

EPB24

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtLa/C PARA ESTUDOS FRENTE A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM CÉLULA DO TIPO PEMFC

T.A.B. Santoro*, V.A. Ribeiro, C.A.L.G.O. Forbicini, A. Oliveira Neto, E. V. Spinacé e
M. Linardi

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP.
Fone (11) 3133-9284
tsantoro@ipen.br

Resumo

Os eletrocatalisadores PtLa/C foram preparados pelo método de redução por álcool em diferentes composições químicas usando etileno glicol como agente redutor e solvente e Vulcan XC72 como suporte. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por análise dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios X (XRD) e voltametria cíclica (CV). A reação de redução de oxigênio foi estudada em meio ácido por cronoamperometria. Os eletrocatalisadores PtLa/C apresentaram um melhor desempenho para a reação de redução de oxigênio a temperatura ambiente em relação ao eletrocatalisador Pt/C. Os testes em célula a combustível unitária mostraram que o sistema PtLa/C apresentou um desempenho ligeiramente superior ao sistema Pt/C preparado pela mesma metodologia.

Palavras chaves: PtLa/C, células a combustível, redução de oxigênio, método da redução por álcool

Abstract

PtLa/C electrocatalysts were prepared by an alcohol reduction process in different compositions using ethylene glycol as reduction agent and solvent and Vulcan XC 72 as support. The electrocatalysts were characterized by energy dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD) e cyclic voltammetry (CV). The oxygen reduction reaction was studied in acid medium by chronoamperometry. The electrochemical studies showed that PtLa/C electrocatalysts has superior performance for oxygen reduction reaction at room temperature compared to Pt/C electrocatalyst. Fuel cell tests showed that PtLa/C electrocatalyst showed a slight performance in gas diffusion electrodes compared to Pt/C prepared by the same methodology.

Key words: PtLa/C electrocatalysts, fuel cell, oxygen reduction reaction, alcohol reduction process

Introdução

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletrotração. Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária é a do tipo membrana (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Estas células, que utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, consistem de um ânodo, onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio do ar produz água como único produto da reação, ou seja, não há produção de poluentes. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha assim formada produz trabalho elétrico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se platina como catalisador [1,2]. No entanto, dentre as reações que ocorrem em uma célula a combustível deste tipo PEMFC, a mais lenta é a reação de redução do oxigênio. Teoricamente, esta reação ocorre a um potencial de 1,23 V, mas na prática este valor chega de 0,8 a 1,0 V. [3-6]. A reação de redução do oxigênio é uma reação de alta complexidade tanto do ponto de vista cinético como do ponto de vista mecanístico, além de possuir um potencial reversível (1,23 V) próximo a outras reações como a reação de redução de PtO_2 (1,11 V) ou da reação de redução de PtO (0,98 V). Dessa forma, muitos sistemas de catalisadores binários e ternários a base de Pt têm sido estudados para a reação de redução de oxigênio [7-10]. Neste trabalho, eletrocatalisadores PtLa/C com diferentes razões atômicas Pt:La foram preparados pelo método da redução por álcool [11] e testados na reação de redução de oxigênio em meio ácido.

Experimental

Os eletrocatalisadores Pt/C, La/C e PtLa/C (20% em massa de metais) com diferentes razões atômicas Pt:La foram preparados pelo método da redução por álcool usando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fonte de metais e o carbono Vulcan XC-72 como suporte. As fontes de metal e o suporte de carbono foram adicionados a uma mistura de etileno glicol/água (75/25, v/v) e posteriormente foi feita a adição de uma solução de KOH 1 mol L^{-1} (razão KOH/PtM = 8). A mistura resultante foi então submetida a refluxo por 3 h e ao final do processo o sólido resultante foi filtrado, lavado com água e seco por 2 horas na estufa a 70°C .

As razões atômicas Pt:M foram obtidas por análises de EDX usando um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe eletrônico de 20 keV com micro-analisador EDAX DX-4.

