Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Estudo da estabilidade de eletrocatalisadores Pt/C e Pt-RuO_x/C”

Élen Cristina Gonçalves Rufino

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

**RIBEIRÃO PRETO - SP
2011**

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Estudo da estabilidade de eletrocatalisadores Pt/C e Pt-RuO_x/C”

Élen Cristina Gonçalves Rufino

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

Orientador: Prof^o. Dr. Paulo Olivi

RIBEIRÃO PRETO - SP
Agosto/2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Rufino, Élen Cristina Gonçalves

Estudo da estabilidade de eletrocatalisadores Pt/C e Pt-RuO_x/C preparados pelo método Pechini.

Ribeirão Preto, 2011.

139p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciências, Área: Química.

Orientador: Olivi, Paulo.

1. Pt/C. 2. Pt-RuO_x/C. 3. Estabilidade. 4. Estrutura. 5. DMFCs.

Este trabalho é dedicado...

*Primeiramente, a Deus por todas
as portas que me tem aberto...*

*Aos meus pais, Urias e Maria Rita, e a
minha irmã Núbia pelo apoio e torcida...*

*Ao meu noivo, Moacir Júnior, pelo
amor, paciência e compreensão...*

Agradecimentos...

... ao Professor Paulo Olivi pela orientação e contribuição na minha formação enquanto pesquisadora, possibilitando a realização deste trabalho;

... à Professora Adalgisa e ao Professor Herenilton pelas conversas e colaborações;

... ao Valdir e à Miriam pela ajuda com as análises de absorção atômica;

... ao Lorivaldo pelos experimentos de raios X;

... à Vanessa, da Faculdade de Farmácia, pelas análises de ICP-MS;

... ao Galo, do Instituto de Física da USP – São Carlos e ao Rodrigo pela realização das análises de EDX.;

... aos funcionários do Departamento de Química, da Secretaria e Seção de Pós-Graduação;

... à minha amiga Fram, pela amizade, paciência, companheirismo, discussões e ajuda em todos os momentos;

... ao Thiaguinho pelas conversas, brincadeiras, contribuições científicas e amizade;

... aos amigos do laboratório: Neto, Fabiana, Lívia, Ângelo, Carlos, Rodrigo, André, Raquel, Thiago Lopes, Luíza e Tiago Cavassane pelo apoio e amizade e aos amigos Carla, Carmona, Tiagão, Josimar, Talita, Helder, Carô, Juliane, Paulo e Gabriela que também fizeram parte desse grupo;

... à CAPES pela bolsa de estudo e auxílios financeiros concedidos;

... a todos aqueles que de algum modo (direta ou indiretamente) tenham contribuído para a realização desse trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT.....	ix
Capítulo 1.....	1
Introdução Geral.....	1
1. Introdução.....	2
2. Células a combustível.....	2
3. Mecanismos de degradação dos componentes de uma célula a combustível.....	5
3.1. Degradação da membrana trocadora de Prótons	7
3.2. Degradação das placas bipolares.....	7
3.3. Degradação da camada de difusão	7
4. Degradação dos catalisadores	8
4.1. Corrosão do suporte de carbono	8
4.2. Dissolução dos componentes metálicos	12
4.2.1. Dissolução da platina	13
4.2.2. Dissolução do rutênio.....	15
4.3. Sinterização das partículas metálicas	17
4.4. Envenenamento da superfície catalítica	18
5. Desempenho e estabilidade de catalisadores em células a combustível de eletrólito polimérico sólido	19
5.1. Estudos realizados para catalisadores catódicos.....	19
5.2. Estudos realizados para catalisadores anódicos.....	21
5.3. Estudos simultâneos para catalisadores catódicos e anódicos	21
5.3.1. PEMFCs	21
5.3.2. DMFCs	23
6. Referências bibliográficas.....	25
Capítulo 2.....	30
Objetivos	30
1. Objetivo geral	31
2. Objetivos específicos	31
2.1. Capítulo 3: Estabilidade estrutural de catalisadores Pt/C e Pt-RuO _x /C na ausência e na presença de metanol.....	31
2.2. Capítulo 4: Influência de modificações no método Pechini na eletroatividade e estabilidade de catalisadores Pt-RuO _x /C.....	31
2.3. Capítulo 5: Influência do suporte de carbono na eletroatividade e estabilidade de catalisadores Pt-RuO _x /C	31
Capítulo 3.....	32
Estabilidade estrutural de catalisadores Pt/C e Pt-RuO _x /C na ausência e na presença de metanol.....	32
1. Introdução.....	33
1.1. Comportamento voltamétrico da platina.....	33

1.2.	Oxidação eletroquímica do metanol.....	35
2.	Procedimento experimental.....	39
2.1.	Preparação e padronização das soluções precursoras.....	39
2.2.	Tratamento térmico do carbono.....	39
2.3.	Preparação dos eletrocatalisadores.....	39
2.4.	Preparação dos eletrodos de trabalho.....	40
2.5.	Caracterização física	40
2.5.1.	Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX).....	40
2.5.2.	Difração de raios X (DRX)	40
2.6.	Caracterização eletroquímica.....	41
2.6.1.	Varreduras de potencial	41
2.6.2.	Cronoamperometria.....	41
2.6.3.	Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})	41
2.7.	Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	42
3.	Resultados e discussão	43
3.1.	Difração de raios X (DRX)	43
3.2.	Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX).....	44
3.3.	Tratamento térmico do carbono	45
3.4.	Reprodutibilidade.....	45
3.5.	Caracterização eletroquímica dos catalisadores na ausência de metanol	46
3.5.1.	Varreduras de potencial	46
3.5.1.1.	Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})	55
3.5.2.	Análise dos catalisadores e soluções após estudos eletroquímicos na ausência de metanol ...	60
3.5.2.1.	Difração de raios X (DRX)	61
3.5.2.2.	Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	62
3.6.	Caracterização eletroquímica dos catalisadores na presença de metanol.....	68
3.6.1.	Varreduras de potencial	68
3.6.1.1.	Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})	68
3.6.2.	Cronoamperometria.....	70
3.6.2.1.	Determinação da área eletroquimicamente ativa (S_{EAS})	73
3.6.3.	Análise dos catalisadores após estudos eletroquímicos na presença de metanol	75
3.6.3.1.	Difração de raios X (DRX)	75
3.6.3.2.	Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	78
3.6.4.	Experimentos de varredura de potencial com mesma duração	80
4.	Conclusões.....	83
5.	Referências bibliográficas.....	84
Capítulo 4.....		88
Influência de modificações no método Pechini na eletroatividade e estabilidade de catalisadores Pt-RuO_x/C		88
1.	Introdução.....	89
1.1.	Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial.....	89
1.1.1.	Método do ácido Fórmico	89

1.1.2.	Método da redução por álcool	90
1.1.3.	Método coloidal	90
1.1.4.	Método da deposição espontânea	91
1.1.5.	Método da microemulsão.....	91
1.1.6.	Método Pechini.....	92
2.	Procedimento experimental.....	94
2.1.	Síntese dos catalisadores	94
2.1.1.	Resina 1	94
2.1.2.	Resina 2	95
2.1.3.	Resina 3	95
2.2.	Preparação dos eletrodos de trabalho.....	96
2.3.	Caracterização física	96
2.3.1.	Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX).....	96
2.3.2.	Difração de raios X (DRX)	96
2.4.	Caracterização eletroquímica.....	97
2.5.	Estudos da estabilidade dos catalisadores Pt-RuO _x /C.....	97
2.5.1.	Varreduras de potencial	97
2.5.2.	Cronoamperometria.....	97
2.5.3.	Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S _{EAS})	97
2.5.4.	Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e Difração de raios X (DRX)	97
2.6.	Testes em células a combustível.....	98
3.	Resultados e discussão	99
3.1.	Caracterização física dos electrocatalisadores de Pt/C e PtRu/C.....	99
3.1.1.	Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX).....	99
3.1.2.	Difração de raios X (DRX)	99
3.2.	Caracterização eletroquímica.....	100
3.2.1.	Voltametria cíclica.....	100
3.2.2.	Cronoamperometria.....	101
3.3.	Estudos da estabilidade dos catalisadores Pt-RuO _x /C	103
3.3.2.	Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S _{EAS})	103
3.3.3.	Difração de raios X (DRX) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	104
3.4.	Testes em células a combustível.....	107
4.	Conclusões.....	111
5.	Referências bibliográficas.....	112
Capítulo 5.....		115
Influência do suporte de carbono na eletroatividade e estabilidade de catalisadores Pt-RuO_x/C		115
1.	Introdução.....	116
2.	Procedimento experimental.....	119
2.1.	Síntese dos catalisadores	119
2.1.1.	Catalisador 1A/C _{Black Pearls 2000} e 1B/C _{Black Pearls 2000}	119
2.1.2.	Catalisador 3B/C _{Black Pearls 2000}	120

2.2.	Difração de raios X (DRX).....	120
2.3.	Preparação dos eletrodos de trabalho.....	120
2.4.	Caracterização eletroquímica.....	120
2.5.	Testes em células a combustível.....	121
2.6.	Estudos da estabilidade dos catalisadores Pt-RuO _x /C.....	121
2.6.1.	Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e Difração de raios X (DRX)	122
3.	Resultados e discussão	123
3.1.	Difração de raios X (DRX).....	123
3.2.	Voltametria cíclica.....	126
3.3.	Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S _{EAS}).....	129
3.4.	Testes em células a combustível.....	130
3.5.	Estabilidade.....	132
4.	Conclusões.....	136
5.	Referências bibliográficas.....	137
	Capítulo 6.....	138
	Conclusões Gerais	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema representativo de uma PEMFC. (1) Placas Bipolares; (2) Camadas de Difusão; (3) Camadas de catalisador e (4) Membrana Trocadora de Prótons.....	3
Figura 1.2: (a) Formação de radicais pela reação de Pt, O ₂ , e H ₂ O. (B) corrosão do carbono na presença de Pt, O ₂ , e H ₂ O.....	10
Figura 1.3: Corrosão do carbono na ausência de Pt.....	10
Figura 1.4: Concentrações de equilíbrio de platina dissolvida, medidas usando ácido perclórico 0,57 M como eletrólito, em função do potencial. Também é mostrado, para referência o voltamograma para platina em ácido perclórico 0,57 M obtido com uma velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	14
Figura 1.5: Representação esquemática da perda da área superficial de platina em escala nanométrica e micrométrica.....	17
Figura 3.1: Voltamograma cíclico da platina policristalina em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ , E vs. ERH. (- - >) Varredura Anódica, (—>) Varredura Catódica.....	33
Figura 3.2: Padrões de difração de raios X dos eletrocatalisadores dispersos sobre carbono.....	43
Figura 3.3: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos preparados com carbono em pó Vulcan XC-72 com e sem pré-tratamento. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v: 50 mV s ⁻¹	45
Figura 3.4: Voltamogramas cíclicos após 50 varreduras para catalisadores Pt/C preparados em dias diferentes. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v: 50 mV s ⁻¹	46
Figura 3.5: Voltamogramas cíclicos para varreduras realizadas na região de potencial entre 0,05-0,7 V vs. ERH (A) Pt/C, (B) Pt ₈₇ Ru ₁₃ /C (C) Pt ₈₁ Ru ₁₉ /C e (D) Pt ₆₉ Ru ₃₁ /C. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹ , 200 varreduras.....	47
Figura 3.6: Voltamogramas cíclicos para os diferentes catalisadores após 200 ciclos. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹	48
Figura 3.7: Voltamogramas cíclicos para o catalisador Pt/C (A) 0,05-0,5 V vs. ERH, (B) 0,05-0,7 V vs. ERH e (C) 0,05- 0,9 V vs. ERH. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹ , 200 varreduras.....	49
Figura 3.8: Região anódica das varreduras de potencial entre 0,05-0,5 V vs. ERH para o catalisador Pt/C. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹	50
Figura 3.9: Varreduras de potencial entre 0,05-0,5 V vs. ERH para os catalisadores Pt/C e Pt ₆₉ Ru ₃₁ /C. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹ , 2000 ciclos.....	50

Figura 3.10: Varreduras de potencial entre 0,05 - 0,7 V vs. ERH para o catalisador Pt ₆₉ Ru ₃₁ /C. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹	51
Figura 3.11: Varreduras de potencial entre 0,05-0,9 V vs. ERH para o catalisador Pt/C. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹	52
Figura 3.12: Potencial de pico para varreduras de potencial realizadas entre 0,05-0,7 V vs. ERH. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹	53
Figura 3.13: Potencial de pico para varreduras de potencial realizadas entre 0,05-0,9 V vs. ERH. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹	53
Figura 3.14: Varreduras de potencial entre 0,05-0,9 V vs. ERH para o catalisador Pt ₈₁ Ru ₁₉ /C. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹	55
Figura 3.15: (A, B e C): catalisador Pt/C; (D, E e F): catalisador Pt ₈₇ Ru ₁₃ /C. (A e D) varreduras entre 0,05-0,5 V; (B e E) varreduras entre 0,05-0,7 V; (C e F) varreduras entre 0,05-0,9 V. (—) Antes da adsorção do CO, (—) Depois da adsorção do CO, (—) Antes da adsorção do CO depois de 2000 varreduras, (—) Depois da adsorção do CO depois das 2000 varreduras. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹	57
Figura 3.16: Variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores após varreduras de potencial em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ em diferentes intervalos de potencial.....	60
Figura 3.17: Variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores após varreduras de potencial na presença de metanol em diferentes intervalos de potencial.....	68
Figura 3.18: Voltamogramas obtidos após a adsorção do CO. (A) antes dos experimentos de varredura de potencial na presença de metanol, (B) após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol entre 0,05-0,5 V e (C) após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol entre 0,05-0,7 V.....	70
Figura 3.19: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução metanol 0,1 mol L ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹ . 50 ciclos.....	71
Figura 3.20: Cronoamperogramas em solução metanol 0,1 mol L ⁻¹ e ácido sulfúrico 0,5 mol L ⁻¹ . (A) valores de corrente como obtidos experimentalmente, (B) valores de corrente normalizados pela massa de platina.....	72
Figura 3.21: Variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores após experimentos de varredura de potencial em diferentes intervalos de potencial na presença de metanol e experimentos cronoamperométricos com potencial fixo em 0,6 V.....	74
Figura 3.22: Voltamogramas obtidos após a adsorção do CO. (A) Antes dos experimentos de cronoamperométricos (B) Após os experimentos cronoamperométricos com duração de 21 horas.....	75
Figura 4.1: Reação de esterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol.....	92
Figura 4.2: Reação de poliesterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol.....	92

Figura 4.3: Formação de complexos metálicos.....	93
Figura 4.4: Padrões de difração de raios X dos eletrocatalisadores dispersos sobre carbono.....	99
Figura 4.5: Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt-RuO _x /C em eletrólito suporte. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v: 50 mV s ⁻¹ . 50 ciclos.....	101
Figura 4.6: Cronoamperogramas em solução metanol 0,1 mol L ⁻¹ e ácido sulfúrico 0,5 mol L ⁻¹ . (A) valores de corrente como obtidos experimentalmente, (B) valores de corrente normalizados pela área de platina (S _{EAS}).....	102
Figura 4.7: Variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores após varreduras de potencial entre 0,05-0,6 V e experimentos com potencial fixo em 0,6 V. Metanol 0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	103
Figura 4.8: (A) Tensão da célula vs. densidade de corrente e (B) Densidade de potência vs. densidade de corrente, registrado em uma DMFC unitária. Ânodo: 1,5 mg Pt/ cm ² . Cátodo: 2,0 mg Pt/ cm ²	108
Figura 5.1: Padrões de difração de raios X dos eletrocatalisadores dispersos sobre carbono Black Pearls 2000.....	123
Figura 5.2: Padrões de difração de raios X do eletrocatalisador 3B/C _{Black Pearls 2000} e do carbono Black Pearls 2000	124
Figura 5.3: Padrões de difração de raios X do eletrocatalisador 3B/C _{Black Pearls 2000} . Na Figura (A) são indicadas as posições dos picos referentes ao óxido de rutênio tetragonal (JCPDS # 00-040-1290) e na Figura (B) as posições referentes ao óxido de platina ortorrômbico (JCPDS # 00-043-1045).....	125
Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos preparados com carbono Vulcan XC-72 e carbono Black Pearls 2000 após o tratamento térmico. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v: 50 mV s ⁻¹ . 50 ciclos.....	127
Figura 5.5: Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt-RuO _x /C em eletrólito suporte. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v: 50 mV s ⁻¹ . 50 ciclos.....	128
Figura 5.6: Área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores sintetizados com carbono Vulcan XC-72 e dos catalisadores sintetizados com carbono Black Pearls 2000.....	129
Figura 5.7: (A) Tensão da célula vs. densidade de corrente e (B) Densidade de potência vs. densidade de corrente, registrado em uma DMFC unitária para catalisadores Pt-RuO _x /C preparados com carbono Vulcan XC-72 e com carbono Black Pearls 2000. Ânodo: 1,5 mg Pt/ cm ² . Cátodo: 2,0 mg Pt/ cm ²	131
Figura 5.8: Variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores preparados com carbono Black Pearls 2000 após varreduras de potencial entre 0,05-0,6 V. Metanol 0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos obtidos por DRX.....	44
Tabela 3.2: Porcentagens atômicas dos eletrocatalisadores obtidas por EDX.....	44
Tabela 3.3: Valores de potencial de pico para a oxidação do CO para os diferentes catalisadores antes e após varreduras em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} em diferentes intervalos de potencial.....	59
Tabela 3.4: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos após os experimentos de varredura de potencial em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} em diferentes intervalos de potencial.....	61
Tabela 3.5: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de varredura de potencial em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} em diferentes intervalos de potencial.....	62
Tabela 3.6: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol em diferentes intervalos de potencial e após experimentos cronoamperométricos com potencial fixo em 0,6 V.....	76
Tabela 3.7: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos dos catalisadores Pt/C e $\text{Pt}_{69}\text{Ru}_{31}/\text{C}$ obtidos após os experimentos cronoamperométricos com 10, 14 e 21 horas de duração. Potencial fixo em 0,6 V.....	77
Tabela 3.8: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos dos catalisadores Pt pura e $\text{Pt}_{69}\text{Ru}_{31}/\text{C}$ obtidos após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,5 V e 0,05-0,7 V na presença de metanol e cronoamperometria de 10 e 14 horas. Comparação entre experimentos com potencial cíclico e potencial fixo com mesma duração.....	78
Tabela 3.9: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol em diferentes intervalos de potencial e após experimentos cronoamperométricos com potencial fixo em 0,6 V.....	79
Tabela 3.10: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de cronoamperometria de 10, 14 e 21 horas. Potencial fixo em 0,6 V.....	80
Tabela 3.11: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,5 V e 0,05-0,7 V na presença de metanol e cronoamperometria de 10 e 14 horas. Comparação entre experimentos com potencial cíclico e potencial fixo com mesma duração.....	80
Tabela 4.1: Porcentagens atômicas dos eletrocatalisadores obtidas por EDX.....	99
Tabela 4.2: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos obtidos por DRX.....	100
Tabela 4.3: Tamanho das partículas e parâmetros de rede dos cristalitos após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,6 V e experimentos com potencial fixo em 0,6 V. Metanol 0,1 mol L^{-1} H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	105

Tabela 4.4: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,6 V e experimentos com potencial fixo em 0,6 V. Metanol 0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	106
Tabela 4.5: Resultados das condições de operação da DMFC em 70 °C para os diferentes catalisadores Pt-RuO _x /C. Metanol 2 mol L ⁻¹ , 1bar. O ₂ : 3 bar.....	107
Tabela 5.1: Características físicas do carbono Vulcan XC-72 e carbono Black Pearls 2000.....	118
Tabela 5.2: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos obtidos por DRX.....	126
Tabela 5.3: Resultados das condições de operação da DMFC em 70 °C para catalisadores Pt-RuO _x /C preparados com carbono Vulcan XC-72 e com carbono Black Pearls 2000. Metanol 2 mol L ⁻¹ , 1bar. O ₂ : 3 bar.....	130
Tabela 5.4: Tamanho das partículas e parâmetros de rede dos cristalitos após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,6 V. Metanol 0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	133
Tabela 5.5: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,6 V. Metanol 0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	134

ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

PEMFC	Proton exchange membran fuel cell (Célula a combustível com membrana trocadora de prótons)
DMFC	Direct methanol fuel cell (Célula a combustível de metanol direto)
DEFC	Direct ethanol fuel cell (Célula a combustível de etanol direto)
MEA	Membrane electrode assemblies (Conjunto membrana-eletrodos)
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Espectroscopia fotoeletrônica de raios X)
cfc	cúbica de face centrada
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
DHE	Dynamic hydrogen electrode (Eletrodo dinâmico de hidrogênio)
EDX	Espectroscopia dispersiva de raios X
DRX	Difração de raios X
S_{EAS}	Electrochemically active surface area (Área superficial eletroquimicamente ativa)
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry (Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado)
E_{CO}	Potencial de pico para dessorção do CO
E_H	Potencial de pico para o segundo pico de dessorção de hidrogênio

RESUMO

Neste trabalho, foram investigadas as modificações na estrutura e a estabilidade de eletrocatalisadores Pt/C e Pt-RuO_x/C, preparados pela decomposição térmica de precursores poliméricos. Experimentos de varredura de potencial e experimentos com potencial fixo foram realizados com o objetivo de acelerar os mecanismos de degradação dos catalisadores. Para identificar e compreender os fatores que levaram a degradação dos catalisadores, foram realizados experimentos para determinação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores, através da adsorção/oxidação de CO, análises dos catalisadores por difração de raios X (DRX) e análises das soluções por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Foram avaliadas as modificações na estrutura e a estabilidade dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-RuO_x/C quando submetidos a 2000 varreduras de potencial em diferentes intervalos (i) 0,05-0,5 V; (ii) 0,05-0,7 V e (iii) 0,05-0,9 V na presença e na ausência de metanol e também quando submetidos a um potencial fixo por várias horas. Foi observado, de maneira geral, um aumento no tamanho dos cristaltos, dissolução dos componentes metálicos e uma redução da área superficial eletroquimicamente ativa. Os resultados obtidos na primeira parte do trabalho também mostraram que a degradação dos catalisadores foi maior na presença de metanol e que condições de potencial cíclico aceleram os mecanismos de degradação quando comparadas a condições de potencial fixo.

Após uma melhor compreensão dos mecanismos de degradação, a segunda parte do trabalho foi voltada para investigação da influência de modificações no método Pechini durante a síntese dos eletrocatalisadores Pt-RuO_x/C na estrutura e estabilidade destes catalisadores. Para isto, os catalisadores foram submetidos a varreduras de potencial entre 0,05-0,6 V e experimentos com potencial fixo em 0,6 V na presença de metanol. Para avaliar a influência das modificações no método de preparo na eletroatividade dos catalisadores, foram realizados testes em uma DMFC utilizando uma MEA (Membrane Electrode Assemblies) formada por ânodo Pt-RuO_x/C / membrana de Nafion® 117 / cátodo Pt/C comercial (E-TEK). O estudo da estabilidade mostrou que o catalisador cuja mistura composta pelas resinas e suporte de carbono foi submetida à rotação em um moinho de bolas antes do tratamento térmico se mostrou bem mais estável que os demais catalisadores (submetidos ao ultrassom). Já os catalisadores preparados com uma única resina contendo Pt e Ru e submetidos ao ultrassom antes do tratamento térmico, mostraram os melhores resultados nos experimentos em condições operacionais em célula a combustível unitária.

A terceira e última parte deste trabalho teve por objetivo investigar os efeitos da utilização do carbono Black Pearls 2000 como suporte na estabilidade e eletroatividade de eletrocatalisadores Pt-RuO_x/C. Testes em uma DMFC e varreduras de potencial na presença de metanol foram realizados e os resultados comparados com os obtidos para os catalisadores sintetizados com carbono Vulcan XC-72. Os catalisadores sintetizados com carbono Black Pearls 2000 apresentaram maior área superficial eletroquimicamente ativa que os catalisadores preparados com carbono Vulcan XC-72 pelo mesmo procedimento, indicando uma melhor dispersão das partículas metálicas sobre o suporte, uma vez que a quantidade de Pt nos catalisadores foi mantida constante. Esta melhor dispersão das nanopartículas metálicas sobre o suporte resultou em maiores valores de densidade de potência e densidade de corrente em célula a combustível unitária operando com metanol na fase líquida. Para dois dos três catalisadores, o desempenho foi superior ao catalisador comercial da E-TEK. A dissolução dos componentes metálicos e a redução da área superficial eletroquimicamente ativa foi menor para os catalisadores preparados com carbono Black Pearls 2000 e o tamanho de cristalito não variou após 2000 varreduras de potencial. Todos estes resultados mostram uma maior estabilidade dos catalisadores preparados com este suporte.

ABSTRACT

In this work, changes in the structure and stability of the Pt/C and Pt-RuO_x/C catalysts, prepared by the thermal decomposition of polymeric precursors, were investigated. Potential scans and constant potential experiments were carried out, to accelerate catalyst degradation mechanisms. To comprehend the catalyst degradation, determination of the electrochemical active surface area by means of the method based on the CO-stripping voltammetry curve, catalysts analyses by X-ray diffraction (XRD), and solution analyses by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were accomplished.

The changes in the structure and stability of Pt/C and Pt-RuO_x/C electrocatalysts subjected to 2000 potential scans at different potential ranges (0.05-0.5, 0.05-0.7, and 0.05-0.9 V) were monitored in sulfuric acid solution, in the absence and in the presence of methanol. The influence of application of a constant potential for a prolonged time period was also investigated. As a general behavior, there was increase in particle size, dissolution of catalyst components, and reduction in the electrochemically active surface area. Catalyst degradation was more pronounced in the presence of methanol, and the cyclic potential conditions revealed higher degradation rate compared to the rate observed in constant potential conditions.

After a better comprehension of the degradation mechanisms, the second part of this work focused on monitoring the influence of modifications made to the Pechini method during the synthesis of Pt-RuO_x/C electrocatalysts on the structure and stability of these catalysts after they were subjected to a large number of potential scans between 0.05 and 0.6 V and at constant potential of 0.6V vs. RHE for a prolonged time period in sulfuric acid 0.5 mol L⁻¹ and in methanol 0.1 mol L⁻¹ solution. DMFC tests were accomplished using membrane electrode assemblies (MEAs) prepared by hot-pressing a pretreated Nafion[®] 117 membrane together with the Pt-RuO_x anode and an E-TEK cathode, in order to compare the catalytic activity of catalysts prepared by different methods. The stability study demonstrated that the catalyst whose resin/carbon support mixture was agitated in a balls mill before being subjected to heat-treatment was more stable than the other prepared catalysts (subjected to ultrasound). The catalysts prepared with the single resin consisting of Pt and Ru, subjected to ultrasound before heat-treatment, furnished the highest power density in the single fuel cell.

The third and last part of this work aimed to investigate the effects of the use of Black Pearls 2000 carbon support on the stability and electroactivity of the Pt-RuO_x/C catalysts. DMFC tests and potential scans in the presence of methanol were performed, and results were

compared with those obtained for the catalysts synthesized with Vulcan XC-72 carbon. Catalysts synthesized with Black Pearls 2000 carbon presented larger electrochemically active surface area compared to catalysts prepared with Vulcan XC-72 carbon using the same procedure. This indicates better metallic particles dispersion on the support, since the amount of Pt was kept constant in the catalysts. This better dispersion of metallic particles on the carbon support resulted in higher power density and current density in the single fuel cell operating with methanol in the liquid phase. The performance of two of the three prepared catalysts was better than that of E-TEK commercial catalyst. The dissolution of the metallic components and the reduction in the electrochemically active surface area was smaller for catalysts prepared with Black Pearls 2000 carbon, and the crystallite size did not change after 2000 potential scans. All these results demonstrate the superior stability of the catalysts prepared with this support.

Capítulo 1

Introdução Geral

1. Introdução

Recentemente, a sociedade tem adquirido uma conscientização crescente a respeito dos problemas ambientais e seus efeitos para a qualidade de vida desta e das futuras gerações. Apesar disso, a integridade de vários ecossistemas vem sendo afetada, de maneira preocupante, levando a um risco de degradação irreversível do meio ambiente.

Dentro deste contexto, a crescente demanda de energia e o alto índice de poluição provocado pelo uso de combustíveis fósseis chamam a atenção da comunidade científica para a busca de novas fontes de energia. Como alternativas aos sistemas energéticos à base de combustíveis fósseis têm sido desenvolvidos sistemas que funcionam com energia solar, eólica, química, etc., sendo que cada sistema apresenta prós e contras, dependendo das diferentes aplicações a que se destinam. Entre os sistemas alternativos, as células a combustível apresentam características que as tornam muito promissoras.¹

Células a combustível são dispositivos que geram eletricidade diretamente de uma reação química, como em uma pilha, mas usam reagentes químicos que são fornecidos continuamente como combustível e, assim, energia elétrica é gerada enquanto houver o fornecimento do combustível.²

A vantagem da utilização das células a combustível, quando comparadas aos sistemas que utilizam combustíveis fósseis, consiste na sua elevada eficiência. O fato de um processo ser mais eficiente que outro significa que para mesma quantidade de energia gerada o consumo de combustível é menor. Com isso, a quantidade de poluentes gerados e lançados no meio ambiente, como CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e material particulado, pode ser reduzida.³

2. Células a combustível

Existem vários tipos de células a combustível. Estas são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e a temperatura de operação. Assim, destacam-se atualmente as células de (i) ácido fosfórico que utilizam ácido fosfórico concentrado (95-98%) como eletrólito e a temperatura de operação situa-se entre 150-220 °C; (ii) alcalinas que utilizam solução aquosa de hidróxido de potássio como eletrólito e a temperatura de operação na faixa de 60-90 °C; (iii) carbonatos fundidos nas quais utilizam-se misturas de carbonatos de sódio, lítio e potássio como eletrólito e a temperatura de operação é dependente das proporções utilizadas na mistura de carbonatos, variando entre 600-750 °C; (iv) óxidos sólidos ou cerâmicas que

utilizam óxidos condutores iônicos como eletrólito, e (v) células a combustível de eletrólito polimérico sólido.^{1,4}

Células que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito, também chamadas PEMFC (proton exchange membran fuel cell), operam em baixas temperaturas (aproximadamente 80 °C) e são as mais promissoras como alternativa para alimentação de motores elétricos, por apresentarem alta eficiência e baixa emissão de poluentes. Não se prevê, a curto prazo, a substituição das PEMFC por nenhum outro tipo de células para essa aplicação.⁵ Estas células também se aplicam a unidades estacionárias^{4,5} e para geração de energia em dispositivos portáteis.^{6,7}

As células que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito são conhecidas desde os tempos iniciais das pesquisas espaciais. Entretanto, somente com a introdução da membrana de Nafion[®], mais resistente quimicamente, obteve-se sucesso em relação ao desempenho a longo prazo. Esta membrana é comprimida entre o ânodo e o cátodo sendo empregada não somente como eletrólito polimérico sólido, mas também para separar o combustível e oxidante fornecidos a célula.

Como desvantagens das PEMFCs, podem-se citar principalmente o alto custo da membrana de Nafion[®], dificuldade de integração térmica para os sistemas associados a reformadores, passagem de combustíveis líquidos através da membrana, e baixa tolerância ao CO por parte da platina, principal catalisador usado neste tipo de célula. A Figura 1.1 mostra um esquema representativo de uma PEMFC.

Figura 1.1: Esquema representativo de uma PEMFC. (1) Placas Bipolares; (2) Camadas de Difusão; (3) Camadas de catalisador e (4) Membrana Trocadora de Prótons.

As camadas de catalisadores consistem de nanopartículas de platina ou ligas de platina suportadas em carbono de alta área superficial. As camadas de difusão gasosa transportam os reagentes para as camadas de catalisador e os produtos das reações para fora da célula. As placas bipolares consistem de placas de carbono, impermeáveis a gases, ou metal e funcionam como camadas protetoras e coletoras de corrente.

O hidrogênio é um combustível muito utilizado neste tipo de células a combustível principalmente por oferecer altas densidades de potência e sua única emissão ser a água. Este combustível, porém, apresenta algumas desvantagens para utilização em veículos terrestres, como a necessidade de criação de uma infraestrutura para distribuição do combustível. Além disso, há a dificuldade de armazenamento e manuseio seguros, uma vez que o hidrogênio é explosivo, e há necessidade de estar na forma de um gás comprimido para ser transportado a bordo.

Uma alternativa tem sido a reforma de outros combustíveis como gás natural, metanol, etanol, etc. para obtenção de hidrogênio, uma vez que estes combustíveis são mais fáceis de serem armazenados, manuseados e transportados. Outra alternativa é a utilização de álcool diretamente como combustível, onde se tem a oxidação direta do metanol (DMFCs -direct methanol fuel cells) ou etanol (DEFCs -direct ethanol fuel cells), sem a necessidade da reforma do combustível, reduzindo o custo do sistema, e evitando o peso e o volume extras devido à utilização de um reformador.

As DEFCs chamam a atenção por utilizar etanol como combustível, que é menos tóxico que o metanol, obtido de fonte renovável, produzido em larga escala no Brasil e pelo fato de já existirem redes de distribuição para aplicações no setor de transportes. No entanto, baixos níveis de corrente são atingidos por estas células devido à dificuldade da quebra da ligação carbono-carbono. Desta forma, a quebra da ligação C-C ainda constitui um desafio ^{8,9} e a necessidade do desenvolvimento de catalisadores capazes de oxidar o etanol faz que sua utilização em sistemas aplicados não ocorra em um futuro muito próximo, seja para aplicações estacionárias ou em dispositivos portáteis.

Por outro lado, as células a combustível que usam o metanol como combustível, DMFCs, fornecem uma alta densidade de energia devido à transferência de seis elétrons durante a oxidação do álcool a CO₂, e são promissoras fontes de energia eletroquímica para veículos elétricos. Nas condições ambiente, o metanol é líquido e pode ser distribuído via redes de distribuição existentes no setor de transportes, com pequenas modificações.

Mesmo não sendo uma fonte de energia tão limpa quanto às células a combustível que usam hidrogênio como combustível, as DMFCs, que produzem como produto anódico o

dióxido de carbono, merecem destaque ambiental quando comparadas aos motores de combustão interna. Isto porque, devido à maior eficiência das células a combustível, a emissão deste gás é reduzida consideravelmente.

Essa maior viabilidade do metanol como combustível para células a combustível desenvolvidas para transporte terrestre chama a atenção para pesquisas que visem à busca por catalisadores que resultem em uma maior eficiência do processo de oxidação do metanol. Uma desvantagem que o metanol apresenta como combustível é a necessidade de potenciais mais elevados¹⁰ para que os vários intermediários, formados durante a desidrogenação do metanol, sejam oxidados a CO₂. Dessa forma, a curto prazo é provável que as aplicações comerciais da célula de metanol se concentrem em sistemas portáteis, como laptops e celulares, isto é, para geração de energia em pequena escala.^{6,7}

No entanto, além da busca por catalisadores que resultem em uma maior eficiência para o processo de oxidação do metanol, para que a comercialização de células a combustível seja uma realidade, dois pontos continuam sendo um desafio para pesquisadores: custo e tempo de vida.

