

CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA DE CATALITZADORS DE Pt/C PER A PEMFC

Resum del treball experimental

per a optar al títol de

**MÀSTER EN QUÍMICA AVANÇADA
QUÍMICA FÍSICA DE MATERIALS**

Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient

Departament de Química Física

Facultat de Química

Universitat de Barcelona

Isaac Esparbé

Tutor: Pere Lluís Cabot

1 de febrer de 2008

ÍNDEX

INTRODUCCIÓ	3
PART EXPERIMENTAL	4
RESULTATS	5
DISCUSSIÓ	10
CONCLUSIONS	11

INTRODUCCIÓ

Les piles de combustible d'electròlit polimèric (PEMFC) són dispositius eficients de conversió d'energia química en elèctrica en tant que no cremen els combustibles mitjançant un procés de combustió sinó per un procés electroquímic d'oxidació del combustible (H_2 o MeOH) i reducció del comburent (aire) sobre elèctrodes de carbó recoberts per una capa fina de catalitzador.

Els catalitzadors més emprats actualment en piles PEMFC es basen en nanopartícules de Pt o aliatges de PtRu suportats en carbons d'elevada superfície. Aquests catalitzadors són necessaris a l'ànode i indispensables al càtode perquè les reaccions electroquímiques siguin possibles.

El Pt i la resta de metalls emprats com a catalitzadors (Rh, Ir, W, Mo, Sn) són poc abundants a la natura o són costosos d'obtenir, de manera que el seu valor econòmic és força elevat i això fa que el preu d'una pila tipus PEMFC tingui un preu poc competitiu amb altres tecnologies de transformació d'energia tot i ser molt menys eficients.

Les investigacions es centren doncs en buscar alternatives a aquests metalls preciosos o en reduir el percentatge en pes de catalitzador dins la pila de combustible mantenint-ne les prestacions. Al laboratori es treballa en aquesta segona direcció, s'estudien catalitzadors comercials i es comparen amb d'altres preparats pel grup de treball.

Per millorar l'activitat catalítica del Pt arreu s'investiga en nous materials, sobretot aliatges binaris (PtMo, PtSn) o ternaris (PtRuW, PtRuWO₃), s'incrementa l'àrea superficial dels carbons suport, es redueix la mida de les nanopartícules i es comença a treballar en el disseny de la forma d'aquestes.

Els nous catalitzadors que sorgeixen requereixen una caracterització electroquímica que va acompanyada d'una metodologia experimental la qual es mostra poc reproduïble i complexa a dia d'avui. El present treball es focalitza en el desenvolupament d'aquestes eines i mètodes de caracterització aplicats a electrocatalitzadors basats en nanopartícules metàl·liques suportades en carbons.

PART EXPERIMENTAL

Les mostres estudiades són catalitzadors comercials (E-Tek) de Pt suportats en carbó Vulcan XC-72 d'elevades prestacions (HP) que serviran de referència per avaluar els catalitzadors propis de Pt suportats en carbons d'elevada àrea superficial (nanofibres i carbons mesoporosos).

La distribució de mides de partícula, dispersió en el carbó suport i geometria 2-D van ser determinades per microscopia de transmissió d'alta resolució (HRTEM). Les fases cristal·logràfiques presents, grau d'aliatge i també mida de partícula s'obtenen amb difracció de raig-X (XRD).

Es realitzen els tests electroquímics a partir de tinta de catalitzador dipositada amb micropipeta sobre un elèctrode rotatori de carbó vitri (GC) de 3 mm de diàmetre. La tinta es prepara en una sola etapa mesclant la pols del catalitzador de Pt amb aigua (agent dispersant) i *Nafion* (agent fixador del catalitzador a l'elèctrode). Les quantitats de catalitzador dipositades són de 20 a 60 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ i els gruixos de *Nafion* sobre les partícules són de 0,01 a 130 $\mu\text{m}_{\text{Nafion}} \text{cm}^{-2}_{\text{Pt}}$.

