalisador Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C com razão mássica de 70:30 A mistura contendo Pt/C e 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ foi dispersa em uma mistura de água contendo álcool isopropílico e levada para tratamento em um banho de ultrassom durante 15 minutos. Posteriormente, a suspensão foi submetida à agitação mecânica por 2 horas e secos na capela à temperatura ambiente. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

e difração de raios-X enquanto que as análises eletroquímicas realizadas foram stripping de CO e medidas em célula unitária.

As análises de EDX foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura, modelo Philips XL30 com um feixe eletrônico de 20 kV e equipado com microanalisador EDAX modelo DX-4. Os experimentos de difração de raios-X foram realizados em um difratômetro convencional Rigaku (modelo MiniFlex II) usando uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os experimentos foram realizados no intervalo de $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ com uma velocidade de varredura $2^\circ(2\theta)/\text{min}$. Os experimentos de *stripping* de CO foram realizados em células a combustível, utilizando um *potenciostato-galvanostato* (Autolab) ligado ao *booster active* (BSTR10A–Autolab) e acoplados a um computador. No stripping de CO, o ânodo foi utilizado como eletrodo de trabalho e o cátodo como o eletrodo de referência e contra eletrodo. Os experimentos de *stripping* de CO foram realizados utilizando a injeção de uma mistura de H_2/CO (1.000 ppm) a uma velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} no intervalo de 0,1 a 0,9 V, a temperatura ambiente. As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária de 5 cm^2 de área geométrica ativa, com o ânodo e cátodo umidificados externamente a 100°C e 90°C , respectivamente. Para os experimentos foi mantida a pressão de 2 bar no ânodo e no cátodo. A temperatura de célula foi de 85°C , com o fluxo de H_2/CO (100 ppm) igual a 300 mL e do O_2 igual 516 mL. Os testes das células unitárias foram conduzidos em um painel de teste (*Electrocell*), onde se mediu o potencial da célula em função da densidade de corrente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra a comparação da razão mássica nominal com a razão mássica obtida por EDX dos componentes do eletrocatalisador $\text{Pt-(2\%Pt-Ce}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2)/\text{C}$ preparado pelo processo de mistura física.

Tabela 1: Resultados obtidos por EDX do eletrocatalisador $\text{Pt-(2\%Pt-Ce}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2)/\text{C}$.

Proporção mássica de $\text{Pt-(2\%Pt-Ce}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2)/\text{C}$		Razão Mássica nominal	Razão mássica (EDX)
Pt	$\text{Ce}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2$	Pt:Ce:W	Pt:Ce:W
70	30	72:25:03	66:30:04

Para o eletrocatalisador $\text{Pt-(2\%Pt-Ce}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2)/\text{C}$ 70:30 preparado pelo método de redução por álcool e pelo processo de mistura física, as análises de EDX mostraram que as razões mássicas Pt:Ce:W obtidas são similares às razões nominais.

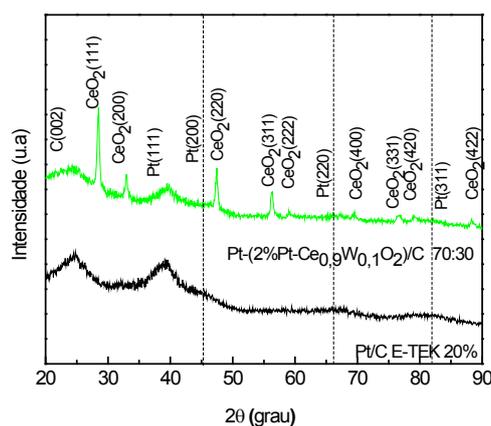
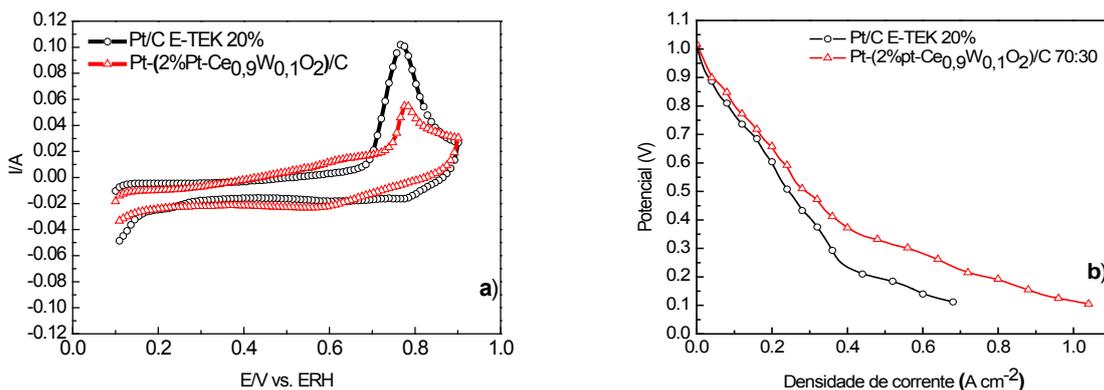


Figura 1: Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20\% e $\text{Pt-(2\%Pt-Ce}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2)/\text{C 70:30}$ preparado pelo método de mistura física.