A limitação do elevado custo de entrada no mercado e de uma boa atividade catalítica é significativamente reduzida quando nanopartículas metálicas dispersas em carbono de alta área superficial são utilizadas como eletrocatalisadores. Um aumento da área superficial, resultado da redução do tamanho das partículas, faz com que sejam necessárias apenas pequenas quantidades de metal (frações de mg/cm²) para catalisar as reações, reduzindo o custo de obtenção dos catalisadores. Além disso, o fato das nanopartículas metálicas estarem dispersas em carbono de alta área superficial facilita o transporte de massa dos reagentes e produtos das reações e promove uma boa condutividade elétrica, aumentando a velocidade das reações.

Com os avanços da tecnologia em termos de desempenho e custo, recentemente, as pesquisas estão se voltando para a durabilidade das células a combustível. Tão importante quanto à alta atividade eletrocatalítica e o baixo custo é a estabilidade destas células após um longo tempo de operação. Uma célula projetada a baixo custo e com materiais eletródicos que resultem em uma grande diferença de potencial não possui aplicações práticas se em um tempo relativamente curto sua corrente cair a valores próximos de zero.

3. Mecanismos de degradação dos componentes de uma célula a combustível

O aumento do tempo de vida consiste em uma das etapas finais para comercialização das células a combustível. Para DMFCs, tempos de vida próximos de 3000-4000 horas são

requeridos para aplicações em automóveis, 20000 horas para aplicações em ônibus e cerca de 40000 horas para aplicações estacionárias.¹¹

A durabilidade de uma célula a combustível está diretamente relacionada com as condições de operação. Temperatura de operação da célula, fluxo e níveis de umidificação dos reagentes são exemplos de condições que, quando não são bem administradas, podem reduzir o tempo de vida de uma célula a combustível.

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos para avaliar o efeito que cada condição de operação pode causar na durabilidade dos diversos componentes de uma célula a combustível.

Recentemente, uma revisão sobre testes de vida acelerado para avaliar a durabilidade dos componentes da MEA (Membrane Electrode Assembly), que consiste no conjunto ânodo – membrana – cátodo, em PEMFCs foi publicado.¹² Shao et al.¹³ fizeram uma revisão sobre o efeito da temperatura sobre diferentes partes de uma PEMFC, mostrando que tanto temperaturas muito elevadas quanto temperaturas muito baixas podem diminuir o tempo de vida dos materiais que constituem a célula. Yu et al.¹⁴ estudaram os efeitos de baixos níveis de umidificação dos reagentes (hidrogênio e oxigênio) e do baixo fluxo desses reagentes no tempo de vida de PEMFCs.

Knights et al.¹⁵ mostraram uma visão geral de como baixos fluxos de reagentes, altas e baixas temperaturas e altos e baixos níveis de umidificação afetam a durabilidade de PEMFCs e DMFCs. Shukla et al.¹⁶ estudaram o efeito da temperatura da célula e a da alimentação do cátodo, isto é, fluxo e porcentagem de oxigênio, no tempo de vida de DMFCs.

Para aumentar o tempo de vida, mais importante que identificar os fatores que afetam a durabilidade de uma DMFC é entender os mecanismos de degradação. Entre os vários mecanismos de degradação, destacam-se (i) crescimento das partículas dos catalisadores, resultando em uma perda gradual de área superficial eletroquímica ativa; (ii) corrosão do suporte de carbono (iii) corrosão das partículas dos catalisadores (dissolução dos componentes metálicos), resultando em mudanças de composição; (iv) envenenamento dos eletrocatalisadores por acúmulo de intermediários da eletro-oxidação de metanol e impurezas; (v) envenenamento e degradação física e/ou química da membrana trocadora de prótons; (vi) mudanças nas propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas dos catalisadores e das camadas de difusão gasosa; (vii) perda da atividade do cátodo devido à formação de óxido superficial; (viii) rutênio e metanol passando do ânodo para o cátodo através da membrana trocadora de prótons; (ix) corrosão da camada de difusão e das placas bipolares. Assim, diferentes partes da célula sofrem modificações e vão sendo degradadas com o decorrer da operação da célula.

Mecanismos de degradação da membrana trocadora de prótons, das placas bipolares e da camada de difusão são discutidos de forma resumida abaixo.

3.1. Degradação da membrana trocadora de Prótons

A membrana trocadora de prótons pode ser degradada por mecanismos mecânicos, térmicos e químicos. Após longos períodos de funcionamento da célula, ocorre uma diminuição da espessura da membrana, além do surgimento de buracos, rachaduras e trincas. Altas temperaturas aceleram a cinética das reações e aumentam a resistência à contaminação, no entanto, a degradação da membrana é maior em temperaturas elevadas. A membrana de Nafion[®] pode ser degradada quimicamente por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e espécies radicais, $\text{HO}^\cdot$ e $\text{HOO}^\cdot$. H_2O_2 pode ser formado no ânodo pela redução de O_2 que atravessa a membrana do cátodo para o ânodo ou pela redução incompleta do O_2 no cátodo. H_2O_2 pode reagir com impurezas metálicas como, Fe^{2+} e Cu^{2+} , ou mesmo cátions metálicos proveniente da dissolução dos catalisadores, para formar os radicais $\text{HO}^\cdot$ e $\text{HOO}^\cdot$ dentro ou fora da membrana. Esses radicais reagem, então, com os grupos fluorados ou sulfato das cadeias poliméricas da membrana, resultando na sua degradação.¹²

3.2. Degradação das placas bipolares

As placas bipolares estão expostas a um ambiente corrosivo: pH baixo, de um lado expostas a um combustível redutor (ânodo) e do outro lado expostas a um gás oxidante (cátodo- O_2). Dessa forma, devem possuir alta resistência química e eletroquímica a corrosão. Geralmente, são feitas de carbono (grafite), que são estáveis química e eletroquimicamente e possuem boa condutividade, já que, além de funcionarem como camadas protetoras e separar células colocadas em série, também funcionam como coletoras de corrente. Materiais alternativos, a base de polímeros e metais, têm sido estudados como alternativas para placas feitas de grafite, uma vez que estas possuem um custo elevado. No entanto, materiais a base de polímeros têm apresentado alta resistência à passagem de corrente e materiais baseados em metais apresentam o problema da corrosão.¹³

3.3. Degradação da camada de difusão

A camada de difusão é uma camada porosa a base de carbono que atua no transporte de reagentes e no transporte de água. Condução térmica, condução elétrica e suporte mecânico são outras funções da camada de difusão. Assim como as placas bipolares, a camada de difusão está exposta a um ambiente corrosivo: pH baixo, combustível redutor do lado do

ânodo e oxidante do lado do cátodo. Espécies H_2O_2 , $\text{HO}^\cdot$ e $\text{HOO}^\cdot$ podem atacar a camada de difusão assim como atacam a membrana trocadora de prótons, oxidando o carbono. Temperaturas muito altas variam as características hidrofóbicas/hidrofílicas da camada de difusão. Temperaturas muito baixas podem resultar na formação de gelo, o que causa deformação da camada de difusão. Baixo fluxo de combustível causa uma elevação do potencial do ânodo para que ocorra oxidação da água com a geração de prótons e oxidação do carbono.¹²

Dos mecanismos de degradação citados anteriormente, a maioria deles estão relacionados com a degradação dos catalisadores, que é uma das principais razões para perda de desempenho de uma célula a combustível. A seguir, serão discutidos os diferentes mecanismos que resultam na degradação do ânodo e do cátodo, bem como alternativas que vêm sendo encontradas para aumentar o tempo de vida destes componentes e, consequentemente, das células a combustível.

4. Degradação dos catalisadores

4.1. Corrosão do suporte de carbono

A oxidação ou corrosão do suporte de carbono leva a um colapso estrutural e a um destacamento das partículas metálicas (platina ou ligas de platina) do suporte de carbono, causando uma severa aglomeração das partículas metálicas, o que resulta em uma diminuição da área superficial eletroquimicamente ativa e em uma diminuição no desempenho durante longos tempos de operação.¹⁷

O cátodo está submetido a um ambiente fortemente oxidante em uma DMFC: (i) altas temperaturas; (ii) pH baixo; (iii) elevado conteúdo de água; (iv) grande concentração de oxigênio; (v) potenciais elevados. No ânodo, as condições são menos severas como, por exemplo, potenciais mais baixos, menor conteúdo de água e menores concentrações de oxigênio.¹⁸ Essa pequena quantidade de oxigênio é proveniente do cátodo e chega a ânodo após atravessar a membrana trocadora de prótons. Porém, mesmo estando exposto a um ambiente menos oxidante, quando se considera longos períodos de operação, a oxidação do suporte de carbono do catalisador anódico passa a ter tanta importância como aquela que ocorre no catalisador catódico.

Algumas condições de operação podem agravar o problema da corrosão do suporte de carbono.^{12,17,19, 20}

Um baixo fluxo de combustível pode ser insuficiente para manter a corrente da célula, fazendo com que o potencial do ânodo aumente de forma contínua até que comece a ocorrer a eletrólise da água, gerando os prótons requeridos para redução do oxigênio no cátodo:¹²

Essa elevação do potencial do ânodo resulta em uma diminuição do potencial da célula, podendo levar para uma condição de operação reversa, onde o potencial do ânodo é maior que o do cátodo. Com o potencial elevado, assim como a eletrólise da água, pode ocorrer a oxidação do suporte de carbono gerando os prótons necessários para a redução de oxigênio no cátodo:¹²

Borup et al.¹⁹ mostraram que a corrosão do carbono é altamente dependente do potencial. Neste estudo, foram realizados experimentos de ciclos de potencial entre 0,1 V e 0,96 V; 1,0 V; 1,2 V e 1,5V vs. ERH respectivamente, e foi observado que, quanto maior o potencial final aplicado, maior a corrosão do carbono.

A oxidação do carbono é catalisada na presença de platina. Roen et al.²⁰ realizaram espectroscopia de massa durante experimentos de voltametria cíclica conduzidos a 50 °C. Estes autores observaram que, quando se tem somente o carbono, a corrosão deste começa a ocorrer em torno de 1,1 V vs. ERH. Porém, quando 10% de platina está presente (Pt/C), a oxidação do carbono, isto é, o pico referente ao CO₂ começa a aparecer próximo de 0,55-0,6 V vs. ERH.

As Figuras 1.2 e 1.3 mostram esquemas representativos da corrosão do carbono na presença e ausência de platina, respectivamente.

Figura 1.2: (a) Formação de radicais pela reação de Pt, O₂, e H₂O. (B) corrosão do carbono na presença de Pt, O₂, e H₂O.¹⁷

Figura 1.3: Corrosão do carbono na ausência de Pt.¹⁷

Na presença de platina, esta pode reagir com oxigênio e água para formar radicais reativos como $\text{HO}^\cdot$ e $\text{HOO}^\cdot$ (Figura 1.2-A). Esses radicais podem atacar o carbono para formar grupos oxigenados superficiais que podem se decompor para formar CO e CO_2 (Figura 1.2-B). Na ausência de platina, o oxigênio pode reagir com o carbono, formando radicais (Figura 1.3).

Como já dito anteriormente, radicais de oxigênio também podem ser formados a partir de peróxido de hidrogênio. H_2O_2 pode ser gerado tanto no ânodo quanto no cátodo. No ânodo, H_2O_2 pode ser formado pela redução de O_2 proveniente do cátodo. No cátodo, H_2O_2 pode ser formado pela redução incompleta do O_2 . H_2O_2 pode reagir com impurezas metálicas para formar os radicais $\text{HO}^\cdot$ e $\text{HOO}^\cdot$. O carbono pode, então, reagir com os radicais de oxigênio, assim como com a água, como mostrado na equação 2, para formar CO ou CO_2 , resultando em uma perda gradual da massa de carbono com o tempo.

Uma alternativa para reduzir a perda de desempenho devido à corrosão do suporte de carbono usado no preparo dos catalisadores é o uso de suportes mais estáveis. Nanotubos de carbono apresentam maior condutividade elétrica, maior capacidade de transporte de massa, tem mostrado melhores desempenhos para eletro-oxidação de metanol e maior resistência a corrosão.^{18,21}

Shao et al.¹⁸ investigaram a estabilidade de catalisadores de platina suportada em carbono Vulcan XC-72 e em nanotubos de carbono. Microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X mostraram que as partículas suportadas em carbono Vulcan XC-72 sofrem maior sinterização, o que resulta em uma maior perda da área superficial eletroquimicamente ativa. A perda da área superficial foi confirmada pelos experimentos de voltametria cíclica. Tem sido mostrado^{22,23} que partículas de platina interagem mais fortemente com nanotubos de carbono do que com carbono Vulcan XC-72, o que dificulta a sinterização das partículas de platina. Análises de XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) mostraram que ocorre uma maior formação de óxido superficial no catalisador suportado em carbono Vulcan XC-72 e maior oxidação deste tipo de suporte. Assim, nanotubos de carbono se mostraram mais resistentes a oxidação eletroquímica, o que coincide com a maior estabilidade deste catalisador observada durante o teste de vida de 192 horas com um potencial de 1,2 V vs. ERH.

Wang et al.²¹ realizaram experimentos de 168 horas com um potencial de 0,9 V vs. ERH. Os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos por Shao et al.¹⁸, isto é, nanotubos de carbono também apresentaram maior resistência a corrosão que carbono Vulcan XC-72. O efeito catalítico da platina na corrosão do suporte foi mais significativo para carbono

Vulcan XC-72 e nanopartículas metálicas suportadas em nanotubos de carbono sofreram menor sinterização, sacrificando menos a atividade catalítica. Tudo isso sugere que nanotubos de carbono são um tipo de suporte promissor para catalisadores em células a combustível.

4.2. Dissolução dos componentes metálicos

Outro mecanismo de degradação importante que ocorre nos catalisadores em células a combustível é a dissolução dos componentes metálicos dos catalisadores, causando perda da área superficial eletroquimicamente ativa. Como a corrosão do carbono, a dissolução dos componentes metálicos é mais séria no cátodo, devido ao fato deste estar em um ambiente mais oxidante como discutido acima. Porém, quando se considera longos tempos de operação da célula, a dissolução dos componentes do ânodo também pode ser significativa.

Os catalisadores mais usados em PEMFCs são os de platina. Em DMFCs, eletrodos de platina continuam sendo os mais usados como cátodo, embora vários estudos estejam sendo realizados buscando catalisadores mais estáveis e mais ativos para redução do oxigênio através da adição de metais de transição para formação de ligas de platina.

Antolini et al.²⁴ fizeram uma revisão sobre a atividade e estabilidade de catalisadores Pt-M (M = metais de transição). Dos trabalhos mais recentes sobre a dissolução do metal M nas ligas Pt-M, a maioria observaram a dissolução do metal de transição, e, em poucos casos, a dissolução do metal M foi negligenciável. Nos casos onde foi observada a dissolução, os efeitos no desempenho e durabilidade foram variáveis, dependendo das condições experimentais empregadas. Em alguns casos, foi negligenciável; em outros, negativos; e em alguns casos, até mesmo positivos. Entre os efeitos causados pela dissolução do metal M, podem-se destacar: variação da rugosidade do catalisador, efeitos eletrônicos, M^+ dissolvido no eletrólito e na membrana trocadora de prótons e diminuição da atividade para redução de oxigênio.

Já no ânodo de DMFCs, os catalisadores mais empregados são as ligas de platina e rutênio.

A platina apresenta uma capacidade muito grande para quebrar ligações carbono-hidrogênio, sendo assim, o substrato clássico para oxidar metanol. O mecanismo da oxidação de metanol foi revisado por Parsons e Vandernoot²⁵ em 1988, por Hamnett²⁶ em 1997 e por Zerihum e Grundle²⁷ em 1998, e apresenta dois aspectos fundamentais: (i) a eletrossorção de metanol e (ii) a adição de oxigênio ao intermediário contendo carbono para gerar CO_2 .

O maior problema encontrado com a utilização de eletrodos de platina para oxidar o metanol, considerando-se a oxidação completa até CO_2 (via CO_{ads}), é a dificuldade

apresentada pela mesma para oxidar monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}). Esta espécie é formada sobre a superfície da platina em potenciais baixos, a partir da adsorção oxidativa da molécula de metanol. Porém, para que a reação se complete, produzindo CO_2 , é necessário ativar a dissociação de moléculas de água. A adsorção forte e a dissolução de água sobre Pt pura acontecem apenas em potenciais relativamente elevados ($> 0,5 \text{ V}$). As moléculas de água adsorvidas fornecem o átomo de oxigênio adicional, necessário para oxidação do CO_{ads} .

Devido a seu envenenamento por CO_{ads} , a platina sozinha não é suficientemente ativa para ser usada comercialmente na oxidação do metanol. Uma alternativa que busca melhorar a eficiência da platina para a oxidação de pequenas moléculas orgânicas e de CO consiste em adicionar um segundo metal (menos nobre que a Pt) formando catalisadores binários. Catalisadores platina-rutênio têm apresentado os melhores resultados.^{28,29} Na presença de rutênio, em valores de potencial acima de $0,2 \text{ V vs. ERH}$ ocorre a formação de espécies oxigenadas para a oxidação de metanol, o chamado mecanismo bifuncional.³⁰

4.2.1. Dissolução da platina

A dissolução da platina pode ocorrer: (i) pela corrosão do suporte de carbono, como discutido acima; (ii) pela dissolução da platina metálica (equação 3) ou (iii) pela dissolução química do filme de óxido de platina formado na superfície do catalisador (equações 4 e 5), como mostrado abaixo:³¹

Em baixos potenciais, a platina é estável, devido à baixa concentração de equilíbrio de Pt^{2+} nesses potenciais. Já em potenciais elevados, a platina é bastante estável devido à camada protetora de óxido formada. Contudo, transição entre essas regiões de potenciais pode afetar a estabilidade dos cristais de platina, fazendo com que a concentração de Pt^{2+} em solução aumente várias ordens de magnitude quando comparada a concentrações quando o potencial está fixado em valores altos ou baixos. Segundo Darling et al.³¹, a concentração de Pt^{2+} aumenta a partir de $0,6 \text{ V vs. ERH}$ e mais rapidamente a partir de $0,8 \text{ V vs. ERH}$ até aproximadamente $1,1 \text{ V vs. ERH}$, onde se torna estável devido à cobertura de PtO que forma uma monocamada sobre a platina metálica impedindo a sua dissolução.

A temperatura também influencia na dissolução da platina. Dam et al.³² analisaram a influência da temperatura e do potencial na dissolução da platina através de uma microbalança de cristal de quartzo. Os resultados de voltametria cíclica mostraram que a variação da massa

é uma combinação do aumento da massa devido à formação da camada superficial de óxido e uma diminuição da massa devido à dissolução da platina, dependendo do potencial. Também observaram que, quanto maior a temperatura, maior a dissolução da platina.

Wang et al.³³ investigaram a dissolução da platina em função do potencial e também encontraram resultados semelhantes aos citados acima. Observaram que a concentração de equilíbrio de platina dissolvida aumenta de 0,65 V até aproximadamente 0,8 V vs. ERH e mais rapidamente entre 0,8 V e 1,1 V vs. ERH. Depois de 1,1 V vs. ERH, a concentração de equilíbrio de platina dissolvida diminui com o potencial devido à formação da camada protetora de óxido superficial. Entre 1,4 V e 1,5 V vs. ERH, a concentração de equilíbrio de platina dissolvida não varia, indicando que a platina metálica está completamente protegida pelo filme de óxido e a dissolução passa a ser governada pela dissolução química do óxido de platina (equação 5). O filme superficial de PtO pode, então, sofrer oxidação para formar PtO₂ próximo de 1,5 V vs. ERH, resultando em uma diminuição da concentração de equilíbrio de Pt²⁺. Este comportamento é mostrado na Figura 1.4.

Figura 1.4: Concentrações de equilíbrio de platina dissolvida, medidas usando ácido perclórico 0,57 M como eletrólito, em função do potencial. Também é mostrado, para referência o voltamograma para platina em ácido perclórico 0,57 M obtido com uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.³³

A dissolução de platina não afeta apenas a estrutura dos catalisadores, mas pode participar de mecanismos de degradação de diferentes partes da célula, já que a platina dissolvida pode migrar e ser reduzida em outros componentes como na membrana trocadora de prótons e nas camadas de difusão. O principal agente redutor da platina é o hidrogênio do ânodo que pode atravessar a membrana e se difundir por diferentes partes da célula.

Péron et al.³⁴ observaram a presença de platina na forma metálica na membrana e na camada de difusão de gás do lado do ânodo. Concluíram também que a maior parte da platina vem do cátodo, onde se observou uma maior perda de área superficial eletroquimicamente ativa, um aumento significativo da resistência da membrana e que parte da platina que dissolve do cátodo é depositada no ânodo.

Akita et al.³⁵ observaram grandes partículas de platina na membrana trocadora de prótons após aplicarem um potencial de 1,0 V vs. ERH no cátodo Pt/C durante 87 horas (ânodo PtRu/C). As partículas de platina eram grandes (10-100nm) quando comparadas as partículas do catalisador (2-5 nm). Análises de espectroscopia de raios X confirmaram que as partículas eram mesmo de platina e os parâmetros de difração indicaram que essas partículas de platina consistiam de cristais únicos, o que indica que os cristais dentro da membrana não são formados por migração e coalescência de partículas de platina provenientes da camada do catalisador e sim pela deposição de íons Pt^{2+} dissolvidos sobre pequenos núcleos dentro da membrana.

4.2.2. Dissolução do rutênio

A dissolução do rutênio é outro problema sério que contribui para degradação dos catalisadores anódicos PtRu/C em DMFCs, contribuindo para perda de desempenho da célula. Comparado com a platina, o rutênio é muito mais instável no ambiente da célula a combustível,³⁶ o que torna a investigação da estabilidade de catalisadores PtRu/C de grande importância.

Piela et al.³⁷ mostraram, através de técnicas eletroquímicas, difração de raios X e fluorescência de raios X que o rutênio do catalisador PtRu/C sofre lixiviação no ânodo, atravessa a membrana trocadora de prótons e se deposita no cátodo do lado oposto da célula, onde o rutênio inibe o desempenho do cátodo para redução de oxigênio e, conseqüentemente, o da célula. Os resultados de fluorescência de raios X deram uma estimativa de que a concentração de rutênio na membrana era de aproximadamente $4,5 \times 10^{-4} M$, ou seja, de 3 a 4 ordens de grandeza menor que a concentração de prótons. Os estudos de difração de raios X mostraram que não ocorreu a formação de liga entre platina e rutênio no cátodo e que as partículas do cátodo não aumentaram de tamanho após os testes eletroquímicos realizados. Assim, a redução da atividade do cátodo para redução de oxigênio não poderia estar relacionada com a perda de área superficial eletroquimicamente ativa, concluindo que a perda da atividade do cátodo se deu por acúmulo de rutênio.

Nos catalisadores PtRu/C, o rutênio se encontra principalmente na forma de óxido amorfo hidratado, RuO_xH_y , e apenas uma pequena parte se encontra incorporado na estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina. Este rutênio que se encontra incorporado na estrutura cristalina da platina causa pequenos deslocamentos dos picos referentes à estrutura cfc da platina. Já o rutênio, que se encontra na forma amorfa, não se manifesta nos difratogramas.³⁷ Chen et al.³⁶ estudaram a estabilidade de catalisadores PtRu/C como ânodos em DMFCs. Os resultados mostraram que ocorre a dissolução do rutênio e que o rutênio que se dissolve não é o que está incorporado na estrutura cfc da platina e sim aquele que está na forma amorfa. Esta conclusão foi baseada na maior tendência de dissolução do óxido do que do rutênio metálico e principalmente devido ao fato dos difratogramas obtidos antes e após os testes de durabilidade não terem mostrado diferenças.

Por outro lado, várias evidências experimentais levaram Chung et al.³⁸ a concluir que não apenas o rutênio amorfo sofre dissolução. Segundo eles, rutênio metálico também sofre dissolução e atravessa a membrana trocadora de prótons do ânodo para o cátodo na forma catiônica. Os resultados de TOF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectroscopy) mostraram que o rutênio que atravessa a membrana para o cátodo não é uniformemente distribuído na camada catalítica, mas sim que ele se acumula na interface entre a camada catalítica do cátodo e a camada de difusão gasosa. Este fato pode ser explicado considerando a eletrodeposição de espécies de rutênio positivamente carregadas. A eletrodeposição de espécies catiônicas de rutênio pode ocorrer facilmente na interface entre a camada catalítica e a camada de difusão porque os elétrons do coletor de corrente, que estão localizados externamente a camada de difusão (Figura 1.1), movem-se para camada catalítica através da camada de difusão.

Neste mesmo estudo,³⁸ também observaram que a maioria dos agregados de rutênio que se formaram na superfície do cátodo estavam próximos a aglomerados de platina. Isto também suporta o movimento de espécies de rutênio positivamente carregadas, pois a deposição de rutênio pode ocorrer facilmente por elétrons conduzidos através da platina dentro da camada do catalisador. Os resultados de XPS mostraram picos correspondentes ao óxido de rutênio na superfície do cátodo. Assim, concluíram que a forma amorfa, isto é, óxido de rutênio, realmente atravessa para o cátodo como foi proposto por Chen et al.³⁶, porém componentes catiônicos metálicos também migram do ânodo para o cátodo devido ao campo elétrico.

4.3. Sinterização das partículas metálicas

A aglomeração e sinterização das partículas do catalisador resultam em uma diminuição da área superficial eletroquimicamente ativa de platina, um parâmetro que caracteriza a atividade catalítica em uma célula a combustível.

Como já discutido anteriormente, atualmente os catalisadores mais usados em células a combustível consistem de nanopartículas metálicas depositadas em carbono de alta área superficial e que a corrosão do suporte de carbono pode resultar em desprendimento das partículas metálicas da superfície do catalisador e na aglomeração das partículas metálicas. Porém, a oxidação do suporte é apenas um dos mecanismos que leva a aglomeração e posterior sinterização de nanopartículas metálicas nos catalisadores em células a combustível.

Espera-se, devido a sua alta energia superficial específica, que nanopartículas tenham uma tendência inerente de se coalescerem formando partículas maiores, isto é, desde que cristalitos menores possuem maior tensão superficial, eles possuem maior tendência de se unirem para reduzir a energia superficial global da massa de catalisador total.³⁹ Em adição, a fraca ligação das partículas metálicas com o suporte de carbono no catalisador recém preparado facilita a aglomeração das nanopartículas no estágio inicial de operação da célula.^{39,40}

Segundo Ferreira et al.⁴¹, as mudanças na estrutura da platina ocorrem de acordo com dois mecanismos, ilustrados na Figura 1.5.

Figura 1.5: Representação esquemática da perda da área superficial de platina em escala nanométrica e micrométrica.⁴¹

No primeiro processo (1), pequenas partículas de platina se dissolvem e os íons Pt^{Z+} se difundem pela superfície do substrato de carbono e, ao redepositarem, formam partículas de

platina maiores separadas uma das outras por poucos nanômetros. Este processo é chamado de mecanismo de “Ostwald ripening”. O segundo processo (2) consiste na dissolução dos íons Pt^{Z+} e posterior difusão e precipitação da platina em outras partes da célula, como por exemplo, na membrana trocadora de prótons. Essa precipitação ocorre via redução dos íons platina pelo hidrogênio do ânodo, que pode atravessar a membrana, difundindo-se em pequenas quantidades por diversas partes da célula. O primeiro processo também pode ser chamado de mecanismo “Ostwald ripening” 2D e o segundo processo de mecanismo “Ostwald ripening” 3D.⁴²

A coalescência de partículas metálicas é outro mecanismo que contribui para perda da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores. Este mecanismo consiste na difusão de pequenas partículas metálicas na superfície do catalisador e coalescência para formação de partículas maiores, no entanto, diferentemente do mecanismo “Ostwald ripening” não ocorre formação de íons.

O mecanismo “Ostwald ripening” tem sido considerado mais sério em células a combustível de membrana polimérica, uma vez que estas operam em temperaturas relativamente baixas e o mecanismo de coalescência é mais significativo em temperaturas elevadas.⁴³

4.4. Envenenamento da superfície catalítica

O envenenamento dos eletrocatalisadores por acúmulo de impurezas e intermediários da eletro-oxidação de metanol, no caso de DMFCs, também pode contribuir para a perda de desempenho de células a combustível, uma vez que reduz o número de sítios ativos para as reações nos catalisadores.

As impurezas podem ser provenientes do combustível e/ou oxidante e podem contaminar os catalisadores e/ou membrana. O oxidante fornecido ao cátodo pode ser o oxigênio puro, porém, devido ao menor custo, o oxidante mais utilizado é o próprio ar. Possíveis contaminantes contidos no ar são (i) óxidos de nitrogênio, NO e NO_2 ; (ii) óxidos de enxofre, SO_2 e SO_3 ; (iii) óxidos de carbono, CO e CO_2 ; (iv) ozônio e (V) espécies orgânicas.¹²

No caso de PEMFCs, hidrogênio ultrapuro pode ser usado como combustível e reduzir significativamente o problema de envenenamento dos sítios catalíticos do catalisador. No entanto, devido ao alto custo e problemas de estocagem, a maioria das células operam com hidrogênio proveniente da reforma de outros combustíveis, como gás natural, metanol, etanol, etc. Assim, impurezas como hidrocarbonetos (CH_4), óxidos de carbono (CO e CO_2),

compostos de enxofre (H_2S e orgânicos) e amônia¹² podem estar presentes no combustível fornecido a célula e bloquearem sítios ativos que seriam usados para reação.

Em DMFCs, além dos contaminantes citados acima, intermediários da oxidação do metanol como formaldeído (HCOH), ácido fórmico (HCOOH) e CO podem adsorver fortemente aos sítios catalíticos do catalisador anódico e também do catalisador catódico, uma vez que metanol e seus intermediários podem atravessar a membrana trocadora de prótons e atingir a superfície do cátodo.^{44,45}

A adsorção de impurezas na superfície do catalisador pode ocorrer de forma irreversível, como observado por Garzon et al.⁴⁶ para SO_2 e outras espécies de enxofre sobre platina, ou de forma reversível, como observado por Mohtadi et al.⁴⁷ para NO_2 também para catalisadores de platina. Muitas vezes o desempenho do catalisador pode ser recuperado, devido à remoção das impurezas adsorvidas, depois da passagem de oxidante ou combustível puro, ou aplicando por curtos intervalos de tempo potenciais maiores, resultado na remoção por oxidação dos contaminantes.^{48,49}

5. Desempenho e estabilidade de catalisadores em células a combustível de eletrólito polimérico sólido

Apesar de alguns estudos de desempenho e estabilidade focarem apenas no ânodo ou no cátodo da célula, a maioria dos estudos são dirigidos para ambos os catalisadores. A seguir, serão descritos alguns testes de desempenho e durabilidade realizados para cátodo e ânodo separadamente e alguns realizados para ambos simultaneamente.

5.1. Estudos realizados para catalisadores catódicos

Wang et al.⁵⁰ analisaram a atividade de catalisadores Pt/C como cátodo para DMFCs operadas a 60°C , com uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} por 117, 210 e 312 horas. Foi observado um aumento significativo das partículas do catalisador com diminuição da área eletroquimicamente ativa. As análises de XPS mostraram que o conteúdo de platina na forma metálica diminui com o tempo e o conteúdo de Pt (II) , isto é, PtO aumenta inicialmente e depois diminui quando começa a aumentar o conteúdo de Pt (IV) , ou seja, de PtO_2 . As análises de XPS também mostraram um aumento do conteúdo de espécies $-\text{CO}$, mostrando que ocorre a oxidação do suporte de carbono.

Pesquisas por catalisadores mais ativos para redução de oxigênio, mais baratos e estáveis que a platina, têm resultado no desenvolvimento de ligas de platina. O aumento no

desempenho dos catalisadores Pt-M em relação à platina pura tem sido atribuída a (i) modificações geométricas, uma vez que a atividade de catalisadores para reação de redução de oxigênio está diretamente relacionada com a distância da ligação Pt-Pt e (ii) modificações eletrônicas devido ao aumento da vacância d-elétron da platina quando outros metais formam liga com a platina.²⁴

Como já citado anteriormente, Antolini et al.²⁴ fizeram uma revisão sobre a atividade e estabilidade de catalisadores Pt-M (M = metais de transição) como catalisadores catódicos em células a combustível de baixa temperatura. A maioria dos estudos realizados até o momento com estes catalisadores tem mostrado a dissolução do metal de transição. No entanto, apesar do problema de dissolução do metal M^+ , catalisadores Pt-M têm apresentado maior resistência à sinterização que a platina pura. Este comportamento tem sido atribuído a uma diminuição da mobilidade da platina na superfície do catalisador quando o metal M está presente.

Colón-Mercado et al.⁵¹ estudaram a estabilidade de catalisadores Pt_3Ni_1/C com a variação do potencial. Foi observada uma diminuição na corrente de redução do oxigênio, sendo este perfil coincidente com o perfil de dissolução do níquel, indicando uma forte correlação entre a dissolução do níquel e a corrente de redução do oxigênio. Não foi observado aumento no tamanho das partículas após os experimentos, mostrando que o níquel confere ao catalisador uma resistência à sinterização. Resultados muito semelhantes foram obtidos para ligas Pt-Fe.⁵²

Yu et al.⁵³ investigaram a durabilidade de catalisadores Pt-Co como cátodo em PEMFCs H_2/O_2 em condições cíclicas (entre 0,87 e 1,2 V vs. ERH). Foi observada a dissolução de cobalto, o que resultou em uma perda de desempenho da célula com o tempo. Esta perda de desempenho ocorreu principalmente nos primeiro 400 ciclos, resultado da maior dissolução do cobalto neste período devido à fraca interação das partículas metálicas com o suporte de carbono no catalisador recém preparado. Porém, apesar do problema da dissolução do cobalto, a eficiência para redução de oxigênio e o desempenho da célula foram bem maiores para o catalisador catódico PtCo/C quando comparado ao catalisador catódico Pt/C.

Catalisadores ternários baseados em platina e Co, Cu, Cr ou Ni foram investigados por Seo et al.⁵⁴ como cátodo em PEMFCs H_2/O_2 . Todas as composições investigadas apresentaram maior eficiência para reação de redução de oxigênio que a platina pura. Entre as diversas composições, $Pt_6Co_1Cr_1/C$ apresentou o melhor desempenho para redução de oxigênio e foi usada no teste de durabilidade de 500 horas com potencial controlado (700 e 900 mV). Após o teste de vida, foi observado um crescimento das partículas do catalisador e uma dissolução dos componentes metálicos, platina, cobalto e cromo. Porém, o aumento das

partículas e a dissolução da patina foram bem menores no catalisador ternário que na platina pura. Mesmo após 500 horas, o catalisador Pt₆Co₁Cr₁/C continuou apresentando um melhor desempenho para redução de oxigênio. As análises de XPS mostraram que, após o teste de vida, a quantidade total de óxidos no catalisador comercial Pt/C foi 40,15%, e no catalisador Pt₆Co₁Cr₁/C 20,23%. Esse menor estado de oxidação da platina na liga pode explicar o melhor desempenho do catalisador Pt₆Co₁Cr₁/C comparado a platina pura.

