

ELETROCATALISADOR DE Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O₂+RuO₂)/C NANO-DISPERSO PARA ANODO TOLERANTE AO CO

Ligia C. D. Lulio, Roberta A. Isidoro, Mauro A. Dresch, Eliana Aricó e Marcelo Linardi

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo – SP.
ligialulio@gmail.com

RESUMO: A ancoragem de Pt do eletrocatalisador Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O₂+RuO₂)/C ocorreu via redução por álcool. O eletrocatalisador foi caracterizado por difração de raios X. A oxidação do CO foi estudada por medidas em célula a combustível unitária e “stripping” de CO. O eletrocatalisador comercial Pt/C Etek foi utilizado para comparação. Os resultados mostraram que o eletrocatalisador Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O₂+RuO₂)/C apresentou-se mais ativo na oxidação do CO que o eletrocatalisador comercial Pt/C Etek.

Palavras-chave: células a combustível, PEMFC, catalisadores, ceria, monóxido de carbono.

INTRODUÇÃO

Quando se trata da oxidação de combustíveis em eletrodos, o hidrogênio é o único que pode ser oxidado sobre platina com uma cinética suficientemente rápida, capaz de produzir elevadas densidades de corrente. Entretanto, a geração de hidrogênio de fontes carbonáceas é problemática em relação ao catalisador de platina devido ao seu envenenamento pelo CO, principalmente se a reação eletroquímica se processa em temperaturas baixas o que é o caso nas células a combustível PEM, que tem sua temperatura de operação limitada, entre 60 a 80°C, em função da necessidade da hidratação da membrana condutora de prótons. Em temperaturas tão baixas quanto a de operação das células PEM a atividade do catalisador de platina é prejudicada se a concentração de CO no gás combustível exceder 10 ppm [1]. Este problema está sendo solucionado com o desenvolvimento de catalisadores tolerantes a CO, que consistem em ligas de platina com metais que facilitam a oxidação do CO. Geralmente estes eletrocatalisadores, são binários, ternários ou quaternários; combinações de platina e elementos oxofílicos tais como Ru, Mo, W, etc. [2].

Os elementos adicionais promovem a eletro-oxidação de CO para CO₂, através do processo de formação de espécies óxido/hidróxidas formadas sobre os sítios oxofílicos para o CO adsorvido nos sítios da platina, como proposto pelos mecanismos bifuncional e efeito eletrônico [2]. Alguns trabalhos apresentaram estudos sobre a oxidação seletiva de CO na presença de hidrogênio, utilizando catalisadores que contêm suportes que podem ativar o oxigênio maximizando os benefícios catalíticos a partir das interações entre o oxigênio e o suporte, podendo-se mencionar as misturas de óxidos baseados em céria (Ce_xM_{1-x}O_y), os quais são sólidos versáteis trocadores de oxigênio e candidatos ideais para aplicações eletrocatalíticas e/ou catalíticas em células a combustível [3].

Neste contexto, foi avaliado neste trabalho o eletrocatalisador baseado em céria Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O₂ + RuO₂)/C, para a oxidação direta de um combustível composto de uma mistura de hidrogênio e 100 ppm CO. A avaliação deste novo sistema catalítico, após sua caracterização, foi feita mediante curva de polarização em estado estacionário em célula a combustível unitária.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O suporte para catalisador, Ce_{0,9}Ru_{0,1}O₂, utilizado neste trabalho, foi preparado sintetizando óxidos mistos diretamente através da fervura de soluções de nitrato de seus precursores, sob vácuo, seguido de calcinação [04]. Após o preparo deste suporte, misturou-se fisicamente RuO₂, de modo a obter uma mistura com 20% em massa de RuO₂ e 80% de Ce_{0,9}Ru_{0,1}O₂. A preparação do eletrocatalisador Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O₂+RuO₂)/C foi obtida através da ancoragem de Pt pelo método da redução por álcool [5], a fim de se obter um eletrocatalisador com as seguintes proporções mássicas: 20% de Pt, 2,4% de RuO₂, 9,6% Ce_{0,9}Ru_{0,1}O₂ e 68% de C. Para análise de difração de Raio-X, foi utilizado um difratômetro Rigaku Multiflex com radiação CuKα no intervalo de 2θ de 20° - 75° com velocidade de varredura de 2° .min⁻¹.

Para realização do *stripping* de CO, previamente o eletrodo de trabalho foi desoxigenado com N₂. Assim, obteve-se um voltamograma cíclico na ausência de CO no intervalo de potenciais de 0,1 a 0,9V vs ERH com velocidade de varredura de 20mV.s⁻¹. Logo após, alimentou-se o eletrodo de trabalho com uma mistura de H₂/CO (1000ppm) polarizado em 0,2V por 15 minutos. Retirou-se o possível excesso de CO purgando N₂. Então realizou-se o stripping de CO no intervalo de 0,1 a 0,9V vs ERH com velocidade de varredura de 20mV.s⁻¹.

