

Adriano Caldeira Fernandes

Estudo do desempenho e degradação de catalisadores e membranas em células a combustível de eletrólito polimérico

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Edson Antônio Ticianelli

São Carlos -2009

Tese corrigida em: 16/12/2009

Adriano Caldeira Fernandes

Adriano Caldeira Fernandes

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao
Usuário do SBI/IQSC*

Fernandes, Adriano Caldeira

Estudo do desempenho e degradação de catalisadores e membranas em
células a combustível de eletrólito polimérico. / Adriano Caldeira Fernandes. -
- São Carlos, IQSC, 2009.

114p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos /
Universidade de São Paulo, 2009.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antônio Ticianelli

1. Célula a combustível. 2. Reação de redução oxigênio. 3.
Degradação. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha noiva Milena Martins de Andrade por todo amor, carinho, companheirismo, compreensão e respeito.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado a oportunidade de estar neste mundo.

A minha mãe, Terezinha de F. C. Fernandes, minha irmã Alessandra C. Fernandes, Carmem Cadeira Fernandes (avó), José Fernandes (meu avô) “in memória” e a todos os demais membros de minha família.

Agradeço em particular:

Ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli pela inestimável orientação no decorrer deste trabalho.

A Valdecir Antonio Paganin e a Maristela Elisabete Pereira técnicos do IQSC e a todos os demais, que direta ou indiretamente colaboraram para o andamento deste trabalho.

A todos os colegas de laboratório: Pietro Papa, Flávio Nikkei, Kênia e Andressa que com certeza participaram de minha formação científica.

Ao Instituto de Química de São Carlos-USP, pelo apoio institucional.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton-LNLS, pela realização dos experimentos de absorção de raios x.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos que moraram comigo ao longo deste período: Sebastião, Tiago, Edson, André, Lucas e Paulo que tornaram esta jornada mais leve, divertida e marcante.

Aos amigos que residem em Belém, que sempre acreditaram no meu sucesso.

Muito obrigado a todos!

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de Figura	iii
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	7
1.1 Células a combustível de eletrólito polimérico.....	7
1.2.1 Catálise da RRO	9
1.2.2 Parâmetros da célula unitária	11
1.2.2.1 Camada difusora	12
1.2.2.2 Camada catalisadora	13
1.2.2.3 Membrana polimérica	15
1.3 Durabilidade	17
1.3.1 Corrosão do suporte de carbono	18
1.3.2 Degradação de partículas do catalisador	21
1.3.3 Degradação da membrana	28
1.4 Objetivos	30
2. EXPERIMENTAL	31
2.1 Preparação dos catalisadores dispersos em carbono preparados pelo método de impreganação.....	31
2.2 Caracterização física dos catalisadores	31
2.2.1 Caracterização por espectroscopia dispersiva de raios x (EDS)	31
2.2.2 Caracterização por DRX e MET	32
2.2.3 Caracterização por absorção de raios x (XAS)	33
2.3 Caracterização eletroquímica dos catalisadores em meia célula	34
2.4 Conjunto membrana-eletrodo	35
2.4.1 Medidas em célula unitária	36
2.4.2 Procedimento para degradação acelerada dos catalisadores	37
2.4.3 Procedimento para degradação acelerada da membrana de Nafion®	38
2.5 Infravermelho com transformada de Fourier	38
2.6 Microscopia eletrônica de varredura	38
2.7 Cruzamento de hidrogênio através de membrana	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
3.1 Catalisadores a base de platina, comerciais e preparados pelo método de impregnação	40
3.1.1 Propriedades físicas dos catalisadores	40
3.1.2 Estudo eletroquímico em meia célula	48
3.1.3 Estudos em célula unitária	56
3.1.4 Efeitos da degradação acelerada dos catalisadores	74
3.2 Avaliação de membranas de Nafion®	83
3.2.1 Efeitos da temperatura da célula e dos umidificadores	83
3.2.2 Efeitos da pressão dos gases	86
3.2.3 Efeitos da carga de Nafion® na camada catalisadora do cátodo	89
3.2.4 Efeitos da degradação da membrana	91
4 CONCLUSÕES	97
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