5.2. Estudos realizados para catalisadores anódicos

Wang et al.⁵⁵ estudaram a estabilidade de catalisadores PtRu/C como ânodo em DMFCs. Foram realizados testes de 117, 210 e 312 horas com uma densidade de corrente de 100 mA cm⁻² e uma temperatura de 60 °C. Foi observada uma perda da densidade de potência da célula com o tempo, um crescimento das partículas e uma redução da área superficial eletroquimicamente ativa. As análises de XPS mostraram uma diminuição do conteúdo metálico de platina e rutênio e um aumento no conteúdo de óxidos de platina e rutênio com o tempo. Tanto a dissolução do componente metálico quanto o crescimento do conteúdo de óxido foi maior para o rutênio que para a platina. A dissolução do rutênio metálico da superfície do catalisador PtRu/C foi considerado o fator de maior influência na degradação desses catalisadores.

Chen et al.³⁶ desenvolveram um estudo sobre a estabilidade de ânodos de PtRu/C através das técnicas de voltametria cíclica e EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica). Foram realizados estudos de 2000 ciclos em três intervalos de potencial: 0,2-0,5 V, 0,2-0,6 V e 0,2-0,7 V. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que, sob condições normais de operação, o potencial do ânodo em uma DMFC quando maior que 0,6 V (contra um DHE - Dynamic Hydrogen Electrode) prejudica a atividade eletrocatalítica do eletrodo de PtRu/C para oxidação do metanol. Isto ocorre devido à dissolução dos componentes do eletrocatalisador que, por sua vez, resulta em um aumento da resistência ôhmica e à aglomeração das partículas do catalisador. Voltamogramas cíclicos na presença de monóxido de carbono e metanol e análises de espectroscopia de raios X realizados antes e após as varreduras de potencial mostraram que há dissolução de rutênio da superfície do catalisador.

5.3. Estudos simultâneos para catalisadores catódicos e anódicos

5.3.1. PEMFCs

Guilminot et al.⁴² analisaram os catalisadores de platina (Pt/C) usados como ânodo e cátodo em uma PEMFC H₂/ar após 529 horas de operação com uma densidade de corrente de 0,18 A cm² (correspondente a um potencial catódico de 0,67V vs. ERH) a 60 °C. No cátodo, foi observada uma diminuição na espessura da camada de catalisador de 16-25 para 9-14 µm, uma grande aglomeração das partículas e o surgimento de partículas de platina não ligadas ao suporte de carbono. Todos esses resultados sugerem ter ocorrido corrosão do suporte de carbono. No ânodo, as mudanças foram bem menos significativas.

Cleghorn et al.⁵⁶ realizaram um teste de vida de 3 anos (26300 horas) de uma PEMFC com uma densidade de corrente de 800 mA cm². O cátodo Pt/C e o ânodo PtRu/C foram alimentados com oxigênio e hidrogênio, respectivamente. O desempenho inicial de 0,65V caiu para 0,54V após 26300 horas de operação enquanto que a resistência da célula permaneceu praticamente constante durante este período. Não foram observadas grandes variações na área e espessura dos catalisadores, sendo que a perda de desempenho foi atribuída principalmente a diminuição do transporte de massa.

Testes de durabilidade para PEMFCs H₂/O₂ com catalisadores de platina realizados por Prasanna et al.⁴⁰ mostram uma redução da área superficial eletroquimicamente ativa e um aumento de 3 a 4 nm no tamanho das partículas dos catalisadores após 1000 horas de operação da célula com uma densidade de corrente de 600 mA cm⁻².

Cheng et al.⁵⁷ realizaram testes de 200, 500, 700 e 1000 horas a 50 °C para avaliar a estabilidade de catalisadores PtRu/C como ânodo e Pt/C como cátodo em PEMFCs H₂/ar. Análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura mostraram um aumento de aproximadamente 2 nm das partículas do cátodo e do ânodo após 1000 horas de operação da célula. Óxido de rutênio foi observado no catalisador anódico antes dos testes de durabilidade. O conteúdo de óxido de rutênio aumentou com o tempo de operação do catalisador, resultando em uma diminuição da cristalinidade do ânodo.

Borup et al.¹⁹ estudaram a durabilidade de catalisadores de platina em PEMFCs H₂/ar e realizaram medidas em condições de estado estacionário, com corrente e potencial constantes, e em condições dinâmicas. Umidade, temperatura, voltagem e velocidade de fluxo do ânodo e do cátodo foram parâmetros variados durante as medidas. Os resultados mostraram que (i) ocorre uma perda da área superficial dos catalisadores devido ao crescimento das partículas de platina; (ii) o crescimento das partículas de platina foi maior para experimentos realizados em condições cíclicas; (iii) quanto maior o potencial, a umidade e a temperatura, maior a velocidade crescimento das partículas de platina; (iv) ocorre um

aumento da corrosão do suporte de carbono dos catalisadores com um aumento do potencial e diminuição da umidade relativa.

Um teste de 2200 horas foi realizado por Wilson et al.⁵⁸ a 80 °C para uma PEMFC H₂/ar com catalisadores de platina. Os resultados mostram que ocorre um aumento constante das partículas dos catalisadores com o tempo e, conseqüentemente, uma redução da área superficial eletroquimicamente ativa, principalmente para o catalisador catódico. No entanto, apesar disso, não foi observada uma grande diminuição do desempenho da célula após 2200 horas de operação.

Um teste de 2250 horas com uma densidade de corrente de 160 mA cm⁻² e uma temperatura de 45 °C foi realizado para uma PEMFC H₂/ar com catalisadores de platina por Wang et al.⁵⁹ A área superficial eletroquimicamente ativa, tanto do cátodo quanto do ânodo, inicialmente aumenta e depois diminui, sendo que, depois de 2250 horas, a área do cátodo diminui 54,5% e a do ânodo 30,2%. As análises de microscopia eletrônica de transmissão mostram claramente que, antes do teste, as partículas estão mais dispersas no suporte de carbono e que, depois do teste, elas estão aglomeradas.

5.3.2. DMFCs

Kim et al.¹¹ estudaram a deterioração de uma DMFC (ânodo PtRu/C e cátodo Pt/C) operada a 50 °C durante 1000 horas com uma corrente constante de 1,6 A. A diminuição dos poros da camada de difusão e as mudanças na camada dos catalisadores, principalmente catódico, causaram aumento da resistência ao transporte de massa, diminuindo o desempenho da célula. Após 1000 horas de operação da célula, a camada de catalisador do cátodo se tornou mais densa, as partículas aumentaram de 5,0 nm para 8,0 nm e o conteúdo de óxido de platina superficial diminuiu, o que, por sua vez, pode ter causado um aumento na dissolução da platina.

Um teste de durabilidade de uma DMFC (ânodo PtRu/C e cátodo Pt/C) de 110 horas realizado a 60 °C e com uma densidade de corrente de 100 mA cm⁻² por Wang et al.⁴⁹ mostrou que ocorre diminuição da área superficial eletroquimicamente ativa e aumento das partículas nos catalisadores. Após o teste de vida, foi observado também que o rutênio aparece como componente catódico tanto na forma metálica como na forma de óxido, mostrando que o rutênio é facilmente dissolvido da camada de catalisador anódico.

Park et al.⁴⁸ realizaram um teste 600 horas com uma densidade de corrente de 100 mA cm² a 80 °C para uma DMFC (ânodo PtRu/C e cátodo Pt/C). Observaram uma perda do desempenho de 42% após o teste de vida e traços de metanol no cátodo. Essa perda do

desempenho foi atribuída principalmente a deterioração do cátodo. Oxidação superficial das partículas de platina, crescimento das partículas dos catalisadores e adsorção e envenenamento do cátodo por metanol e intermediários da sua oxidação devido ao metanol proveniente do ânodo foram apontados como possíveis mecanismos responsáveis pela perda de eficiência da célula.

Liu et al.⁶⁰ observaram um contínuo processo de descarga durante 75 horas de operação de uma DMFC (ânodo PtRu/C e cátodo Pt/C) operada com uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} . A aglomeração das partículas do catalisador foi mais severa no ânodo que no cátodo, indicando que o metanol pode ser mais agressivo para catalisadores a base de platina que a água. No cátodo, as partículas aumentaram de 2,5 para 4,0 nm, já no ânodo, aumentaram de 3,0 para 7,0 nm, sendo que partículas de até 15 nm foram encontradas no ânodo após o teste de vida.

Cheng et al.⁶¹ analisaram o desempenho de uma DMFC (ânodo PtRu/C e cátodo Pt/C) a 60°C durante 1002 horas de operação. Observaram um aumento no tamanho das partículas e uma redução na área eletroquimicamente ativa do cátodo e do ânodo. Observaram também uma diminuição contínua do conteúdo de rutênio metálico acompanhada de um aumento contínuo de óxido de rutênio no ânodo, resultando em uma diminuição da quantidade de rutênio na forma de liga Pt-Ru no catalisador anódico.

Um teste de vida de 2020 horas, conduzido a 75°C e com uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} , foi realizado para uma DMFC (ânodo PtRu/C e cátodo Pt/C) por Guo et al.⁶² Os resultados mostraram uma descarga contínua da célula, um aumento do tamanho das partículas e uma redução da área superficial dos catalisadores. Ocorreu também um aumento da resistência interna da célula, atribuída à dissolução do rutênio da superfície do catalisador anódico. No entanto, apesar de ter ocorrido lixiviação do rutênio do catalisador anódico, não foi observado rutênio no cátodo. Os autores justificam este resultado devido ao alto potencial do cátodo durante o experimento de durabilidade. Assim, o rutênio que atravessa a membrana tocadora de prótons e chega ao catalisador catódico é facilmente lixiviado de sua superfície devido ao alto potencial e ao meio fortemente ácido.

6. Referências bibliográficas

1. Ticianelli, A.; Gonzalez, E. R.; Células a combustível: uma alternativa promissora para geração de eletricidade, *Química Nova*, **1989**, 12, 268.
2. Atkins, P.; Jones, L.; Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Editora Bookman, **2001**, 1, 622.
3. Camparim, R. H.; Meleiro, L. A. C.; Jorge, R. M. M.; Avaliação da eficiência de uma célula a combustível estacionária de ácido fosfórico, *Química Nova*, **2007**, 30, 1523.
4. Wendt, H.; Gotz, M.; Tecnologia de células a combustível, *Química Nova*, **2000**, 23, 538.
5. Wendt, H.; Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias, *Química Nova*, **2002**, 25, 470.
6. Kellei, S. C.; Deluga, G. A.; Smyrl, W. H.; A Miniature Methanol/Air Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2000**, 3, 407.
7. Meyers, J. P.; Maynard, H. L.; Design considerations for miniaturized PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2002**, 109, 76.
8. Xia, X. H.; Liess, H. D.; Iwasita, T.; Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, 437, 233.
9. Gao, P.; Chang, S. C.; Zhou, Z.; Weaver, M. J.; Electrooxidation Pathways of Simple Alcohols at Platinum in pure Nonaqueous and Concentrated Aqueous Environments as Studied by Real-Time Ftir Spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1989**, 272, 161.
10. Okada, T.; Suzuki, Y.; Hirose, T.; Ozawa, T.; Novel System of electrocatalyst for methanol oxidation based on platinum and organic metal complexes, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 385.
11. Kim, H.; Shin, S. J.; Park, Y. G.; Song, J.; Kim, H. T.; Determination of DMFC deterioration during long-term operation, *Journal of Power Sources*, **2006**, 160, 440.
12. Zhang, S.; Yuan, X.; Wang, H.; Mérida, W.; Zhu, H.; Shen, J.; Wu, S.; Zhang, J.; A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 388.
13. Shao, Y.; Yin, G.; Wang, Z.; Gao, Y.; Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges, *Journal of Power Sources*, **2007**, 167, 235.
14. Yu, J.; Matsuura, T.; Yoshikawa, Y.; Islam, M. N.; Hori, M.; Lifetime behavior of a PEM fuel cell with low humidification of feed stream, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2005**, 7, 373.
15. Knights, S. D.; Colbow, K. M.; St-Pierre, J.; Wilkinson D. P.; Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC, *Journal of Power Sources*, **2004**, 127, 127.

16. Shukla, A. K.; Jackson, C. L.; Scott, K.; Raman, R. K.; An improved-performance liquid-feed solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cell operating at near-ambient conditions, *Electrochimica Acta*, **2002**, 47, 3401.
17. Cai, M.; Ruthkosky, M. S.; Merzougui, B.; Swathirajan, S.; Balogh, M. P.; Oh, S. H.; Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts, *Journal of Power Sources*, **2006**, 160, 977.
18. Knights, S. D.; Colbow, K. M.; St-Pierre, J.; Wilkinson, D. P.; Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC, *Journal of Power Sources*, **2004**, 127, 127.
19. Borup, R. L.; Davey, J. R.; Garzon, F. H.; Wood, D. L.; Inbody M. A.; PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements, *Journal of Power Sources*, **2006**, 163, 76.
20. Roen, L. M.; Paik, C. H.; Jarvic, T. D.; Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2004**, 7, A19.
21. Wang, X.; Li, W.; Chen, Z.; Waje, M.; Yan, Y.; Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, **2006**, 158, 154.
22. Coloma, F.; Sepulvedaescibano, A.; Reinoso, F. R.; Heat-Treated Carbon Blacks as Supports for Platinum Catalysts, *Journal of Catalysis*, **1995**, 154, 299.
23. Reinoso, F. R.; The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis, *Carbon*, **1998**, 36, 159.
24. Antolini, E.; Salgado, J. R. C.; Gonzalez, E. R.; The stability of Pt–M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells A literature review and tests on a Pt–Co catalyst, *Journal of Power Sources*, **2006**, 160, 957.
25. Parsons, R.; Vandernoot, T.; The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1988**, 257, 9.
26. Hamnett, A.; Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, *Catalysis Today*, **1997**, 38, 445.
27. Zerihum, T.; Grundler, P.; Oxidation of formaldehyde, methanol, formic acid and glucose at ac heated cylindrical Pt microelectrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1998**, 441, 57.
28. Profeti, L. P. R.; Simões, F. C.; Olivi, P.; Kokoh, K. B.; Coutanceau, C.; Léger, J. M.; Lamy, C.; Application of Pt + RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC, *Journal of Power Sources*, **2006**, 158, 1195.
29. Gotz, M.; Wendt, H.; Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, *Electrochimica Acta*, **1998**, 43, 3637.

30. Iwasita, T.; Hoster, H.; Anacker, A. J.; Lin, W. F.; Vielstich, W.; Methanol Oxidation on PtRu Electrodes, Influence of Surface Structure and Pt-Ru Atom Distribution, *Langmuir*, **2000**, 16, 522.
31. Darling, R. M.; Meyers, J. P.; Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs, *Journal of The Electrochemical Society*, **2003**, 150, A1523.
32. Dam, V. A. T.; Bruijn, F.A.; The Stability of PEMFC Electrodes: Platinum Dissolution vs Potential and Temperature Investigated by Quartz Crystal Microbalance, *Journal of The Electrochemical Society*, **2007**, 154, B494.
33. Wang, X.; Kumar, R.; Myers, D. J.; Effect of Voltage on Platinum Dissolution: Relevance to Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2006**, 9, A225.
34. Péron, J.; Nedellec, Y.; Jones, D. J.; Rozière, J.; The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion®-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential, *Journal of Power Sources*, **2008**, 185, 1209.
35. Akita, T.; Taniguchi, A.; Maekawa, J.; Siroma, Z.; Tanaka, K.; Kohyama, M.; Yasuda, K.; Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly, *Journal of Power Sources*, **2006**, 159, 461.
36. Chen, W.; Sun, G.; Liang, Z.; Mao, Q.; Li, H.; Wang, G.; Xin, Q.; Chang, H.; Pak, C.; Seung, D.; The stability of a PtRu/C electrocatalyst at anode potentials in a direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2006**, 160, 933.
37. Piela, P.; Eickes, C.; Brosha, E.; Garzon, F.; Zelenay, P.; Ruthenium Crossover in Direct Methanol Fuel Cell with Pt-Ru Black Anode, *Journal of The Electrochemical Society*, **2004**, 151, A2053.
38. Chung, Y.; Pak, C.; Park, G. S.; Jeon, W. S.; Kim, J. R.; Lee, Y.; Chang, H.; Seung, D.; Understanding a Degradation Mechanism of Direct Methanol Fuel Cell Using TOF-SIMS and XPS, *Journal of Physical Chemistry*, **2008**, 112, 313.
39. Xie, J.; Wood, D. L.; More, K. L.; Atanassov, P.; Borup, R. L.; Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions, *Journal of The Electrochemical Society*, **2005**, 152, A1011.
40. Prasanna, M.; Cho, E. A.; Lim, T. H.; Oh, I. H.; Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, **2008**, 53, 5434.
41. Ferreira, P. J.; la O', G. J.; Shao-Horn, Y.; Morgan, D.; Makharia, R.; Kocha, S.; Gasteiger, H. A.; Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells; *Journal of The Electrochemical Society*, **2005**, 152, A2256.
42. Guilminot, E.; Corcella, A.; Chatenet, M.; Maillard, F.; Charlot, F.; Berthomé, G.; Iojoiu, C.; Sanchez, J. Y.; Rossinot, E.; Claude, E.; Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation, *Journal of The Electrochemical Society*, **2007**, 154, B1106.

-
43. Bett, J. A.; Kinoshita, K.; Stonehar, P.; Crystallite Growth of Platinum Dispersed on Graphitized Carbon-Black, *Journal of Catalysis*, **1974**, 35, 307.
 44. Prabhuram, J.; Zhao, T. S.; Yang, H.; Methanol adsorbates on the DMFC cathode and their effect on the cell performance, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2005**, 578, 105.
 45. Wang, J. T.; Wasmus, S.; Savinell, R. F.; Real-Time Mass Spectrometric Study of the Methanol Crossover in a Direct Methanol Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, **1996**, 143, 1233.
 46. Garzon, F.; Rockward, T.; Urdampilleta, I. G.; Brosa, E. L.; Uribe, F. A.; The impact of hydrogen fuel contaminants on long-term PEMFC performance; *ECS Transactions*, **2006**, 3, 695.
 47. Mohtadi, R.; Lee, W. K.; van Zee, J. W.; Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities; *Journal of Power Sources*, **2004**, 138, 216.
 48. Park, J. Y.; Scibioh, M. A.; Kim, S. K.; Kim, H. J.; Oh, I. H.; Lee, T. G.; Ha, H. Y.; Investigations of performance degradation and mitigation strategies in direct methanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 2043.
 49. Wang, Z. B.; Rivera, H.; Wang, X. P.; Zhang, H. X.; Feng, P. X.; Lewis, E. A.; Smotkin, E. S.; Catalyst failure analysis of a direct methanol fuel cell membrane electrode assembly, *Journal of Power Sources*, **2008**, 177, 386.
 50. Wang, Z. B.; Shao, Y. Y.; Zuo, P. J.; Wang, X. P.; Yin, G. P.; Durability studies of unsupported Pt cathodic catalyst with working time of direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2008**, 185, 1066.
 51. Colón-Mercado, H. R.; Kim, H.; Popov, B. N.; Durability study of Pt₃Ni₁ catalysts as cathode in PEM fuel cells, *Electrochemistry Communications*, **2004**, 6, 795.
 52. Wei, Z.; Guo, H.; Tang, Z.; Heat treatment of carbon-based powders carrying platinum alloy catalysts for oxygen reduction: influence on corrosion resistance and particle size, *Journal of Power Sources*, **1996**, 62, 233.
 53. Yu, P.; Pemberton, M.; Plasse, P.; PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs, *Journal of Power Sources*, **2005**, 144, 11.
 54. Seo, A.; Lee, J.; Han, K.; Kim, H.; Performance and stability of Pt-based ternary alloy catalysts for PEMFC, *Electrochimica Acta*, **2006**, 52, 1603.
 55. Wang, Z. B.; Wang, X. P.; Zuo, P. J.; Yang, B. Q.; Yin, G. P.; Feng, X. P.; Investigation of the performance decay of anodic PtRu catalyst with working time of direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2008**, 181, 93.
 56. Cleghorn, S. J. C.; Mayfield, D. K.; Moore, D. A.; Moore, J. C.; Rusch, G.; Sherman, T. W.; Sisofo, N. T.; Beuscher, U.; A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation, *Journal of Power Sources*, **2006**, 158, 446.

57. Cheng, X.; Chen, L.; Peng, C.; Chen, Z.; Zhang, Y.; Fan, Q.; Catalyst Microstructure Examination of PEMFC Membrane Electrode Assemblies vs. Time, *Journal of The Electrochemical Society*, **2004**, 151, A48.
58. Wilson, M. S.; Garzon, F. H.; Sickafus, K. E.; Gottesfeld, S.; Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **1993**, 140, 2872.
59. Wang, Z. B.; Zuo, P. J.; Wang, X. P.; Lou, J.; Yang, B. Q.; Yin, G. P.; Studies of performance decay of Pt/C catalysts with working time of proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, **2008**, 184, 245.
60. Liu, J.; Zhou, Z.; Zhao, X.; Xin, Q.; Sun, G.; Yi, B.; Studies on performance degradation of a direct methanol fuel cell (DMFC) in life test, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2004**, 6, 134.
61. Cheng, X.; Peng, C.; You, M.; Liu, L.; Zhang, Y.; Fan, Q.; Characterization of catalysts and membrane in DMFC lifetime testing, *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 4620.
62. Guo, J.; Sun, G.; Wu, Z.; Sun, S.; Yan, S.; Cao, L.; Yan, Y.; Su, D.; Xin, Q.; The durability of polyol-synthesized PtRu/C for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2007**, 172, 666.

Capítulo 2

Objetivos

1. Objetivo geral

Investigar a estabilidade e as modificações na estrutura de eletrocatalisadores Pt/C e Pt-RuO_x/C, preparados pela decomposição térmica de precursores poliméricos.

2. Objetivos específicos

2.1. Capítulo 3: Estabilidade estrutural de catalisadores Pt/C e Pt-RuO_x/C na ausência e na presença de metanol

Avaliar as modificações na estrutura e a estabilidade dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-RuO_x/C quando submetidos a um grande número de varreduras de potencial em diferentes intervalos (i) 0,05-0,5 V; (ii) 0,05-0,7 V e (iii) 0,05-0,9 V na presença e na ausência de metanol e também quando submetidos a um potencial fixo por várias horas.

2.2. Capítulo 4: Influência de modificações no método Pechini na eletroatividade e estabilidade de catalisadores Pt-RuO_x/C

Investigar a influência de modificações no método Pechini durante a síntese dos eletrocatalisadores Pt-RuO_x/C na estrutura e estabilidade destes catalisadores quando submetidos a um grande número de varreduras de potencial entre 0,05-0,6 V e a um potencial constante de 0,6 V por várias horas na presença de metanol.

2.3. Capítulo 5: Influência do suporte de carbono na eletroatividade e estabilidade de catalisadores Pt-RuO_x/C

Avaliar os efeitos da utilização do carbono Black Pearls 2000 como suporte na estabilidade e eletroatividade de eletrocatalisadores Pt-RuO_x/C e comparar os resultados com os obtidos para os catalisadores sintetizados com carbono Vulcan XC-72.

Capítulo 3

Estabilidade estrutural de catalisadores Pt/C e Pt-RuO_x/C na ausência e na presença de metanol

1. Introdução

As reações associadas à células a combustível que ocorrem sobre a superfície da platina são processos eletrocatalíticos e envolvem espécies adsorvidas e, por isso, torna-se necessário conhecer os aspectos estruturais do eletrodo em nível atômico, uma vez que a adsorção, assim como outros fenômenos eletroquímicos, depende do tipo de distribuição dos átomos na superfície do eletrodo.¹

Neste trabalho, foram registrados voltamogramas cíclicos antes, durante e após os experimentos de varreduras contínuas de potencial e cronoamperometria com a finalidade de acompanhar as modificações estruturais dos catalisadores a base de platina. Desta forma, torna-se necessário uma discussão sobre o comportamento voltamétrico da platina.

1.1. Comportamento voltamétrico da platina

O voltamograma cíclico de um eletrodo policristalino de platina em solução eletrolítica de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência de qualquer outra espécie eletroativa permite que se tenha uma ideia das propriedades da platina como superfície eletródica. Um voltamograma obtido nestas condições pode ser visto na Figura 3.1.

Figura 3.1: Voltamograma cíclico da platina policristalina em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, E vs. ERH. (- - >) Varredura Anódica, (— >) Varredura Catódica.²

O voltamograma cíclico acima foi obtido com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ entre o intervalo de potenciais que define a região de estabilidade da molécula de água, a qual se estende desde o valor que antecede imediatamente o desprendimento de hidrogênio por

redução do próton, isto é, em torno de 50 mV vs. ERH, até valores de potenciais que precedem a formação de oxigênio através da oxidação da água, em aproximadamente 1450 mV vs. ERH.²

Na região do voltamograma entre os potenciais de 400 e 50 mV vs. ERH ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio atômico (H_{ads}) formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura para potenciais mais negativos) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura para potenciais mais positivos). Este processo é reversível, uma vez que as cargas envolvidas em ambos os processos são idênticas e não se observam deslocamentos entre os máximos dos picos de adsorção e oxidação do hidrogênio nas varreduras catódica e anódica respectivamente, com o aumento da velocidade de varredura. Nesta região de potenciais, o comportamento voltamétrico é bastante sensível à orientação cristalográfica, já que faces com diferentes empacotamentos superficiais de átomos apresentam energias distintas de adsorção de hidrogênio.³

Na região entre 400 e aproximadamente 800 mV vs. ERH (varredura anódica), o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica. Como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica nesta região é de corrente constante em função do potencial.

Uma terceira região de interesse no voltamograma da platina ocorre entre os potenciais de 800 e 1450 mV vs. ERH, correspondente ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Assim, o primeiro pico que inicia em torno de 800 mV vs. ERH corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie OH ($Pt(OH)_{ads}$). Os outros picos que ocorrem nesta região entre 800 e 1450 mV vs. ERH correspondem à formação da espécie $PtO(H_2O)$ na superfície do eletrodo, a partir da perda de mais um elétron pela platina.³

Diferentemente do processo de adsorção de hidrogênio, este processo não é reversível, enquadrando-se no que se denomina como processo irreversível, uma vez que são observados deslocamentos nos picos de máximo de corrente anódica e catódica com o aumento da velocidade de varredura, porém as cargas de oxidação e redução da platina são idênticas. A principal evidência deste fato é que repetidos voltamogramas cíclicos do eletrodo na região de potenciais de adsorção das espécies oxigenadas não alteram os perfis dos picos de adsorção-dessorção de hidrogênio sobre a platina policristalina, indicando que a mesma se reduz totalmente ao final do acentuado pico catódico que ocorre em 750 mV vs. ERH.

Entretanto, é comum observar em superfícies monocristalinas de platina de baixos índices de Miller um efeito de reconstrução superficial quando o eletrodo é levado a condições de potenciais em que a formação de óxido superficial é favorecida. Na verdade, ocorre sobre o eletrodo um rearranjo das espécies carregadas adsorvidas, através da alternância no sentido dos dipolos da ligação Pt–O, resultando em uma troca alternada de posição entre as espécies Pt e O superficiais.³ Este processo é responsável pela reestruturação do eletrodo e pelo caráter não totalmente reversível da reação, evidenciado nos diferentes potenciais de máximo dos picos de oxidação e redução da platina.

Em potenciais acima de 1450 mV vs. ERH, ocorre um grande acréscimo na corrente anódica, proveniente da formação de O₂ sobre o eletrodo, a partir da oxidação de H₂O. Nos potenciais menores que 50 mV vs. ERH, também ocorre um grande acréscimo na corrente catódica, devido ao processo de formação de H₂ sobre o eletrodo, a partir da redução dos íons H⁺ em solução.

1.2.Oxidação eletroquímica do metanol

Células a combustível que usam o metanol como combustível, DMFCs (direct methanol fuel cells), fornecem uma alta densidade de energia, devido à transferência de seis elétrons durante a oxidação do álcool a CO₂. Em uma DMFC, as reações envolvidas são:

O potencial termodinâmico para reação global é 1,21V, valor próximo ao do potencial termodinâmico da reação global de uma célula a combustível de hidrogênio, que é de 1,23V.⁴

No entanto, em condições operacionais, os elevados potenciais anódicos nas DMFCs fazem com que estas apresentem densidades de potência muito menores que células a combustível de hidrogênio.⁴ O elevado sobrepotencial anódico nas DMFCs, que resulta em uma diminuição do potencial da célula, ocorre devido à cinética lenta do ânodo para oxidação do metanol.

Devido à cinética lenta apresentada pela eletro-oxidação do metanol, considerável atenção tem sido dada no desenvolvimento de catalisadores efetivos para aplicação em célula a combustível com alimentação direta. O principal problema intrínseco é o bloqueio que a

espécie a ser oxidada sofre para atingir os sítios ativos da superfície eletródica, que estão previamente ocupados pelos intermediários reacionais fortemente adsorvidos.

Poucos são os materiais sobre os quais o metanol se adsorve. Em solução ácida, só a platina e ligas de platina apresentam atividade sensível à oxidação de metanol e estabilidade em condições operacionais.⁵

A platina apresenta uma capacidade muito grande para quebrar ligações carbono-hidrogênio, sendo assim o substrato clássico para oxidar metanol. O mecanismo da oxidação de metanol apresenta dois aspectos fundamentais: (i) a eletrossorção de metanol e (ii) a adição de oxigênio ao intermediário, contendo carbono para gerar CO₂.⁶

A existência de vários intermediários na oxidação do metanol é de consenso de diversos pesquisadores, entretanto ainda não está completamente esclarecido o mecanismo pelo qual esta oxidação ocorre. A seguir, apresentam-se as possíveis etapas aceitas para a oxidação de metanol sobre platina.^{7,8}

ou

Observa-se que as reações 1-3 são processos de eletrossorção enquanto as reações seguintes envolvem transferência de oxigênio para a oxidação dos intermediários ligados à superfície.⁷

O maior problema encontrado com a utilização de eletrodos de platina para oxidar o metanol é a dificuldade apresentada pela mesma para oxidar monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}). Apesar de ser o melhor catalisador conhecido para quebra de ligações C-H, a adsorção oxidativa da água sobre platina para formação dos grupos OH_{ads}, que fornecem o

átomo de oxigênio adicional necessário para oxidação do CO_{ads}, acontece apenas em potenciais relativamente elevados (> 0,5 V vs. ERH).

Devido a seu envenenamento por CO_{ads}, a platina sozinha não é suficientemente ativa para ser usada comercialmente na oxidação do metanol. Uma alternativa que busca melhorar a eficiência da platina para a oxidação do metanol e de CO consiste em adicionar um segundo metal (menos nobre que a Pt), formando catalisadores binários, ou ainda um terceiro metal, formando catalisadores ternários.

Atualmente, há um consenso que o par Pt-Ru apresenta os resultados mais promissores e, por isso, a oxidação de metanol em catalisadores binários PtRu tem sido amplamente investigada.⁹⁻²⁰

Na presença de rutênio, em valores de potencial acima de 0,2 V vs. ERH, ocorre a formação de espécies oxigenadas que modificam as etapas anteriormente mencionadas. Para a oxidação de metanol sobre ligas de Ru, ocorre o seguinte mecanismo bifuncional.²¹

Aqui é admitida a adsorção de metanol na etapa (1) como uma troca de uma molécula de água adsorvida por uma molécula de metanol. A reação passa por várias etapas e requer a presença de sítios vizinhos de Pt para facilitar a dissociação do metanol.

Assim, na presença de rutênio, o mecanismo para oxidação do metanol é chamado de bifuncional porque a platina catalisa a quebra das ligações C-H, dissociando as moléculas de metanol e o rutênio age como co-catalisador, dissociando as moléculas de água e promovendo a formação de grupos OH_{ads}, necessários para a oxidação dos grupos CO_{ads} formados pela dissociação do metanol.

Esta descrição do mecanismo bifuncional é limitada para potenciais abaixo de 0,4V, onde platina é um bom catalisador para adsorção do metanol, mas não para dissociação de água e o rutênio é capaz de dissociar água, mas não é capaz de adsorver metanol. Para potenciais mais elevados, tanto a platina é capaz de dissociar as moléculas de água, quanto o rutênio é capaz de adsorver metanol formando grupos CO_{ads} (etapa 5).

Além de possibilitar a formação de espécies -OH_{ads} em potenciais mais baixos, o rutênio também modifica as propriedades eletrônicas da platina. A contribuição da densidade de elétrons-d dos átomos de rutênio modifica os estados eletrônicos da platina, causando um enfraquecimento da ligação Pt-CO e diminuindo o potencial necessário para formação de -OH_{ads} sobre platina. Tanto o enfraquecimento da ligação Pt-CO quanto o menor potencial necessário para formação de -OH_{ads} , favorecem a oxidação do metanol. Este mecanismo é chamado de mecanismo ligante ou mecanismo eletrônico.²¹

2. Procedimento experimental

2.1.Preparação e padronização das soluções precursoras

A solução de platina foi preparada pela dissolução de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆ – Aldrich) em uma solução HCl/água 1:1 v/v. A solução de rutênio foi preparada pela dissolução de cloreto de rutênio (III) hidratado (RuCl₃.xH₂O – Aldrich, 99,98%) em uma solução HCl/água 1:1 v/v.

Para o preparo das resinas de platina e rutênio, o primeiro passo foi dissolver ácido cítrico (Merck, 99,5%) em etilenoglicol (Merck 99,5%) a 65 °C. Após dissolução completa do ácido cítrico, a temperatura foi elevada para 90 °C e nesta temperatura a solução precursora do metal foi adicionada lentamente sob agitação. O aquecimento e agitação foram mantidos por aproximadamente 2 horas para redução do volume e eliminação do ácido clorídrico. As proporções utilizadas foram de 1:4:16 em mol do metal (Pt ou Ru), ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente.

A resina de rutênio foi padronizada por gravimetria. A concentração obtida foi de 2,25 10⁻⁴ mol de Ru/ g de resina. A concentração de platina na resina foi obtida por espectroscopia de chama (absorção atômica), utilizando um espectrofotômetro Shimadzu mod. 680. O método usado foi a adição de padrão. O valor obtido foi 1,31 10⁻⁴ mol de Pt/ g de resina.