As análises de difração de raios X foram realizadas usando um difratômetro modelo Rigaku Miniflex II com radiação $\text{Cu K}\alpha$, sendo que os difratogramas de raios X foram obtidos a $0,05^\circ$ com o tempo de contagem de 2 segundos em cada etapa.

Os estudos eletroquímicos foram realizados através da técnica do eletrodo de camada fina porosa, sendo estas realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab 30. Estes estudos foram realizados em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo

um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os experimentos frente à reação de redução de oxigênio foram realizados em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com oxigênio. As curvas corrente potencial foram construídas a partir dos estudos com técnica de cronoamperometria onde os valores de corrente foram obtidos em diferentes potenciais após 2 minutos de operação. Os testes em células a combustível foram realizados segundo procedimentos adotados no laboratório de célula a combustível do IPEN [2].

Resultados e Discussão

Devido ao potencial de redução dos íons La(III) serem cerca de $3,5\text{V}$ mais negativo que o dos íons Pt , não é possível reduzir os íons de terras raras nas condições utilizadas no método de preparação, pois o etileno glicol é um redutor fraco. Dessa forma, os eletrocatalisadores PtLa/C foram preparados em meio alcalino a fim de depositar os íons La(III) no suporte de carbono na forma de óxidos e/ou hidróxidos e os íons Pt(IV) , os quais são reduzidos pelo etileno glicol em meio alcalino, como Platina metálica. A Tabela 1 ilustra os resultados de EDX para os eletrocatalisadores PtLa/C preparados pelo método da redução por álcool com diferentes composições. As análises de EDX (Tabela 1) mostram que a razões atômicas Pt:La obtidas para os diferentes eletrocatalisadores são similares às composições nominais de partida.

Tabela 1. Análises por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) dos eletrocatalisadores PtLa/C preparados com diferentes razões atômicas

Pt:La (razão atômica nominal)	Pt:La (razão atômica – EDX)
90:10	88:12
70:30	70:30
50:50	58:42

Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C , La/C , PtLa/C são mostrados na Figura 1.

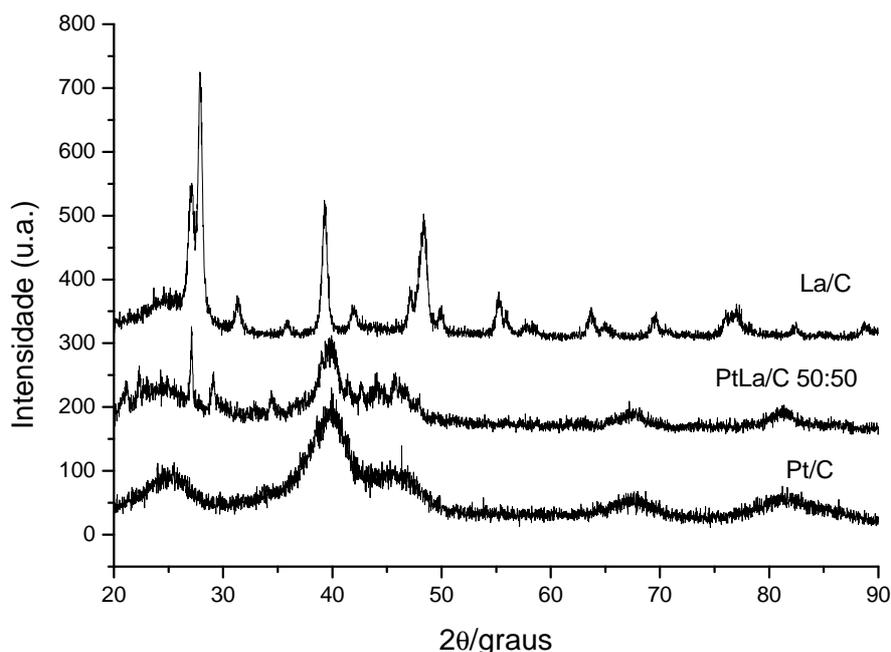


Figura 1. Difratogramas de Raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, La/C e PtLa/C preparados pelo método da redução por álcool

Em todos os difratogramas observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ o qual é associado ao suporte de carbono. O difratograma do eletrocatalisador Pt/C apresenta cinco picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ, 82^\circ$ e 87° os quais são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina [12], enquanto que, o difratograma do La/C mostra que os íons La(III) foram depositados como La(OH)_3 [13]. O difratograma do eletrocatalisador PtLa/C 50:50 apresenta os picos característicos da fase CFC de Pt e a presença dos picos de menor intensidade referente a fase La(OH)_3 .