S'estudia l'àrea electroactiva de les partícules front a la reacció d'oxidació de CO, adsorció/desorció d' H_{at} i oxidació d' H_2 en medi H_2SO_4 0,5M com a electròlit desairejat per una corrent d'Ar i dins una cel·la de tres elèctrodes (GC-catalitzador, Pt i Ag/AgCl/ Cl_{sat}^-) i es fa servir un potenciostat-galvanostat per a dur a terme les voltametries cícliques (CV) corresponents i a una velocitat d'escombratge de potencial de 20 mVs^{-1} .

Els estudis cinètics de la reacció d'oxidació d' H_2 es realitzen amb la tècnica de l'elèctrode de disc rotatori (RDE) a velocitats de rotació entre 800 i 3600 rpm en medi saturat d' H_2 a una velocitat d'escombratge de potencial de 5 mVs^{-1} .

RESULTATS

Els estudis consultats a la literatura preparaven la tinta de catalitzador majoritàriament en 2 etapes, una primera etapa de deposició del catalitzador sobre el GC i una segona de deposició del *Nafion*. Al laboratori es pretenia preparar la tinta en una sola etapa i trobar la composició òptima per a tenir les partícules catalítiques i els seus suports carbonosos ben fixats sobre el GC i amb bon contacte elèctric entre si.

Es van preparar tintes de catalitzador amb el mateix volum de dissolvent i diferent composició de *Nafion*/H₂O (quocient màssic entre 0,01 i 0,4). Per a cada mostra es va enregistrar el voltamperograma cíclic d'adsorció i desorció d'H_{at} provinent dels H⁺ de l'electròlit (Fig. 1). Seguidament es va saturar la superfície del catalitzador amb CO fent bombollear el gas en qüestió dins l'electròlit durant 20 minuts i es van enregistrar el corresponents voltamperogrames d'oxidació de CO i desorció/adsorció d'H_{at} posteriors (Fig. 2). Per últim es van realitzar les corbes de polarització potenciodinàmiques d'oxidació d'H₂ (Fig. 3).

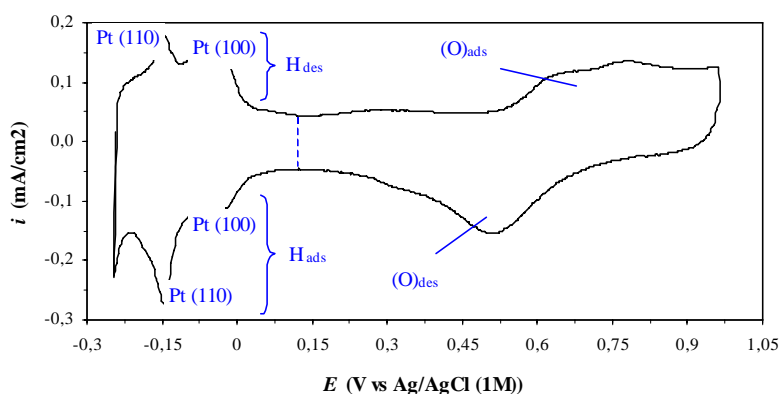


Figura 1. Voltamperometria cíclica d'adsorció/desorció d'H_{at}. Quantitat de platí dipositada sobre el GC de 8.1 μg_{Pt}/cm².

Integrant les àrees de pic corresponents es van calcular les càrregues associades a cada procés electròdic i es va determinar l'àrea electroactiva front a les reaccions estudiades, observant que la reacció més selectiva davant les partícules de Pt era l'oxidació de CO, amb un valor d'àrea superficial electroactiva (ECSA) de 73,2 m²_{Pt}g⁻¹_{Pt} superior a l'obtinguda amb les altres dues reaccions.

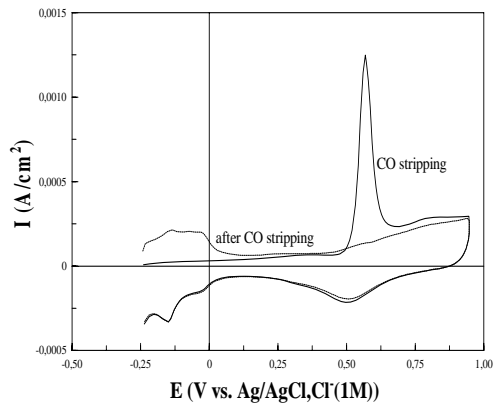


Figura 2. Voltamperometria cíclica d'oxidació de CO i posterior desorció i adsorció d' H_{at} . Quantitat de metall dipositada sobre el GC de $8.1 \mu g_{Pt}/cm^2$.