Resumo

Neste trabalho, a reação de redução de oxigênio (RRO) foi estudada em catalisadores nano-particulados de Pt e ligas de PtM (M = Co, Cr, Fe e Ni) suportados em carbono, preparados localmente por método de impregnação, para aplicação em células a combustível de eletrólito polimérico (CCEP). A caracterização física destes materiais foi realizada através das técnicas de energia dispersiva de raios x (EDS), difração de raios x (DRX), absorção de raios x (XAS) e microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os testes eletroquímicos dos catalisadores foram realizados com o uso de voltametria cíclica, medidas de polarização em estado estacionário e espectroscopia de impedância eletroquímica. Estes estudos foram conduzidos em meia-célula usando eletrodos de disco/anel rotatórios e tendo ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito e em células unitárias CCEP contendo membranas de Nafion[®] 212 (N212) e Nafion[®] 112 (N112), alimentadas com H₂ no ânodo e O₂/ar no cátodo, em diferentes temperaturas e pressões. Finalmente, foram também realizados estudos de durabilidade tanto dos catalisadores como das membranas poliméricas, os quais foram submetidos a procedimentos de degradação acelerada (PDA). Os resultados dos estudos em meia-célula mostraram que os catalisadores bimetálicos (PtM) são menos ativos cataliticamente para a RRO comparados à Pt pura, fatos que não se confirmaram nos testes em células unitárias. Por outro lado, após a aplicação do PDA os catalisadores apresentaram mudanças significativas em suas propriedades estruturais e eletrônicas que levaram à diminuição da atividade frente a RRO. No geral as células a combustível com N212 apresentaram melhor desempenho do que aquelas com N112, quando operadas com ar no cátodo, porém os estudos confirmaram que a degradação da membrana leva à redução do desempenho devido o aumento do cruzamento de gás, principalmente de H₂.

Abstracts

In this work, the oxygen reduction reaction (ORR) was studied on nano-particulated Pt and PtM (M = Co, Cr, Fe e Ni) alloy electrocatalysts supported on carbon, prepared by an impregnation method, for utilization on polymer electrolyte fuel cell (PEFC). The physical properties of the materials have been investigated by energy dispersive X-ray analyses (EDX), X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption spectroscopy (XAS), and scanning and transmission electron microscopy. The electrochemical investigations were carried out using cyclic voltammetry, steady state polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy. Studies were conducted on half-cells with rotating ring-disk electrodes having 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ as electrolyte and on PEFC single cells built with Nafion[®] 212 (N212) and Nafion[®] 112 (N112) membranes, feed with H₂ and O₂/air at several temperatures and pressures. Finally, durability studies of either, the catalysts and membranes, were carried out, after they were submitted to accelerated degradation procedures (ADP). The half-cell results indicated a lower activity for the ORR of the bimetallic electrocatalysts, compared to pure Pt, but this was not confirmed by the single cell tests. On the other hand, after the ADP, the catalysts showed significant changes on the morphological and electronic properties, which leaded to a reduction of the activity for the ORR. The single cells with N212 presented higher performance than those with N112, when operating with air supplied cathodes, but the results confirmed that the degradation of the membranes leads to a reduction of the fuel cell performance by increasing the gas crossover, mainly of H₂.