As medidas de cronoamperometria (Figura 2) foram obtidas na presença do eletrólito suporte de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e oxigênio utilizando o eletrodo de camada fina porosa, com rotação de 2000 rpm. Estes estudos foram realizados em um equipamento Autolab, sendo considerado a faixa de potencial de 0,3 a 1 V para a construção das curvas corrente potencial.

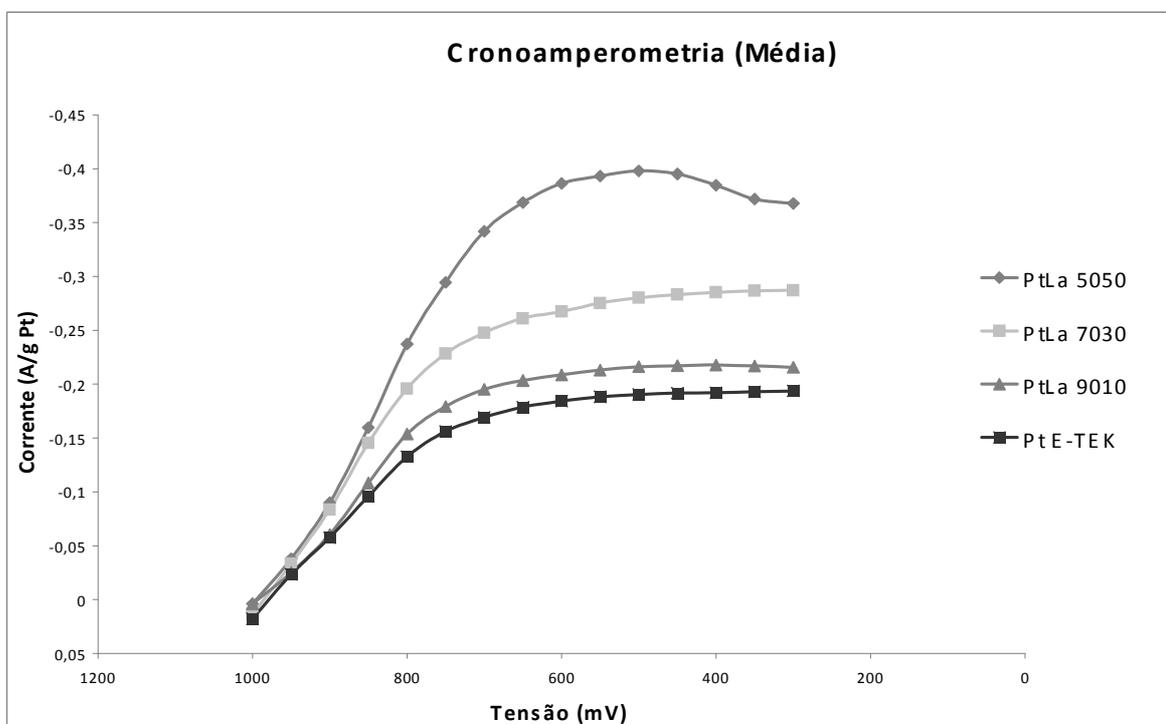


Figura 2. Resultados de cronoamperometria para PtLa/C preparados em diferentes composições em meio de H_2SO_4 $0,5\text{M}$ mais oxigênio a uma rotação 2000 rpm.