As curvas de polarização foram obtidas através da operação de uma célula unitária com carga de Pt no ânodo e no cátodo de 0,4mg.cm⁻², primeiramente com hidrogênio puro e após com uma mistura H₂/CO 100ppm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é mostrado os difratogramas de raio X do eletrocatalisador $\text{Pt}(\text{Ce}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_2+\text{RuO}_2)/\text{C}$ comparado com o Pt/C Etek.

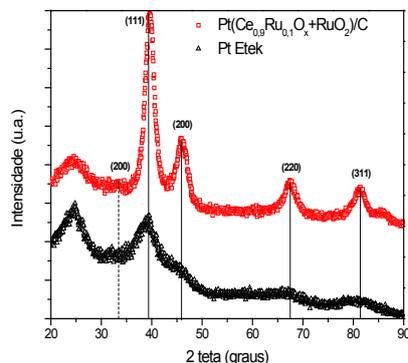


Figura 1: Difratogramas de raio X do eletrocatalisador $\text{Pt}(\text{Ce}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_2+\text{RuO}_2)/\text{C}$ e Pt/C Etek.

Na Fig. 1 observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 24^\circ$, que é associado ao suporte de carbono Vulcan XC72 utilizado para preparação deste eletrocatalisador. Observa-se também no difratograma do $\text{Pt}(\text{Ce}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_2+\text{RuO}_2)/\text{C}$ um pequeno picode difração no valor aproximado de $2\theta = 33^\circ$, referente ao plano (200) da CeO_2 [6]. Picos nos valores aproximados de $2\theta = 39^\circ, 46^\circ, 67^\circ$ e 82° estão associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e suas ligas [7]. A reflexão do plano (111) da estrutura cristalina da Pt(CFC) foi utilizado para calcular o tamanho médio de cristalito através da equação de Scherrer e o valor encontrado foi de 1,74nm.

Na Figura 2 apresentam-se os voltamogramas cíclicos e o *stripping* de CO obtidos para os eletrocatalisadores $\text{Pt}(\text{Ce}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_2+\text{RuO}_2)/\text{C}$ e Pt/C Etek.

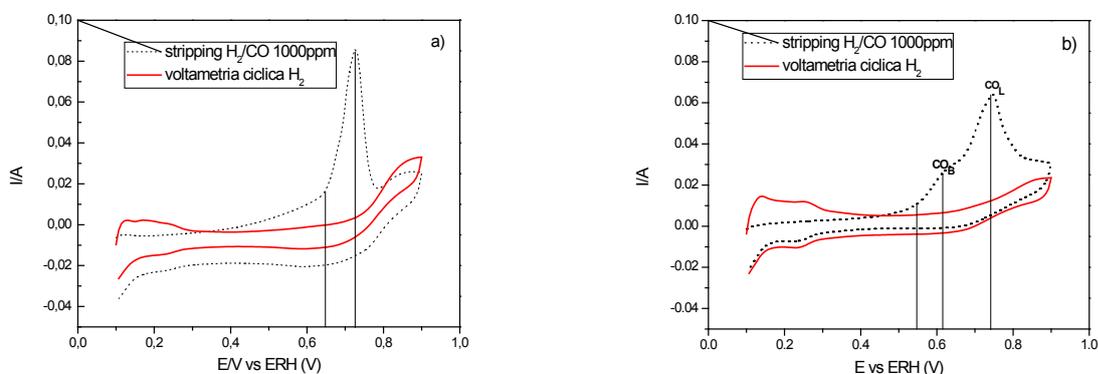


Figura 2: Voltamogramas Cíclicos e *Stripping* de CO dos eletrocatalisadores **a)** Pt/C Etek e **b)** $\text{Pt}(\text{Ce}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_2+\text{RuO}_2)/\text{C}$.

Através da Figura 2 a) é possível constatar que o potencial inicial de oxidação do CO para a Pt/C Etek é de 0,65V e que o pico de oxidação ocorreu em 0,73V aproximadamente, e está associado à oxidação de uma monocamada de CO na superfície do eletrocatalisador. Na Figura 2 b) pode-se ver que o potencial inicial de oxidação está em torno de 0,54V e apresenta dois picos de oxidação do CO, sendo que o potencial de pico do primeiro processo de oxidação é de aproximadamente 0,62V, sucedido por um segundo processo de oxidação no potencial de aproximadamente 0,73V. Estes dois picos de oxidação do CO para o *stripping* do eletrocatalisador $\text{Pt}(\text{Ce}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_2+\text{RuO}_2)/\text{C}$ podem ser justificados em termos de tipos de espécies adsorvidas, sendo concomitante a adsorção de espécies mais fracamente adsorvidas (CO_B) e de espécies de CO fortemente adsorvidas (CO_L), diferentemente da Pt/C Etek (Fig. 2a), cuja adsorção predominante é de CO_L . Com base nos valores de potencial de pico, é possível inferir que a presença de espécies oxigenadas do eletrocatalisador de $\text{Pt}(\text{Ce}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_2+\text{RuO}_2)/\text{C}$ auxiliam somente na oxidação de CO_B , pois o potencial de pico de oxidação do CO_L não se desloca via mecanismo bifuncional.