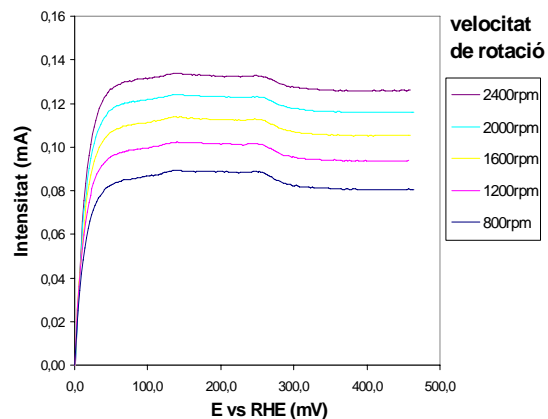


Figura 3. Voltamperometria cíclica d'adsorció/desorció d' H_{at} . Quantitat de platí dipositada sobre el GC de $45.8 \mu g_{Pt}/cm^2$.

Es va observar una relació directa entre el valor d'àrea electroactiva d'oxidació de CO i la composició de la tinta de catalitzador (Fig.4), conclouent que la composició òptima (valor màxim d'àrea electroactiva) era dins l'interval de quocients massics *Nafion*/ H_2O entre 0,03 i 0,28.

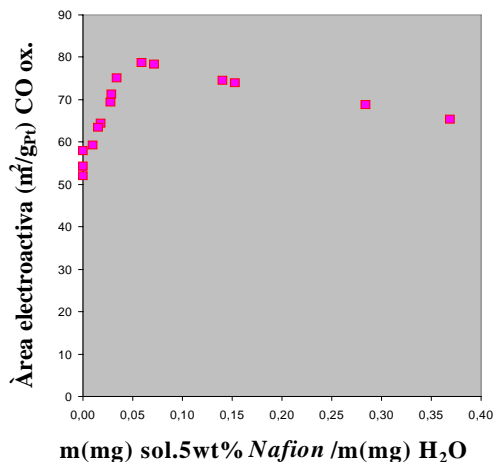


Figura 4. Àrea electroactiva d'oxidació de CO respecte a la composició del dissolvent de la tinta de catalitzador.

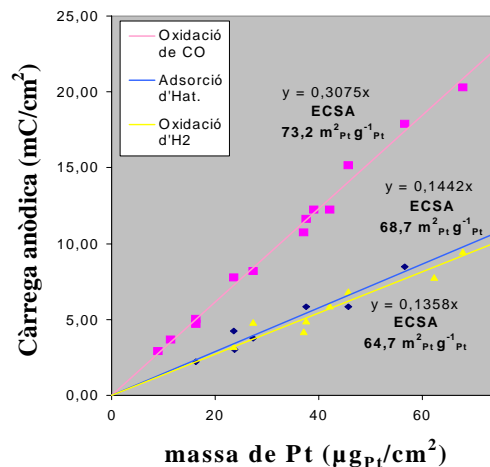


Figura 5. Càrrega anòdica respecte a la quantitat de platí dipositada sobre el GC.

Les mostres que es troben dins el rang òptim de composició de tinta presenten una relació proporcional entre càrrega circulada en el procés electròdic i la massa de Pt dipositada sobre el GC, el pendent del gràfic ens dona l'àrea superficial electroactiva (Fig. 5).

Es pretenia també fer un estudi de la influència del *Nafion* en les intensitats de corrent registrades. L'anàlisi de les corbes hidrodinàmiques d'oxidació d' H₂ (Fig. 3) ens van permetre obtenir els valors d'intensitat límit (*i_L*) a cada velocitat de rotació (*ω*) de l'elèctrode de treball format pel conjunt GC-capa de catalitzador.