Os resultados presentes na figura 2 mostram que os eletrocatalisadores PtLa/C preparados com diferentes razões atômicas são mais efetivos para a redução do oxigênio que o catalisador Pt/C. No entanto, para confirmar estes resultados são necessários ainda estudos em condições reais de operação, ou seja, em células unitárias empregando os eletrocatalisadores PtLa/C nos eletrodos de difusão gasosa.

Para os estudos realizados em células unitárias (Figura 3) foram preparados conjuntos eletrodos/membrana (MEA – *Membrane Electrode Assembly*) de 5 cm^2 , sendo estes confeccionados pelo método de spray e prensagem a quente [14] utilizando

um tecido de carbono pintado e prensado na membrana Nafion® 115 sendo fixado a carga de platina de $0,4\text{mg Pt/cm}^2$ no ânodo e no cátodo.

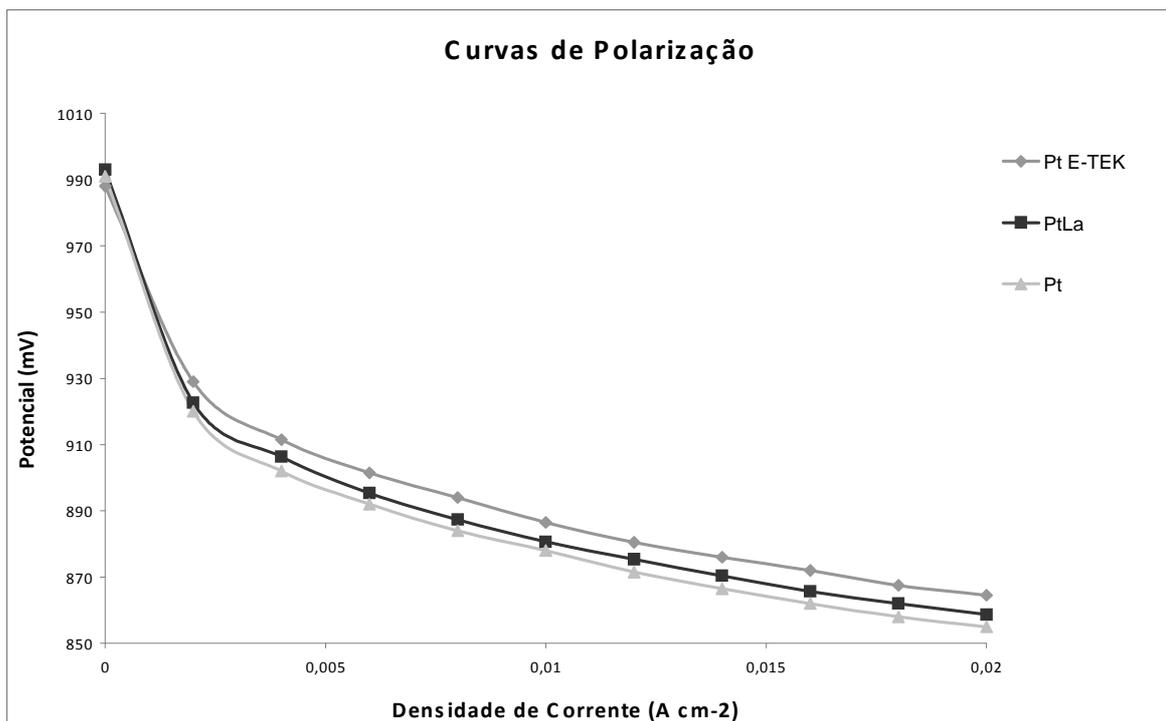


FIGURA 3. Curvas de polarização - expansão da região de ativação - dos MEAs Pt E-tek, PtLa e Pt, com vazão de oxigênio $V_{O_2} = 150\text{mL/min}$, vazão de hidrogênio $V_{H_2} = 300\text{mL/min}$, temperatura de umidificação $H_2 = 85^\circ\text{C}$, $O_2 = 75^\circ\text{C}$, temperatura da célula $T_{cel} = 70^\circ\text{C}$ a pressão atmosférica.