Lista de Ilustrações

Figura 1. 1: Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio ácido.	11
Figura 1. 2: Secção transversal de uma célula a combustível de eletrólito polimérico..	12
Figura 2. 1: Desenho esquemático de uma célula unitária.	37
Figura 3. 1: Difratoograma dos catalisadores preparados por impregnação e Pt-ET.....	42
Figura 3. 2: Difratoograma dos catalisadores PtM-MI obtidos em velocidade lenta e menor extensão de 2θ	42
Figura 3. 3: Difratoograma dos catalisadores comerciais.....	43
Figura 3. 4: Micrografias obtidas por MET para os catalisadores PtCo-MI, PtFe-MI, PtNi-MI e PtCr-MI. Magnificação de 300 kx.	44
Figura 3. 5: Espectro de XANES na borda L_3 da Pt (11564 eV) do catalisador de Pt-ET em diferentes potenciais (vs. ERH) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	46
Figura 3. 6: Espectro de XANES na borda L_3 da Pt (11564 eV) dos catalisadores preparados por impregnação e Pt-ET em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Potencial de polarização 400 mV (superior) e 900 mV (inferior).	47
Figura 3. 7: Curva de polarização de estado estacionário para a Pt-ET frente à RRO em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . (superior) eletrodo do anel, (abaixo) eletrodo de disco.	48
Figura 3. 8: Curva de polarização de estado estacionário para os catalisadores Pt-ET e PtM-MI frente à RRO em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . (superior) eletrodo do anel, (abaixo) eletrodo de disco.	49
Figura 3. 9: Curva de polarização de estado estacionário para os catalisadores Pt-ET e ligas PtM-ET frente à RRO em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . (superior) eletrodo do anel, (abaixo) eletrodo de disco.	49
Figura 3. 10: Gráfico de Koutecky-Levich para a RRO sobre Pt-ET em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} em diferentes potenciais.....	53
Figura 3. 11: Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para Pt-ET e catalisadores PtM-MI frente à RRO em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	55
Figura 3. 12: Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa Pt-ET e PtM-ET frente à RRO em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	55
Figura 3. 13: Voltamogramas cíclicos para os catalisadores PtM-MI e da Pt-ET, $v = 50$ mV s^{-1} , $T =$ ambiente.	57

Figura 3. 14: Área eletroquimicamente ativa obtido dos voltamogramas cíclicos para os catalisadores preparados pelo método de impregnação.....	57
Figura 3. 15: Área eletroquimicamente ativa obtido dos voltamogramas cíclicos para os catalisadores comerciais.	58
Figura 3. 16: Curvas de polarização para os eletrodos contendo os eletrocatalisadores PtM-MI e Pt-ET, em diferentes pressões. Direita: curvas de Tafel corrigidas por queda ôhmica.	62
Figura 3. 17: Curvas de polarização para os eletrodos contendo os eletrocatalisadores comerciais, em diferentes pressões. Direita: curvas de Tafel corrigidas por queda ôhmica.	63
Figura 3. 18: Curvas de polarização para os eletrodos contendo os eletrocatalisadores PtM-MI e PtM-ET, operando a 70 °C e 1:1 atm. Inserido: curvas de Tafel corrigidas por queda ôhmica.	65
Figura 3. 19: Esquema do eletrodo de difusão de gás	66
Figura 3. 20: Espectros de impedância dos eletrocatalisadores PtM-MI da Pt-ET em diferentes pressões e a 0,1 A cm ⁻²	70
Figura 3. 21: Difratoograma dos catalisadores: (esquerda) Pt-ET e PtCo-ET; (direita) PtFe-MI e PtCo-MI, antes e após procedimento de degradação acelerada.	71
Figura 3. 22: Espectro de XANES na borda L ₃ da Pt (11564 eV) em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ dos catalisadores degradados.....	74
Figura 3. 23: Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt-ET durante o procedimento de degradação acelerado, v = 50 mV s ⁻¹ , T = 70 °C.	75
Figura 3. 24: Comparação da redução de área eletroquimicamente ativa durante o procedimento de degradação acelerada	76
Figura 3. 25: Curvas de polarização dos eletrodos ao longo do procedimento de degradação acelerada.	79
Figura 3. 26: Espectros de impedância dos eletrocatalisadores ao longo do procedimento de degradação acelerada em pressão de 1:1 atm (H ₂ /ar) e a 0,1 A cm ⁻²	83
Figura 3. 27: Curva de polarização de estado-estacionário para células unitárias em várias temperaturas com membranas N212 (símbolo sólido) e N112 (símbolo aberto), operando com H ₂ (2,0 atm) e ar (3,0 atm) no ânodo e cátodo, respectivamente. T _{H₂} = T _{Célula} = T _{ar} . Todos os eletrodos com 0,4 mg Pt cm ⁻²	84
Figura 3. 28: Curva de polarização de estado-estacionário para células unitárias com membrana N212 em várias temperaturas de umidificação dos gases, operando com H ₂ (2,0 atm) e ar (3,0 atm) no ânodo e cátodo, respectivamente.....	86