2.2.Tratamento térmico do carbono

O carbono em pó Vulcan XC-72 sofreu um tratamento térmico para purificação e ativação.²² O carbono foi inicialmente disperso em água. A dispersão foi filtrada e o carbono foi lavado três vezes com etanol (Merck, 98%). Após lavagem, o carbono foi colocado em uma estufa com uma temperatura de 100 °C por duas horas. Em seguida, o carbono foi transferido para uma mufla com a seguinte condição: atmosfera de nitrogênio, temperatura de tratamento de 400 °C por 4 horas, com uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

2.3.Preparação dos eletrocatalisadores

Para a preparação dos eletrocatalisadores, foi usado o método de decomposição térmica dos precursores poliméricos conhecido como método Pechini.²³

A relação carbono/metall foi mantida constante na proporção mássica de 60% de carbono e 40% de metal, variando-se a proporção em mol de platina e rutênio (100:0, 90:10, 80:20 e 70:30).

Quantidades adequadas das resinas previamente padronizadas e do pó de carbono tratado foram colocadas em um cadinho de forma a obter a quantidade final de 100 mg de pó eletrocatalítico. A mistura foi submetida ao ultrassom por 30 min. O tratamento térmico foi realizado em uma mufla seguindo três rampas de aquecimento: (i) 2 °C min⁻¹ até 250 °C por 1 hora, (ii) 10 °C min⁻¹ até 300 °C por 30 minutos e (iii) 25 °C min⁻¹ até 325 °C por 2 horas. Todas as amostras foram preparadas em atmosfera de nitrogênio.

2.4.Preparação dos eletrodos de trabalho

Um eletrodo de carbono vítreo com área igual a 3,14 mm² foi utilizado como suporte para deposição do eletrocatalisador.

As misturas de eletrocatalisador foram preparadas com 2 mg de pó eletrocatalítico dispersos em 180 µL de isopropanol (J. T. Baker, 99,9%) + 20 µL de solução de nafion 5% (Aldrich). Em seguida, as misturas eram submetidas ao ultrassom para dispersão do pó eletrocatalítico.

Antes de ser feito o depósito dos eletrocatalisadores, a superfície do eletrodo era polida com alumina. A massa de eletrocatalisador depositada sobre o suporte de carbono vítreo foi sempre 0,05 mg.

2.5.Caracterização física

2.5.1. Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX)

A composição dos eletrocatalisadores foi analisada por meio de EDX. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Leica-Zeiss LEO modelo 440 SEM acoplado a um analisador Oxford modelo 7060.

2.5.2. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos para valores de 2θ entre 20 – 90 °. Foi utilizado um aparelho D5005 Siemens com radiação CuKα de 1,54056 Å.

Os catalisadores foram avaliados antes e após os testes eletroquímicos para verificar os efeitos da utilização dos catalisadores sobre as suas características estruturais.

O tamanho dos cristalitos foi calculado através da equação de Scherrer, considerando o plano (220) da estrutura cúbica de face centrada da platina (cfc), utilizando o software Profile Fitting (Profile Plus Executable, Siemens AG). Os parâmetros de rede foram calculados por um programa de computador através da regressão linear de mínimos quadrados, (U-Fit.exe v.1.3, 1992).

2.6. Caracterização eletroquímica

Todos os estudos de caracterização eletroquímica foram realizados em uma célula de capacidade de 50 mL. Como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), dentro de um compartimento do tipo Luggin-Haber. Como contra eletrodo, foi utilizado um fio de platina platinizado, imerso em um compartimento separado da solução por um tubo de vidro com placa de vidro sinterizado.

Estes estudos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT30.

2.6.1. Varreduras de potencial

Foram realizadas varreduras de potencial em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ (Merck, 98%) como eletrólito suporte em três intervalos de potencial diferentes: (i) 0,05-0,5 V; (ii) 0,05-0,7 V e (iii) 0,05-0,9 V. Também foram realizadas varreduras de potencial em solução 0,1 mol L⁻¹ de metanol (J. T. Baker, 99,5%) e 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico em dois intervalos de potencial: (i) 0,05-0,5 V e (ii) 0,05-0,7 V.

A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹. Foram realizadas 2000 varreduras de potencial em cada experimento.

2.6.2. Cronoamperometria

Experimentos de 10, 14 e de 21 horas foram realizados em solução 0,1 mol L⁻¹ de metanol e 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico. O potencial aplicado foi 0,6 V.

2.6.3. Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})

A determinação da S_{EAS} foi realizada em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito suporte antes e após os experimentos de varredura de potencial e cronoamperometria.

Para determinação da S_{EAS}, inicialmente, os eletrodos foram submetidos a 10 ciclos de varreduras entre 0,05-1,0 V com uma velocidade de 100 mV s⁻¹, com a finalidade de ativar os sítios superficiais e remover qualquer impureza orgânica que estivesse presente. Em seguida, foi obtido um voltamograma entre 0,05-1,0 V com uma velocidade de 50 mV s⁻¹. Para adsorção do CO, CO foi borbulhado na solução bem próximo da superfície do eletrodo durante 5 minutos, enquanto um potencial de 0,2 V era aplicado no eletrodo de trabalho. Em seguida, N₂ foi borbulhado na solução por 10 minutos para remoção total do CO não adsorvido e logo após outro voltamograma cíclico entre 0,05-1,0 V foi registrado com uma velocidade de 50 mV s⁻¹. A S_{EAS} foi calculada integrando a área do pico correspondente a

oxidação da monocamada de CO adsorvida nos sítios superficiais de platina, através da equação 1: ^{24,25}

$$S_{EAS} = \frac{Q_1}{G \cdot Q_{CO}} \quad (1)$$

onde, Q_1 corresponde a carga do pico de oxidação do CO obtida por integração da curva voltamétrica (μC), Q_{CO} é a carga requerida para oxidar uma monocamada de CO a CO₂ ($420 \mu\text{C cm}^{-2}$)²⁶ e G corresponde a massa de platina no eletrodo (mg).

2.7. Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Para avaliar se ocorre dissolução ou não dos componentes dos catalisadores durante os ensaios eletroquímicos, foram realizadas análises de ICP-MS.

Para obtenção das amostras para análise de ICP-MS, todos os experimentos eletroquímicos citados anteriormente foram realizados novamente em uma célula com 12 mL de capacidade. Novamente, como eletrodo de referência, foi utilizado o ERH, dentro de um compartimento do tipo Luggin-Haber e, como contra eletrodo, um fio de platina não platinizado, imerso em um compartimento separado da solução por um tubo de vidro sinterizado. Estes estudos também foram realizados em um potenciostato/galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT30.

O eletrodo de trabalho utilizado nestes experimentos foi um disco de ouro de área igual a $0,2 \text{ cm}^2$, preso a um bastão de vidro, de comprimento de 15 cm com uma cola epóxi. Este foi devidamente polido com alumina. Para contato elétrico, foi colocado internamente um fio de platina. A massa de eletrocatalisador depositada sobre o disco de ouro foi de 0,2 mg.

Após os experimentos eletroquímicos, os catalisadores foram retirados da superfície do eletrodo, utilizando fita adesiva e foram novamente submetidos a análises de DRX. As soluções foram analisadas por ICP-MS.

As análises de ICP-MS foram realizadas em um equipamento da PerkinElmer, modelo Elan DRC II, utilizando o software Elan V 4.

3. Resultados e discussão

3.1. Difração de raios X (DRX)

Pela análise de difração de raios X, é possível determinar a estrutura e o tamanho dos cristalitos dos nanocatalisadores utilizados para o preparo dos eletrodos.²⁷

A Figura 3.2 mostra os resultados obtidos para o conjunto de catalisadores Pt/C e PtRu/C, preparados em atmosfera de N₂ e a uma temperatura de 325 °C.

Figura 3.2: Padrões de difração de raios X dos electrocatalisadores dispersos sobre carbono.

O nanocatalisador de Pt pura apresenta picos estreitos e com alta intensidade, indicando assim uma alta cristalinidade do material. Tais picos são característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) (JCPDS # 00-004-0802) correspondendo aos planos de reflexão (111), (200), (220), (311) e (222), indicados na Figura 3.2.

Quando adiciona-se Ru à Pt, não se observa deslocamento nos valores de 2θ, apenas uma diminuição da intensidade dos picos, proporcional à porcentagem de Ru nos electrocatalisadores. Picos referentes ao Ru metálico (estrutura cristalina hexagonal) e óxido de Ru não são observados nos difratogramas dos electrocatalisadores PtRu/C.

O tamanho dos cristalitos foi calculado através da equação de Scherrer, considerando o plano (220) da estrutura cfc da platina, utilizando o software Profile Fitting e os parâmetros de rede foram calculados através da regressão linear de mínimos quadrados, software U Fit. O plano (220) foi escolhido para o cálculo do tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede por

estar em valores de 2θ distantes dos valores de 2θ referentes aos picos do suporte de carbono e do eletrólito polimérico (Nafion[®]).²⁸ Os resultados são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos obtidos por DRX.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)	a (Å)
Pt/C	11,6	3,919
Pt ₉₀ Ru ₁₀ /C	7,7	3,921
Pt ₈₀ Ru ₂₀ /C	5,4	3,919
Pt ₇₀ Ru ₃₀ /C	4,9	3,919

Uma análise da Tabela 3.1 mostra que o tamanho dos cristalitos diminui com o aumento da porcentagem de Ru na composição. Os valores dos parâmetros de rede encontrados foram próximos do valor teórico para a estrutura cfc da platina (a: 3,923 Å) em todos os catalisadores, independente da porcentagem de Ru. Isto mostra que não ocorreu a formação de liga entre os metais Pt e Ru durante a síntese dos eletrocatalisadores.

O fato de não ter ocorrido deslocamento nos valores de 2θ com a adição de Ru à Pt, ou seja, não ter ocorrido formação de liga entre Pt e Ru e também não terem sido observados picos referentes ao Ru metálico e nem óxido de Ru nos difratogramas, indicam que o Ru deve se encontrar na forma de óxido e com cristalinidade reduzida nos eletrocatalisadores recém preparados.

O pequeno desvio observado entre os valores do parâmetro de célula teórico e os experimentais pode estar relacionado com pequenas imperfeições na estrutura cristalina da Pt devido à presença de impurezas, entre elas o próprio Ru.

3.2. Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX)

Os dados de EDX mostraram uma composição próxima da composição nominal, conforme pode ser observado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Porcentagens atômicas dos eletrocatalisadores obtidas por EDX.

Catalisador	% nominal (Pt:Ru)	% experimental (Pt:Ru)
Pt ₉₀ Ru ₁₀ /C	90:10	87:13
Pt ₈₀ Ru ₂₀ /C	80:20	81:19
Pt ₇₀ Ru ₃₀ /C	70:30	69:31

3.3. Tratamento térmico do carbono

A Figura 3.3 mostra os voltamogramas cíclicos do suporte de carbono depositado sobre o eletrodo na forma de filme com náfion[®] antes e após tratamento térmico. Pode-se observar na Figura 3.3 que a corrente capacitiva do suporte de carbono tratado termicamente é maior que a do não tratado. Esse efeito se deve à eliminação de impurezas da superfície pelo tratamento térmico.²⁹

Figura 3.3: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos preparados com carbono em pó Vulcan XC-72 com e sem pré-tratamento. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, v: 50 mV s⁻¹.

3.4. Reprodutibilidade

A formação de um filme de náfion[®]/metal é de difícil manipulação. Vários fatores dificultam esse procedimento: variação da massa transferida, uniformidade do filme, etc. A Figura 3.4 mostra a reprodutibilidade na preparação dos eletrodos de trabalho através dos voltamogramas cíclicos característicos de dois eletrodos preparados em dias diferentes.

Pode ser observada uma boa concordância entre as curvas, mostrando que os procedimentos adotados na preparação dos catalisadores fornecem resultados reprodutíveis.

Figura 3.4: Voltamogramas cíclicos após 50 varreduras para catalisadores Pt/C preparados em dias diferentes. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, v: 50 mV s⁻¹.

3.5. Caracterização eletroquímica dos catalisadores na ausência de metanol

3.5.1. Varreduras de potencial

Estudos de estabilidade requerem muito tempo e esforço por parte dos pesquisadores, sendo necessária a realização de experimentos de milhares de horas para obtenção de resultados. Para reduzir o tempo gasto nos experimentos, condições drásticas são usadas buscando o envelhecimento acelerado dos componentes a serem investigados.

Os mecanismos de degradação dos catalisadores como dissolução metálica, aglomeração/sinterização das partículas metálicas, redução da área superficial eletroquimicamente ativa e oxidação do suporte de carbono podem ser acelerados por aplicação de potencial cíclico. Na década de 70, a estabilidade de catalisadores de Pt/C já era investigada usando experimentos de potencial cíclico.³⁰ Mais recentemente, Chen et al.²⁸ e Ferreira et al.³¹ também usaram varreduras de potencial para investigar os diferentes mecanismos de degradação de Pt/C.

Neste trabalho, inicialmente, as varreduras de potencial foram realizadas na ausência de metanol. Foram realizados experimentos de 2000 varreduras de potencial em três intervalos diferentes: (i) 0,05-0,5 V (ii) 0,05-0,7 V e (iii) 0,05-0,9 V vs. ERH. Foi utilizado ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito suporte e uma célula de capacidade de 50 mL. A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹.

A Figura 3.5 mostra os voltamogramas cíclicos após 200 varreduras entre 0,05-0,7 V para os quatro catalisadores estudados.

Figura 3.5: Voltamogramas cíclicos para varreduras realizadas na região de potencial entre 0,05-0,7 V vs. ERH (A) Pt/C, (B) Pt₈₇Ru₁₃/C (C) Pt₈₁Ru₁₉/C e (D) Pt₆₉Ru₃₁/C. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, 200 varreduras.

Uma análise da Figura 3.5 mostra que ocorre uma melhor definição da região de potencial referente à adsorção/dessorção de hidrogênio com o aumento da porcentagem de Ru nos catalisadores.

Sobrepondo os voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes composições após 200 varreduras entre 0,05-0,7 V, apresentados na Figura 3.5, observa-se que ocorre um aumento da corrente capacitiva com o aumento da porcentagem de Ru nos catalisadores, como ilustrado na Figura 3.6.

Figura 3.6: Voltamogramas cíclicos para os diferentes catalisadores após 200 ciclos. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A melhor definição da região referente à adsorção/dessorção de hidrogênio e o aumento da corrente capacitiva com o aumento da porcentagem de Ru nos catalisadores estão relacionados com a diminuição do tamanho de cristalitos da Pt com aumento da concentração Ru, como mostrado anteriormente na Tabela 3.1. Um menor tamanho de cristalitos resulta em um aumento na área superficial e no número de sítios superficiais da Pt, onde ocorre a adsorção/dessorção de hidrogênio.

Outro fator que contribui para o aumento da corrente capacitiva com o aumento da porcentagem de rutênio nos catalisadores é o maior valor da capacitância do óxido de rutênio quando comparada a da platina.

Em solução aquosa, o valor da capacitância teórica para um eletrodo planar de RuO₂ é $80 \mu\text{F cm}^{-2}$ ^{32,33} e para um eletrodo planar de platina é de $18 \mu\text{F cm}^{-2}$ ^{34,35}. Os resultados das análises de difração de raios X mostraram que a maior parte do rutênio nos catalisadores se encontra na forma de óxido. Assim, a substituição de platina por óxido de rutênio, cuja capacitância é cerca de quatro vezes maior, também contribui para aumento da corrente capacitiva observado na Figura 3.6.

A Figura 3.7 mostra os voltamogramas cíclicos para o catalisador Pt pura após 200 ciclos nos três intervalos de potenciais estudados.

Figura 3.7: Voltamogramas cíclicos para o catalisador Pt/C (A) 0,05-0,5 V vs. ERH, (B) 0,05-0,7 V vs. ERH e (C) 0,05- 0,9 V vs. ERH. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, 200 varreduras.

A Figura 3.7A mostra que para o intervalo de potencial entre 0,05-0,5 V não são observados picos na região de potencial referente à adsorção/dessorção de hidrogênio após 200 varreduras. Mesmo após 2000 varreduras até 0,5 V não foram observados picos referentes à adsorção de hidrogênio, sendo este comportamento comum aos demais catalisadores e provavelmente relacionado com impurezas adsorvidas nos sítios ativos e que não foram removidas durante as varreduras de potencial devido ao baixo potencial final atingido durante essas varreduras.

Já para varreduras realizadas entre 0,05-0,7 V e 0,05-0,9 V, os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio foram observados, como mostram as Figuras 3.7B e 3.7C.

Para varreduras realizadas até 0,5 V, ocorre uma redução constante na corrente durante as 2000 varreduras de potencial. Este comportamento pode ser visto na Figura 3.8.

Figura 3.8: Região anódica das varreduras de potencial entre 0,05-0,5 V vs. ERH para o catalisador Pt/C. H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Como citado acima, para varreduras realizadas entre 0,05-0,5 V, mesmo após 2000 varreduras, também não foram observados picos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio para os catalisadores contendo Ru em sua composição. Porém, foi observada uma melhor definição da região de potencial referente à adsorção/dessorção de hidrogênio quando comparados ao catalisador Pt pura, como pode ser observado na Figura 3.9. Este fato deve estar relacionado com a diminuição do tamanho de cristalitos da Pt com aumento da concentração Ru, como discutido anteriormente.

Figura 3.9: Varreduras de potencial entre 0,05-0,5 V vs. ERH para os catalisadores Pt/C e Pt₆₉Ru₃₁/C. H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, 2000 ciclos.

Já para as varreduras realizadas entre 0,05-0,7 V, não se observou inicialmente picos definidos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio. No entanto, com o aumento do número de ciclos, observou-se uma definição dos picos nesta região de potencial, como pode ser visto na Figura 3.10. Porém, esses picos se mostram pouco definidos e alargados quando comparados com as varreduras realizadas até 0,9 V, como pode ser observado, comparando as Figuras 3.7B e 3.7C ou as Figuras 3.10 e 3.11.

Figura 3.10: Varreduras de potencial entre 0,05 - 0,7 V vs. ERH para o catalisador Pt₆₉Ru₃₁/C. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50$ mV s⁻¹.

Em relação aos valores de corrente, foi observado que, até aproximadamente 400 varreduras, ocorre um aumento de corrente e após 400 varreduras a corrente começa a cair constantemente, como mostrado na Figura 3.10. Este comportamento observado para o catalisador Pt₆₉Ru₃₁/C para varreduras realizadas entre 0,05-0,7 V foi semelhante para os demais catalisadores.

Para varreduras de potenciais entre 0,05-0,9 V, inicialmente, também não foram observados picos bem definidos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, mas estes picos tornam-se mais rapidamente definidos (aproximadamente 50 ciclos) quando comparados aos picos obtidos durante as varreduras realizadas até 0,7 (aproximadamente 200 ciclos). Com relação à corrente, nestas varreduras, o comportamento foi semelhante ao observado até 0,7 V, no entanto, a corrente aumentou até aproximadamente 800 varreduras e só então começou a cair. Este comportamento foi observado para todos os catalisadores e está ilustrado na Figura 3.11 para o catalisador Pt/C.

Figura 3.11: Varreduras de potencial entre 0,05-0,9 V vs. ERH para o catalisador Pt/C. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Para os catalisadores contendo Ru, assim como os valores de corrente, os valores de potencial referentes aos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio também sofreram modificações com o decorrer das 2000 varreduras. Na Figura 3.10, pode ser observado o deslocamento dos picos para potenciais maiores com o decorrer das varreduras de potencial para o catalisador Pt₆₉Ru₃₁/C. Já para o catalisador Pt pura, não foi observado deslocamento dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio, como ilustrado na Figura 3.11 para varreduras realizadas até 0,9 V.

As Figuras 3.12 e 3.13 mostram o deslocamento do potencial de pico para o segundo pico de dessorção de hidrogênio (E_H) para os quatro catalisadores estudados e para varreduras de potencial realizadas entre 0,05-0,7 V e 0,05-0,9 V respectivamente, sendo este comportamento semelhante para o primeiro pico.

Figura 3.12: Potencial de pico para varreduras de potencial realizadas entre 0,05-0,7 V vs. ERH. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50$ mV s⁻¹.

Figura 3.13: Potencial de pico para varreduras de potencial realizadas entre 0,05-0,9 V vs. ERH. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50$ mV s⁻¹.

Com relação à posição dos picos de desorção de hidrogênio, pode ser observado que, nos voltamogramas iniciais, os E_H são menores para catalisadores contendo Ru quando comparados com a Pt pura e que, quanto maior a quantidade de Ru, menores são os valores de E_H nos voltamogramas iniciais.

Estes menores valores de E_H não podem ser explicados pela formação de liga uma vez que os parâmetros de rede não mostraram grandes discrepâncias (Tabela 3.1). Por outro lado, observa-se um menor tamanho de cristalito com o aumento da concentração de Ru, o que

pode levar a uma distribuição diferenciada dos sítios superficiais da Pt. Portanto, os sítios ativos superficiais apresentariam diferentes energias de adsorção com a diminuição do tamanho de cristalitos, provocando o deslocamento dos potenciais de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a Pt. Neste caso, pode-se dizer que o efeito da introdução de Ru seria indireto, ou seja, a sua presença não seria a causa primária do deslocamento dos picos, mas provocaria uma diminuição do tamanho de cristalitos da Pt e, esse fato sim, é que causaria um deslocamento dos picos de dessorção de hidrogênio.

Resultados semelhantes foram obtidos por Takasu et al.³⁶ Estes autores investigaram o efeito do tamanho de partícula de platina, em catalisadores Pt/C, na reação de formação de hidrogênio em solução aquosa de ácido sulfúrico. Foi observado que, quanto menor o tamanho de partícula, menor a quantidade de hidrogênio fortemente adsorvido na superfície das partículas de platina e maior a corrente obtida na reação de desprendimento de hidrogênio. Estes resultados indicam que, quanto menor o tamanho de partícula, mais fracamente adsorvido na superfície da platina se encontra o hidrogênio e menor o potencial necessário para sua dessorção.

Também pode ser observado nas Figuras 3.12 e 3.13 que, ao contrário do catalisador Pt pura, para o qual o potencial de pico permanece constante durante as varreduras de potencial, para todos os catalisadores contendo Ru ocorre um deslocamento dos potenciais de pico para potenciais mais positivos com o decorrer das varreduras de potencial, isto é, para potenciais mais próximos ao potencial da Pt pura.

Na região de potencial entre 0,4 e 0,8 V vs. ERH (varredura para potenciais mais positivos), o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica. Como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica nesta região é de corrente praticamente constante em função do potencial.³

Nesta região de potencial, foi observada uma diminuição da corrente com o decorrer das varreduras de potencial. Esta diminuição de corrente na região de dupla camada foi mais pronunciada para catalisadores contendo Ru. A Figura 3.14 mostra este comportamento para o catalisador Pt₈₁Ru₁₉/C para varreduras realizadas até 0,9 V.

Figura 3.14: Varreduras de potencial entre 0,05-0,9 V vs. ERH para o catalisador Pt₈₁Ru₁₉/C. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Para identificar e compreender os fatores que levaram aos resultados obtidos nos experimentos de varredura de potencial, foram realizados experimentos para determinação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores, através da adsorção de CO, antes e após os experimentos de varredura de potencial. Análises dos catalisadores (DRX) e solução (ICP-MS) após os experimentos de varredura de potencial também foram realizados.

3.5.1.1. Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})

Em eletroquímica, o termo “área superficial real” refere-se à área superficial eletroquimicamente ativa em condições de trabalho. No caso de eletrodos porosos, como os usados em células a combustível, é a área superficial das partículas metálicas que estão ao mesmo tempo em contato com o eletrólito e com o coletor de corrente (carbono).³⁷

Não é simples determinar a área superficial eletroquimicamente ativa de eletrodos. Uma maneira de se estimar a área superficial eletroquimicamente ativa de eletrodos de platina é determinar a carga de adsorção/dessorção de hidrogênio.³⁸ Apesar de ser um método bastante reprodutível para os catalisadores Pt pura, não é o método mais adequado para ligas de platina. Quando um ou mais metais formam liga com a platina, os picos referentes à adsorção/dessorção de hidrogênio nos voltamogramas ficam menos definidos, o que dificulta o cálculo da carga e diminui a reprodutibilidade do método. Outra crítica à aplicação desta

metodologia é que a área determinada para adsorção de hidrogênio pode não ser a mesma que estaria disponível para a adsorção de metanol devido à diferença de tamanho das duas espécies, ou seja, nos sítios em regiões mais internas apenas o hidrogênio poderia se adsorver.

Um método alternativo é a adsorção de uma monocamada de CO e posterior determinação da carga de dessorção desta camada por voltametria cíclica. Apesar de ser um método com aplicações mais gerais, este método também apresenta problemas uma vez que não se sabe o número de sítios ocupados por cada molécula de CO e se o CO está adsorvido em outros componentes além da platina. Além disso, a carga determinada por este método pode conter contribuições da carga referente ao carregamento da dupla camada e da carga referente à formação de óxido metálico.³⁷ No caso de catalisadores PtRu, este problema é significativo, pois o potencial de formação de óxidos nestes catalisadores coincide com os potenciais de oxidação do CO.³⁹ Por estas razões, a determinação voltamétrica da carga de CO é usualmente usada somente para se obter uma estimativa e não um valor absoluto da área.

Neste trabalho, a S_{EAS} foi calculada integrando a área do pico correspondente a oxidação da monocamada de CO adsorvida nos sítios superficiais de platina, através da equação 1.

A Figura 3.15 mostra os resultados obtidos para o catalisador Pt pura e Pt₈₇Ru₁₃/C, sendo o comportamento dos demais catalisadores contendo Ru semelhante ao obtido para o catalisador Pt₈₇Ru₁₃/C.

Figura 3.15: (A, B e C): catalisador Pt/C; (D, E e F): catalisador Pt₈₇Ru₁₃/C. (A e D) varreduras entre 0,05-0,5 V; (B e E) varreduras entre 0,05-0,7 V; (C e F) varreduras entre 0,05-0,9 V. (—) Antes da adsorção do CO, (—) Depois da adsorção do CO, (—) Antes da adsorção do CO depois de 2000 varreduras, (—) Depois da adsorção do CO depois de 2000 varreduras. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Nos voltamogramas para Pt monocristalina, um único pico, intenso e definido, para oxidação do CO adsorvido é esperado.^{40,41} Na Figura 3.15A, 3.15B e 3.15C, pode ser observada a presença de dois picos largos e pouco definidos para o catalisador Pt pura. Isto

ocorre devido ao fato deste catalisador ser policristalino, com oxidação do CO, ocorrendo em diferentes faces da platina. Além disso, deve-se levar em consideração a alta rugosidade do material e das diferentes acessibilidades, o que resulta em diferentes energias de adsorção.⁴¹

Já para os catalisadores contendo Ru em sua composição (Figura 3.15D, 3.15E e 3.15F), foram observados 3 picos, bem menos definidos e em potenciais menores quando comparados aos obtidos para o catalisador Pt pura.

Eletrodos Pt-Ru são mais eficientes, isto é, possuem maior atividade catalítica para oxidação do monóxido de carbono que eletrodos de Pt pura devido ao fato do Ru interagir com a água e formar grupos OH_{ads}, intermediário necessário para oxidação do CO a CO₂, em potenciais mais baixos que a Pt. Este mecanismo é chamado de mecanismo bifuncional.⁴² No entanto, a adição de Ru na formação de ligas também modifica as propriedades eletrônicas da platina devido à contribuição da densidade de elétrons-d dos átomos de Ru, fazendo com que a dessorção do monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) ocorra mais facilmente e diminuindo o potencial necessário para formação de OH_{ads} sobre platina, ambos fenômenos favorecendo a oxidação do CO. Este mecanismo é chamado de mecanismo ligante ou mecanismo eletrônico.²¹

A distribuição dos átomos na superfície do catalisador também influencia o potencial de oxidação do CO. Em um átomo de platina que esteja próximo de uma grande quantidade de átomos de Ru, a oxidação do CO_{ads} ocorrerá mais facilmente, isto é, em potenciais menores que para um átomo de platina que esteja distante dos átomos de Ru, devido a maior quantidade de grupos OH_{ads} próximos a esses átomos.⁴³

Além disso, eventualmente, também pode ocorrer a adsorção do CO sobre Ru, formando Ru-CO_{ads}, sendo o potencial necessário para oxidação do CO a CO₂ a partir de um grupo CO adsorvido sobre Ru diferente daquele para grupos CO adsorvidos sobre Pt.⁴⁴

Desta forma, a adição de Ru não somente modifica as energias envolvidas na adsorção/dessorção do CO na superfície da platina, como também cria novos mecanismos de adsorção/ dessorção do CO, modificando a forma, a posição e o número de picos referentes à oxidação do CO nos voltamogramas.

Também pode ser observado, na Figura 3.15, que os voltamogramas para oxidação do CO, obtidos após os experimentos de varredura de potencial, apresentam picos mais estreitos e definidos quando comparados aos voltamogramas para oxidação do CO realizados antes dos experimentos de varredura de potencial.

A Tabela 3.3 resume os valores de potencial de pico para a adsorção do CO (E_{CO}) para os diferentes catalisadores em diferentes intervalos de potencial.

Tabela 3.3: Valores de potencial de pico para a oxidação do CO para os diferentes catalisadores antes e após varreduras em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ em diferentes intervalos de potencial.

Catalisador	Potencial <u>antes</u> das 2000 varreduras (V)	Potencial <u>depois</u> das 2000 varreduras (V)	
Pt/C	0,73 / 0,79	0,05-0,5 V	0,62 / 0,65
		0,05-0,7 V	0,75 / 0,80
		0,05-0,9 V	0,77 / 0,80
Pt ₈₇ Ru ₁₃ /C	0,54 / 0,61 / 0,79	0,05-0,5 V	0,51 / 0,55 / 0,75
		0,05-0,7 V	0,53 / 0,59 / 0,77
		0,05-0,9 V	Não deslocou
Pt ₈₁ Ru ₁₉ /C	0,53 / 0,59 / 0,77	0,05-0,5 V	0,50 / 0,55 / 0,65
		0,05-0,7 V	0,51 / 0,53 / 0,63
		0,05-0,9 V	Não deslocou
Pt ₆₉ Ru ₃₁ /C	0,51 / 0,58 / 0,74	0,05-0,5 V	0,48 / 0,55 / 0,73
		0,05-0,7 V	0,49 / 0,53 / 0,63
		0,05-0,9 V	Não deslocou

Como pode ser observado na Tabela 3.3, a presença de Ru realmente facilita a oxidação do CO adsorvido, como previsto pelo mecanismo bifuncional⁴² e pelo mecanismo eletrônico²¹. No catalisador de Pt pura, a oxidação do CO ocorre em potenciais mais positivos que nos catalisadores Pt-Ru e, quanto maior a quantidade de Ru no catalisador, maior o deslocamento do pico de oxidação do CO para potenciais menores.

A Tabela 3.3 também mostra que a Pt pura apresentou um comportamento um pouco diferente dos catalisadores contendo Ru no que se refere ao deslocamento do E_{CO} após as varreduras de potencial. Para Pt pura, após as 2000 varreduras realizadas entre 0,05-0,5 V ocorreu um deslocamento dos picos de oxidação do CO para potenciais menores. Diferentemente, após as varreduras entre 0,05-0,7 V, os picos se deslocaram ligeiramente para potenciais maiores e, após varreduras entre 0,05-0,9 V, os potenciais foram ainda maiores que os obtidos após varreduras até 0,7 V.

Já os catalisadores contendo Ru após varreduras realizadas até 0,5 e 0,7 V, os picos referentes à oxidação do CO se deslocaram ligeiramente para potenciais menores e, após varreduras entre 0,05-0,9 V, não foi observado deslocamento dos picos.

Os valores obtidos para área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores foram: Pt/C – $7,8 \pm 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Pt₈₇Ru₁₃/C – $21,7 \pm 4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Pt₈₁Ru₁₉/C – $33,9 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e Pt₆₉Ru₃₁/C – $56,4 \pm 4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

A Figura 3.16 mostra a variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores após os experimentos de varredura de potencial.

Figura 3.16: Variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores após varreduras de potencial em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ em diferentes intervalos de potencial.

Como pode ser visto na Figura 3.16, a Pt pura também apresentou um comportamento diferente dos catalisadores contendo Ru no que se refere à variação da área após as varreduras de potencial. Para Pt pura, após varreduras realizadas entre 0,05-0,5 V, ocorreu um aumento da S_{EAS}. Após varreduras realizadas até 0,7 V e 0,9 V, foi observada uma redução da S_{EAS}, sendo esta redução bem maior após varreduras até 0,9 V.

Para os catalisadores contendo Ru, foi verificado que, independente do intervalo de potencial aplicado durante as 2000 varreduras, ocorre uma diminuição da S_{EAS} e que, quanto maior a quantidade de Ru, maior a redução da S_{EAS}. Também pode ser observado que, quanto maior o potencial final das varreduras de potencial, maior a redução da S_{EAS}. No entanto, essa maior redução com o aumento do potencial final das varreduras pode não estar simplesmente relacionada com o maior potencial aplicado, mas também com o maior tempo do experimento. 2000 varreduras a 50 mV s⁻¹ entre 0,05-0,5 V resultam em 10 horas de experimento, entre 0,05-0,7 V em 14 horas e entre 0,05-0,9 V em 19 horas.

3.5.2. Análise dos catalisadores e soluções após estudos eletroquímicos na ausência de metanol

Após os experimentos de varredura de potencial, os catalisadores foram retirados da superfície do eletrodo, utilizando fita adesiva e foram novamente submetidos a análises de

DRX. As soluções de trabalho foram analisadas após os experimentos voltamétricos pela técnica de ICP-MS.

3.5.2.1. Difração de raios X (DRX)

A Tabela 3.4 mostra os resultados obtidos para todos os catalisadores após os experimentos de varredura de potencial em diferentes intervalos de potencial.

Tabela 3.4: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos após os experimentos de varredura de potencial em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ em diferentes intervalos de potencial.

		Tamanho de cristalito (nm)	a (Å) (teórico: 3,923 Å)
Pt/C	Inicial	11,6	3,919
	0,05-0,5 V	13,3	3,918
	0,05-0,7 V	14,4	3,918
	0,05-0,9 V	15,1	3,923
Pt ₈₇ Ru ₁₃ /C	Inicial	7,7	3,921
	0,05-0,5 V	9,4	3,919
	0,05-0,7 V	10,1	3,920
	0,05-0,9 V	11,7	3,915
Pt ₈₁ Ru ₁₉ /C	Inicial	5,4	3,919
	0,05-0,5 V	7,4	3,917
	0,05-0,7 V	7,8	3,918
	0,05-0,9 V	8,8	3,914
Pt ₆₉ Ru ₃₁ /C	Inicial	4,9	3,919
	0,05-0,5 V	7,1	3,920
	0,05-0,7 V	8,0	3,918
	0,05-0,9 V	9,5	3,911

Após 2000 varreduras, ocorre um aumento do tamanho dos cristalitos e, quanto maior o potencial final aplicado durante as 2000 varreduras de potencial, maior o crescimento dos cristalitos.