Os eletrocatalisadores Pt/C e PtLa/C 50:50 preparados pelo método da redução por álcool apresentaram um desempenho inferior quando comparado ao eletrocatalisador comercial Pt/C E-TEK (tamanho de partícula de cerca de 3 nm). Isto pode ser atribuído ao maior tamanho de partícula (cerca de 6 nm) dos eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool. Para o eletrocatalisador PtLa/C 50:50 observa-se na região de polarização por ativação um desempenho ligeiramente superior ao do eletrocatalisador Pt/C preparado pela mesma metodologia.

Conclusões

O método da redução por álcool mostrou-se viável para a preparação de eletrocatalisadores PtLa/C com diferentes razões atômicas, no entanto, precisa ainda ser modificado a fim de obter as nanopartículas de Pt com tamanho menores. Os estudos da reação de redução de oxigênio por cronoamperometria mostraram que a adição de Lantânio a Platina pode levar a uma melhora de desempenho. As curvas de polarização mostraram que o eletrocatalisador PtLa/C apresentou um desempenho ligeiramente superior ao Pt/C preparado pela mesma metodologia.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processo 03/03127-0) e ao CNPq (CTENERG 504793/2004-0) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1] BLOMEN, L.J.M.; MUGERWA, M.N., 1993, *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York, p.37-72.
- [2] SANTORO, T. A. B. *Estudo tecnológico de células a combustível experimentais a membrana polimérica trocadora de prótons*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares na Universidade de São Paulo, p. 1-30, 2004.
- [3] VIELSTICH W.; LAMM A.; GASTEIGER H.A. WILEY & SONS, **Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications** England, 2003.
- [4] WENDT, H.; GÖTZ, M. E LINARDI, M., 2000, “*Tecnologia de Células a Combustível*”, Química Nova, 23 (4), pp. 538-546.
- [5] LIMA, F. H. B. *Desenvolvimento de eletrocatalisadores dispersos para o cátodo de células a combustível alcalinas*, Ph. D. Tesis, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, p. 13-17, 2006.
- [6] SOUZA, J.P.I.; RABELO, F.J.B.; DE MORAES, I.R.; NART, F.C., 1997, **Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy**. J. Electroanal. Chem., 420, 17-20.
- [7] HITMI, H.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M.; LAMY, C.; LEZNA, R.O., 1994, **A kinetic, analysis of the electrooxidation of ethanol at a platinum electrode in acid-medium**. Electrochim. Acta, 39, 407-15.
- [8] OLIVEIRA NETO, A.; PEREZ, J.; NAPPORN, W.T.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R., 1999, **Electrooxidation of methanol on binary platinum based catalysts**. IN: Workshop Electrocatalysis in Indirect and Direct Methanol PEM Fuel Cells, 3rd International Symposium in Electrocatalysis. Portoroz, Slovenia, 83-6.
- [9] APPLEBY, A. J.; FOULKES, F.R. *Fuel cell handbook*. Van Nostrand Reinhold, 1999 p. 247-254
- [10] OLIVEIRA NETO, A., GIZ, M.J., PEREZ, J., TICIANELLI, E.A. AND GONZALEZ, E.R., 2002, **The Electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high surface area carbon**. J. Electrochem. Soc., 149, A272-A279.
- [11] SPINACÉ, E.V.; OLIVEIRA NETO, A.; T.R.R.VASCONCELOS; LINARDI, M., patente sob pedido de depósito do INPI-RJ, PI0304121-2, 2003.
- [12] SPINACÉ, E.V.; OLIVEIRA NETO, A.; T.R.R.VASCONCELOS; LINARDI, M., J. Power Sources 2004, 137,1.
- [13] WANG, X., WANG, M., SONG, H., DING, B., Mater. Lett. 60 (2006) 2261.
- [14] LINARDI, M.; BALDO, W.R.; BUENO, S. A.A. e SALIBA-SILVA, A. M. “*Método híbrido de spray e prensagem a quente*”, com patente sob pedido de depósito do INPI, Brasil, em julho de 2003.