Na Figura 3 são representadas as curvas de polarização para os eletrocatalisadores Pt/C Etek e $\text{Pt}(\text{Ce}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_2+\text{RuO}_2)/\text{C}$.

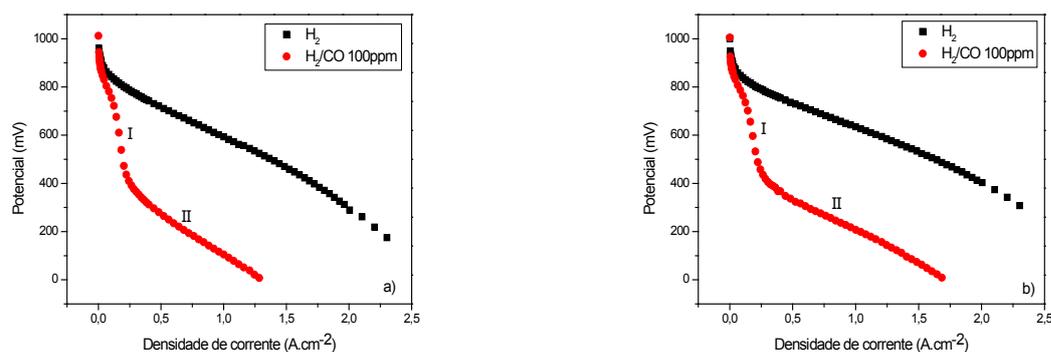


Figura 3: Curvas de polarização de H_2 e H_2/CO 100ppm em temperatura de operação de célula de $85^\circ C$, alimentação de hidrogênio a $100^\circ C$ e oxigênio a $90^\circ C$, sob pressão de 2atm na saída dos gases, para os eletrocatalisadores **a)** Pt/C Etek e **b)** $Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O_2+RuO_2)/C$.

Na Figura 3 observa-se uma curva de polarização para os eletrocatalisadores Pt/C Etek (a) e $Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O_2+RuO_2)/C$ (b) na presença de H_2 puro e em uma mistura de H_2/CO 100ppm. Em ambos eletrocatalisadores, observam-se dois patamares de oxidação, ou seja, duas etapas de oxidação do CO. O patamar I refere-se à oxidação de espécies de CO fracamente adsorvidas, enquanto que o patamar II refere-se às espécies de CO mais fortemente adsorvidas. Para efeito comparativo, o sobrepotencial foi calculado por meio da diferença de potencial entre as curvas de polarização de H_2 puro e da mistura de H_2/CO , na densidade de corrente de $1A.cm^{-2}$. Para Pt Etek observa-se um sobrepotencial de aproximadamente 486mV enquanto para o $Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O_2+RuO_2)/C$ apresentou um sobrepotencial de aproximadamente 432mV. Desse modo, é evidenciada a maior tolerância ao CO no eletrocatalisador $Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O_2+RuO_2)/C$ pois apresentou um menor valor de sobrepotencial. Observa-se também que apesar de ambos eletrocatalisadores oxidarem o CO em potenciais bem próximos, a oxidação do CO em $Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O_2+RuO_2)/C$ foi mais efetiva pois alcançou densidades de corrente maiores.

CONCLUSÕES

As medidas em célula unitária mostraram que o eletrocatalisador $Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O_2+RuO_2)/C$ preparado pelo método de redução por álcool mostrou-se mais ativo para a oxidação do CO que o eletrocatalisador comercial Pt Etek, apresentando maiores valores de densidade de corrente. O *stripping* de CO do eletrocatalisador $Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O_2+RuO_2)/C$ mostrou também que a oxidação inicial do CO ocorre em potenciais mais negativos que a Pt/C Etek, indicando que o eletrocatalisador $Pt(Ce_{0,9}Ru_{0,1}O_2+RuO_2)/C$ é mais efetivo que a Pt/C Etek para oxidação do CO.

AGRADECIMENTOS: CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] Y.H. Kim, E.D. Park, H.C. Lee, D. Lee, K. H. Lee, *Catalysis Today*. 146(2009) 253
- [2] D.A. Stevens, J.M. Rouleau, R.E. Mar, A. Bonakdarpour, R.T. Atanasoski, A.K. Schmoeckel, M.K. Debe, J.R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society* 154(2007) B566
- [3] Z. Hou, H. Yi, H. Yu, Z. Lin, H. Zhang J. *Power Sources* 123(2003) 116-125
- [4] G. Rothenberg, E.A. de Graaf, A. Bliet, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 3066–3068
- [5] E. V. Spinacé, A.O. Neto, T. R. R. Vasconcelos, M. Linardi. Pedido de Depósito de Patente INPI-RJ, PI0304121-2, 2003.
- [6] A.O. Neto, L.A. Farias, R.R. Dias, M. Brandalise, M. Linardi, E. V. Spinacé, *Electrochemistry Communications* 10(2008) 1315–1317
- [7] A.O. Neto, R.R. Dias, M.M. Tusi, M. Linardi, E.V. Spinacé, *J. Power Sources* 166(2007) 87–91