Figura 3. 29: Curva de polarização de estado-estacionário para células unitárias com membranas N212 (símbolo sólido) e N112 (símbolo aberto), operando com H₂ e ar em várias pressões. T_{H₂} = T_{Célula} = T_{ar}..... 87

Figura 3. 30: Espectros de impedância em várias densidades de corrente (■ 0,10; ● 0,30; ▲ 0,50; ▼ 0,70; □ 0,90; ○ 1,10; △ 1,30; ▽ 1,50; X 1,70; + 1,90 A cm⁻²) para células unitárias com membrana N212; a) H₂ (1.0 atm)/ar (1.0 atm); b) (2.0 atm)/ar (3.0 atm) and c) H₂ (2.0 atm)/ar (5.0 atm). T_{H₂} = T_{Célula} = T_{ar} = 70 °C..... 90

Figura 3. 31: Curva de polarização de estado-estacionário para células unitárias operando com H₂ (2,0 atm) e ar (3,0 atm) ânodo e o cátodo, respectivamente, para várias cargas de Nafion® na camada catalisadora dos cátodos (ânodo com 30 e 35 %) T_{H₂} = T_{Célula} = T_{ar} = 70 °C..... 92

Figura 3. 32: Espectro de FTIR de membranas N212 e N112, antes (A e B) e após (C-F) procedimento de degradação acelerada, por 24 h e 48 h..... 93

Figura 3. 33: Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das membranas (500x): Nafion® N112 (a) nova, após: (c) 24h e (e) 48 h de degradação; Nafion® N212 (b) nova, após: (d) 24h e (f) 48 h de degradação..... 94

Figura 3. 34: Micrografias eletrônicas de varredura das secções transversais das membranas (500x): Nafion® N112 (a) nova, após: (c) 24h e (e) 48 h de degradação; Nafion® N212 (b) nova, após: (d) 24h e (f) 48 h de degradação..... 95

Figura 3. 35: Curvas de polarização de estado estacionário (escala logarítmica) para células unitárias com membrana N212 nova e após degradação acelerada por 24 h e N112 após degradação acelerada. H₂ (1,0 atm)/ar (1,0 atm). T_{H₂} = T_{Cell} = T_{ar} = 70 °C. 96

Figura 3. 36: Oxidação do cruzamento de hidrogênio de membranas novas e degradadas. (A) N212, (B) N112 membranas novas; (C) N112, (D) N212 membranas após 24h de degradação..... 97

Lista de Tabelas

Tabela 3. 1: Composição, tamanho médio de partícula e parâmetro de rede obtidos a partir dos catalisadores preparados por impregnação.....	40
Tabela 3.2: Coeficientes de Tafel e área eletroquimicamente ativa dos catalisadores...	54
Tabela 3.3: Parâmetros cinéticos (E^0 , b, R) obtidos a partir de ajustes não linear para eletrodos estudados, em temperatura de 70 ⁰ C e diferentes pressões de operação.....	60
Tabela 3.4: Tamanho médio de partícula dos catalisadores antes e após procedimento de degradação acelerada.....	72
Tabela 3.5: Parâmetros cinéticos (E^0 , b, R) obtidos a partir de ajustes não linear para eletrodos após 1500 ciclos voltamétricos, em temperatura de 70 ⁰ C e diferentes pressões de operação.	80
Tabela 3.6: Parâmetros cinéticos (E^0 , b e R) obtidos a partir de ajustes da Eq. (3.5) para resultados de polarização experimental de células unitárias com membranas N212 e N112 em diferentes temperaturas. Valores de OCP (potencial de circuito aberto), R_{EIS} (resistência de alta frequência) e potência (0,7 V) (densidade de potência a 0,7 V) também estão inclusos. $T_{H_2} = T_{Célula} = T_{ar}$	85
Tabela 3.7: Parâmetros cinéticos (E^0 , b e R) obtidos a partir de ajustes da Eq. (3.5) para resultados de polarização experimental de células unitárias com membranas N212 e N112 em diferentes pressões. Valores de OCP (potencial de circuito aberto), R_{EIS} (resistência de alta frequência) e potência (0,7 V) (densidade de potência a 0,7 V) também estão incluídos $T_{H_2} = T_{Célula} = T_{ar} = 70$ °C.....	88
Tabela 3.8: Parâmetros cinéticos (E^0 , b e R) obtidos a partir de ajustes da Eq. (3.5) para resultados de polarização experimental na Fig. (3.31), para células unitárias cátodos com diferentes cargas de Nafion®.	91