Verifica-se também, na Tabela 3.4, que, após varreduras realizadas entre 0,05-0,5 V e 0,05-0,7 V, os parâmetros de rede dos cristalitos não sofreram grandes variações, indicando que não ocorreram mudanças estruturais significativas nos cristalitos. Como discutido anteriormente, para eletrodos de platina policristalina, o processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo para formação de PtO_x inicia-se em potenciais próximos a 0,8 V. Logo, nos intervalos de potencial entre 0,05-0,5 V e 0,05-0,7 V, observa-se apenas as regiões referentes a adsorção/dessorção

de hidrôgenio (0,05-0,4 V) e a região referente à dupla camada elétrica (0,4-0,8 V).³ Desta forma, não ocorrem oxidações e reduções sucessivas da Pt com o decorrer das varreduras de potencial, o que resultaria em mudanças estruturais.

Já após varreduras realizadas entre 0,05-0,9 V, foram observados dois comportamentos. Para o catalisador Pt pura após 2000, o valor do parâmetro de rede determinado experimentalmente foi idêntico ao valor teórico para estrutura cfc da Pt, isto é, 3,923 Å. Isto indica que o fato de oxidar e reduzir várias vezes a Pt permite que ela se reorganize corrigindo as imperfeições e eliminando as impurezas presentes na estrutura cristalina inicial. Já no caso dos catalisadores contendo Ru, o que se observa é uma diminuição nos valores dos parâmetros de rede, indicando uma contração das células unitárias dos cristalitos. Esta contração das células unitárias provavelmente ocorre devido à formação de liga Pt-Ru. Com oxidações e reduções sucessivas dos cristalitos, pode ocorrer a incorporação de átomos de Ru na estrutura cristalina da Pt e como átomos de Ru são menores que átomos de Pt, esta substituição reduz o tamanho das células unitárias e, conseqüentemente, os valores dos parâmetros de rede.

3.5.2.2. Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A Tabela 3.5 mostra as concentrações de platina e de rutênio nas soluções coletadas após os experimentos de varredura de potencial na ausência de metanol.

Tabela 3.5: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de varredura de potencial em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ em diferentes intervalos de potencial.

		Concentração de Pt (ppb)	Concentração de Ru (ppb)
Pt/C	0,05-0,5 V	0,5	-----
	0,05-0,7 V	0,7	-----
	0,05-0,9 V	2,0	-----
Pt ₈₇ Ru ₁₃ /C	0,05-0,5 V	1,0	10,6
	0,05-0,7 V	1,1	12,1
	0,05-0,9 V	1,4	77,6
Pt ₈₁ Ru ₁₉ /C	0,05-0,5 V	0,4	14,5
	0,05-0,7 V	0,5	14,8
	0,05-0,9 V	1,0	108,2
Pt ₆₉ Ru ₃₁ /C	0,05-0,5 V	0,8	13,2
	0,05-0,7 V	0,8	13,0
	0,05-0,9 V	1,4	122,0

Pode ser observado que a concentração de Pt dissolvida aumenta com o aumento do potencial final das varreduras de potencial, isto é, a dissolução da Pt após varreduras realizadas até 0,7 V foi maior que após varreduras realizadas até 0,5 V. No entanto, os experimentos entre 0,05-0,7 V são aproximadamente 4 horas mais longos que aqueles realizados entre 0,05-0,5 V, assim, pode-se dizer que a dissolução da Pt é praticamente a mesma para esses intervalos de potencial. Para varreduras realizadas até 0,9 V, a dissolução da Pt foi mais significativa.

A Tabela 3.5 também mostra que a concentração de rutênio em solução após os experimentos de potencial é bem maior que a concentração de platina, mesmo sendo a quantidade de rutênio nos catalisadores menor que a de platina. Porém, apesar da maior extensão da dissolução do rutênio, verifica-se que o comportamento foi semelhante ao observado para platina, isto é, a quantidade de rutênio que se dissolve da superfície do eletrodo é semelhante para varreduras realizadas até 0,5 e 0,7 V e bem maior após varreduras até 0,9 V.

A dissolução de óxido Ru, principalmente na forma amorfa, tem sido considerada por muitos pesquisadores como uma das principais causas da perda de desempenho de catalisadores PtRu/C. Guo et al.⁴⁵ constataram a ocorrência de lixiviação de Ru na forma amorfa e a contribuição desse fenômeno para redução da área superficial eletroquimicamente ativa e aumento da resistência interna do sistema. A dissolução de Ru também foi observada por Wang et al.⁴⁶ e Cheng et al.⁴⁷

Os resultados obtidos nos experimentos de adsorção/oxidação de CO, nas análises de DRX e ICP-MS realizadas após os experimentos de varredura de potencial, juntamente com os voltamogramas obtidos durante os experimentos de varredura de potencial, permitem uma melhor compreensão das modificações que ocorrem nos catalisadores durante vários ciclos de potencial consecutivos.

Os resultados dos experimentos de adsorção/oxidação de CO mostraram que, de maneira geral, ocorre uma redução da área superficial eletroquimicamente ativa após os experimentos de varredura de potencial, exceto para Pt pura e para varreduras no intervalo 0,05-0,5 V. Também foi observado que, quanto maior o potencial final aplicado, maior a redução da área.

Já os resultados obtidos nas análises de difração de raios X realizadas após os experimentos de varredura de potencial, mostraram um aumento do tamanho das partículas e que, quanto maior o potencial final aplicado durante as varreduras de potencial, maior o grau de sinterização das partículas metálicas. Também foi observado que para varreduras até 0,9 V

ocorrem modificações nos parâmetros de rede dos cristalitos. Para Pt pura, o valor passa a ser o valor teórico e para os catalisadores contendo Ru ocorre formação de liga, indicando mudanças na estrutura cristalina dos catalisadores.

As análises das soluções após os experimentos de varredura de potencial por ICP-MS mostraram que ocorre a dissolução dos componentes metálicos.

Segundo Darling et al.⁴⁸, a concentração de Pt²⁺ aumenta a partir de 0,6 V vs. ERH e mais rapidamente a partir de 0,8 V vs. ERH até aproximadamente 1,1 V vs. ERH, onde se torna estável devido à cobertura de PtO que forma uma monocamada sobre a platina metálica, impedindo a sua dissolução. Esse aumento da velocidade de dissolução da platina acima de 0,8 V justifica as maiores concentrações de platina nas soluções após as varreduras realizadas até 0,9 V.

Já o fato da dissolução da platina ser baixa em potencias menores que 0,6 V, justifica o aumento da área superficial eletroquimicamente ativa após varreduras entre 0,05-0,5 V para o catalisador Pt pura. Como o potencial final atingido é baixo, a redução da área superficial eletroquimicamente ativa devido à dissolução da platina é pequena e acaba sendo recompensada pelo aumento da área devido à remoção de impurezas fracamente adsorvidas nos sítios ativos após as varreduras de potencial.

Os resultados de ICP-MS também mostraram uma maior dissolução do rutênio frente à platina. Comparado com a platina, o rutênio é muito mais instável no ambiente da célula a combustível.²⁸ Em catalisadores PtRu/C, o rutênio pode estar presente em diversas formas, como (i) na forma de liga com a platina; (ii) na forma metálica pura, Ru; (iii) na forma de óxido, RuO_x e (iv) na forma de óxido amorfo hidratado, RuO_xH_y.⁴⁹ Apenas uma pequena parte do rutênio deve se encontrar incorporado na estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e na forma metálica pura. Nos catalisadores PtRu/C, o rutênio se encontra principalmente nas formas de óxido e óxido amorfo hidratado. Este fato agrava ainda mais o problema da dissolução do rutênio, já que o rutênio na forma de óxido é muito mais solúvel que na forma metálica.²⁸

Para os catalisadores estudados neste trabalho, valores dos parâmetros de rede encontrados foram próximos dos valores teóricos para a estrutura cfc da platina (a: 3,923 Å) em todos os catalisadores, independente da porcentagem de Ru (Tabela 3.1), indicando que não ocorreu a formação de liga entre os metais Pt e Ru durante a síntese dos eletrocatalisadores. O fato de não ter ocorrido formação de liga e também não terem sido observados picos referentes ao Ru metálico e nem óxido de Ru nos difratogramas (Figura 3.2)

indicam que o Ru nos catalisadores recém preparados provavelmente se encontra na forma de óxido e com cristalinidade reduzida, contribuindo para uma maior dissolução do rutênio.

Apesar de não terem sido realizados experimentos para avaliar a oxidação ou corrosão do suporte de carbono, é importante levar em conta a ocorrência desse processo, pois ele também resulta na dissolução dos componentes metálicos, uma vez que leva a um colapso estrutural e a um destacamento das partículas do suporte de carbono, resultando na dissolução dessas partículas e/ou uma severa aglomeração e sinterização das partículas metálicas, o que resulta em uma diminuição da área superficial eletroquimicamente ativa.⁵⁰

Roën et al.⁵¹ realizaram espectroscopia de massa durante experimentos de voltametria cíclica e mostraram que, quando se tem somente o carbono, a corrosão deste começa a ocorrer em torno de 1,1 V vs. ERH. Porém, mostram também que, quando apenas 10% de platina está presente (Pt/C), a oxidação do carbono, isto é, o pico referente ao CO₂ começa a aparecer em potenciais próximos de 0,5 V vs. ERH, o que permite concluir que a oxidação do carbono é catalisada na presença de platina.

Os catalisadores investigados neste trabalho possuem 40% em massa de metal, e assim, provavelmente ocorre oxidação do suporte de carbono durante os experimentos de varredura de potencial juntamente com a dissolução dos componentes metálicos.

Com base no que foi discutido acima, é possível relacionar todos os resultados obtidos após os experimentos de varredura de potencial e ainda explicar o comportamento voltamétrico durante as varreduras.

A dissolução metálica^{28,48}, a aglomeração/sinterização das nanopartículas metálicas buscando diminuir a alta energia superficial global do catalisador⁵² e a sinterização e dissolução das partículas metálicas devido à oxidação do suporte de carbono⁵¹ resultaram na redução da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores após os experimentos de varredura de potencial, como mostraram os experimentos de adsorção/oxidação de CO.

Com base nesta conclusão, é possível explicar também a queda de corrente observada na região da dupla camada elétrica com o decorrer das varreduras (Figura 3.14). Uma diminuição da área superficial eletroquimicamente ativa resulta em uma redução da corrente.

O fato da queda de corrente nesta região ser maior para catalisadores contendo Ru pode estar relacionado com o fato de na região da dupla camada haver uma grande influência das espécies RuO_x e RuO_xH_y. Óxido de rutênio tem uma maior tendência de se dissolver na superfície do catalisador do que o rutênio metálico ou o Ru presente na liga Pt-Ru²⁸ e, como discutido anteriormente, a maior parte do Ru nos catalisadores preparados se encontra nestas formas. Sendo assim, a dissolução de óxido de rutênio contribui para uma diminuição da

corrente. Além disso, a capacitância do óxido de rutênio é cerca de quatro vezes maior que a capacitância da patina em soluções aquosas.³²⁻³⁵

Com relação à posição dos picos de dessorção de hidrogênio, foi observado que, nos voltamogramas iniciais, os E_H são menores para catalisadores contendo Ru quando comparados com a Pt pura e que, quanto maior a quantidade de Ru, menores são os valores de E_H nos voltamogramas iniciais. Estes resultados foram justificados anteriormente pela diminuição do tamanho dos cristalitos provocados pela adição de Ru. A diminuição do tamanho dos cristalitos, além de aumentar o número de sítios superficiais de Pt, leva a uma distribuição diferenciada desses sítios, diminuindo a energia necessária para oxidação de hidrogênio adsorvido.

Porém, foi observado que, com o decorrer das varreduras (Figuras 3.12 e 3.13), ao contrário do catalisador Pt pura, para o qual o potencial de pico permanece constante durante as varreduras de potencial, para catalisadores contendo Ru ocorre um deslocamento dos potenciais de pico para potenciais mais positivos com o decorrer das varreduras de potencial. Estes resultados apóiam a justificativa para o fato dos potenciais para dessorção do hidrogênio serem inicialmente menores para os catalisadores contendo Ru. Se esse deslocamento inicial ocorre devido a uma diminuição do tamanho dos cristalitos e, à medida que se procede as varreduras de potencial, ocorre sinterização das partículas, é de se esperar que ocorra o deslocamento dos picos para potenciais mais positivos.

O deslocamento dos picos de dessorção de hidrogênio para potenciais mais positivos com o decorrer das varreduras de potencial para catalisadores contendo Ru também pode ser justificado pela maior dissolução do Ru frente à platina. Se a dissolução do Ru é maior, a porcentagem de Ru nos catalisadores diminui durante as varreduras e o comportamento voltamétrico dos catalisadores contendo Ru se aproxima do comportamento voltamétrico da Pt pura.

Com relação à corrente na região de dessorção de hidrogênio (entre 0,05-0,4 V), o aumento de corrente e a melhor definição dos picos observados nos voltamogramas cíclicos iniciais podem estar relacionados com a oxidação de impurezas inicialmente adsorvidas e que poderiam estar prejudicando o processo de adsorção de hidrogênio. O fato de esse aumento de corrente ocorrer até aproximadamente 400 ciclos para varreduras entre 0,05-0,7 V e até aproximadamente 800 ciclos para varreduras até 0,9 V pode estar relacionado com a oxidação e redução repetitiva que ocorre na superfície da Pt para varreduras até 0,9 V, levando a uma reorganização da superfície e que, juntamente com a remoção de impurezas, resultaria uma melhor definição dos picos e um aumento da corrente até um número maior de ciclos.

Após esse aumento inicial, a corrente começa a cair constantemente. Isso provavelmente começa a ocorrer a partir do momento que a dissolução dos componentes metálicos, a sinterização das partículas e, conseqüentemente, a redução da S_{EAS} passam a ter um efeito maior sobre a corrente de dessorção de hidrogênio que os fenômenos citados acima.

As modificações na forma e a posição dos picos referentes à oxidação do CO nos voltamogramas registrados antes e após as 2000 varreduras de potencial também podem ser justificadas com base nas mudanças que ocorrem na superfície dos catalisadores durante as varreduras de potencial.

Assim como para os picos de dessorção de hidrogênio, o fato dos picos referentes à oxidação do CO serem pouco definidos antes das varreduras de potencial pode estar relacionado com a presença de impurezas inicialmente adsorvidas na superfície dos catalisadores e que poderiam estar prejudicando o processo de adsorção do CO. Como já discutido anteriormente, as varreduras de potencial levam a uma reorganização da superfície. A reorganização da superfície pode aumentar o número de sítios superficiais de Pt, bem como levar a uma distribuição diferenciada desses sítios, e que, juntamente com a remoção de impurezas, pode resultar em uma melhor definição dos picos.

Com relação à posição dos picos, após varreduras realizadas entre 0,05-0,5 V o que se observou foi um deslocamento do potencial de oxidação do CO para potenciais menores. Para varreduras realizadas até 0,5 V, as mudanças sofridas pelos catalisadores são pequenas, isto é, não foram observadas modificações nos parâmetros de rede, o aumento no tamanho das partículas foi pequeno e a dissolução dos componentes metálicos foi baixa. Assim, a reorganização da superfície, resultando em um maior número de sítios para adsorção do CO, com distribuição diferenciada e menor energia necessária para oxidação CO, e a remoção de impurezas não somente fez com que os picos se tornassem mais definidos, mas também os deslocou para potenciais menores, facilitando a adsorção/oxidação do CO.

Após varreduras realizadas até 0,7 V, as mudanças superficiais são mais significativas, e após varreduras realizadas até 0,9 V mais significativas ainda. Com aumento do potencial, as partículas se tornam maiores e a dissolução dos componentes metálicos se torna mais intensa, o que diminui o número de sítios para adsorção do CO. Essa redução no número de sítios devido à sinterização das partículas e dissolução dos componentes metálicos passa a ser maior que o aumento do número de sítios com baixa energia para oxidação de CO devido à reorganização da superfície e remoção de impurezas, o que resulta um menor deslocamento para no caso de varreduras realizadas até 0,7 V e no não deslocamento dos picos para varreduras realizadas até 0,9 V.

3.6. Caracterização eletroquímica dos catalisadores na presença de metanol

3.6.1. Varreduras de potencial

Após varreduras de potencial em eletrólito suporte, os catalisadores foram submetidos a varreduras de potencial na presença de metanol. Foram realizadas 2000 varreduras em dois intervalos: (i) 0,05-0,5 V vs. ERH e (ii) 0,05-0,7 V vs. ERH. Foi utilizada solução metanol 0,1 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ e uma célula de capacidade de 50 mL. A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹.

3.6.1.1. Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})

O procedimento para determinação da S_{EAS} antes e após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol foi o mesmo realizado para determinação da S_{EAS} antes e após os experimentos conduzidos na ausência de metanol.

A variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol, nos diferentes intervalos de potencial, é mostrada na Figura 3.17.

Figura 3.17: Variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores após varreduras de potencial na presença de metanol em diferentes intervalos de potencial.

Para todos os catalisadores, ocorreu uma redução da S_{EAS} após as 2000 varreduras de potencial na presença de metanol, independente da faixa de potencial aplicada durante as varreduras. A redução da S_{EAS} foi maior após varreduras realizadas entre 0,05-0,7 V. Porém, é importante lembrar a maior duração desses experimentos quando comparados aos realizados entre 0,05-0,5 V.

Comparando esses resultados aos obtidos para varreduras realizadas na ausência de metanol nos mesmos intervalos de potencial (Figura 3.16), pode-se observar que a redução da S_{EAS} é muito maior para varreduras de potencial realizadas na presença de metanol. Após varreduras realizadas até 0,5 e 0,7 V na ausência de metanol, os valores obtidos para redução da S_{EAS} foram entre 3 e 16%, sendo que para o catalisador Pt pura após as 2000 varreduras até 0,5 V foi observado um aumento de quase 8% na S_{EAS} . Para varreduras realizadas até 0,5 e 0,7 V na presença de metanol, os valores obtidos para redução da S_{EAS} foram entre 20 e 35%.

A Figura 3.18 mostra os voltamogramas obtidos após a adsorção do CO antes e após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol entre 0,05-0,5 V e 0,05-0,7 V.

Pode-se observar novamente um comportamento em concordância com o mecanismo bifuncional⁴² e/ou mecanismo eletrônico²¹ com um aumento da atividade eletrocatalítica para oxidação do CO à medida que se aumenta a quantidade de Ru nos catalisadores. Na Figura 3.18, também são mostrados os valores de E_{CO} .

Após 2000 varreduras realizadas até 0,5 V (Figura 3.18B), os picos referentes à oxidação do CO se deslocaram para potenciais maiores e, após as varreduras realizadas até 0,7 V (Figura 3.18C), o deslocamento para potenciais mais positivos foi ainda maior. Assim, pode se concluir que, após as varreduras de potencial na presença de metanol, fica mais difícil oxidar o CO adsorvido e que, quanto maior o potencial final aplicado nas varreduras, maior o potencial para essa oxidação.

Também foi observado que com aumento do potencial final das varreduras ocorre uma redução do número de picos referentes à oxidação do CO juntamente com uma melhor definição desses picos.

Este comportamento foi diferente do obtido para varreduras realizadas na ausência de metanol (Figura 3.15 e Tabela 3.3). Na ausência de metanol, para Pt pura após varreduras entre 0,05-0,5 V, os picos de oxidação do CO se deslocaram para potenciais menores e após varreduras entre 0,05-0,7 V para potenciais ligeiramente maiores. Já para os catalisadores contendo Ru para ambos os intervalos de potencial, ocorreu um pequeno deslocamento para potenciais menores. Além disso, todos os picos de oxidação do CO observados antes das varreduras de potencial foram também observados após as varreduras, no entanto de forma mais definida.

Figura 3.18: Voltamogramas obtidos após a adsorção do CO. (A) antes dos experimentos de varredura de potencial na presença de metanol, (B) após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol entre 0,05-0,5 V e (C) após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol entre 0,05-0,7 V.

3.6.2. Cronoamperometria

Os experimentos potencioestáticos foram realizados em uma célula com capacidade de 50 mL, contendo uma solução metanol 0,1 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ e aplicando um potencial constante de 0,6 V vs. ERH durante 21 horas.

Para determinar o potencial que seria usado nos experimentos de cronoamperometria, foram registrados voltamogramas cíclicos na presença de metanol para os quatro

catalisadores. Os voltamogramas foram registrados entre 0,05-1,0 V vs. ERH em solução metanol 0,1 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ com uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. A Figura 3.19 Mostra os resultados obtidos.

Figura 3.19: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução metanol 0,1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. 50 ciclos.

Os voltamogramas apresentados na Figura 3.19 apresentam o comportamento típico esperado para eletro-oxidação de metanol sobre eletrodos de platina, ou seja, um pico anódico em aproximadamente 0,9 V durante a varredura para potenciais positivos e um pico anódico em aproximadamente 0,7 V na varredura no sentido inverso.⁴²

Na parte ampliada da Figura 3.19, são mostradas apenas as varreduras positivas, permitindo a comparação do potencial para o início da oxidação do metanol para os catalisadores Pt pura e Pt-Ru. Pode ser observado que os catalisadores Pt-Ru apresentaram maior atividade catalítica com relação a Pt pura, uma vez que apresentam um início da oxidação em potenciais menores. A Figura 3.19 também mostra que, quanto maior a quantidade de Ru, menor o sobrepotencial para o início da oxidação de metanol. Este comportamento era o esperado. Como já discutido anteriormente, o Ru atua como co-catalisador para a reação de oxidação do metanol, aumentando a concentração de grupos -OH_{ads} e diminuindo a força da ligação Pt-CO_{ads}, o que diminui o sobrepotencial para oxidação de metanol.^{21,42}

Como a Pt pura apresentou o pior desempenho para oxidação de metanol com o início da corrente de oxidação em torno de 0,55 V, o potencial de 0,6 V foi escolhido para realização dos experimentos de cronoamperometria.

A Figura 3.20 mostra as curvas cronoamperométricas obtidas para os diferentes catalisadores estudados.

Figura 3.20: Cronoamperogramas em solução metanol 0,1 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. (A) valores de corrente como obtidos experimentalmente, (B) valores de corrente normalizados pela massa de platina.

Como pode ser observado na Figura 3.20A, durante os primeiros minutos, há um decréscimo abrupto da densidade de corrente seguida de uma queda lenta da corrente por um longo período de tempo. Inicialmente, os sítios ativos estão livres para adsorção das moléculas de metanol e depois, a adsorção de uma nova molécula de metanol é função da liberação do sítio ativo pelo metanol ou espécies intermediárias formadas durante os primeiros minutos, os quais são responsáveis pelo envenenamento dos sítios catalíticos. Como pode ser observado, durante 21 horas, um estado constante da corrente não foi alcançado. Este fato provavelmente está relacionado com a instabilidade da superfície das nanopartículas,

como recristalização das partículas e aglomeração durante a operação, diminuindo o número de sítios ativos na superfície.

A Figura 3.20B mostra os valores de corrente normalizados pela massa de platina. Pode ser observado que os nanocatalisadores contendo Ru apresentaram uma maior corrente inicial e mantiveram uma menor taxa de decaimento durante o experimento, apresentando corrente faradaica atribuída a eletro-oxidação do metanol e espécies intermediárias. Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados apresentados na Figura 3.19, isto é, quanto maior a quantidade de Ru no catalisador, maior a corrente obtida.

3.6.2.1. Determinação da área eletroquimicamente ativa (S_{EAS})

O procedimento para determinação da S_{EAS} antes e após os experimentos de cronoamperometria foi o mesmo realizado para determinação da S_{EAS} antes e após os experimentos de varredura de potencial. A variação da S_{EAS} após os experimentos conoamperométricos são mostrados na Figura 3.21. Os valores da S_{EAS} após varreduras de potencial na presença de metanol, que foram apresentados na Figura 3.17, são mostrados novamente para comparação.

Para todos os catalisadores, ocorreu uma redução da S_{EAS} , sendo que uma maior redução ocorreu para os catalisadores contendo Ru. Também pode ser visto que a faixa de valores obtidos para redução da S_{EAS} foi entre 14 e 27%.

Figura 3.21: Variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores após experimentos de varredura de potencial em diferentes intervalos de potencial na presença de metanol e experimentos cronoamperométricos com potencial fixo em 0,6 V.

Comparando os valores de redução da S_{EAS} após experimentos com potencial fixo em 0,6 V com os valores obtidos nos experimentos de varredura de potencial na presença de metanol, observa-se que são valores próximos aos obtidos após os experimentos de varredura entre 0,05-0,5 V e menores que aqueles para varreduras entre 0,05-0,7 V, exceto para a Pt pura, para qual a redução foi bem menor após os experimentos com potencial constante. No entanto, ao considerar a duração dos experimentos, isto é, que experimentos com 2000 varreduras entre 0,05-0,5 V possuem duração de 10 horas, entre 0,05-0,7 V possuem duração de 14 horas e que os experimentos cronoamperométricos foram de 21 horas e em um potencial intermediário ao potencial final dos experimentos de varredura, pode-se concluir que os experimentos de ciclos de potencial são mais agressivos para superfície do catalisador no que se refere à redução da S_{EAS} , principalmente para o catalisador Pt pura.

A Figura 3.22 mostra os voltamogramas obtidos após a adsorção de CO antes e após os experimentos de cronoamperometria. Na Figura 3.22, estão indicados os valores de E_{CO} .

Observa-se, na Figura 3.22A, picos largos e pouco definidos para oxidação do CO antes dos experimentos cronoamperométricos. Após 21 horas de cronoamperometria, com o potencial fixado em 0,6 V, pode ser observado nos voltamogramas da Figura 3.22B um único pico e bem mais definido para oxidação do CO. Verifica-se também, na Figura 3.22B, que a oxidação do CO após os experimentos cronoamperométricos começa a ocorrer em potenciais

um pouco maiores. Esses potenciais são próximos aos potenciais obtidos para oxidação do CO após varreduras realizadas entre 0,05-0,5 V e menores que os potenciais obtidos para varreduras realizadas até 0,7 V na presença de metanol (Figura 3.18).

Figura 3.22: Voltamogramas obtidos após a adsorção do CO. (A) Antes dos experimentos de cronoamperométricos (B) Após os experimentos cronoamperométricos com duração de 21 horas.

3.6.3. Análise dos catalisadores após estudos eletroquímicos na presença de metanol

Após os experimentos de varredura de potencial e cronoamperometria na presença de metanol, os catalisadores foram retirados da superfície do eletrodo, utilizando fita adesiva e foram novamente submetidos a análises de DRX. As soluções de trabalho foram analisadas após os experimentos voltamétricos e cronoamperométricos pela técnica de ICP-MS.

3.6.3.1. Difração de raios X (DRX)

O tamanho das partículas e o parâmetro de rede dos cristalitos dos catalisadores após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol e experimentos potencioestáticos foram determinados pela análise de difração de raios X. A Tabela 3.6 mostra esses resultados

Tabela 3.6: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol em diferentes intervalos de potencial e após experimentos cronoamperométricos com potencial fixo em 0,6 V.

		Tamanho de cristalito (nm)	a (Å) (teórico: 3,923)
Pt/C	Inicial	11,6	3,919
	0,05-0,5 V	14,3	3,915
	0,05-0,7 V	16,1	3,911
	21 horas (0,6 V)	16,0	3,910
Pt₈₇Ru₁₃/C	Inicial	7,7	3,921
	0,05-0,5 V	9,3	3,913
	0,05-0,7 V	10,6	3,912
	21 horas (0,6 V)	11,2	3,914
Pt₈₁Ru₁₉/C	Inicial	5,4	3,919
	0,05-0,5 V	7,5	3,912
	0,05-0,7 V	9,0	3,909
	21 horas em (0,6 V)	8,9	3,913
Pt₆₉Ru₃₁/C	Inicial	4,9	3,919
	0,05-0,5 V	8,0	3,912
	0,05-0,7 V	9,2	3,910
	21 horas em (0,6 V)	8,9	3,904

Após 2000 varreduras de potencial, ocorreu um aumento do tamanho das partículas e uma redução dos valores dos parâmetros de rede dos cristalitos para os dois intervalos de potencial aplicados durante os experimentos, sendo as modificações mais severas para varreduras entre 0,05-0,7 V, provavelmente devido aos maiores potenciais atingidos e maior duração dos experimentos.

Modificações nos parâmetros de rede não eram esperadas após esses experimentos, uma vez que o potencial final das varreduras não passou de 0,8 V, isto é, o potencial onde começa a ocorrer oxidação da platina.³ Assim, a estrutura cristalina não poderia sofrer grandes modificações, como foi observado após varreduras realizadas na ausência de metanol (Tabela 3.4).

Mais inesperado ainda foi a redução no parâmetro de rede para o catalisador Pt pura. Quando se tem rutênio na composição, uma redução no parâmetro de rede pode ser justificada

pela formação de liga, isto é, pela substituição de átomos de platina por átomos de rutênio na estrutura cfc da platina. Porém, como discutido acima, o potencial para oxidação da platina não foi atingido, impossibilitando essa incorporação do rutênio na estrutura cristalina da platina. Além disso, o fato de ter ocorrido redução do parâmetro de rede também da Pt pura também descarta essa justificativa para essa situação.

Desta forma, a redução do parâmetro de rede após varreduras realizadas até 0,5 e 0,7 V na presença de metanol deve estar associada a distorções e defeitos que surgem na estrutura cristalina da platina com o decorrer das consecutivas varreduras na presença de metanol.⁵³

A Tabela 3.6 também mostra os resultados obtidos após os experimentos cronoamperométricos com duração de 21 horas e potencial fixo em 0,6 V vs. ERH. Pode ser observado um comportamento semelhante ao comportamento obtido após as varreduras de potencial na presença de metanol, isto é, um aumento no tamanho dos cristalitos e uma redução nos parâmetros de rede.

Novamente foi observado redução dos parâmetros de rede, inclusive da Pt pura. O potencial aplicado durante os experimentos cronoamperométricos foi 0,6 V, também menor que o potencial onde começa a ocorrer oxidação da platina. Assim, esses resultados apóiam o que foi discutido acima, isto é, a presença do metanol resulta em distorções e defeitos na estrutura cristalina da platina quando se aplica um potencial, seja ele fixo ou variável.

A Tabela 3.7 mostra a variação do tamanho das partículas e parâmetros de rede dos cristalitos com o tempo durante os experimentos de cronoamperometria com potencial fixo em 0,6 V vs. ERH.

Tabela 3.7: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos dos catalisadores Pt/C e Pt₆₉Ru₃₁/C obtidos após os experimentos cronoamperométricos com 10, 14 e 21 horas de duração. Potencial fixo em 0,6 V.

		Tamanho de cristalito (nm)	a (Å) (teórico: 3,923)
Pt/C	Inicial	11,6	3,919
	10 horas	13,5	3,917
	14 horas	14,6	3,909
	21 horas	16,0	3,910
Pt₆₉Ru₃₁/C	Inicial	4,9	3,919
	10 horas	7,8	3,914
	14 horas	8,4	3,913
	21 horas	8,9	3,904

Verifica-se que tanto o crescimento dos cristalitos quanto o decréscimo dos valores dos parâmetros de rede ocorre de maneira gradual com o tempo.

Na Tabela 3.8, os resultados apresentados nas Tabelas 3.6 e 3.7 foram reorganizados a fim de permitir a comparação do tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos após experimentos com potencial fixo em 0,6 V (cronoamperometria) e potencial cíclico (varreduras de potencial 0,05-0,5 V e 0,05-0,7 V) com mesma duração.

Tabela 3.8: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos dos catalisadores Pt pura e Pt₆₉Ru₃₁/C obtidos após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,5 V e 0,05-0,7 V na presença de metanol e cronoamperometria de 10 e 14 horas. Comparação entre experimentos com potencial cíclico e potencial fixo com mesma duração.

		Tamanho de cristalito (nm)	a (Å) (teórico: 3,923)
Pt/C	Inicial	11,6	3,919
	0,05-0,5 V	14,3	3,915
	10 horas (0,6 V)	13,5	3,917
	0,05-0,7 V	16,1	3,911
	14 horas (0,6 V)	14,6	3,909
Pt ₆₉ Ru ₃₁ /C	Inicial	4,9	3,919
	0,05-0,5 V	8,0	3,910
	10 horas (0,6 V)	7,8	3,914
	0,05-0,7 V	9,2	3,912
	14 horas (0,6 V)	8,4	3,913

Os resultados apresentados na Tabela 3.8 confirmam o que foi discutido anteriormente para redução da S_{EAS}, isto é, que experimentos de ciclos de potencial são mais agressivos para superfície catalítica que experimentos com potencial fixo. Analisando os resultados apresentados na Tabela 3.8 para experimentos com a mesma duração, observa-se que, tanto para Pt pura quanto para o catalisador contendo Ru, os desvios com relação ao valor inicial são maiores para experimentos com potencial variável.

3.6.3.2. Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A Tabela 3.9 mostra as concentrações de platina e de rutênio nas soluções coletadas após os experimentos de varredura de potencial e experimentos potenciostáticos.

Tabela 3.9: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol em diferentes intervalos de potencial e após experimentos cronoamperométricos com potencial fixo em 0,6 V.

		Concentração de Pt (ppb)	Concentração de Ru (ppb)
Pt/C	0,05-0,5 V	0,8	-----
	0,05-0,7 V	0,9	-----
	21 horas (0,6 V)	0,9	-----
Pt ₈₇ Ru ₁₃ /C	0,05-0,5 V	1,4	24,6
	0,05-0,7 V	1,9	30,8
	21 horas (0,6 V)	1,6	14,1
Pt ₈₁ Ru ₁₉ /C	0,05-0,5 V	1,3	33,7
	0,05-0,7 V	1,3	34,3
	21 horas (0,6 V)	1,3	15,8
Pt ₆₉ Ru ₃₁ /C	0,05-0,5 V	0,7	37,8
	0,05-0,7 V	0,9	40,3
	21 horas em (0,6 V)	1,1	17,2

Comparando os resultados apresentados na Tabela 3.9 com os resultados obtidos para dissolução dos componentes metálicos para varreduras de potencial na ausência de metanol (Tabela 3.5), é possível concluir que a dissolução dos metais é de duas a três vezes maior na presença de metanol. Porém, assim como para as varreduras realizadas na ausência de metanol, não foram observadas diferenças significativas na concentração dos metais após experimentos realizados até 0,5 e 0,7 V, lembrando que também se deve considerar a maior duração dos experimentos realizados até 0,7 V.

As concentrações de platina e de rutênio nas soluções coletadas após os experimentos cronoamperométricos com duração de 21 horas também são mostradas na Tabela 3.9. O potencial aplicado durante os experimentos cronoamperométricos foi 0,6 V, um potencial intermediário entre os potenciais finais aplicados durante os experimentos de varredura de potencial. A concentração de platina após os experimentos com potencial fixo foi semelhante a obtida após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol, já a concentração de rutênio foi menor.