Suposant que el sistema electròlit/*Nafion*/Pt/carbó és un circuit elèctric de resistències en sèrie i tenint en compte que la velocitat d'electrooxidació d'hidrogen és de primer ordre respecte a la pressió parcial de l'hidrogen, es pot expressar l'invers de la densitat de corrent límit mesurada (*J_L*) com es mostra a l'equació 1, on *j_d* és la densitat de corrent limitada per la difusió a la doble capa electròdica (veure equació 2), *j_k* és la densitat de corrent cinètica i *j_f* és la densitat de corrent limitada per la difusió en el film de *Nafion*. *B* és la constant de Levich (Eq. 3), *C_o* la solubilitat de l'H₂ en l'electròlit, *n* és el nombre d'electrons involucrats en la reacció d'oxidació de l'H₂ (2 e⁻), *F* és la constant de Faraday, *D* és el coeficient de difusió de l'H₂ en l'electròlit i *ν* la viscositat d'aquest últim. A l'equació 4 *C_f* i *D_f* són la concentració i el coeficient de difusió de l'H₂ al film de *Nafion* respectivament.

$$1/j_L = 1/j_d + 1/j_k + 1/j_f \quad (1)$$

$$j_d = B \cdot C_o \cdot \omega^{1/2} \quad (2)$$

$$B = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (3)$$

$$j_f = n \cdot F \cdot C_f \cdot D_f L^{-1} \quad (4)$$

Si es representen els inversos de *J_L* front als inversos de *ω^{1/2}* obtenim l'anomenat diagrama de *Koutecky-Levich* (Fig. 6), el pendent de la recta equival al producte *B·C_o* i l'ordenada a l'origen equival a *1/ j_k+1/ j_f*. Si es representa l'invers d'aquest valor front l'invers del gruix de *Nafion* (Fig. 7) observem una dependència lineal no esperada, fet que ens fa pensar en la possible contribució d'una densitat de corrent limitada pel gruix de catalitzador.

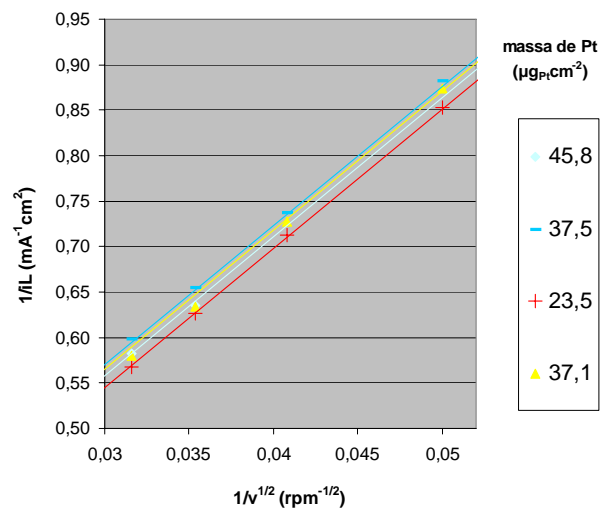


Figura 6. Diagrama de *Koutecky-Levich* per a 4 quantitats diferents de Pt depositades.

D'altra banda es van estudiar els paràmetres cinètics com la densitat de corrent de bescanvi (j_o) i les pendents de Tafel (b).

Es van representar els pendents dels trams inicials de les corbes hidrodinàmiques (Fig. 3) front a l'invers de les intensitats límit i a partir del quocient $(\Delta E/\Delta I)/(i_L^{-1})$ es va trobar el valor de j_o per a cada experiment segons l'equació 5.

$$(\Delta E/\Delta I) = RT/nF (1/i_o + 1/i_L) \quad (5)$$

La figura 8 mostra els valors de densitat de corrent de bescanvi obtinguts per a cada mostra de catalitzador. El valor promig és de $0.27 \text{ mAcm}^{-2}_{\text{Pt}}$.