1. INTRODUÇÃO

As células a combustível são sistemas eletroquímicos capazes de converter a energia química de uma variedade de combustíveis diretamente em energia elétrica, como também ocorre nas pilhas e baterias em geral. Na célula, o combustível é continuamente oxidado em um dos eletrodos, o ânodo, enquanto o oxigênio é reduzido no outro eletrodo, o cátodo. A reação se completa com a circulação dos elétrons no circuito externo, que realizam o trabalho elétrico. Atualmente, o combustível que tem apresentado o maior interesse prático é o hidrogênio, porém células que utilizam diretamente metanol como combustível já existem, mas as correntes obtidas ainda são bastante inferiores. Assim, quando se dispõe de combustíveis como: gás natural, metanol, etanol, biogás, etc. Um procedimento comum é submeter o combustível a uma reforma a vapor para se obter o hidrogênio que é introduzido na célula [1].

1.2 Células a combustível de eletrólito polimérico

Dentre os diferentes tipos de células a combustível ressalta-se a célula de eletrólito polimérico (PEMFCs), a qual tem atraído atenção mundial como dispositivo promissor para substituir motores à combustão, principalmente por causa de seu elevado desempenho e baixo nível de emissão de poluentes. Apesar das PEMFCs terem passado por grandes desenvolvimentos na última década, existe ainda a necessidade de melhorar o desempenho, aumentar a estabilidade e reduzir os custos antes das células a combustível entrarem definitivamente no mercado [2-8].

Nesse tipo de célula combustível, o eletrólito é uma membrana polimérica umedecida com água, que é excelente condutora de próton quando opera em

temperatura menor do que 100 °C. Platina é o catalisador usualmente empregado nos eletrodos que é ancorado numa matriz hidrofóbica de carbono. Neste caso, para evitar o envenenamento dos eletrodos, deve-se utilizar hidrogênio com muito baixo teor de CO (que é um subproduto do processo de reforma), porém o ar atmosférico pode ser perfeitamente utilizado como agente oxidante. Deve ser notado que este tipo de célula é considerado o mais adequado para um uso futuro em veículos elétricos, em razão da elevada densidade de potência, que pode chegar a 1 kW/kg sem considerar os componentes periféricos, como, reformador, compressores, motor elétrico, etc.

No início dos anos 60 este tipo de célula foi empregado nos vôos espaciais Gemini como fonte auxiliar de energia elétrica e da água potável (produto da reação da célula) que era bebida pelos astronautas. Para este propósito foram utilizados módulos de 1 kW fabricados pela General Electric (EUA) que na época utilizava uma membrana de poliestireno sulfonada como eletrólito e eletrodos com elevadas cargas de platina (da ordem de 20 mg/cm²). Embora funcionasse muito bem por 1-2 semanas (duração das missões espaciais), os módulos apresentavam problemas com relação à estabilidade do eletrólito e a alta carga de platina nos eletrodos. O problema com o eletrólito foi parcialmente resolvido no final da década de 60 quando o Nafion® foi descoberto pela DuPont (EUA). Nos 20 anos que se seguiram as pesquisas conduziram a uma considerável diminuição da carga de platina nos eletrodos, de aproximadamente 20 mg/cm² para 4 mg/cm², porém, esta carga do catalisador nobre ainda era considerada excessivamente elevada.

No final da década de 80 foi demonstrado que a célula com membrana polimérica poderia operar com eletrodos contendo baixas cargas de catalisador, em níveis de 0,2 mg Pt/cm² [9, 10]. Em função deste fato houve um aumento acentuado do interesse pela tecnologia sendo que atualmente centenas de grupos têm realizado pesquisas neste

sistema. Os trabalhos de pesquisas atuais são feitos em diversas fases as quais envolvem [11-14]: (a) estudos básicos de desenvolvimento e aprimoramento de catalisadores para as reações dos eletrodos de difusão de gás; (b) estudo do balanço de água na membrana polimérica, que constitui um ponto crucial neste sistema; (c) desenho dos distribuidores de gases ("flow field") que são importantes para a operação em altas densidades de corrente; (d) o desempenho de módulos operacionais com potência da ordem de 10-300 kW.