Quando se compara esses resultados com os obtidos para varreduras realizadas até 0,5 e 0,7 V na ausência de metanol (Tabela 3.5) observa-se que a dissolução dos componentes metálicos é ligeiramente maior após os experimentos cronoamperométricos a 0,6 V.

A variação das concentrações de platina e rutênio com o tempo de experimento cronoamperométrico pode ser visualizada na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de cronoamperometria de 10, 14 e 21 horas. Potencial fixo em 0,6 V.

		Concentração de Pt (ppb)	Concentração de Ru (ppb)
Pt/C	10 horas	0,5	-----
	14 horas	0,8	-----
	21 horas	0,9	-----
Pt ₆₉ Ru ₃₁ /C	10 horas	0,9	12,3
	14 horas	1,4	16,3
	21 horas	1,1	17,2

Pode ser observado na Tabela 3.10 que, de forma geral, a concentração dos metais em solução aumenta com o tempo.

A Tabela 3.11 permite uma comparação entre os resultados obtidos após experimentos de varredura de potencial e após experimentos cronoamperométricos.

Tabela 3.11: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,5 V e 0,05-0,7 V na presença de metanol e cronoamperometria de 10 e 14 horas. Comparação entre experimentos com potencial cíclico e potencial fixo com mesma duração.

		Concentração de Pt (ppb)	Concentração de Ru (ppb)
Pt/C	0,05-0,5 V	0,8	-----
	10 horas (0,6 V)	0,5	-----
	0,05-0,7 V	0,9	-----
	14 horas (0,6 V)	0,8	-----
Pt ₆₉ Ru ₃₁ /C	0,05-0,5 V	0,7	37,8
	10 horas (0,6 V)	0,9	12,3
	0,05-0,7 V	0,9	40,3
	14 horas (0,6 V)	1,4	16,3

É possível concluir que a dissolução dos componentes metálicos é maior quando potencial cíclico é aplicado.

3.6.4. Experimentos de varredura de potencial com mesma duração

Para verificar se as modificações observadas são mesmo função do potencial aplicado, foram realizados experimentos com diferentes intervalos de potencial, mas com diferentes números de ciclos, de forma a resultar em experimentos com mesma duração: (i) 2000 ciclos

entre 0,05-0,5 V; (ii) 1385 ciclos entre 0,05-0,7 V e (iii) 1059 ciclos entre 0,05-0,9 V, todos com duração de 10 horas.

Experimentos para determinação da S_{EAS} foram realizados antes e após os experimentos de varredura de potencial na presença de metanol com mesma duração. O catalisador utilizado nestes experimentos foi o Pt₈₁Ru₁₉/C.

Após 2000 varreduras entre 0,05-0,5 V realizadas na presença de metanol, a redução da área superficial eletroquimicamente ativa foi de 21,0% (Figura 3.17). Após 1385 varreduras entre 0,05-0,7 V, a redução da S_{EAS} foi de 25,7%, enquanto que, após 2000 varreduras nesse mesmo intervalo, a redução da S_{EAS} tinha sido de 34,2% (Figura 3.17). Após 1059 varreduras entre 0,05-0,9 V, a redução foi de 28,6%. Estes resultados mostram que as modificações são mesmo dependentes do potencial aplicado.

Os resultados obtidos para varreduras de potencial na presença de metanol apresentaram algumas diferenças quando comparados aos obtidos para varreduras realizadas na ausência de metanol.

Os resultados ICP-MS mostram que, na presença de metanol, a dissolução dos componentes do catalisador é maior quando comparada as varreduras realizadas na ausência de metanol. Os resultados de DRX mostram que a sinterização das partículas metálicas também é maior para varreduras realizadas na presença de metanol que para varreduras realizadas no mesmo intervalo de potencial na ausência de metanol.

Além disso, os resultados das análises de DRX mostraram variações nos parâmetros de rede da platina para varreduras realizadas até 0,5 e 0,7 V, indicando que, na presença de metanol, com o decorrer das varreduras de potencial, ocorrem distorções e surgem defeitos na estrutura cristalina da platina.⁵³

A redução da área superficial eletroquimicamente ativa foi bem maior para varreduras realizadas na presença de metanol. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por DRX e por ICP-MS, já que, quanto maior o tamanho do cristalito e maior a dissolução dos componentes metálicos, menor a área superficial.

Os voltamogramas de oxidação do CO mostraram que são necessários potenciais mais elevados para oxidar o CO_{ads} após as varreduras de potencial na presença de metanol e que, de forma geral, o que se tem após as varreduras de potencial é um único pico para oxidação do CO, indicando uma redução do número de sítios de platina com energias diferentes para adsorção do CO, provavelmente devido ao desaparecimento de partículas menores pelos mecanismos de aglomeração, coalescência e sinterização. Estes resultados apóiam o que foi

discutido para os voltamogramas de oxidação do CO após varreduras de potencial na ausência de metanol.

Após varreduras na ausência de metanol, foi observado que, quanto maior o potencial final das varreduras, menor o deslocamento para potenciais mais negativos. Isto foi justificado devido a uma maior dissolução dos componentes metálicos e a uma maior redução da área superficial eletroquimicamente ativa com o aumento do potencial, o que resulta em uma diminuição dos sítios superficiais para adsorção do CO.

Se na presença de metanol as varreduras de potencial resultam em uma maior sinterização das partículas e em uma maior dissolução dos componentes metálicos que na ausência de metanol, maior deve ser a redução dos sítios superficiais para adsorção do CO, o que dificulta ainda mais os processos de adsorção/oxidação, resultando em potenciais maiores para oxidação do CO. A redução no número de sítios superficiais acaba resultando também em um menor número de sítios superficiais com energias diferentes para adsorção do CO, reduzindo o número de picos observados nos voltamogramas para oxidação do CO após experimentos na presença de metanol.

Todos esses resultados mostram que os mecanismos de degradação dos catalisadores são acelerados na presença de metanol.

Os resultados obtidos após experimentos cronoamperométricos foram muito semelhantes aos obtidos para varreduras de potencial na presença de metanol, no entanto, as modificações nos catalisadores foram menos severas. Já, quando comparadas as varreduras realizadas na ausência de metanol, as modificações foram mais significativas após experimentos cronoamperométricos.

Assim, os resultados obtidos nos estudos cronoamperométricos confirmam que a degradação dos catalisadores é maior na presença de metanol e mostram que condições de potencial cíclico aceleram mais os mecanismos de degradação quando comparadas a condições de potencial fixo.

4. Conclusões

Após 2000 varreduras de potencial na ausência de metanol, foi observado um aumento no tamanho dos cristalitos e a dissolução dos componentes metálicos. Os parâmetros de rede não mudaram significativamente, exceto para catalisadores contendo Ru para varreduras realizadas até 0,9 V. Neste caso, foi observada uma contração das células unitárias devido à formação de liga entre Pt-Ru.

Um deslocamento do potencial de pico para o processo dessorção de hidrogênio para valores mais positivos foi observado para os catalisadores Pt-RuO_x/C. Este comportamento foi atribuído a mudanças superficiais que ocorrem durante as varreduras de potencial. A área superficial eletroquimicamente ativa diminui para todos os catalisadores, exceto após varreduras realizadas entre 0,05-0,5 V para o catalisador Pt/C. Neste caso, a dissolução da Pt foi pequena e o tamanho das partículas não aumentou significativamente, sendo a remoção de impurezas inicialmente adsorvidas a provável causa para o aumento na área superficial.

As mudanças observadas foram mais significativas para todos os eletrodos após varreduras realizadas até 0,9 V. Potenciais maiores promovem uma maior dissolução dos componentes metálicos. A sinterização das partículas contribui para uma redução na área superficial eletroquimicamente ativa e para um aumento no tamanho dos cristalitos, fazendo com que as energias de adsorção dos sítios ativos se tornem mais homogêneas, resultando em picos de dessorção do CO mais definidos.

Após os experimentos de varredura de potencial realizados na presença de metanol, a dissolução dos componentes metálicos, o aumento no tamanho das partículas e a redução na área superficial eletroquimicamente ativa foram maiores que após experimentos de varredura de potencial realizados na ausência de metanol. As mudanças nos parâmetros de rede e o deslocamento do potencial de pico para dessorção do CO para potenciais mais positivos, mesmo para experimentos realizados até 0,5 e 0,7 V, mostram que, na presença de metanol, as mudanças superficiais começam a ocorrer em potenciais mais baixos que na ausência de metanol.

Os resultados obtidos após experimentos cronoamperométricos foram muito semelhantes aos obtidos para varreduras de potencial na presença de metanol, no entanto, as modificações nos catalisadores foram menos severas. Já, quando comparadas as varreduras realizadas na ausência de metanol, as modificações foram mais significativas após experimentos cronoamperométricos. Assim, é possível concluir que a degradação dos catalisadores é maior na presença de metanol e que condições de potencial cíclico aceleram os mecanismos de degradação quando comparadas a condições de potencial fixo.

5. Referências bibliográficas

1. D'Agostino, A. T.; Ross, P. N.; On the importance of surface structure in electrochemistry: The well-defined Au (111) single crystal electrode surface, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1985**, 189, 371.
2. Santos, V. P.; Tremiliosi, G.; Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110), *Química Nova*, **2001**, 24, 856.
3. Angerstein-Kozłowska H., Conway, B. E.; Sharp B. A.; The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces Part I. Resolution of component processes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1973**, 43, 9.
4. Lamy, C.; Lima, A.; Lerhun, V.; Delime, F.; Countanceau, C.; Léger, J. M.; Recent advances in development of direct alcohol fuel cells (DAFC), *Journal of Power Sources*, **2002**, 105, 283.
5. Neto, A. O.; Linardi, M.; Gonzalez, E. R.; Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial, *Eclética Química*, **2003**, 28, 55.
6. Iwasita, T.; Fuel Cells: Spectroscopic Studies in the Electrocatalysis of Alcohol Oxidation, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2002**, 13, 401.
7. Hamnett, A.; Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, *Catalysis Today*, **1997**, 38, 445.
8. Hamnett, A.; Kennedy, J.; Bimetallic carbon supported anodes for the direct methanol-air fuel cell, *Electrochimica Acta*, **1998**, 33, 1613.
9. Cathro, K. J.; The Oxidation of Water-Soluble Organic Fuels Using Platinum-Tin Catalysts, *Journal of the Electrochemical Society*, **1969**, 116, 1608.
10. Jansen M. M. P.; Moolhuysen, J.; State and Action of the Tin Atoms in Platinum-Tin Catalysts for Methanol Fuel Cells, *Journal of Catalysis*, **1977**, 46, 289.
11. Petrii, O. A.; Podlovchenko, B. I.; Frumkin, A. N.; Lal, H.; The behaviour of platinized-platinum and platinum-ruthenium electrodes in methanol solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1965**, 10, 253.
12. Motoo, S.; Watanabe, M.; Electrocatalysis by Sn and Ge ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1976**, 69, 429.
13. Watanabe, M.; Motoo, S.; Electrocatalysis by ad-atoms. Part II: Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1975**, 60, 267.
14. Wang, K.; Gasteiger, H. A.; Markovic, N. M.; Ross, P. N.; On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electro-oxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces, *Electrochimica Acta*, **1996**, 41, 2587.

15. Gasteiger, H. A.; Markovic, N. M.; Ross, P. N.; Cairns, E. J.; Temperature-Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, **1994**, 141, 1795.
16. Markovic, N. M.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N.; Jiang, X.; Villegas, I.; Weaver, M. J.; Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces, *Electrochimica Acta*, **1995**, 40, 91.
17. Krausa, M.; Vielstich, W.; Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1994**, 379, 307.
18. Chrzanowski, W.; Wieckowski, A.; Surface Structure Effects in Platinum/Ruthenium Methanol Oxidation Electrocatalysis, *Langmuir*, **1998**, 14, 1967.
19. Tremiliosi-Filho, G. ; Kim, H.; Chrzanowski, W.; Wieckowski, A.; Grzybowska, B.; Kulesza, P.; Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes 'decorated' by ruthenium adlayers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1999**, 467, 143.
20. Kardash, D.; Korzeniewski, C.; Markovic, N. M.; Effects of thermal activation on the oxidation pathways of methanol at bulk Pt–Ru alloy electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, 500, 518.
21. Waszquez, P.; Lu, G. Q.; Wieckowski, A.; Lu, C.; Rice, C.; Masel, R. I.; UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis, *Electrochimica Acta*, **2002**, 47, 3637.
22. Pinheiro, A. L. N.; Neto, A. O.; de Souza, E. C.; Perez, J.; Paganin, V. A., Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; Electrocatalysis on Noble Metal and Noble Metal Alloys Dispersed on High Surface Area Carbon, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **2003**, 6, 1.
23. Pechini M. P.; Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, *US Patent*, 3.330.697, **1967**.
24. Pozio, A.; de Francesco, M.; Cemmi, A.; Cardellini, F.; Giorgi, L.; Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry, *Journal of Power Sources*, **2002**, 105, 13.
25. Green, C. L.; Kucernak, A.; Determination of the Platinum and Ruthenium Surface Areas in Platinum-Ruthenium Alloy Electrocatalysts by Underpotential Deposition of Copper. I. Unsupported Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106, 1036.
26. Jiang, J. H.; Kucernak, A.; Mesoporous Microspheres Composed of PtRu Alloy, *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 1362.
27. Alves, A. V.; Silva, L. A.; Boodts, J. F. C.; Análise por Difração de Raios X de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂, *Química Nova*, **2000**, 23, 608.

28. Chen, W.; Sun, G.; Liang, Z.; Mao, Q.; Li, H.; Wang, G.; Xin, Q.; Chang, H.; Pak, C.; Seung, D.; The stability of a PtRu/C electrocatalyst at anode potentials in a direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2006**, 160, 933.
29. Ticianelli, E. A.; Gonzales, E. R.; Eletroquímica: Princípios e Aplicações, Edusp, **1998**.
30. Kinoshita, K.; Lundquist, J. T.; Stonehart, P.; Potential cycling effects on platinum electrocatalyst surfaces, *Electroanalytical Chemical and Interfacial Electrochemistry*, **1973**, 48, 157.
31. Ferreira, P. J.; la O, G. J.; Shao-Horn, Y.; Morgan, D.; Makharia, R.; Kocha, S.; Gasteiger, H. A.; Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell: A mechanistic investigation; *Journal of the Electrochemical Society*, **2005**, 152, A2256.
32. Fidelis, C. H. V.; Donate, P. M.; de Andrade, A. R.; Eletroxidação do etanol em eletrodos de Ti/IrO₂, *Química Nova*, **2001**, 24, 43.
33. da Silva, L. A.; Alves, V. A.; da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C.; Morphological, chemical, and electrochemical properties of Ti/(TiO₂ + IrO₂) electrodes, *Canadian Journal of Chemistry*, **1997**, 75, 1483.
34. Carr, J. P.; Hampson, N. A.; Differential capacitance of the platinum/aqueous-solution interphase, *Electrochimica Acta*, **1972**, 17, 2117.
35. Sarmousakis, J. N.; Prager, M. J.; Impedance at Polarized Platinum Electrodes in Various Electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, **1957**, 104, 454.
36. Takasu, Y.; Fujii, Y.; Yasuda, K.; Iwanaga, Y.; Matsuda, Y.; Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for hydrogen electrode reaction in an aqueous solution of sulfuric acid, *Electrochimica Acta*, **1989**, 34, 453.
37. Vidakovic, T.; Christov, M.; Sundmacher, K.; The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization, *Electrochimica Acta*, **2007**, 52, 5606.
38. Biegler, T.; Rand, D. A. J.; Woods, R.; Limiting oxygen coverage on platinized platinum: relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1971**, 29, 269.
39. Gasteiger, H.; Markovic, N. M.; Ross, P.; Cairns, E.; CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys, *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98, 617.
40. Beden, B.; Bilmes, S.; Lamy, C.; Léger, J. M.; Electrosorption of carbon monoxide on platinum single crystals in perchloric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1983**, 149, 295.
41. Leger, J. M.; Beden, B.; Lamy, C.; Bilmes S.; Carbon monoxide electrosorption on low index platinum single crystal electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1984**, 170, 305.

42. Iwasita, T.; Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, **2002**, 47, 3663.
43. Lu, G. Q.; Waszczuk, P.; Wieckowski, A.; Oxidation of CO adsorbed from CO saturated solutions on the Pt(111)/Ru electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, 532, 49.
44. Koper, M. T. M.; Lukkien, J.; Jansen, A. P. J.; van Santen, R. A.; Lattice Gas Model for CO Electrooxidation on Pt-Ru Bimetallic Surfaces, *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103, 5522.
45. Guo, J.; Sun, G.; Wu, Z.; Sun, S.; Yan, S.; Cao, L.; Yan, Y.; Su, D.; Xin, Q.; The durability of polyol-synthesized PtRu/C for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2007**, 172, 666.
46. Wang, Z. B.; Wang, X. P.; Zuo, P. J. Yang, B. Q.; Yin, G. P.; Feng, X. P.; Investigation of the performance decay of anodic PtRu catalyst with working time of direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2008**, 181, 93.
47. Cheng, T. T. W.; Jia, N.; Colbow, V.; Wessel, S.; Dutta, M.; Effect of gas composition on Ru dissolution and crossover in polymer-electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2010**, 195, 4622.
48. Darling, R. M.; Meyers, J. P.; Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs, *Journal of The Electrochemical Society*, **2003**, 150, A1523.
49. Wang, D.; Lu, J.; Zhuang, L.; Quantitative Property-Activity Relationship of PtRu/C Catalysts for Methanol Oxidation, *ChemPhysChem*, **2008**, 9, 1986.
50. Cai, M.; Ruthkosky, M. S.; Merzougui, B.; Swathirajan, S.; Balogh, M. P.; Oh, S. H.; Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts, *Journal of Power Sources*, **2006**, 160, 977.
51. Roen, L. M.; Paik, C. H.; Jarvic, T. D.; Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2004**, 7, A19.
52. Xie, J., Wood, D. L.; More, K. L.; Atanassov, P.; Borup, R. L.; Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions, *Journal of The Electrochemical Society*, **2005**, 152, A1011.
53. Borges, F. S., Elementos de Cristalografia, **1982**, cap. 13, 425.

Capítulo 4

Influência de modificações no método Pechini na eletroatividade e estabilidade de catalisadores Pt-RuO_x/C

1. Introdução

Os eletrodos utilizados em células a combustível podem ser definidos como eletrocatalisadores heterogêneos, pois servem como um aceitador ou doador de elétrons e participam dos processos através de etapas de adsorção de reagentes e intermediários, não se transformando durante a ocorrência da reação.¹

Sendo a atividade eletrocatalítica função da estrutura do material que compõe o eletrodo, assim como a escolha do material, o procedimento de preparação dos eletrocatalisadores pode influenciar diretamente na atividade catalítica, resultando em uma maior ou menor eficiência da célula a combustível devido a diferentes estruturas e propriedades superficiais dos catalisadores.

Platina e ligas de platina são cataliticamente ativas a temperatura ambiente para reações de eletro-oxidação de interesse para aplicação em célula a combustível. Por outro lado, o alto custo da platina e o comprometimento das reservas no caso de um uso generalizado limitam sua utilização. Esta limitação é significativamente reduzida quando nanopartículas metálicas dispersas em carbono de alta área superficial são utilizadas como eletrocatalisadores. Um aumento da área superficial, resultado da redução do tamanho das partículas, faz com que sejam necessárias apenas pequenas quantidades de metal (frações de mg/cm²) para catalisar as reações, reduzindo o custo de obtenção dos catalisadores.^{2,3}

Vários métodos podem ser utilizados para obtenção de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, oferecendo maior ou menor grau de controle da distribuição, composição e do tamanho das nanopartículas produzidas.

1.1. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial

1.1.1. Método do ácido Fórmico

O método do ácido fórmico foi desenvolvido no Instituto de Química de São Carlos-USP e consiste na preparação de eletrocatalisadores via redução química. Inicialmente, o pó de carbono de alta área superficial é adicionado a uma solução de ácido fórmico e a mistura é aquecida a 80 °C. Uma solução contendo o sal do metal (ou os sais dos metais) é adicionada em etapas. Para o controle do andamento da redução, utiliza-se o iodeto de potássio como reagente externo, com a finalidade de indicar a presença de platina em solução (vermelho intenso). Após a redução total da platina, não se observa mais o tom avermelhado e novas adições da solução contendo os íons metálicos podem ser realizadas. Após a redução total da platina, o catalisador é filtrado, seco e triturado.⁴

Catalisadores Pt/C preparados pelo método do ácido fórmico se mostraram muito ativos para reação de redução de oxigênio. Quando aplicado para preparação de ligas de platina suportadas, esse método resultou em catalisadores com boa atividade para eletro-oxidação do metanol.⁵

1.1.2. Método da redução por álcool

O método da redução por álcool foi desenvolvido por Toshima e Yonezawa.⁶ O procedimento consiste no refluxo de uma solução alcoólica contendo o suporte de carbono e o íon metálico (ou íons metálicos) na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, o que fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas.

Este método apresenta as seguintes vantagens: (i) o procedimento é muito simples e reproduzível, (ii) as nanopartículas obtidas são pequenas e apresentam-se bem distribuídas, (iii) o tamanho das nanopartículas pode ser controlado alterando as condições de preparação, como escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos, (iv) as dispersões coloidais das nanopartículas apresentam alta atividade catalítica e (v) as dispersões obtidas são bastante estáveis.

Neto et al.⁷ mostraram que eletrocatalisadores PtSn/C, PtRu/C e PtSnRu/C preparados pelo método da redução por álcool apresentaram tamanho e distribuição bem uniformes e são ativos para oxidação de metanol e etanol.

1.1.3. Método coloidal

No método coloidal, ou método de Bönnemann,⁸ os sais anidros dos metais são dissolvidos nas proporções desejadas em tetraidrofurano (THF) anidro ($[H_2O] < 0,005\%$) junto com uma quantidade apropriada de brometo de tetraoctilamônio (N(oct)₄Br).

O agente redutor é preparado com a mistura de soluções de N(oct)₄Br em THF e uma solução de trietilidrobórato de potássio (KHB(et)₃) em THF. Forma-se, então, uma solução de trietilidrobórato de tetraoctilamônio (N(oct)₄HB(et)₃), um forte redutor. Para a redução dos íons metálicos, utiliza-se uma vez e meia a quantidade estequiométrica da solução de N(oct)₄HB(et)₃, que é adicionada à solução dos sais dos metais a 40 °C sob agitação. Todas as etapas até a formação do colóide são realizadas em atmosfera controlada (argônio). Após a

agitação, a dispersão coloidal é vagarosamente adicionada à suspensão de pó de carbono (suporte) em THF.

Resíduos de íons $[N(\text{oct})_4]^+$ podem permanecer ligados às nanopartículas após a preparação do catalisador suportado, prejudicando o desempenho eletroquímico. A eliminação dos íons $[N(\text{oct})_4]^+$ pode ser feita por oxidação, submetendo o catalisador à passagem de um fluxo de 10% oxigênio/90% nitrogênio, seguido de um fluxo de hidrogênio a 300 °C.⁹

O fato da preparação do sistema coloidal ocorrer em atmosfera inerte e utilizar solventes e sais desidratados encarece o método.¹⁰

Esta metodologia pode ser aplicada com sucesso para a obtenção de eletrocatalisadores à base de platina e ligas contendo metais (e/ou óxidos de metais), em particular, Sn, V, W e Mo e demais elementos de transição, como Cu, Fe, Co e Ni.¹¹⁻¹³

1.1.4. Método da deposição espontânea

O método da deposição espontânea foi desenvolvido originalmente para o preparo de eletrocatalisadores Pt:Ru.¹⁴ Neste método, ocorre a deposição espontânea de platina sobre nanopartículas de rutênio suportadas em carbono, sem a aplicação de um potencial externo.

Inicialmente, as nanopartículas de rutênio suportadas no carbono Vulcan XC-72 são tratadas em atmosfera de hidrogênio a 300 °C por 2 h. Posteriormente, são esfriadas à temperatura ambiente e imersas em uma solução contendo íons $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. O procedimento completo é realizado em atmosfera de hidrogênio e/ou argônio e a quantidade de platina disponível para a deposição espontânea é controlada pela concentração e volume da solução de imersão. Dessa forma, ocorre a formação de depósitos de platina desde frações de monocamadas até multicamadas, sem a aplicação de um campo externo.

Spinacé et. al¹⁵ mostram que a deposição de íons platina em nanopartículas de rutênio suportado em carbono foi um método eficiente para produção de eletrocatalisadores PtRu/C ativos para oxidação de metanol e etanol.

1.1.5. Método da microemulsão

Esse método é baseado no preparo de duas soluções de micelas reversas. Uma delas contendo os sais dos metais precursores e outra contendo o agente redutor. O meio micelar atua como um veículo para o controle da redução química dos metais e do tamanho das partículas formadas.

Para o preparo de catalisadores, duas micro-emulsões diferentes são preparadas, uma contendo os sais dos metais precursores (Pt e outros metais de interesse na formação da liga)

dissolvidos em água ultrapura e outra contendo uma solução de boroidreto de sódio (NaBH₄) como agente redutor. O surfactante utilizado pode ser o polietilenoglicol-dodecileter (BRIJ[®] 30) e a fase orgânica, *n*-heptano. Após a mistura das soluções, adiciona-se o carbono Vulcan XC-72 para se obter o catalisador com a proporção metal/carbono desejada.¹⁶ O solvente e o surfactante utilizados devem ser escolhidos criteriosamente para que o processo ocorra de forma efetiva, sem reações paralelas. O agente redutor deve ser estável no meio (solvente), não podendo reagir com outros componentes que formam o sistema de micela reversa.¹⁷

1.1.6. Método Pechini

O método de Pechini¹⁸ consiste no preparo de catalisadores por decomposição térmica dos precursores poliméricos. O procedimento para obtenção das resinas poliméricas contendo o metal de interesse envolve a capacidade que ácidos orgânicos hidrocarboxílicos possuem de polimerizar com alcoóis polihídricos através de reações de esterificação. Ácido cítrico e etilenoglicol são os reagentes mais utilizados. Em temperaturas moderadas (80-150 °C), ocorre a reação de esterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol como representado abaixo na Figura 4.1.

Figura 4.1: Reação de esterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol.

O produto desta reação possui duas hidroxilas alcoólicas (–OH) e dois grupos ácidos (–COOH) livres que continuam reagindo, causando uma poliesterificação, como representado na Figura 4.2.

Figura 4.2: Reação de poliesterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol.

A adição de uma solução precursora do metal a essa mistura formada pelo ácido cítrico e etilenoglicol com aquecimento e agitação resulta na formação de complexos metálicos

estáveis (Figura 4.3), sendo que o polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e garante uma boa solubilidade dos íons metálicos em água.¹⁹

Figura 4.3: Formação de complexos metálicos.¹⁹

O preparo dos pós-ultrafinos eletrocatalíticos a partir dos precursores poliméricos é realizado por decomposição térmica. Quantidades adequadas das resinas previamente padronizadas e de carbono Vulcan XC-72 são misturadas a temperatura ambiente e, em seguida, a mistura é submetida ao tratamento térmico com temperatura próxima a 350 °C em uma atmosfera controlada. Os catalisadores obtidos por este método possuem composições bem definidas, resultado da distribuição homogênea dos cátions metálicos em escala molecular nas resinas poliméricas precursoras.

2. Procedimento experimental

2.1. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método Pechini com uma relação em massa carbono/metalo de 60% de carbono e 40% de metal e proporção em mol platina/rutênio de 70% de platina e 30% de rutênio. O carbono Vulcan XC-72, usado como suporte, sofreu um tratamento térmico para purificação e ativação, conforme descrito no item 2.2 do capítulo 3.

As soluções precursoras usadas para o preparo das resinas foram preparadas da seguinte forma: (i) a solução de platina foi preparada pela dissolução de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆ – Aldrich) em uma solução HCl/água 1:1 v/v. (ii) a solução de rutênio foi preparada pela dissolução de cloreto de rutênio (III) hidratado (RuCl₃.xH₂O – Aldrich, 99,98%) em uma solução HCl/água 1:1 v/v.

As resinas foram preparadas de três formas diferentes, nomeadas: 1, 2 e 3. Cada resina foi usada para a síntese de dois catalisadores, 1A e 1B, 2A e 2B, 3A e 3B, respectivamente.

2.1.1. Resina 1

As resinas de platina e rutênio foram preparadas separadamente. Primeiramente, foi realizada a dissolução do ácido cítrico (Merck, 99,5%) em etilenoglicol (Merck, 99,5%) a 65 °C. Após dissolução completa do ácido cítrico, a temperatura foi elevada para 90 °C e nesta temperatura a solução precursora do metal foi adicionada lentamente sob agitação. O aquecimento e agitação foram mantidos por aproximadamente 2 horas para redução do volume e eliminação do ácido clorídrico. As proporções utilizadas foram de 1:4:16 em mol do metal (Pt ou Ru), ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente.

Para síntese do catalisador 1A, quantidades adequadas das resinas previamente padronizadas e do pó de carbono tratado foram colocadas em um cadinho de forma a de obter a quantidade final de 100 mg de pó eletrocatalítico. A mistura foi submetida ao ultrassom por 30 min. O tratamento térmico foi realizado em uma mufla seguindo três rampas de aquecimento: (i) 2 °C min⁻¹ até 250 °C por 1 hora, (ii) 10 °C min⁻¹ até 300 °C por 30 minutos e (iii) 25 °C min⁻¹ até 325 °C por 2 horas, em atmosfera de nitrogênio.

Para síntese do catalisador 1B, quantidades adequadas das resinas previamente padronizadas e do pó de carbono foram colocadas em um recipiente de vidro da Schott e a mistura foi submetida à rotação com 5 esferas de vidro por duas horas (moinho de bolas). O tratamento térmico foi dividido em duas etapas: (i) 250 °C por 2 horas em ar e (ii) 310 °C por 1 hora em atmosfera de nitrogênio umidificado.

2.1.2. Resina 2

As resinas de platina e rutênio foram preparadas separadamente. Primeiramente, foi realizada a dissolução do ácido cítrico (Merck, 99,5%) em etilenoglicol (Merck, 99,5%) a 65 °C. Após dissolução completa do ácido cítrico, a solução precursora do metal foi adicionada lentamente sob agitação, a 65 °C e não a 90 °C como feito no preparo da resina 1. O aquecimento (65 °C) e agitação foram mantidos por apenas 5 min. As proporções utilizadas foram de 1:4:16 em mol do metal (Pt ou Ru), ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente.

Para síntese do catalisador 2A, quantidades adequadas das resinas previamente padronizadas e do pó de carbono tratado foram colocadas em um cadinho de forma a obter a quantidade final de 100 mg de pó eletrocatalítico e a mistura foi submetida ao ultrassom por 30 min. O tratamento térmico foi realizado em uma mufla seguindo três rampas de aquecimento: (i) 2 °C min⁻¹ até 140 °C por 1 hora, (ii) 10 °C min⁻¹ até 250 °C por 30 minutos e (iii) 10 °C min⁻¹ até 310 °C por 2 horas, em atmosfera de nitrogênio.

A síntese do catalisador 2B foi semelhante a do catalisador 2A, variando apenas umas das etapas durante o tratamento térmico. Para o catalisador 2B, a mistura foi submetida a uma temperatura mais baixa na primeira etapa: (i) 2 °C min⁻¹ até 100 °C por 1 hora, (ii) 10 °C min⁻¹ até 250 °C por 30 minutos e (iii) 10 °C min⁻¹ até 310 °C por 2 horas, também em atmosfera de nitrogênio.

2.1.3. Resina 3

Foi preparada apenas uma resina contendo platina e rutênio. Após a dissolução do ácido cítrico (Merck, 99,5%) em etilenoglicol (Merck, 99,5%) a 65 °C, quantidades adequadas das soluções precursoras de platina e rutênio foram adicionadas sob agitação e, em seguida, a temperatura foi elevada para 90 °C. Nesta temperatura, a solução contendo os dois metais foi mantida sob aquecimento e agitação por aproximadamente 2 horas para redução do volume e eliminação do ácido clorídrico. As proporções utilizadas foram de 1:4:16 em mol dos metais (70%Pt + 30% Ru), ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente.

Para síntese do catalisador 3A, quantidades adequadas da resina e do pó de carbono tratado foram colocadas em um cadinho de forma a se obter a quantidade final de 100 mg de pó eletrocatalítico e a mistura foi submetida ao ultrassom por 30 min. O tratamento térmico foi realizado em uma mufla, seguindo três rampas de aquecimento: (i) 2 °C min⁻¹ até 250 °C por 1 hora, (ii) 10 °C min⁻¹ até 300 °C por 30 minutos e (iii) 10 °C min⁻¹ até 310 °C por 2 horas, em atmosfera de nitrogênio.

A síntese do catalisador 3B foi semelhante a do catalisador 3A, variando apenas as rampas de aquecimento e a atmosfera usada. Para o catalisador 3B, o aquecimento foi mais lento e as duas primeiras rampas foram em temperaturas mais baixas: (i) 1 °C min⁻¹ até 100 °C por 1 hora, (ii) 2 °C min⁻¹ até 250 °C por 30 minutos e (iii) 10 °C min⁻¹ até 310 °C por 2 horas, em ar.

2.2. Preparação dos eletrodos de trabalho

Um eletrodo de carbono vítreo com área igual a 7,0 mm² foi utilizado como suporte para deposição do eletrocatalisador. As misturas de eletrocatalisador foram preparadas com 2 mg de pó eletrocatalítico em 180 µL de isopropanol (J. T. Baker, 99,9%) + 20 µL de solução de nafion 5% (Aldrich). Em seguida, as misturas eram submetidas ao ultrassom até a dispersão do pó eletrocatalítico. Antes de ser feito o depósito dos eletrocatalisadores, a superfície do eletrodo era polida com alumina. A massa de eletrocatalisador depositada sobre o suporte de carbono vítreo foi 0,11 mg.

2.3. Caracterização física

2.3.1. Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX)

A composição dos eletrocatalisadores foi analisada por meio de EDX. As análises foram realizadas em um microscópio Leica-Zeiss LEO modelo 440 SEM acoplado a um analisador Oxford modelo 7060.

2.3.2. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos para valores de 2θ entre 20 - 90°. Foi utilizado um aparelho D5005 Siemens com radiação CuKα de $\gamma = 1,54056 \text{ \AA}$. O tamanho dos cristalitos foi calculado através da equação de Scherrer, considerando o plano (220) da estrutura cúbica de face centrada da platina (cfc), utilizando o software Profile Fitting (Profile Plus Executable, Siemens AG). Os parâmetros de rede foram calculados por um programa de computador através da regressão linear de mínimos quadrados, (U-Fit.exe v.1.3, 1992).

