

DESEMPENHO DO ELETROCATALISADOR PtSn/C EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEMFC ALIMENTADA COM MISTURAS H₂/CO

Roberta Alvarenga Isidoro, Estevam Vitorio Spinacé, Fabio Coral Fonseca, Marcelo Linardi, Elisabete Inácio Santiago

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN, São Paulo, SP, Brasil

roisidoro@hotmail.com

RESUMO: O eletrocatalisador PtSn/C com razão atômica Pt:Sn 80:20 foi preparado pelo método de redução por álcool e testado em célula a combustível alimentada com misturas H₂/CO com diferentes concentrações de CO. As análises por difração de raios-X e por espectroscopia XPS Sn 3d_{5/2} mostraram a presença de Pt metálica com estrutura cúbica de face centrada e de SnO₂. As curvas de stripping de CO para o eletrocatalisador PtSn/C apresentam 2 picos de oxidação de CO em aproximadamente 0,65 e 0,75V. As medidas em célula demonstraram que o eletrocatalisador PtSn/C demonstrou melhor desempenho que o Pt/C para oxidação de CO principalmente em altas concentrações.

Palavras-chave: eletrocatalisador PtSn/C, PEMFC, H₂/CO

INTRODUÇÃO

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica, ou seja, produzem corrente pela reação eletroquímica de um combustível e um oxidante. As células a combustível são alimentadas continuamente, geralmente utilizando como combustível o hidrogênio (H₂) no ânodo e o oxigênio (O₂) como oxidante no cátodo, com a formação de água como produto da reação [1-3]. O combustível padrão para a operação de uma PEMFC é o H₂, amplamente utilizado por produzir maiores densidades de corrente. Contudo, a produção de H₂ geralmente ocorre a partir da conversão de hidrocarbonetos, o que deixa traços de monóxido de carbono (CO) e outros contaminantes no combustível. A presença do CO no combustível faz com que o desempenho da célula diminua, significativamente, devido a forte adsorção de CO no eletrocatalisador de platina (Pt), bloqueando assim a superfície da Pt [2].

Eletrocatalisadores binários baseados em Pt e elementos oxofílicos, tais como rutênio (Ru), estanho (Sn) e molibdênio (Mo) têm mostrado maior tolerância ao CO quando comparados à Pt pura [3]. Mudanças termodinâmicas e cinéticas no processo de adsorção do CO também contribuem para uma maior tolerância ao CO, pois a oxidação do CO ocorre em potenciais cada vez menores conforme se aumenta a temperatura, porém as características do eletrocatalisador influenciam muito na melhora ou não do sistema.

Existem três possibilidades de adsorção por CO, as quais dependem do grau de recobrimento de CO, estrutura cristalina e potencial de eletrodo. Temos, portanto, CO linear, CO ligado por ponte e CO multiligado, CO_L, CO_B e CO_M, respectivamente. Geralmente a adsorção por CO_L é majoritária e mais forte, portanto, sua oxidação ocorre em potenciais mais positivos, enquanto que a oxidação de CO_B, por ser mais fraca, ocorre em potenciais mais negativos.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é preparar o eletrocatalisador PtSn/C na razão atômica 80:20 pelo método de redução por álcool [4] para ser avaliado em célula a combustível alimentada com misturas H₂/CO de diferentes concentrações de CO (100, 1000 e 10.000 ppm).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Síntese e caracterização de eletrocatalisador de PtSn/C produzido pelo método de redução por álcool

O eletrocatalisador de PtSn/C (20% em massa e razão atômica Pt:Sn de 80:20) foi preparado pelo método de redução por álcool [4]. O H₂PtCl₆·6H₂O e o SnCl₂·2H₂O foram dissolvidos em uma mistura etilenoglicol/água (3/1, v/v) e a essa solução foi adicionado o suporte de carbono. A mistura resultante foi tratada em ultrassom de ponta por 10 min e refluxada por 3 h. A mistura foi então filtrada e o sólido formado foi lavado exaustivamente com água e seco a 75°C por 3 h.

Para a identificação das fases formadas e tamanho de cristalito foi realizada análise de difração de raios-X em um difratômetro Rigaku Multiflex com radiação CuKα no intervalo de 2θ de 20° - 90° e velocidade de varredura de 2°.min⁻¹. Para a obtenção de informações químicas e análises elementares da superfície dos eletrocatalisadores foi realizada análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X em um espectrômetro UNI-SPECS UHV numa pressão de 10⁻⁶ Pa.

Foram realizados experimentos de varredura linear de oxidação de CO, também chamados de *stripping* de CO, em eletrodos de difusão de gás baseados em PtSn/C em uma célula a combustível configurada como uma célula de 3 eletrodos. O *stripping* de CO foi realizado no intervalo de potencial de 0,1 a 0,9V vs ERH em velocidade de varredura de 20mV.s⁻¹ em um potenciostato/galvanostato (PGSTAT 128N - AUTOLAB).