O desempenho das PEMFC é limitado devido à perdas causadas por fatores relacionados à membrana, eletrodo e o sistema eletrônico. Perdas catódicas, particularmente quando a célula está usando ar como combustível oxidante, são significantes e devem ser originadas de: i) cinética interfacial limitada; ii) condutividade protônica limitada na camada catalisadora; iii) permeabilidade efetiva limitada do oxigênio na camada catalisadora, iv) difusão do gás na camada difusora [15-19].

1.2.1 Catálise da RRO

Dos vários obstáculos existentes para comercialização de células a combustível do tipo PEMFC, destaca-se o elevado custo dos metais nobres usados como eletrocatalisadores. A necessidade de se utilizar metais nobres justifica-se no fato da reação de redução de oxigênio (RRO) no cátodo ser muito lenta, o que leva a perdas apreciáveis na eficiência do sistema. Isto é reflexo do fato de que a densidade de corrente de troca do eletrodo de oxigênio é muito baixa (10^{-10} A cm⁻²) em temperatura ambiente. Assim, a RRO é o foco de muitas pesquisas em eletroquímica [20], em particular por esta reação apresentar complicada cinética e requerer o uso de eletrocatalisadores bastante eficientes.

A reação de redução de oxigênio ocorre através de um grande número de caminhos reacionais [21, 22], mas geralmente verifica-se que a reação procede por dois mecanismos clássicos em meio ácido:

1) Mecanismo peróxido ou mecanismo de 2-elétrons



sendo que o peróxido pode ser reduzido em uma etapa posterior:



ou sofrer decomposição química segundo:



2) Mecanismo direto ou mecanismo 4-elétrons



A distinção entre estes dois tipos de mecanismos é bastante difícil já que, mesmo no mecanismo de redução direta, também pode envolver a formação de peróxido. A avaliação da extensão com que ocorre a formação de peróxido é geralmente estabelecida através da técnica de eletrodos de disco-anel rotatório, sendo o anel usado unicamente para monitorar a produção de peróxido produzida no eletrodo de disco [21].

O potencial E^0 de cada equação representa o valor padrão da reação em função do eletrodo de referência de hidrogênio a 25 °C. A Figura 1.1 exibe o quadro com as possíveis rotas reacionais para reação de redução de oxigênio. De acordo com esse esquema (Figura 1.1), há três formas pelas quais as moléculas de oxigênio podem se adsorver na superfície do eletrodo, sendo elas indicadas pelos modelos de Griffith, Pauling e Ponte [22]. Se a adsorção seguir os modelos de adsorção de Griffith e de Ponte, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. Por outro lado, se a adsorção

seguir o modelo de Pauling, eventualmente a redução dar-se-á segundo um mecanismo envolvendo 2 elétrons resultando como produto o H_2O_2 , notando-se que, neste caso não ocorre a ruptura da ligação O-O. Adicionalmente, as etapas de adsorção poderão ocorrer simultaneamente e a preponderância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos, das propriedades eletrônicas e do espaçamento entre os sítios ativos ou, em outras palavras, do material eletródico e/ou das condições experimentais empregadas.