O grau de formação de liga foi calculado utilizando a lei de Vegard.²³ A variação do tamanho da célula unitária com o teor do dopante, muitas vezes, obedece a uma relação linear, conhecida como lei de Vegard. A lei de Vegard é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas pela distribuição aleatória de íons, assumindo que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a composição é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons ativos.

2.4. Caracterização eletroquímica

Os estudos de caracterização eletroquímica foram realizados em uma célula de capacidade de 50 mL. Como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), dentro de um compartimento do tipo Luggin-Haber. Como contra eletrodo, foi utilizado um fio de platina platinizado, imerso em um compartimento separado da solução por um tubo de vidro com placa de vidro sinterizado. Estes estudos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT30.

A caracterização eletroquímica superficial dos eletrodos foi realizada através da técnica de voltametria cíclica. Os voltamogramas foram registrados entre 0,05 e 1,0 V em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ (Merck, 98%) a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Curvas cronoamperométricas foram obtidas em solução 0,1 mol L⁻¹ de metanol (J. T. Baker, 99,5%) e 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico com um potencial aplicado de 0,6 V.

2.5. Estudos da estabilidade dos catalisadores Pt-RuO_x/C

2.5.1. Varreduras de potencial

Foram realizadas 2000 varreduras de potencial em solução 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico (Merck, 98%) e 0,1 mol L⁻¹ de metanol (J. T. Baker, 99,5%) entre 0,05-0,6 V. A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹.

2.5.2. Cronoamperometria

Experimentos de 12 h e 15 min foram realizados em solução 0,1 mol L⁻¹ de metanol e 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico com um potencial aplicado de 0,6 V.

2.5.3. Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})

O procedimento usado para determinação da S_{EAS} foi o mesmo descrito no item 2.6.3. do capítulo 3.

2.5.4. Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e Difração de raios X (DRX)

Para obtenção das amostras para análise de ICP-MS e DRX, todos os experimentos eletroquímicos citados anteriormente, isto é, varreduras de potencial entre 0,05-0,6 V e experimentos com potencial fixo em 0,6 V, foram realizados novamente em uma célula com 12 mL de capacidade. Novamente, como eletrodo de referência, foi utilizado o ERH, dentro de um compartimento do tipo Luggin-Haber e, como contra eletrodo, um fio de platina não

platinizado, imerso em um compartimento separado da solução por um tubo de vidro sinterizado. Estes estudos também foram realizados em um potenciostato/galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT30.

O eletrodo de trabalho utilizado nestes experimentos foi um disco de ouro de área igual a 0,2 cm², preso a um bastão de vidro, de comprimento de 15 cm com uma cola epóxi. Este foi devidamente polido com alumina. Para contato elétrico, foi colocado internamente um fio de platina. A massa de eletrocatalisador depositada sobre o disco de ouro foi de 0,2 mg.

Após os experimentos eletroquímicos, os catalisadores foram retirados da superfície do eletrodo, utilizando fita adesiva e submetidos a análises de DRX. As soluções foram analisadas por ICP-MS em um equipamento da PerkinElmer, modelo Elan DRC II utilizando o software Elan V 4.

2.6. Testes em células a combustível

Testes utilizando uma célula a combustível unitária para a oxidação direta de metanol (DMFC) com eletrodos de 5,29 cm² de área geométrica foram realizados em uma estação de bancada ECT 500M (Electrocell).

A quantidade de platina no ânodo foi mantida em 1,5 mg cm⁻². As misturas de eletrocatalisador foram preparadas com 28,3 mg de pó eletrocatalítico em 900 µL de isopropanol (J. T. Baker, 99,9%) + 100 µL de solução de nafion 5% (Aldrich). Em seguida, as misturas eram submetidas ao ultrassom até a dispersão do pó eletrocatalítico e depositadas por gotejamento sobre a camada de difusão (E-TEK). Um catalisador comercial Pt₅₀Ru₅₀ da E-TEK suportado em carbono Vulcan XC-72 (40 % metal) foi usado para comparação. Para que a massa de platina no ânodo fosse mantida em 1,5 mg cm⁻², 39,7 mg do pó eletrocatalítico comercial foi utilizado no preparo da mistura.

Um cátodo comercial E-TEK Pt/C (40% metal) contendo 2 mg cm⁻² de platina e uma membrana de Nafion[®] 117 foram utilizados, juntamente com o ânodo, para formar o sistema eletrodo/membrana/eletrodo (MEA), que foi preparado por prensagem (40 kgf cm⁻²) à temperatura de 130 °C por 90 segundos.

A concentração de metanol (J. T. Baker, 99,5%,) na solução utilizada como combustível foi de 2,0 mol L⁻¹. A pressão do combustível e do oxidante (O₂) foi mantida em 1 bar e 3 bar, respectivamente. A temperatura de operação da célula foi 70 °C.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização física dos eletrocatalisadores de Pt/C e PtRu/C

3.1.1. Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX)

Os dados de EDX mostraram uma composição próxima da composição nominal, para todas as formas de preparação, conforme pode ser observado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Porcentagens atômicas dos eletrocatalisadores obtidas por EDX.

Catalisador	% nominal (Pt:Ru)	% experimental (Pt:Ru)
1A	70:30	69:31
1B	70:30	75:25
2A	70:30	72:28
2B	70:30	73:27
3A	70:30	72:28
3B	70:30	71:29

3.1.2. Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.4 mostra os resultados obtidos para o conjunto de catalisadores PtRu/C.

Figura 4.4: Padrões de difração de raios X dos eletrocatalisadores dispersos sobre carbono.

Os difratogramas apresentam picos estreitos e relativamente intensos. Tais picos são característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) correspondendo aos planos de reflexão (111), (200), (220), (311) e (222), indicados na Figura 4.4. Picos referentes ao Ru metálico (estrutura cristalina hexagonal) e ao óxido de Ru não são observados nos difratogramas dos eletrocatalisadores PtRu/C.

O plano (220) foi escolhido para o cálculo do tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede por estar em valores de 2θ distantes dos valores de 2θ referentes aos picos do suporte de carbono e do eletrólito polimérico (Nafion[®]).²⁴ Os resultados são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos obtidos por DRX.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)	a (Å)	Grau de formação de liga (%)
1A	4,9	3,919	1,8
1B	8,4	3,909	6,3
2A	6,0	3,915	3,6
2B	7,0	3,914	4,0
3A	7,1	3,916	3,2
3B	7,3	3,917	2,7

Os valores dos parâmetros de rede obtidos experimentalmente são pouco menores que o valor teórico para estrutura cfc da platina (a: 3,923 Å), exceto para o catalisador 1B, cujo valor foi menor que para os demais catalisadores, indicando uma maior formação de liga entre Pt e Ru durante a síntese deste catalisador. O catalisador 1B foi o único em que a mistura de resinas e do carbono foi submetida à rotação em um moinho de bolas e não ao ultrassom antes do tratamento térmico, indicando que este método de preparo facilitou a formação de liga entre Pt e Ru.

A pequena diferença entre os parâmetros de rede determinados experimentalmente, quando comparados com o valor teórico para Pt pura e o fato de não ter sido observado picos referentes ao Ru metálico e nem óxido de Ru nos difratogramas, indicam que o Ru deve se encontrar principalmente na forma de óxido e com cristalinidade reduzida nos eletrocatalisadores recém preparados. Esta conclusão é confirmada pelos resultados apresentados na última coluna da Tabela 4.2. O grau de formação de liga foi baixo para todos os catalisadores, mesmo para o catalisador 1B.

O tamanho das partículas dos cristalitos varia com o método de preparo e, novamente, o catalisador 1B mostrou maior discrepância, confirmando que o método do moinho de bolas permite a síntese de partículas com estrutura diferenciada.

3.2. Caracterização eletroquímica

3.2.1. Voltametria cíclica

A Figura 4.5 mostra os voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt-RuO_x/C em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹.

Figura 4.5: Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt-RuO_x/C em eletrólito suporte. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, v: 50 mV s⁻¹. 50 ciclos.

Pode ser observado, na Figura 4.5, que os voltamogramas apresentam os picos referentes à adsorção/dessorção de hidrogênio característicos da platina, no entanto, esses picos são menos definidos que os picos observados em voltamogramas obtidos para Pt pura (Pt/C).²⁵ Esse comportamento pode estar relacionado tanto com uma menor cristalinidade do material quanto com a presença de RuO_x nos catalisadores.

Na região de potencial entre 0,4 e 0,8 V vs. ERH, o eletrodo deveria comportar-se como idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica. Como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica nesta região deveria ser de corrente praticamente constante em função do potencial.²⁶ No entanto, um par de banda larga ao redor de + 0,60 V pode ser observado nos voltamogramas. Este comportamento é característico de eletrodos que contem RuO_x em sua composição e corresponde a transição redox superficial Ru^{III}/Ru^{IV}.²⁷ Essas bandas também podem ser atribuídas aos processos superficiais do carbono Vulcan XC-72.

3.2.2. Cronoamperometria

Experimentos cronoamperométricos foram realizados para avaliar a atividade dos eletrocatalisadores Pt-RuO_x/C preparados por diferentes métodos. A Figura 4.6 mostra as curvas cronoamperométricas obtidas para os diferentes catalisadores estudados.

Figura 4.6: Cronoamperogramas em solução metanol 0,1 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. (A) valores de corrente como obtidos experimentalmente, (B) valores de corrente normalizados pela área de platina (S_{EAS}).

Como pode ser observado na Figura 4.6A, durante os primeiros minutos, há um decréscimo abrupto da densidade de corrente seguida de uma queda lenta da corrente por um longo período de tempo. Inicialmente, os sítios ativos estão livres para adsorção das moléculas de metanol e depois, a adsorção de uma nova molécula de metanol é função da liberação do sítio ativo pelo metanol ou espécies intermediárias formadas durante os primeiros minutos, os quais são responsáveis pelo envenenamento dos sítios catalíticos.

A Figura 4.6B mostra os cronoamperogramas com os valores de corrente normalizados pela área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS}) de platina.

Pode ser observado que os catalisadores preparados com a resina 1 (1A e 1B) apresentaram as menores correntes para oxidação do metanol. Os catalisadores preparados

com as resinas 2 e 3 apresentaram valores de correntes intercalados. Os catalisadores 2A e 3A apresentaram valores de corrente intermediários e os catalisadores 2B e 3B apresentaram os maiores valores de corrente. Os catalisadores 2B e 3B foram submetidos a temperaturas mais baixas durante a fase inicial do tratamento térmico quando comparados aos catalisadores 2A e 3A, respectivamente. O catalisador 3B foi submetido a uma rampa de aquecimento bem mais lenta que a o catalisador 2B e a atmosfera utilizada foi o próprio ar ao invés do nitrogênio. Estes resultados sugerem que a forma de preparo da resina 3, rampa de aquecimento lenta e atmosfera oxidante (ar), resulta em catalisadores Pt-RuO_x/C mais ativos para oxidação do metanol.

3.3. Estudos da estabilidade dos catalisadores Pt-RuO_x/C

3.3.2. Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})

A área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS}) foi calculada pela integração da área do pico para oxidação de uma monocamada de CO adsorvido. A Figura 4.7 mostra a variação da S_{EAS} para todos os catalisadores antes e após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,6 V e experimentos com potencial fixo em 0,6 V.

Figura 4.7: Variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores após varreduras de potencial entre 0,05-0,6 V e experimentos com potencial fixo em 0,6 V. Metanol 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,6 V, ocorreu uma redução da S_{EAS} para todos os catalisadores, sendo essa redução maior para o catalisador 1A (30,5%) e menor para o catalisador 1B (2,5%). Após experimentos com potencial constante

em 0,6 V, a redução da S_{EAS} foi menor que após os experimentos de varredura de potencial, sendo que para o catalisador 1B foi observado um aumento na S_{EAS} de 4,5%.

Considerando que os experimentos tiveram a mesma duração, isto é, para que se complete 2000 varreduras de potencial entre 0,05-0,6 V são necessárias 12 h e 15 min e que os experimentos cronoamperométricos realizados com um potencial igual ao potencial final das varreduras tiveram o mesmo tempo, é possível concluir que experimentos com potencial cíclico são mais agressivos para superfície do catalisador no que se refere à redução da S_{EAS} , como já tinha sido observado no capítulo anterior.

3.3.3. Difração de raios X (DRX) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Após os experimentos eletroquímicos, os catalisadores foram submetidos novamente à análise de DRX. A Tabela 4.3 resume os resultados para todos os catalisadores após os experimentos de varredura de potencial e experimentos com potencial fixo.

Três comportamentos podem ser observados na Tabela 4.3. Para os catalisadores 1A, 2A e 2B, ocorre um aumento do tamanho dos cristalitos e uma redução dos parâmetros de rede, sendo essas modificações mais significativas após experimentos de varredura de potencial. Este comportamento foi similar ao observado após experimentos na presença de metanol, para os quatro catalisadores, descrito no capítulo anterior. Como já discutido anteriormente, modificações nos parâmetros de rede não são esperadas após estes experimentos, uma vez que o potencial final das varreduras de potencial e o potencial usado nos experimentos cronoamperométricos não foram maiores que 0,8 V, isto é, potencial onde começa a ocorrer a oxidação da Pt.²⁶ Assim, a estrutura cristalina não poderia sofrer grandes modificações. Quando Ru está presente na composição, uma redução nos parâmetros de rede pode ser justificada pela formação de liga, ou seja, substituição de átomos de Pt por átomos de Ru na estrutura cfc da Pt. No entanto, o potencial de oxidação/redução da Pt não foi atingido, impossibilitando a incorporação de átomos de Ru na estrutura cristalina da Pt. Assim, a redução nos parâmetros de rede após experimentos na presença de metanol devem estar associados com distorções e defeitos que surgem na estrutura cristalina com o decorrer dos experimentos.²⁸

Tabela 4.3: Tamanho das partículas e parâmetros de rede dos cristalitos após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,6 V e experimentos com potencial fixo em 0,6 V. Metanol 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

		Tamanho de cristalito (nm)	a (Å) (teórico: 3,923)
1A	Inicial	4,9	3,919
	0,05-0,6 V	8,3	3,912
	12h15min (0,6 V)	7,4	3,914
1B	Inicial	8,4	3,909
	0,05-0,6 V	5,6	3,905
	12h15min (0,6 V)	5,8	3,904
2A	Inicial	6,0	3,915
	0,05-0,6 V	8,2	3,908
	12h15min (0,6 V)	7,4	3,911
2B	Inicial	7,0	3,914
	0,05-0,6 V	8,9	3,909
	12h15min (0,6 V)	8,3	3,910
3A	Inicial	7,1	3,916
	0,05-0,6 V	7,7	3,916
	12h15min (0,6 V)	7,6	3,917
3B	Inicial	7,3	3,917
	0,05-0,6 V	7,3	3,916
	12h15min (0,6 V)	7,4	3,916

Para o catalisador 1B, também ocorre uma redução nos parâmetros de rede, mas ocorre uma diminuição no tamanho das partículas. Para os catalisadores sintetizados com a resina 3 (3A e 3B), o tamanhos dos cristalitos e os parâmetros de rede permanecem constantes após os experimentos eletroquímicos.

Após os experimentos eletroquímicos, as soluções foram analisadas por ICP-MS. A Tabela 4.4 resume os resultados para todos os catalisadores após os experimentos de varredura de potencial e experimentos com potência fixa.

Tabela 4.4: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,6 V e experimentos com potencial fixo em 0,6 V. Metanol 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

		Concentração de Pt (ppb)	Concentração de Ru (ppb)
1A	0,05-0,6 V	1,1	39,2
	12h15min (0,6 V)	1,4	15,3
1B	0,05-0,6 V	0,5	13,6
	12h15min (0,6 V)	1,5	8,5
2A	0,05-0,6 V	2,4	57,8
	12h15min (0,6 V)	3,7	27,1
2B	0,05-0,6 V	3,1	44,0
	12h15min (0,6 V)	4,8	18,2
3A	0,05-0,6 V	2,7	49,5
	12h15min (0,6 V)	3,5	17,0
3B	0,05-0,6 V	3,0	56,8
	12h15min (0,6 V)	3,8	20,7

A dissolução do Ru foi maior que a dissolução da Pt. Como já discutido anteriormente, em todos os catalisadores, a maior parte do Ru se encontra na forma de óxido e com cristalinidade reduzida, contribuindo para uma maior dissolução do Ru frente a Pt. Essa dissolução significativa do Ru justifica a redução da área superficial eletroquimicamente ativa, mesmo nos casos em que o tamanho das partículas reduz ou permanece constante.

Após experimentos com potencial constante, a dissolução do Ru foi muito menor que após experimentos de varredura de potencial para todos os catalisadores, que aliado com os resultados para variação da área superficial eletroquimicamente ativa, mostra mais uma vez que condições de potencial cíclico aceleram os mecanismos de degradação.

Outro ponto que deve ser destacado na Tabela 4.4 é a pequena dissolução dos componentes metálicos após os experimentos eletroquímicos para o catalisador 1B, o único catalisador em que a mistura de resinas e carbono foi submetida à rotação em moinho de bolas e não ao ultrassom antes do tratamento térmico. Essa baixa dissolução pode estar relacionada com a maior formação de liga neste catalisador e justifica a pequena variação na S_{EAS} para este catalisador após os experimentos eletroquímicos.

Os resultados obtidos para área superficial eletroquimicamente ativa, difração de raios X e espectroscopia de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado após os

experimentos eletroquímicos mostraram que o catalisador 1B possui um comportamento diferenciado no que se refere à estabilidade quando comparado aos demais catalisadores. A diminuição no tamanho das partículas dos cristalitos, a pequena variação na S_{EAS} e a pequena dissolução dos componentes metálicos indicam que este método de preparo resulta em partículas mais estáveis, mesmo com a estrutura dos cristalitos mudando devido à presença do metanol, como sugere a redução dos valores dos parâmetros de rede.

Os catalisadores preparados com a resina 3 (3A e 3B) também mostraram um comportamento interessante. Apesar da dissolução do Ru ter sido elevada, o que justifica a redução na S_{EAS} , a estrutura dos cristalitos permanece inalterada, isto é, o tamanho dos cristalitos e os parâmetros de rede não variam. Estes resultados confirmam que a perda de Ru ocorre principalmente pela dissolução do Ru que se encontra na forma de óxido, já que os cristalitos sintetizados com esta resina são estáveis, mesmo na presença de metanol.

3.4. Testes em células a combustível

Os experimentos em condições operacionais foram realizados em uma célula a combustível operando com metanol na fase líquida, a 70 °C conforme descrito na parte experimental. Além dos catalisadores preparados por diferentes métodos, também foram realizados testes com um catalisador comercial da E-TEK (Pt₅₀Ru₅₀ suportado em carbono Vulcan XC-72) para comparação.

Os valores de potencial de circuito aberto para os diferentes catalisadores são apresentados na Tabela 4.5 e não mostraram diferenças significativas com a forma de preparo, sendo todos os valores menores que o obtido para o catalisador comercial. A Tabela 4.5 e a Figura 4.8 resumem os resultados de desempenho da célula a combustível unitária para os diferentes catalisadores Pt-RuO_x/C estudados e para o catalisador comercial da E-TEK.

Tabela 4.5: Resultados das condições de operação da DMFC em 70 °C para os diferentes catalisadores Pt-RuO_x/C. Metanol 2 mol L⁻¹, 1bar. O₂: 3 bar.

Catalisador	Potencial de circuito aberto (V)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Densidade de potência máxima (mW cm ⁻²)
1A	0,56	98,5	17,8
1B	0,54	97,7	16,7
2A	0,56	77,4	14,1
2B	0,54	78,1	14,9
3A	0,56	113,9	20,9
3B	0,58	153,9	27,6
E-TEK	0,74	117,7	29,7

Figura 4.8: (A) Tensão da célula vs. densidade de corrente e (B) Densidade de potência vs. densidade de corrente, registrado em uma DMFC unitária. Ânodo: 1,5 mg Pt/ cm². Cátodo: 2,0 mg Pt/ cm².

Os valores de potencial de circuito aberto foram próximos de 0,55 V e a densidade de potência máxima chegou a 27,6 mW cm⁻². Estes resultados foram semelhantes aos obtidos por

Guo et al.²⁹ em condições bem parecidas às empregadas neste trabalho, isto é, para catalisadores PtRu/C em uma célula a combustível unitária operando com metanol a 70 °C. Os resultados obtidos por Guo et al.²⁹ foram um pouco maiores (o valor do potencial de circuito aberto foi 0,65 V e a densidade de potência máxima foi 40 mW cm⁻²), no entanto, é importante destacar que a quantidade de platina usada no ânodo foi 2,5 mg cm⁻², quase o dobro da quantidade de platina usada neste trabalho (1,5 mg cm⁻²).

A densidade de potência máxima é influenciada pela forma de preparo das resinas (Tabela 4.5 e Figura 4.8). Os catalisadores sintetizados com a resina 2 apresentaram os menores valores, catalisadores sintetizados com a resina 1 apresentaram resultados intermediários e os catalisadores sintetizados com a resina 3 exibiram os maiores valores para densidade de potência.

Durante a síntese das resinas pelo método 1, após a adição das soluções precursoras dos metais, a temperatura foi elevada para 90 °C para que ocorresse a polimerização entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, resultando na formação de complexos metálicos estáveis dos metais. Assim, quando as resinas são misturadas, juntamente com o carbono, para síntese dos catalisadores, os cátions metálicos encontram-se na forma de complexos metálicos, porém separados, o que pode resultar em catalisadores com os átomos de rutênio e platina agrupados separadamente. Átomos de platina distantes dos átomos de rutênio podem prejudicar o mecanismo bifuncional³⁰ e/ou eletrônico³⁰ diminuindo o desempenho do catalisador para oxidação do metanol.

Visando uma distribuição mais uniforme dos metais sobre o suporte de carbono, foram realizadas modificações no método de preparo das resinas. Durante a síntese das resinas pelo método 2, a temperatura não foi elevada acima de 65 °C para que a polimerização e a formação dos complexos metálicos ocorresse durante o tratamento térmico, já sobre o suporte de carbono e com as duas resinas misturadas. A resina 3 foi preparada de uma forma diferente das demais resinas, já que uma única resina foi preparada para os dois metais. Durante a síntese desta resina, após a adição das soluções precursoras dos metais, a temperatura foi elevada a 90 °C permitindo a formação dos complexos metálicos com os dois metais.

Os resultados apresentados acima mostram que provavelmente o método de preparo da resina 3 permitiu uma distribuição mais uniforme dos átomos metálicos sobre o carbono, já que se mostraram mais eficientes para oxidação do metanol e os catalisadores sintetizados com a resina 2 apresentaram os piores resultados.

Comparando os resultados obtidos para catalisadores sintetizados com a mesma resina, é possível observar que uma diferença significativa ocorreu apenas para aos

catalisadores sintetizados com a resina 3, sendo que o catalisador 3B apresentou valores próximos ao obtidos para o catalisador comercial.

Nos três casos, isto é, resinas 1, 2 e 3, os catalisadores nomeados B foram submetidos a temperaturas mais baixas nas primeiras horas do tratamento térmico, no entanto, os catalisadores 1B e 2B não mostraram uma diferença significativa nos valores de densidade de potência máxima quando comparados aos catalisadores 1A e 2A, respectivamente. O catalisador 1B foi sintetizado em atmosfera de ar, como o catalisador 3B, e como já foi dito, não apresentou diferença significativa com relação ao catalisador 1A no que se refere à densidade de potência máxima. Assim, estas não devem ser as razões pelo melhor desempenho do catalisador 3B quando comparado ao catalisador 3A. A maior diferença durante a síntese do catalisador 3B quando comparado aos demais catalisadores foram as rampas de aquecimento, que no caso do catalisador 3B foram muito lentas. Esta deve ser a modificação experimental que resultou no melhor desempenho do catalisador 3B frente ao catalisador 3A.

Esses resultados são contraditórios aos resultados obtidos nos experimentos cronoamperométricos (item 3.2.2.). No entanto, é importante lembrar que células a combustível são operadas em altas temperaturas e que a caracterização eletroquímica foi realizada em temperatura ambiente. Além disso, a concentração de metanol foi 20 vezes maior nos experimentos realizados na célula a combustível onde se tinha um fluxo do combustível e não condições estacionárias como nos experimentos cronoamperométricos. Enfim, as condições experimentais nesses dois sistemas são diferentes e assim a comparação das atividades catalíticas não é apropriada.³¹ No entanto, apesar de contraditório para a maioria dos catalisadores, é importante ressaltar que o catalisador 3B apresentou melhor desempenho tanto nos experimentos cronoamperométricos quanto nos testes em célula combustível unitária.

4. Conclusões

A caracterização física por difração de raios X e caracterização eletroquímica por voltametria cíclica sugerem que o Ru deve se encontrar principalmente na forma de óxido e com cristalinidade reduzida nos eletrocatalisadores recém preparados por diferentes formas. No catalisador 1B, a formação de liga foi maior que nos demais catalisadores.

O estudo da estabilidade mostrou que o catalisador 1B, o único submetido à rotação em um moinho de bolas, mostrou-se bem mais estável que os demais catalisadores, com uma pequena variação na S_{EAS} , uma redução no tamanho das partículas e uma baixa dissolução dos componentes metálicos. Os catalisadores preparados com a resina 3 também apresentaram um comportamento interessante com relação à estabilidade. Apesar de uma redução significativa da S_{EAS} e de uma maior dissolução do Ru quando comparados aos demais catalisadores, a estrutura dos cristalitos não se modifica durante os experimentos eletroquímicos, mesmo na presença de metanol.

Os catalisadores preparados com a resina 3 mostraram os melhores resultados nos experimentos em condições operacionais em uma célula a combustível unitária operando com metanol na fase líquida (DMFC). O catalisador 1B, apesar de mais estável, apresentou um desempenho intermediário.

O catalisador 3B apresentou um desempenho superior ao catalisador 3A e bem próximo do catalisador comercial da E-TEK. Estes resultados mostram que a forma de preparo da resina 3, rampas de aquecimento lentas com maior permanência em baixas temperaturas e atmosfera oxidante (ar), são as condições de preparo que resultam em catalisadores mais ativos para oxidação de metanol em condições operacionais.

5. Referências bibliográficas

1. Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N.; *Modern Electrochemistry*, vol. 2, Plenum Press, New York, **1972**, 1141.
2. Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; Células a combustível: uma alternativa promissora para geração de eletricidade, *Química Nova*, **1989**, 12, 268.
3. Gonzalez, E. R.; Eletrocatalise e poluição ambiental, *Química Nova*, **2000**, 23, 262.
4. Neto, A. O.; Estudos eletroquímicos sobre eletrocatalisadores a base de platina dispersos em carbono de alta área superficial, *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, **2001**.
5. Pinheiro, A. L. N.; Neto, A. O.; de Souza, E. C.; Perez, J.; Paganin, V. A., Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; Electrocatalysis on Noble Metal and Noble Metal Alloys Dispersed on High Surface Area Carbon, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **2003**, 6, 1.
6. Toshima, N.; Yonezawa, T.; Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications, *New Journal of Chemistry*, **1998**, 22, 1179.
7. 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, *Journal of Power Sources*, **2007**, 166, 87.
8. Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Jouben, T.; Korall, B.; Formation of Colloidal Transition Metals in Organic Phases and Their Application in Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, **1991**, 30, 1312.
9. Schmidt, T. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst, *Electrochemistry Communications Commun.*, **1999**, 1, 1.
10. Spinacé E. V., Oliveira Neto A., Franco E. G., Linardi M.; Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons, *Química Nova*, **2004**, 27, 648.
11. Jeon, M. K.; Lee, K. R.; Daimon, H.; Nakahara, A.; Woo S. I.; Pt₄₅Ru₄₅M₁₀/C (M = Fe, Co, and Ni) catalysts for methanol electro-oxidation, *Catalysis Today*, **2008**, 132, 123.
12. Antolini, E.; Salgado, J. R. C.; Gonzalez, E. R.; Carbon supported Pt₇₅M₂₅ (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2005**, 580, 145.
13. Lima, F. H. B.; Salgado J. R. C.; Gonzalez, E. R.; Ticianelli, E. A.; Electrocatalytic Properties of PtCo/C and PtNi/C alloys for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution, *Journal of The Electrochemical Society*, **2007**, 154, A369.
14. Brankovic, S. R.; McBreen, J.; Adzic, R. R.; Spontaneous deposition of Pt on the Ru (0001) surface, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, 503, 99.

15. Spinacé, E. V.; Neto, A. O.; Linardi, M.; Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles, *Journal of Power Sources*, **2004**, 129, 121.
16. Coutanceau, C.; Brimaud, S.; Lamy, C.; Léger, J. M.; Dubau, L.; Rousseau, S.; Vigier, F.; Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds, *Electrochimica Acta*, **2008**, 53, 6865.
17. Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J.; Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 3893.
18. Pechini M. P.; Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, *US Patent*, 3.330.697, **1967**.
19. Kakihana, M.; Yoshimura, M.; Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1999**, 72, 1427.
20. Pozio, A.; de Francesco, M.; Cemmi, A.; Cardellini, F.; Giorgi, L.; Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry, *Journal of Power Sources*, **2002**, 105, 13.
21. Green, C. L.; Kucernak, A.; Determination of the Platinum and Ruthenium Surface Areas in Platinum-Ruthenium Alloy Electrocatalysts by Underpotential Deposition of Copper. I. Unsupported Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106, 1036.
22. Jiang, J. H.; Kucernak, A.; Mesoporous Microspheres Composed of PtRu Alloy, *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 1362.
23. Gasteiger, H. A.; Ross, P. N.; Cairns, E. J.; LEIS and AES on sputtered and annealed polycrystalline Pt-Ru bulk alloys, *Surface Science*, **1993**, 293, 67.
24. Chen, W.; Sun, G.; Liang, Z.; Mao, Q.; Li, H.; Wang, G.; Xin, Q.; Chang, H.; Pak, C.; Seung, D.; The stability of a PtRu/C electrocatalyst at anode potentials in a direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2006**, 160, 933.
25. Santos, V. P.; Tremiliosi, G.; Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110), *Química Nova*, **2001**, 24, 856.
26. Angerstein-Kozłowska H., Conway, B. E.; Sharp B. A.; The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces Part I. Resolution of component processes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1973**, 43, 9.
27. Da Silva L. M., De Faria L. A., Boodts, J. F. C.; Determination of the morphology factor of oxide layers, *Electrochimica Acta*, **2001**, 47, 395.
28. Borges, F. S., Elementos de Cristalografia, **1982**, cap. 13, 425.

29. Guo, J. W.; Zhao, T. S.; Prabhuram, J. Chen, R.; Wong C. W.; Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalysts for direct methanol fuel cells, *Electrochimica Acta*, **2005**, 51, 754.
30. Waszquez, P.; Lu, G. Q.; Wieckowski, A.; Lu, C.; Rice, C.; Masel, R. I.; UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis, *Electrochimica Acta*, **2002**, 47, 3637.
31. Simões F. C., dos Anjos D. M., Vigier F., Léger J.-M., Hahn F., Coutanceau C., Gonzalez E. R., Tremiliosi-Filho G., de Andrade A. R., Olivi P., Kokoh K. B.; Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation, *Journal of Power Sources*, **2007**, 167,1.

Capítulo 5

Influência do suporte de carbono na eletroatividade e estabilidade de catalisadores Pt-RuO_x/C

1. Introdução

A escolha do material suporte pode influenciar diretamente na atividade do catalisador. Carbono é frequentemente usado como suporte para catalisadores em células a combustível de baixa temperatura devido sua boa condutividade elétrica, relativa estabilidade tanto em meio ácido quanto básico e sua grande área superficial.¹

O fato de o suporte possuir uma grande área superficial facilita a dispersão das partículas metálicas, resultando em uma maior interação destas partículas com o suporte. Esta interação modifica as características eletrônicas das partículas do catalisador, alterando as características dos sítios ativos presentes na superfície, facilitando a transferência eletrônica.²

Em células a combustível, uma baixa velocidade de difusão dos prótons nas camadas dos catalisadores e uma baixa velocidade do transporte de massa dos reagentes e produtos influenciam diretamente no sobrepotencial ou polarização dos eletrodos, limitando o desempenho da célula, principalmente em altas densidades de corrente. Uma boa dispersão das partículas metálicas sobre o suporte de carbono facilita interação entre eletrodo, eletrólito e reagentes (formação da *three-phase boundary*), minimizando os fenômenos citados acima.³

Uma vez que o suporte exerce uma forte influência nas propriedades do catalisador metálico suportado, como tamanho das partículas metálicas, morfologia, distribuição de tamanho, grau de formação de liga, estabilidade e dispersão, vários tipos de carbono vêm sendo testados como suporte para catalisadores para células a combustível de baixa temperatura. Antolini² publicou recentemente uma revisão sobre novos materiais de carbono que tem atraído a atenção dos pesquisadores devido suas propriedades elétricas e mecânicas, além da versatilidade com relação a tamanho e distribuição de poros.

No entanto, apesar da busca por suportes de carbono com propriedades diferenciadas, devido ao baixo custo e disponibilidade, o carbono *black* continua sendo o suporte mais usado em células a combustível de baixa temperatura, principalmente o carbono Vulcan XC-72. Existem vários tipos de carbono *black*, que se diferenciam principalmente com relação ao tamanho de partícula e área superficial e são manufaturados por pirólise de hidrocarbonetos, como gás natural ou frações de óleo, durante o processamento do petróleo.² A morfologia e tamanho de partícula é dependente do material inicial e do processo de decomposição térmica empregado durante a síntese do carbono.

Kim et al.⁴ preparam catalisadores Pt/C suportados em diferentes tipos de carbono *black*. O tamanho de partícula diminuiu com o aumento da área superficial do suporte de carbono. O suporte com maior área superficial e, conseqüentemente, menor tamanho de

partícula se mostrou mais ativo para redução de oxigênio e estável durante teste de durabilidade (0,6 V, 900 mA cm⁻², por 180 horas) como cátodo em uma PEMFC.

Watanabe et al.⁵ também sintetizaram catalisadores Pt/C com diferentes tipos de carbono *black* e avaliaram a atividade catalítica para redução de oxigênio e oxidação de metanol. O tamanho das partículas variou com o suporte de carbono usado. No entanto, foi a dispersão diferenciada nos diferentes suportes de carbono, e não o tamanho de partícula, que resultou em diferentes atividades para redução de oxigênio. Quando os cristalitos de platina não estavam separados suficientemente, isto é, uma distância maior que 20 nm, a corrente para redução de oxigênio caía significativamente. Já a corrente de oxidação do metanol, não sofreu grandes variações com a variação das distâncias entre as partículas.