Per tal d'analitzar la reversibilitat/irreversibilitat de la reacció d'oxidació d' H_2 es van plantejar les equacions 6 per al procés reversible i 7 per a l'irreversible.

$$E = E^0_1 - [(2.303 RT/nF) \cdot \log[(i_L - i)/i_L]] \quad (6)$$

$$E = E^0_2 - [(2.303 RT/0.5nF) \cdot \log[(i_L \cdot i)/(i_L - i)]] \quad (7)$$

Es va representar el potencial aplicat front al $\log[(i_L - i)/i_L]$ i front al $\log[(i_L \cdot i)/(i_L - i)]$ per a cada velocitat de rotació, obtenint directament els pendents de Tafel per a cada hipòtesi de cinètica del procés (Fig. 9). El valor promig obtingut per a la oxidació reversible era de $29,1 \text{ mV dec}^{-1}$ i de $23,7 \text{ mV dec}^{-1}$ per a la irreversible. Donat que la pendent de Tafel del procés reversible es molt propera al seu valor teòric de 29.0 mV dec^{-1} es pren per bona la hipòtesi reversible.

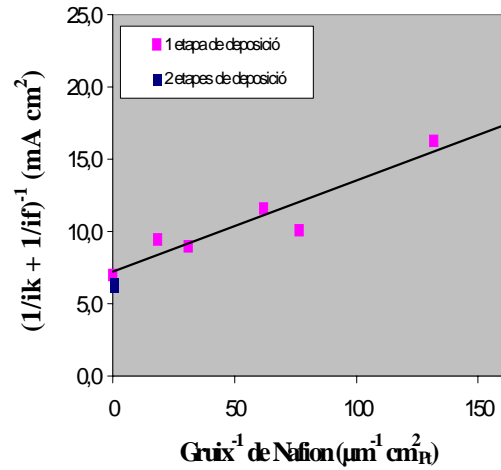


Figura 7. Invers de l'ordenada a l'origen del gràfic de *Koutecky-Levich* en funció de l'invers del gruix de *Nafion*.

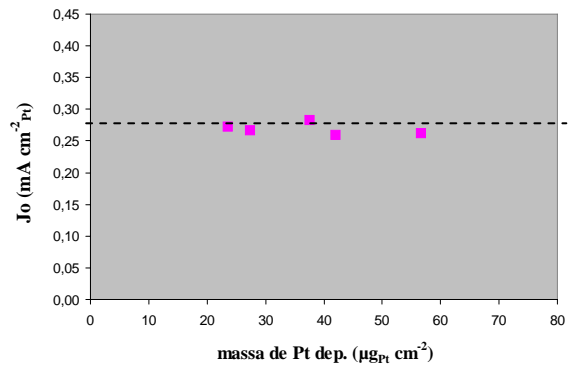


Figura 8. Densitats de corrent de bescanvi en funció de la massa de Pt dipositada.

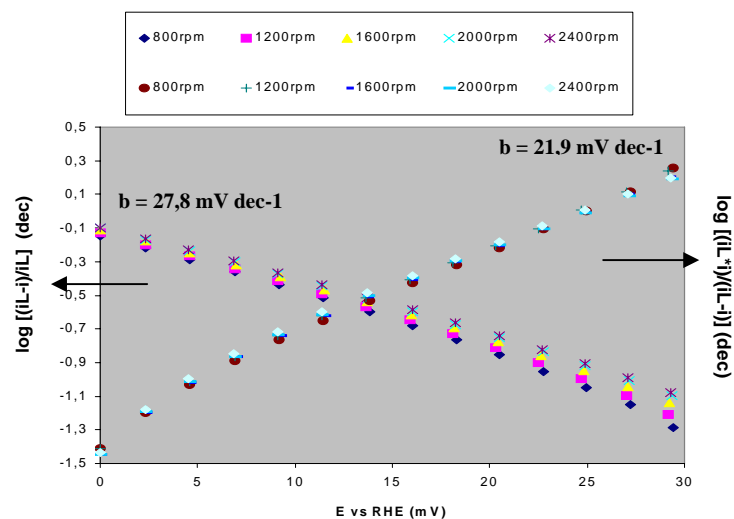


Figura 9. Pendents de Tafel per a un catalitzador amb una massa de Pt dipositada de $56,5 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ a diferents velocitats de rotació del GC.