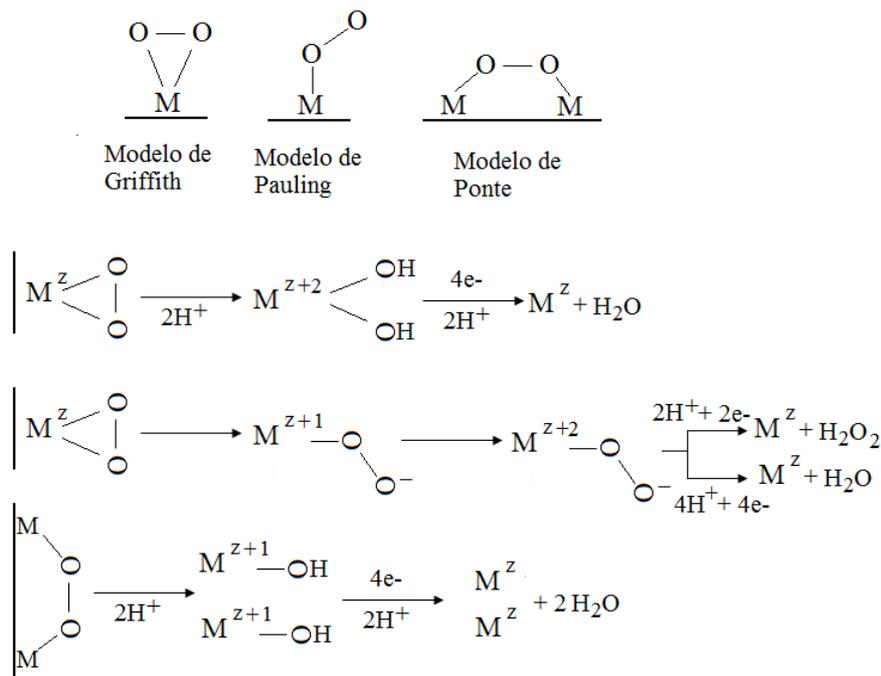


Figura 1. 1: Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio ácido.

1.2.2 Parâmetros da célula unitária

A Figura 1.2 exibe um esquema da secção transversal de uma célula unitária do tipo PEM. Na estrutura básica da célula a combustível a membrana eletrolítica está em contato direto com a camada catalisadora do ânodo (lado esquerdo) e com a camada catalisadora do cátodo (lado direito), e cada camada catalisadora está em contato com as

correspondentes camadas difusoras. A membrana, as camadas catalisadoras e as camadas difusoras constituem o chamado conjunto membrana-eletrodo (MEA).