Medidas em células a combustível

As medidas de polarização foram realizadas galvanostaticamente em células a combustível. Os eletrodos de difusão de gás foram formados por uma camada difusora e uma catalisadora. A camada difusora foi formada pela deposição por filtração no tecido de carbono de uma mistura de pó de carbono (Vulcan XC-72R, Cabot) e Teflon (PTFE – TE – 306 A, Dupont). A camada catalisadora foi formada por uma mistura de eletrocatalisador com Nafion depositados sobre a camada difusora. Os conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) de 5cm² foram preparados por prensagem a quente a 140°C e pressão de 1500kg.cm⁻² por 5 min. A carga utilizada de eletrocatalisador foi de 0,4mgPt.cm⁻² para cátodo e ânodo, sendo que no cátodo foi utilizado Pt/C e no ânodo foi utilizado Pt/C e PtSn/C 80:20 produzidos pelo método de redução por álcool.

As medidas de polarização na presença de CO foram realizadas alimentando-se o ânodo com misturas padrão de H₂/CO com concentrações de 100, 1.000 e 10.000 ppm de CO. As temperaturas de hidrogênio, oxigênio e célula utilizada foram, respectivamente, 100°C, 90°C e 85°C e pressão de hidrogênio de 2,0 atm e de oxigênio de 1,7 atm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores de PtSn/C 80:20 e o comercial Pt/C E-TEK. Nos difratogramas são identificados os quatro picos característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de platina referentes aos picos de difração (111), (200), (220) e (311). Observa-se também no difratograma do eletrocatalisador PtSn/C dois picos em aproximadamente 2 θ = 34° e 52° característicos da fase SnO₂ (cassiterita) [4]. Através da equação de Scherrer estimou-se o tamanho de cristalito que está em torno de 2,5 nm.

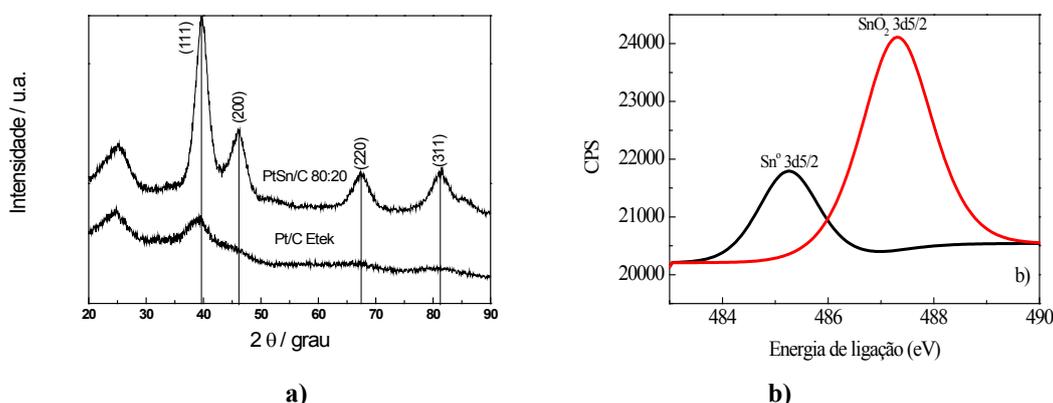


Figura 1: a) Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PtSn/C e Pt/C E-TEK b) espectro XPS Sn 3d_{5/2}

A presença da fase SnO₂ é também confirmada no espectro de XPS Sn 3d_{5/2} (Figura 2), o qual apresenta majoritariamente a fase SnO₂ (487,3 eV) e em menor quantidade a fase metálica de Sn (484,3 eV). Portanto, o eletrocatalisador PtSn/C preparado apresenta em sua composição a presença de Pt metálica com estrutura cfc e SnO₂.

Na Figura 2 temos as curva de *stripping* de CO para Pt/C e PtSn/C 80:20.

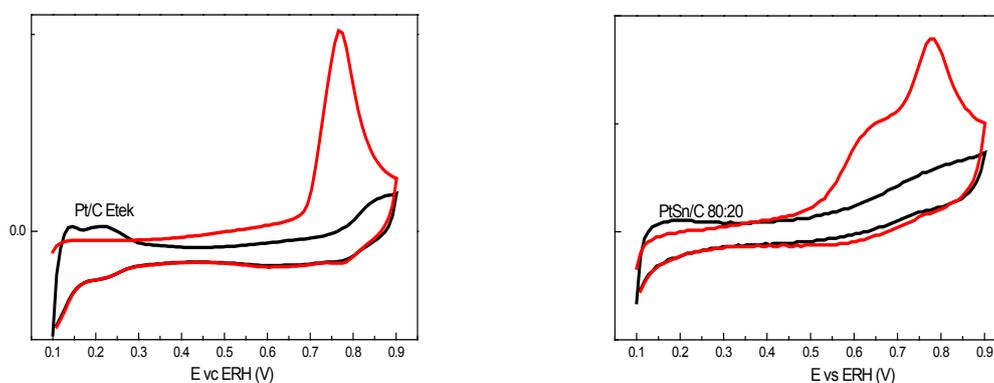


Figura 2: Voltamogramas de *stripping* de CO para eletrocatalisadores de PtSn/C 80:20 e Pt/C.