Per últim es mostren els valors de les pendents de Tafel per a la oxidació reversible (Fig. 10) i irreversible (Fig. 11) d' H_2 de catalitzadors amb diferent quantitat de Pt. En el segon cas hi ha major dispersió dels valors però en cap cas s'apropen al seu valor teòric de 58.0 mV dec^{-1} .

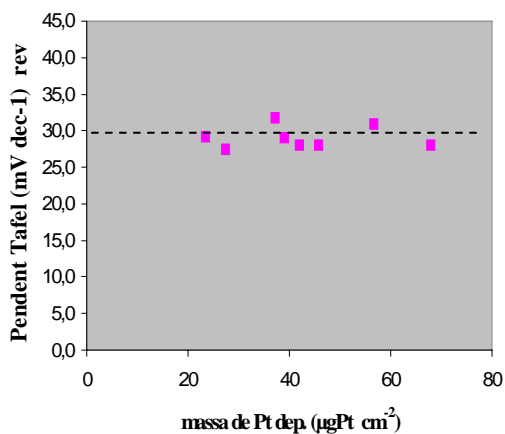


Figura 10. Pendents de Tafel reversibles front de la massa de Pt dipositada.

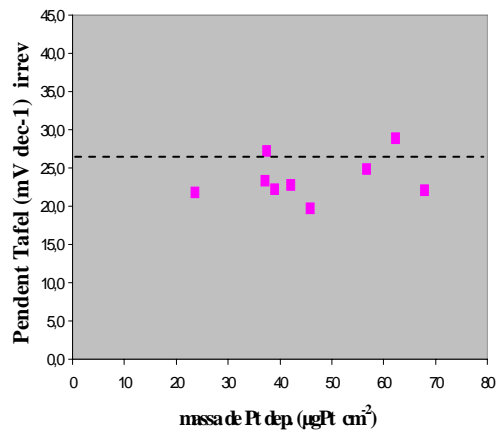


Figura 11. Pendents de Tafel irreversibles front de la massa de Pt dipositada.

CONCLUSIONS

S'ha determinat l'àrea superficial electroactiva de les reaccions d'oxidació de CO, d'adsorció/desorció d' H_{at} i d'oxidació d' H_2 de 73.2, 68.7 i 64.7 $m^2_{Pt}g^{-1}_{Pt}$ respectivament. A partir d'aquests valors s'ha trobat una composició òptima de tinta de catalitzador dins l'interval de quocients màssics *Nafion*/ H_2O entre 0,03 i 0,28.

S'ha observat una dependència lineal entre el gruix de *Nafion* i la intensitat no limitada per la difusió de l' H_2 dins l'electròlit quan aquest és oxidat.

S'ha determinat la densitat de corrent de bescanvi amb un valor de 0.27 $mA\ cm^{-2}_{Pt}$ i la pendent de Tafel amb un valor de 29,1 $mV\ dec^{-1}$, consistent amb la hipòtesi de procés d'oxidació d' H_2 reversible.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A.J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, **1981** (Chapter 8).
- (2) Y. Shih, G.V. Sagar, S. D. Lin. *J. Phys Chem. C* **2008**, 112, 123.
- (3) R. Lin, S. Shih. *J Solid State Electrochem.* **2006**, 10, 243.
- (4) B. M. Bsbic, Lj. M. Vracar, V. Radmilovic, N. V. Krstajic. *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 3820-3826.
- (5) Vielstich, W.; Gasteiger, H. A.; Lamm, A. *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Tecnology and Applications.* **2003**, Vol. 3.
- (6) Dos Santos, L.; Colmati, F.; Gonzalez, E.R.; *Journal of Power Sources*, **2006**, 159, 869.
- (7) Pozio, A.; Giorgi, L.; Antolini, E.; Passalacqua, E. *Electrochimica Acta.* **2000**, 46(4), 555.
- (8) Miyazaki, Akane; Balint, Ioan; Nakano, Yoshio. *Journal of Nanoparticle Research.* **2003**, 5(1-2), 69.
- (9) Schmidt, T. J.; Gasteiger, H. A.; Stäb, G. D.; Urban, P. M.; Kolb, D. M; Behm, R. J. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 2354.
- (10) Ross, Philip N. *Electrochimica Acta.* **1991**, 36(14), 2053.