Na Figura 1 apresentam-se os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores de $\text{Pt-(2\%Pt-Ce}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2)/\text{C 70:30}$ e Pt/C E-TEK . A amostra de Pt/C E-TEK apresenta os quatro picos (em $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ$ e 82°), associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, característica da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina. Para a amostra que contém ceria em sua composição, observa-se nove picos centrados em $2\theta = 29^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 59^\circ, 69^\circ, 77^\circ, 79^\circ$ e 88° atribuídos, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) e (422) da fase de CeO_2 . O tamanho de cristalito de $\text{Pt-(2\%Pt-Ce}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2)/\text{C}$ foi calculado pela equação de Scherrer usando o pico (220) e está na faixa 16nm.



Figuras 2a e 2b: 2a) *Stripping* de CO dos eletrocatalisadores de Pt/C E-TEK (○) e Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C (Δ) 70:30, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$ e 2b) Comparação das curvas de polarização das células unitárias do tipo PEM utilizando os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK (○) e Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C (Δ) 70:30 alimentadas com H₂/CO (100 ppm) no ânodo e O₂ no cátodo. Pressão absoluta de 2 bar a 85°C.

Na Figura 2a temos o stripping de CO onde observou-se que o início da oxidação do CO sobre o eletrocatalisador de Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C 70:30 ocorreu em potenciais menos positivos (0,3V) que no eletrocatalisador Pt/C E-TEK (0,68V). Esse resultado pode ser justificado pela formação de espécies oxigenadas a (CeO₂-OH_{ads}) a baixos potenciais que ajudam a oxidar as moléculas de CO adsorvidas na superfície de platina, muito provavelmente atuando pelo mecanismo bifuncional (fonte de espécies OH) levando a reação ocorrer em menores potenciais.

Na Figura 2b temos as medidas em célula unitária de Pt/C E-TEK e Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C 70:30. Observamos que o eletrocatalisador de Pt/C E-TEK apresentou uma queda de potencial com relação ao eletrocatalisador de Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C 70:30 na presença de CO, como já havíamos observado nas medidas de *stripping*.

CONCLUSÕES

A caracterização por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e difração de raios-X mostraram que o método da redução por álcool e processo de mistura física são viáveis para a preparação do eletrocatalisador de Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C 70:30. O uso do eletrocatalisador preparados pelo método de redução por álcool e processo de mistura física, como ânodos em células do tipo PEM alimentadas com uma mistura H₂/CO (100 ppm de CO) e operando em 85 °C mostrou um melhor desempenho para oxidação de CO, comparado com o sistema Pt/C E-TEK 20%. Esse resultado indica que a adição de 2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂ ao eletrocatalisador Pt/C (E-TEK) aumenta a tolerância ao CO e, conseqüentemente, mostra que o sistema catalítico Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C 70:30 promissor para aplicação em ânodos de células a combustível do tipo PEM que operam com H₂ proveniente do processo de reforma.

AGRADECIMENTOS: CAPES, CNPQ, FAPESP.

REFERÊNCIAS

- [1] DU MELLE F. "The global and urban environment: the need for clean power systems". *Journal of Power Sources* 71(1-2): 7-11, 1998.
- [2] NETO A.O., FARIAS L.A., DIAS R.R., BRANDALISE M., LINARDI M., SPINACÉ E.V. "Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO₂-C electrocatalyst prepared by na alcohol-reduction process". *Electrochemistry Communications* 10(9): 1315-1317, 2008.
- [3] GU D.M., CHU Y.Y., WANG Z.B., JIANG Z.Z., YIN G.P., LIU Y. "Methanol oxidation on Pt/CeO₂-C electrocatalyst prepared by microwave-assisted ethylene glycol process". *Applied Catalysis B: Environmental* 102(1-2): 9-18, 2010.
- [4] HOU Z., YI B., LIN Z., ZHANG H. "CO tolerance of PtRu-H_xMeO₃/C (Me = W, Mo) made by composite support method". *Journal of Power Sources* 123(2): 116 – 125, 2003.
- [5] SANTIAGO E.I., BATISTA M.S., ASSAF E.M., TICIANELLI E.A. "Mechanism of CO tolerance on Molybdenum-Based Electrocatalysts for PEMFC". *Journal of the Electrochemical Society* 151(7): A944 – A949, 2004.