Na curva de Pt/C é identificado um pico de oxidação de CO em 0,77V. Esse potencial é condizente com aqueles encontrados na literatura e está associado a oxidação de uma monocamada de CO na superfície do eletrocatalisador de Pt/C. Por outro lado, as curvas de *stripping* de CO para o eletrocatalisador PtSn/C apresentam 2 picos de oxidação de CO. Este material apresenta o potencial inicial de oxidação de CO em torno de 0,37V, sendo que o potencial de pico do primeiro processo de oxidação é de ~0,65V, sucedido por um segundo processo de oxidação no potencial de pico de ~0,75V. A presença de 2 picos de oxidação na curva de *stripping* de CO pode ser justificada em termos de tipos de espécies adsorvidas. Aparentemente, nesse eletrocatalisador há a adsorção concomitante de espécies de CO_B e CO_L , diferentemente da Pt/C, cuja a adsorção predominante é de CO_L . Com base nos valores de potencial de pico, é possível inferir que a presença de espécies oxigenadas de Sn auxilia somente na oxidação de espécies mais fracamente adsorvidas (CO_B), pois não é observado qualquer deslocamento do potencial de pico de oxidação do CO_L (0,75V), via mecanismo bifuncional.

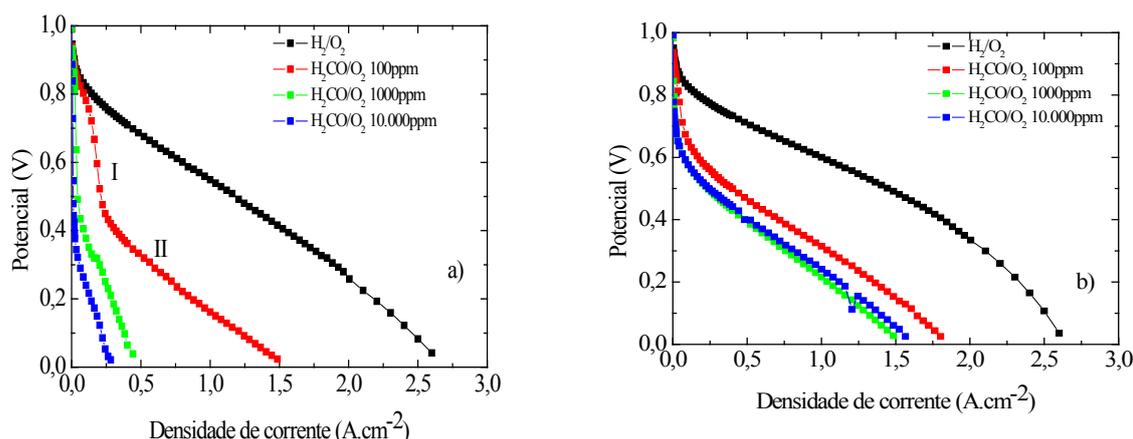


Figura 3: Curvas de polarização de H_2/CO com diferentes concentrações de CO. Os eletrocatalisadores utilizados no ânodo foram: a) Pt/C E-TEK e b) PtSn/C 80:20, operando a 85°C . Cátodo com carga de $0,4 \text{ mgPt.cm}^{-2}$ e ânodo com carga de $0,4 \text{ mg.catalisador.cm}^{-2}$.

Na Figura 3 observamos que o eletrocatalisador de Pt/C, mesmo em baixa concentração de CO (100ppm), já demonstra uma queda significativa de potencial. Percebemos também que existem 2 “plateaus” de oxidação de CO, sendo que o “plateau” I geralmente é atribuído a oxidação de CO ligado por ponte, enquanto que o “plateau” II corresponde a oxidação de CO linear. Quando comparamos com o eletrocatalisador de PtSn/C 80:20, nas mesmas condições, percebemos que não existe o “plateau” I, ou seja, a oxidação dessa espécie é efetiva para este tipo de eletrocatalisador, como já havíamos visto nas medidas de *stripping* de CO.

CONCLUSÕES

Medidas de polarização em células alimentadas com mistura H_2/CO , utilizando eletrocatalisadores de PtSn/C produzidos pelo método e redução por álcool no ânodo, demonstraram que, possivelmente, o CO_B é oxidado em potenciais mais baixos do que quando utiliza-se eletrocatalisador Pt/C. Portanto o uso de eletrocatalisadores de PtSn/C melhorou o desempenho em célula, principalmente com altas concentrações de CO quando comparados com Pt/C.

AGRADECIMENTOS: CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] GASTEIGER, H A., VIELSTICH, W., LAMM A., *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, ed. John Wiley, v.7, 2007.
- [2] KIM, Y.H.; PARK, E.D.; LEE, H.C.; LEE, D.; LEE, K. H., “Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts”. *Catalysis Today*, 146:253-257, 2009.
- [3] SANTIAGO, E.I., LIZCANO-VALBUENA, W.H., TICIANELLI, E.A., GONZALES, E.R., *Progress in Electrochemical Research*, 1. ed. New Science Publishers Inc., c. 6, 2005.
- [4] Neto, A.O., Dias, R.R., Tusi, M.M., Linardi, M., Spinacé, E.V., “Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process” *J. Power Sources*, 166:87–91, 2007.