Assim como a área superficial e o tamanho das partículas, a quantidade e tamanho dos poros das partículas de carbono exercem influência nas propriedades dos catalisadores. Kim et al.⁶ investigaram a influência do tamanho dos poros das partículas de carbono no tamanho e dispersão das partículas metálicas (PtRu 1:1) e na atividade catalítica para oxidação de metanol. Catalisadores preparados com suportes com poros muito pequenos (microporos) apresentaram os piores resultados. Poros intermediários ou grandes (meso-macroporos) resultaram em maior dispersão das partículas metálicas, maior área superficial eletroquimicamente ativa e, conseqüentemente, maior atividade catalítica.

Hall et al.⁷ variaram a porcentagem de carbono/platina durante a síntese de catalisadores Pt/C e observaram que, quanto menor a quantidade de carbono nos catalisadores, maior o tamanho de partícula e mais fraca a interação do suporte com essas partículas. A interação entre nanopartículas de rutênio e diferentes suportes de carbono foi avaliada por Alarcón et al.⁸ Foi observado que ocorre uma variação dos planos cristalográficos expostos com a variação do suporte de carbono, com o precursor de Ru e com o tratamento de redução.

Geralmente, antes do uso como suporte para catalisadores, o carbono passa por um processo de ativação para aumentar da dispersão metálica e atividade catalítica. De modo geral, existem dois tipos de ativação: a ativação química e a ativação física. A ativação química é feita usando oxidantes como ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e ozônio que modificam os grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carbono (como grupos fenólicos e grupos carboxílicos).⁹ Os efeitos da ativação química do carbono têm se mostrado contraditórios na literatura no que se refere à eletroatividade e estabilidade dos catalisadores sintetizados com esses suportes.²

A ativação física consiste de tratamento térmico realizado em atmosfera inerte com temperatura entre 800-1100 °C ou em ar com temperatura entre 400-500 °C, com o objetivo de remover impurezas presentes na superfície do carbono.² Uchida et al.¹⁰ mostraram que, além de remover impurezas, o tratamento térmico a 370 °C em ar ou N₂, aumenta a estabilidade dos catalisadores em ácido sulfúrico. Depois de submetido ao tratamento térmico, a dissolução do carbono é bem menor.

Todos os resultados apresentados nos capítulos anteriores deste trabalho (3 e 4) são referentes a catalisadores em que as nanopartículas metálicas foram suportadas em carbono Vulcan XC-72.

No capítulo anterior, foi investigada a influência de modificações no método Pechini durante a síntese dos catalisadores Pt-RuO_x/C na eletroatividade e estabilidade destes catalisadores.

Neste capítulo, a influência do suporte de carbono na estabilidade e eletroatividade dos catalisadores Pt-RuO_x/C será investigada. Para isso, os procedimentos empregados na síntese destes três catalisadores, isto é, o método Pechini tradicional (1A) e os dois procedimentos com modificações que resultaram no catalisador mais estável (1B) e no catalisador mais eletroativo (3B) foram escolhidos para síntese de três novos catalisadores cujas nanopartículas metálicas foram suportadas em carbono Black Pearls 2000.

A Tabela 5.1 resume as características dos dois tipos de carbono black usados neste trabalho.

Tabela 5.1: Características físicas do carbono Vulcan XC-72 e carbono Black Pearls 2000.

Carbono black	Marca	Área superficial externa (m ² /g)	Poros internos (mL/100g)	Tamanho de partícula (nm)
Vulcan XC-72	Cabot	253,4	174,8	30
Black Pearls 2000	Cabot	1430,5	336,6	15

2. Procedimento experimental

2.1. Síntese dos catalisadores

O tratamento do carbono Black Pearls 2000 usado como suporte para os catalisadores foi conduzido em um forno tubular em atmosfera de nitrogênio com temperatura de 850 °C por 4 horas.

A relação em massa carbono/metalo foi 60% de carbono e 40% de metal e a proporção em mol platina/rutênio foi 70% de platina e 30% de rutênio.

As soluções precursoras usadas para o preparo das resinas foram preparadas da seguinte forma: (i) a solução de platina foi preparada pela dissolução de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆ – Aldrich) em uma solução HCl/água 1:1 v/v. (ii) a solução de rutênio foi preparada pela dissolução de cloreto de rutênio (III) hidratado (RuCl₃.xH₂O – Aldrich, 99,98%) em uma solução HCl/água 1:1 v/v.

O tratamento térmico para os três catalisadores foi realizado em uma mufla com três rampas de aquecimento: (i) 1 °C min⁻¹ até 100 °C por 1 hora, (ii) 2 °C min⁻¹ até 250 °C por 30 minutos e (iii) 10 °C min⁻¹ até 310 °C por 2 horas, em atmosfera de nitrogênio.

2.1.1. Catalisador 1A/C_{Black Pearls 2000} e 1B/C_{Black Pearls 2000}

As resinas de platina e rutênio foram preparadas separadamente. Primeiramente, foi realizada a dissolução do ácido cítrico (Merck, 99,5%) em etilenoglicol (Merck, 99,5%) a 65 °C. Após dissolução completa do ácido cítrico, a temperatura foi elevada para 90 °C e nesta temperatura a solução precursora do metal foi adicionada lentamente sob agitação. O aquecimento e agitação foram mantidos por aproximadamente 2 horas para redução do volume e eliminação do ácido clorídrico. As proporções utilizadas foram de 1:4:16 em mol do metal (Pt ou Ru), ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente.

Para síntese do catalisador 1A/C_{Black Pearls 2000}, quantidades adequadas das resinas previamente padronizadas e do pó de carbono tratado foram colocadas em um cadinho de forma a obter a quantidade final de 100 mg de pó eletrocatalítico. A mistura foi submetida ao ultrassom por 30 min e, em seguida, ao tratamento térmico.

Para síntese do catalisador 1B/C_{Black Pearls 2000}, quantidades adequadas das resinas previamente padronizadas e do pó de carbono foram colocadas em um recipiente de vidro da Schott e a mistura foi submetida à rotação com 5 esferas de vidro por duas horas (moinho de bolas) e, em seguida, ao tratamento térmico.

2.1.2. Catalisador 3B/C_{Black Pearls 2000}

Foi preparada apenas uma resina contendo platina e rutênio. Após a dissolução do ácido cítrico (Merck, 99,5%) em etilenoglicol (Merck, 99,5%) a 65 °C, quantidades adequadas das soluções precursoras de platina e rutênio foram adicionadas sob agitação e, em seguida, a temperatura foi elevada para 90 °C. Nesta temperatura, a solução contendo os dois metais foi mantida sob aquecimento e agitação por aproximadamente 2 horas para redução do volume e eliminação do ácido clorídrico. As proporções utilizadas foram de 1:4:16 em mol dos metais (70%Pt + 30% Ru), ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente.

Para síntese do catalisador 3B_{Black Pearls 2000}, quantidades adequadas da resina e do pó de carbono tratado foram colocadas em um cadinho de forma a obter a quantidade final de 100 mg de pó eletrocatalítico e a mistura foi submetida ao ultrassom por 30 min e, em seguida, ao tratamento térmico.

2.2. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos para valores de 2θ entre 20 - 90°. Foi utilizado um aparelho D5005 Siemens com radiação CuK α de $\gamma = 1,54056 \text{ \AA}$. O tamanho dos cristalitos foi calculado através da equação de Scherrer, considerando o plano (220) da estrutura cúbica de face centrada da platina (cfc) utilizando o software Profile Fitting (Profile Plus Executable, Siemens AG). Os parâmetros de rede foram calculados por um programa de computador através da regressão linear de mínimos quadrados, (U-Fit.exe v.1.3, 1992).

2.3. Preparação dos eletrodos de trabalho

Um eletrodo de carbono vítreo com área igual a 7,0 mm² foi utilizado como suporte para deposição do eletrocatalisador. As misturas de eletrocatalisador foram preparadas com 2 mg de pó eletrocatalítico em 180 μL de isopropanol (J. T. Baker, 99,9%) + 20 μL de solução de nafion 5% (Aldrich). Em seguida, as misturas eram submetidas ao ultrassom até a dispersão do pó eletrocatalítico. Antes de ser feito o depósito dos eletrocatalisadores, a superfície do eletrodo era polida com alumina. A massa de eletrocatalisador depositada sobre o suporte de carbono vítreo foi 0,11 mg.

2.4. Caracterização eletroquímica

Os estudos de caracterização eletroquímica foram realizados em uma célula de capacidade de 50 mL. Como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo reversível de

hidrogênio (ERH), dentro de um compartimento do tipo Luggin-Haber. Como contra eletrodo, foi utilizado um fio de platina platinizado, imerso em um compartimento separado da solução por um tubo de vidro com placa de vidro sinterizado. Estes estudos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT30.

Os voltamogramas foram registrados entre 0,05 e 1,0 V em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ (Merck, 98%). A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹.

O procedimento usado para determinação da S_{EAS} foi o mesmo descrito no item 2.6.3. do capítulo 3.

2.5. Testes em células a combustível

Testes utilizando uma célula a combustível unitária para a oxidação direta de metanol (DMFC) com eletrodos de 5,29 cm² de área geométrica foram realizados em uma estação de bancada ECT 500M (Electrocell).

A quantidade de platina no ânodo foi mantida em 1,5 mg cm⁻². As misturas de eletrocatalisador foram preparadas com 28,3 mg de pó eletrocatalítico em 900 µL de isopropanol (J. T. Baker, 99,9%) + 100 µL de solução de nafion 5% (Aldrich). Em seguida, as misturas eram submetidas ao ultrassom até a dispersão do pó eletrocatalítico e depositadas por gotejamento sobre a camada de difusão (E-TEK). Um catalisador comercial Pt₅₀Ru₅₀ suportado em carbono Vulcan XC-72 (40 % metal) foi usado para comparação. Para que a massa de platina no ânodo fosse mantida em 1,5 mg cm⁻², 39,7 mg do pó eletrocatalítico comercial foi utilizado no preparo da mistura.

Um cátodo comercial E-TEK Pt/C (40% metal) contendo 2 mg cm⁻² de platina e uma membrana de Nafion[®] 117 foram utilizados, juntamente com o ânodo, para formar o sistema eletrodo/membrana/eletrodo (MEA), que foi preparado por prensagem (40 kgf cm⁻²) à temperatura de 130 °C por 90 segundos.

A concentração de metanol (J. T. Baker, 99,5%) na solução utilizada como combustível foi de 2,0 mol L⁻¹. A pressão do combustível e do oxidante (O₂) foi mantida em 1bar e 3 bar, respectivamente. A temperatura de operação da célula foi 70 °C.

2.6. Estudos da estabilidade dos catalisadores Pt-RuO_x/C

Foram realizadas 2000 varreduras de potencial em solução 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico (Merck, 98%) e 0,1 mol L⁻¹ de metanol (J. T. Baker, 99,5%) entre 0,05-0,6 V. A

velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹. A S_{EAS} foi determinada antes e após os experimentos de varredura de potencial.

2.6.1. Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e Difração de raios X (DRX)

Para obtenção das amostras para análise de ICP-MS e DRX, os experimentos de varreduras de potencial entre 0,05-0,6 V foram realizados novamente em uma célula com 12 mL de capacidade. Novamente, como eletrodo de referência, foi utilizado o ERH, dentro de um compartimento do tipo Luggin-Haber e, como contra eletrodo, um fio de platina não platinizado, imerso em um compartimento separado da solução por um tubo de vidro sinterizado. Estes estudos também foram realizados em um potenciostato/galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT30.

O eletrodo de trabalho utilizado nestes experimentos foi um disco de ouro de área igual a 0,2 cm², preso a um bastão de vidro, de comprimento de 15 cm com uma cola epóxi. Este foi devidamente polido com alumina. Para contato elétrico, foi colocado internamente um fio de platina. A massa de eletrocatalisador depositada sobre o disco de ouro foi de 0,2 mg.

Após os experimentos eletroquímicos, os catalisadores foram retirados da superfície do eletrodo utilizando fita adesiva e submetidos a análises de DRX. As soluções foram analisadas por ICP-MS em um equipamento da PerkinElmer, modelo Elan DRC II utilizando o software Elan V 4.

3. Resultados e discussão

3.1. Difração de raios X (DRX)

A Figura 5.1 mostra os resultados obtidos para o conjunto de catalisadores sintetizados com carbono Black Pearls 2000.

Figura 5.1: Padrões de difração de raios X dos eletrocatalisadores dispersos sobre carbono Black Pearls 2000.

Como pode ser visto na Figura 5.1, os difratogramas apresentam os picos correspondentes aos planos de reflexão (111), (200), (220), (311) e (222), característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina.

Também podem ser observados, na Figura 5.1, máximos em 27, 35 e 55°, destacados por círculos vermelhos.

A Figura 5.2 mostra o difratograma obtido para o carbono Black Pearls 2000 e, para comparação, o mesmo difratograma apresentado na Figura 5.1C (catalisador 3B/C_{Black Pearls 2000}). Os máximos observados no difratograma do carbono (24, 43 e 80°) não são coincidentes com os máximos observados na Figura 5.1.

Figura 5.2: Padrões de difração de raios X do eletrocatalisador 3B/C_{Black Pearls 2000} e do carbono Black Pearls 2000.

A Figura 5.3 mostra que estes máximos são coincidentes com os máximos correspondentes ao óxido de rutênio (tetragonal) e ao óxido de platina (ortorrômbico).

Figura 5.3: Padrões de difração de raios X do eletrocatalisador 3B/C Black Pearls 2000. Na Figura (A) são indicadas as posições dos picos referentes ao óxido de rutênio tetragonal (JCPDS # 00-040-1290) e na Figura (B) as posições referentes ao óxido de platina ortorrômico (JCPDS # 00-043-1045).

A Tabela 5.2 mostra o tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede para estes catalisadores.

Tabela 5.2: Tamanho e parâmetros de rede dos cristalitos obtidos por DRX.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)	a (Å)
1A/C _{Black Pearls 2000}	8,9	3,921
1B/C _{Black Pearls 2000}	7,9	3,912
3B/C _{Black Pearls 2000}	7,6	3,922

A Tabela 5.2 mostra ainda que o tamanho das partículas dos cristalitos não variou significativamente com o método de preparo.

Para os catalisadores 1A/C_{Black Pearls 2000} e 3B/C_{Black Pearls 2000}, os valores dos parâmetros de rede encontrados foram próximos do valor teórico para a estrutura cfc da platina (a: 3,923 Å), indicando que não ocorreu a formação de liga entre os metais Pt e Ru durante a síntese destes eletrocatalisadores.

Já para o catalisador 1B/C_{Black Pearls 2000}, o valor do parâmetro de rede foi menor que para os demais catalisadores, indicando formação de liga entre Pt e Ru durante a síntese deste catalisador. O catalisador 1B foi o único em que a mistura de resinas e do carbono foi submetida à rotação em um moinho de bolas e não ao ultrassom antes do tratamento térmico.

Estes resultados confirmam que a rotação em moinho de bolas facilita a formação de liga entre Pt e Ru, uma vez que, entre os catalisadores preparados com carbono Vulcan XC-72, o catalisador 1B foi o que apresentou maior grau formação de liga, como pode ser observado na Tabela 4.2 do capítulo anterior.

3.2. Voltametria cíclica

A Figura 5.4 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodos preparados com carbono Vulcan XC-72 e carbono Black Pearls 2000 após o tratamento térmico.

Para o preparo destes eletrodos, uma massa de 2 mg de carbono foi dispersa em 180 µL de isopropanol e 20 µL de solução de nafion 5%. Em seguida, a mistura foi submetida a ultrassom para dispersão do carbono. 60 µL (0,6 mg) dessa mistura foi gotejada em um disco de ouro de área igual a 0,2 cm², preso a um bastão de vidro com cola epóxi, previamente polido com alumina. Para contato elétrico, foi colocado internamente um fio de platina.

Pode ser observado que a corrente capacitiva do carbono Black Pearls 2000 é bem maior que a do carbono Vulcan XC-72.

Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos preparados com carbono Vulcan XC-72 e carbono Black Pearls 2000 após o tratamento térmico. H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , v : 50 mV s^{-1} . 50 ciclos.

A Figura 5.5 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os catalisadores Pt-RuO_x/C sintetizados com carbono Black Pearls 2000. Os voltamogramas apresentados no capítulo anterior para os catalisadores preparados com carbono Vulcan XC-72 são mostrados novamente para comparação.

Figura 5.5: Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt-RuO_x/C em eletrólito suporte. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, v : 50 mV s⁻¹. 50 ciclos.

Na região de potencial entre 0,4 e 0,8 V vs. ERH, a corrente deveria ser praticamente constante em função do potencial, ou seja, o eletrodo deveria comportar-se como idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica.¹¹ No entanto, pode ser observado nos voltamogramas um par de banda larga ao redor de + 0,60 V. Este comportamento também foi observado para os catalisadores preparados com carbono Vulcan XC-72 e é característico de eletrodos que contem RuO_x em sua composição e corresponde à transição redox superficial Ru^{III}/Ru^{IV}.¹² Essas bandas também podem ser atribuídas aos processos superficiais do suporte de carbono.

Pode ser observado, na parte ampliada da Figura 5.5, que os voltamogramas sintetizados com carbono Vulcan XC-72 apresentam os picos referentes à adsorção/dessorção de hidrogênio característicos da platina, no entanto, esses picos são menos definidos que os picos observados em voltamogramas obtidos para Pt pura (Pt/C).¹³ Esse comportamento pode

estar relacionado tanto com uma menor cristalinidade do material quanto com a presença de RuO_x nos catalisadores.

Para os catalisadores preparados com carbono Black Pearls 2000 os picos referentes à dessorção de hidrogênio são menos definidos ainda. Para os catalisadores 1A/C_{Black Pearls 2000} e 3B/C_{Black Pearls 2000}, o que se observa, na verdade, é uma banda larga entre 0,1-0,3 V e não os picos individuais característicos para dessorção de hidrogênio. Já para o catalisador 1B/C_{Black Pearls 2000}, até mesmo essa banda é pouco definida. Este comportamento observado para os catalisadores sintetizados com carbono Black Pearls 2000 pode estar relacionado com a maior área superficial (Tabela 5.1) deste suporte e, consequentemente, maior corrente capacitiva (Figura 5.4) que por sua vez, pode estar mascarando os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio.

3.3.Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})

A Figura 5.6 mostra os valores da S_{EAS} para os catalisadores preparados com carbono Black Pearls 2000. Os resultados apresentados no capítulo anterior para os catalisadores sintetizados com carbono Vulcan XC-72 são mostrados novamente para comparação.

Figura 5.6: Área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores sintetizados com carbono Vulcan XC-72 e dos catalisadores sintetizados com carbono Black Pearls 2000.

Para os três métodos de preparo, a S_{EAS} foi maior para os catalisadores sintetizados com carbono Black Pearls 2000. A determinação da área superficial eletroquimicamente ativa foi realizada através da adsorção de uma monocamada de CO e posterior determinação da carga de dessorção desta camada por voltametria cíclica. O resultado obtido por esse método

corresponde à área superficial das partículas metálicas de platina que estão ao mesmo tempo em contato com o eletrólito e com o coletor de corrente (carbono). Pode-se dizer então que, quanto maior a S_{EAS} , maior o número de sítios ativos de platina.

Como a quantidade de platina é a mesma em todos os catalisadores (porcentagem metálica 40% em massa e porcentagem de Pt 70% em mol) e o tamanho de cristalito obtido foi maior ou praticamente igual para os catalisadores sintetizados com carbono Black Pearls 2000, a maior S_{EAS} obtida para esses catalisadores provavelmente está associada com uma melhor dispersão das partículas metálicas sobre o suporte, resultado da maior área superficial do carbono Black Pearls 2000 (Tabela 5.1) em relação ao carbono Vulcan XC-72.

3.4. Testes em células a combustível

Os valores de potencial de circuito aberto para os diferentes catalisadores são apresentados na Tabela 5.3 e não mostraram diferenças significativas com a forma de preparo e nem com o suporte de carbono usado, sendo todos os valores menores que o obtido para o catalisador comercial.

A Tabela 5.3 e a Figura 5.7, resumem os resultados de desempenho da célula a combustível unitária para os catalisadores Pt-RuO_x/C preparados com carbono Vulcan XC-72 e com carbono Black Pearls 2000. Os resultados para o catalisador comercial E-TEK também são apresentados.

Tabela 5.3: Resultados das condições de operação da DMFC em 70 °C para catalisadores Pt-RuO_x/C preparados com carbono Vulcan XC-72 e com carbono Black Pearls 2000. Metanol 2 mol L⁻¹, 1bar. O₂: 3 bar.

Catalisador	Potencial de circuito aberto (V)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Densidade de potência máxima (mW cm ⁻²)
1A/C _{Vulcan XC-72}	0,559	98,5	17,8
1A/C _{Black Pearls 2000}	0,553	197,2	31,4
1B/C _{Vulcan XC-72}	0,541	97,7	16,7
1B/C _{Black Pearls 2000}	0,504	146,4	24,3
3B/C _{Vulcan XC-72}	0,581	153,9	27,6
3B/C _{Black Pearls 2000}	0,533	157,4	32,8
E-TEK	0,74	117,7	29,7

Figura 5.7: (A) Tensão da célula vs. densidade de corrente e (B) Densidade de potência vs. densidade de corrente, registrado em uma DMFC unitária para catalisadores Pt-RuO_x/C preparados com carbono Vulcan XC-72 e com carbono Black Pearls 2000. Ânodo: 1,5 mg Pt/cm². Cátodo: 2,0 mg Pt/cm².

Como pode ser observado na Tabela 5.3 e na Figura 5.7 o comportamento com relação ao método de preparo dos catalisadores foi o mesmo para os dois suportes de carbono, isto é, os maiores valores para densidade de potência e densidade de corrente foram obtidos para os catalisadores que tiveram uma única resina preparada para os dois metais (catalisadores 3B).

Quando a polimerização entre o ácido cítrico e o etilenoglicol ocorre na presença de metais, complexos metálicos estáveis são formados. Se duas soluções precursoras são adicionadas durante a polimerização, os cátions metálicos de ambos os metais ficam dispersos de forma homogênea nos complexos metálicos formados, permitindo, posteriormente, uma distribuição mais uniforme dos átomos metálicos sobre o suporte de carbono, aumentando atividade eletrocatalítica do material. Isso ocorre porque átomos de platina próximos a átomos de rutênio facilitam a ocorrência do mecanismo bifuncional e/ou eletrônico.¹⁴

Pode ser observado também que os valores de densidade de potência e densidade de corrente foram maiores para os catalisadores preparados com carbono Black Pearls 2000 para os três métodos de preparo, sendo os valores obtidos para os catalisadores 1A/C_{Black Pearls 2000} e 3B/C_{Black Pearls 2000} maiores que os obtidos para o catalisador comercial da E-TEK.

Os melhores resultados obtidos para os catalisadores sintetizados com carbono Black Pearls 2000 devem estar associados com a maior área superficial destes catalisadores, ou seja, com a melhor dispersão das partículas metálicas na superfície do suporte de carbono que, por sua vez, facilita a interação entre eletrodo-eletrólito-reagentes (formação da *three-phase boundary*),^{1,3} como discutido anteriormente.

3.5. Estabilidade

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores Pt-RuO_x/C sintetizados com carbono Black Pearls 2000, foram realizados experimentos de varredura de potencial. Os catalisadores foram submetidos a 2000 ciclos de potencial entre 0,05-0,6 V em solução de ácido sulfúrico 0,5 M e metanol 0,1 M.

A Figura 5.8 mostra a variação da área superficial eletroquimicamente ativa para os três catalisadores.

Para todos catalisadores, ocorreu uma diminuição S_{EAS} após os experimentos de varredura de potencial, assim como para os catalisadores preparados com carbono Vulcan XC-72 (Figura 4.7, capítulo 4). Para o carbono Vulcan XC-72, a redução foi de 12,5%, 2,4% e 30,5% para os catalisadores 1A, 1B e 3B, respectivamente. Para os catalisadores sintetizados com carbono Black Pearls 2000, a redução foi de 6,2%, 2,6% e 11,5%.

Figura 5.8: Variação da área superficial eletroquimicamente ativa dos catalisadores preparados com carbono Black Pearls 2000 após varreduras de potencial entre 0,05-0,6 V. Metanol 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Na Tabela 5.4, são apresentados os resultados obtidos por DRX após os experimentos de varredura de potencial.

Tabela 5.4: Tamanho das partículas e parâmetros de rede dos cristalitos após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,6 V. Metanol 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

		Tamanho de cristalito (nm)	a (Å) (teórico: 3,923)
1A/C _{Black Pearls 2000}	Inicial	8,9	3,921
	0,05-0,6V	8,8	3,917
1B/C _{Black Pearls 2000}	Inicial	7,9	3,912
	0,05-0,6V	7,6	3,908
3B/C _{Black Pearls 2000}	Inicial	7,6	3,922
	0,05-0,6V	7,7	3,915

Assim como para os catalisadores preparados com carbono Vulcan XC-72, ocorreu uma redução nos valores dos parâmetros de rede para todos os catalisadores. Como o potencial durante as varreduras não excedeu 0,6 V, isto é, o potencial de oxidação/redução da Pt que é de 0,8 V vs. ERH¹¹ não foi atingido, impossibilitando a incorporação de átomos de Ru na estrutura cristalina da Pt, a redução nos valores dos parâmetros de rede não deve estar associada a formação de liga Pt/Ru.

Estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados nos dois capítulos anteriores e reforçam a ideia de que distorções e defeitos surgem na estrutura cristalina devido à presença do metanol.¹⁵

Com relação ao tamanho dos cristalitos, o comportamento foi diferente do observado para os catalisadores preparados com carbono Vulcan XC-72. Foi constatado para todos os catalisadores preparados com carbono Vulcan XC-72, exceto para o catalisador 1B/C, que os cristalitos passam por um processo de sinterização durante os experimentos de varredura de potencial (e também experimentos com potencial fixo), resultando em um aumento do tamanho dos cristalitos. Já para os catalisadores sintetizados com carbono Black Pearls 2000, não ocorreu mudança significativa no tamanho dos cristalitos, como pode ser observado na Tabela 5.4.

Como já discutido anteriormente, provavelmente ocorre um melhor dispersão das nanopartículas metálicas sobre o suporte nos catalisadores preparados com carbono Black Pearls 2000, devido sua maior área superficial. Isto foi confirmado pelos resultados obtidos para S_{EAS} (Figura 5.6), já que a S_{EAS} é maior para todos os catalisadores sintetizados com esse carbono, apesar da quantidade de Pt ter sido a mesma utilizada na síntese dos catalisadores preparados com carbono Vulcan XC-72. O fato das partículas estarem mais dispersas sobre o suporte pode estar dificultando o processo de sinterização.

A Tabela 5.5 mostra a concentração de Pt e Ru nas soluções após os experimentos de varredura de potencial.

Tabela 5.5: Concentração de platina e de rutênio obtidas por ICP-MS após os experimentos de varredura de potencial entre 0,05-0,6 V. Metanol 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

	Concentração de Pt (ppb)	Concentração de Ru (ppb)
1A/C_{Black Pearls 2000}	0,6	16,5
1B/C_{Black Pearls 2000}	0,6	10,5
3B/C_{Black Pearls 2000}	0,8	15,3

Comparando os resultados apresentados na Tabela 5.5 com os resultados obtidos para os catalisadores sintetizados com carbono Vulcan XC-72 (Tabela 4.4, capítulo 4), observa-se que a dissolução dos componentes metálicos foi menor para catalisadores preparados com carbono Black Pearls 2000.

Os resultados apresentados no capítulo anterior mostraram que o catalisador cuja mistura resinas/carbono foi submetida à rotação em moinho de bolas antes do tratamento térmico (1B/C_{Vulcan XC-72}) se mostrou mais estável que os demais catalisadores. Ocorreu uma diminuição no tamanho dos cristalitos, a variação na S_{EAS} foi pequena e a dissolução dos componentes metálicos foi baixa.

Para o catalisador 1B/C_{Black Pearls 2000}, a redução da S_{EAS} foi praticamente a mesma observada para o catalisador 1B/C_{Vulcan XC-72}. A dissolução das partículas metálicas suportadas em carbono Black Pearls 2000 também foi baixa e uma redução no tamanho dos cristalitos, apesar de menos significativa, também foi observada.

No entanto, para o catalisador 1B/C_{Black Pearls 2000}, a estabilidade não deve estar associada apenas da rotação em moinho de bolas. A utilização do suporte de carbono Black Pearls 2000 também confere maior estabilidade para este catalisador. Isto pode ser confirmado analisando os resultados para os outros dois catalisadores preparados com carbono Black Pearls 2000.

A redução da S_{EAS} para o catalisador 1A/C_{Black Pearls 2000} foi a metade da observada para o catalisador 1A/C_{Vulcan XC-72} e para o catalisador 3B/C_{Black Pearls 2000} foi um terço da observada para o catalisador 3B/C_{Vulcan XC-72}. A dissolução metálica foi menor e não ocorreu aumento do tamanho dos cristalitos para nenhum dos dois catalisadores preparados com carbono Black Pearls 2000.

4. Conclusões

Os catalisadores sintetizados com carbono Black Pearls 2000 apresentaram maior área superficial eletroquimicamente ativa que os catalisadores preparados com carbono Vulcan XC-72 pelo mesmo procedimento, indicando uma melhor dispersão das partículas metálicas sobre o suporte, uma vez que a quantidade de Pt nos catalisadores foi mantida constante.

Esta melhor dispersão das nanopartículas metálicas sobre o suporte resultou em maiores valores de densidade de potência e densidade de corrente em célula a combustível unitária operando com metanol na fase líquida (DMFC). Para dois dos três catalisadores, o desempenho foi superior ao catalisador comercial da E-TEK.

A dissolução dos componentes metálicos e a redução da S_{EAS} foi menor para os catalisadores preparados com carbono Black Pearls 2000 e o tamanho de cristalito não variou após 2000 varreduras de potencial. Todos estes resultados mostram uma maior estabilidade dos catalisadores preparados com este suporte.

Sendo assim, comparando os resultados de eletroatividade e estabilidade para todos os catalisadores Pt-RuO_x/C obtidos por diferentes métodos e com diferentes suportes de carbono, é possível concluir que o catalisador 3B/C_{Black Pearls 2000} foi o que apresentou os melhores resultados. A utilização do carbono Black Pearls 2000 como suporte, além de conferir maior estabilidade, garantiu uma melhor dispersão das partículas metálicas. Essa melhor dispersão, juntamente com a distribuição mais homogênea dos metais Pt e Ru sobre o suporte devido à forma de preparo da resina, resultou em uma maior eletroatividade.

5. Referências bibliográficas

1. Zainoodin, A. M.; Kamarudin, S. K.; Daud, W. R. W.; Electrode in direct methanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 4606.
2. Antolini, E.; Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**, 88, 1.
3. Dicks, A. L.; The role of carbon in fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2006**, 156, 128.
4. Kim, M.; Park, J. N.; Kim, H.; Song, S.; Lee, W. H.; The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC, *Journal of Power Sources*, **2006**, 163, 93.
5. Watanabe, M.; Saegusa, S.; Stonehart, P.; High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1989**, 271, 213.
6. Kim, P.; Kim, H.; Joo, J. B.; Kim, W.; Song, I. K.; Yi, J.; Preparation and application of nanoporous carbon templated by silica particle for use as a catalyst support for direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, **2005**, 145, 139.
7. Hall, S. C.; Subramanian, V.; Teeter, G. Rambabu, B.; Influence of metal-support interaction in Pt/C on CO and methanol oxidation reactions, *Solid State Ionics*, **2004**, 175, 809.
8. Alarcón, M. C.; Valiente, A. M.; Ramos, I. R.; Ruiz, A. G.; Further insights into the Ru nanoparticles-carbon interactions and their role in the catalytic properties, *Carbon*, **2005**, 43, 2711.
9. Reinoso, F. R.; The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, **1998**, 36, 159.
10. Uchida, M.; Aoyama, Y.; Tanabe, M.; Yanagihara, N.; Eda, N.; Ohta, A.; Electrode in direct methanol fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **1995**, 142, 2572.
11. Angerstein-Kozłowska H., Conway, B. E.; Sharp B. A.; The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces Part I. Resolution of component processes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1973**, 43, 9.
12. Da Silva L. M., De Faria L. A., Boodts, J. F. C.; Determination of the morphology factor of oxide layers, *Electrochimica Acta*, **2001**, 47, 395.
13. Santos, V. P.; Tremiliosi, G.; Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-desorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110), *Química Nova*, **2001**, 24, 856.
14. Waszquez, P.; Lu, G. Q.; Wieckowski, A.; Lu, C.; Rice, C.; Masel, R. I.; UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis, *Electrochimica Acta*, **2002**, 47, 3637.
15. Borges, F. S., Elementos de Cristalografia, **1982**, cap. 13, 425.

Capítulo 6

Conclusões Gerais

Neste trabalho foi investigado a estabilidade de eletrodos de Pt/C e PtRuO_x/C e os mecanismos de degradação destes materiais. Foram utilizadas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria com a finalidade de acelerar os processos de degradação e possibilitar a avaliação dos materiais antes e após o uso prolongado dos mesmos. Estes materiais foram caracterizados quanto a sua estrutura, composição e área superficial.

Os resultados mostraram que a degradação dos eletrocatalisadores está associada a diversos mecanismos, ou seja, a dissolução dos componentes, o aumento do tamanho dos cristalitos, a sinterização das partículas e a consequente diminuição da área superficial eletroquimicamente ativa. O conjunto desses fenômenos leva a uma diminuição da atividade catalítica para a reação de eletrooxidação de metanol. Outra modificação observada é o aumento do grau de liga, ou seja, a formação de liga Pt-Ru durante a ciclagem de potenciais devido a dissolução e redeposição dos componentes metálicos. Isto resulta na modificação das interações entre a superfície do catalisador e as espécies adsorvidas, conforme observado para o H_{ads} e o CO_{ads}.

A degradação dos catalisadores foi mais importante quando metanol estava presente na solução, mostrando que a adsorção de espécies fortemente adsorvidas influi diretamente nos mecanismos de degradação. Outra observação é que as condições de variação cíclica de potenciais provocam uma maior degradação quando comparadas a condição de potencial fixo.

Foi investigada a influência das condições de preparação sobre a estabilidade dos catalisadores. As condições que apresentaram melhores resultados envolvem a utilização de moinho de bolas para a dispersão do suporte de carbono nas resinas precursoras e a preparação de uma única resina contendo platina e rutênio como solução precursora. A primeira condição proporciona atividades intermediárias e maior estabilidade enquanto que a segunda condição resulta na maior atividade catalítica, porém com uma maior dissolução dos componentes catalíticos. Outro fator verificado foi o tipo de suporte de carbono usado, ou seja, o carbono Vulcan XC-72 e o carbono Black Pearls 2000. O carbono Black Pearls 2000 apresenta maior área superficial proporcionando, assim, maior dispersão das partículas e maior área superficial eletroquimicamente ativa. Com isso, os catalisadores preparados com esse suporte apresentaram maior atividade catalítica, menor sinterização e aglomeração, menor dissolução dos componentes e, portanto, maior estabilidade.