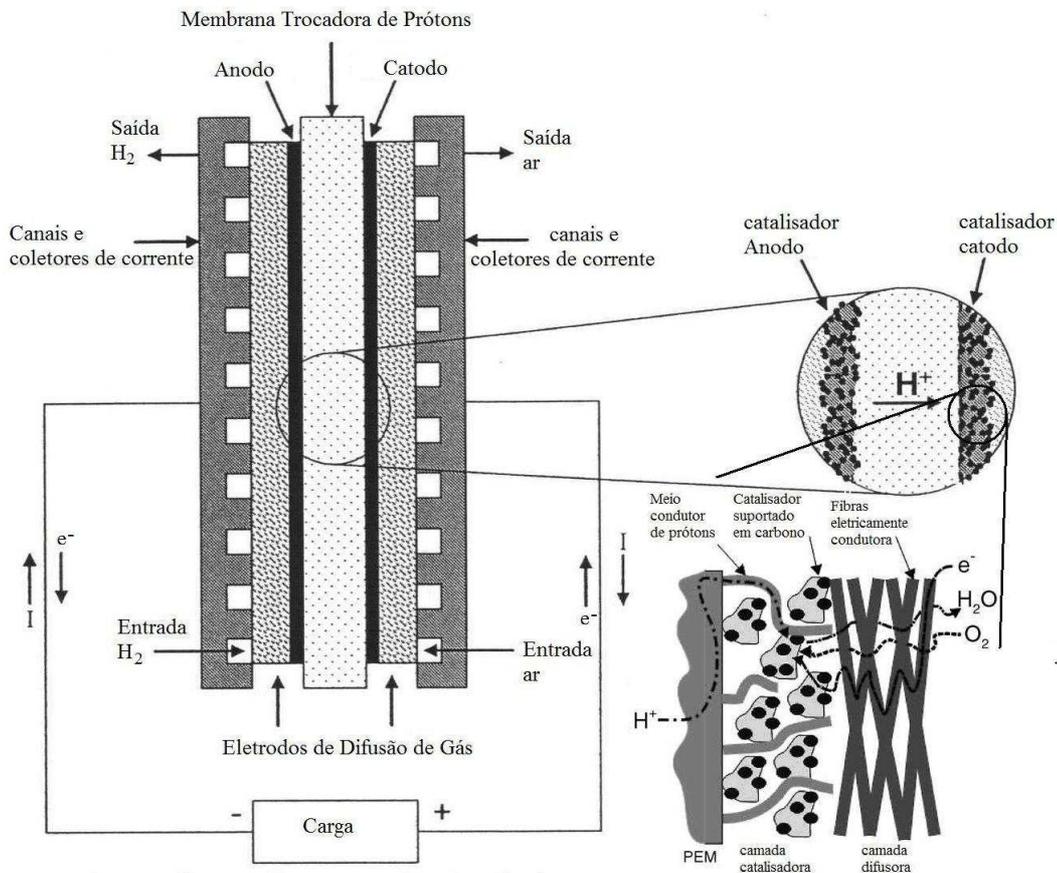


Figura 1. 2: Seção transversal de uma célula a combustível de eletrólito polimérico.

1.2.2.1 Camada Difusora

A camada difusora é um dos componentes do conjunto membrana-eletrodo (MEA) de grande importância para o bom funcionamento da célula [23]. Ela cumpre funções básicas de: i) distribuir os gases reagentes; ii) facilitar a remoção de produtos; iii) conectar a camada catalisadora aos circuitos elétricos externos e iv) servir de suporte mecânico ao eletrodo. Esta camada é feita com materiais porosos e eletricamente condutores, sendo tipicamente usado na sua fabricação: tecido ou papel de carbono como substrato e pó de carbono.

1.2.2.2 Camada catalisadora

A camada catalisadora está em contato direto com a membrana e a camada difusora. Ela também é referida como a camada ativa. Tanto no ânodo quanto no cátodo, a camada catalisadora é o local da reação de semi-célula em uma célula a combustível de eletrólito polimérico. A camada catalisadora pode ser aplicada tanto sobre a membrana quanto sobre a camada difusora. Em ambos os casos, o objetivo é colocar as partículas catalisadoras, platina ou ligas de platina, o mais próximo da membrana [5]. Como descrito na secção 1.1, a primeira geração de células tipo PEM utilizava grandes quantidades de platina para se alcançar adequada atividade catalítica, e um grande número de pesquisas têm focado na redução da carga deste catalisador. Esta redução é comumente alcançada pelo desenvolvimento de métodos que aumentam a utilização da platina que é depositada. Recentemente, cargas de platina tão baixas quanto $0,014 \text{ mg cm}^{-2}$ foram registradas usando um novo método de sputtering [24]. Como uma consequência dos esforços realizados, o custo do catalisador não é mais a principal barreira para comercialização das células a combustível tipo PEM.

Existem uma variedade de propriedades da camada catalisadora que tem que ser cuidadosamente otimizada para alcançar elevada utilização do material catalisador: difusividade do reagente, condutividade iônica e elétrica, e o nível de hidrofobicidade têm que ser cuidadosamente balanceados.

Como visto na secção 1.2.1, a cinética da reação de redução de oxigênio é o maior responsável pela polarização que ocorre no cátodo de células a combustível devido à sua baixa velocidade. Assim, as pesquisas por catalisadores para a reação de redução de oxigênio (RRO) mais ativos, de menor custo e com maior estabilidade do que a Pt pura tem resultado no desenvolvimento de ligas de Pt. É registrado que ligas de platina com

metais de transição como V, Ni, Fe, etc., aumentam a atividade catalítica para a RRO [25-27].

Esta melhora é atribuída a várias mudanças estruturais, as quais dependem da metodologia de fabricação da liga, como por exemplo, i) estreitamento da distância interatômica Pt–Pt; ii) alteração da vacância dos orbitais $5d$ da platina, devido à uma fina camada superficial de óxidos que cobre os átomos da liga; iii) existência de uma estrutura ordenada Pt_3M ; iv) combinação dos efeitos eletrônico (vacância das bandas $5d$ da platina) e geométrico (distância da ligação Pt–Pt); v) tamanho de partículas dos catalisadores que influencia na área total e que pode levar a diferentes geometrias da célula unitária e a diferentes ocupações da banda $5d$ da platina. Pode se ressaltar ainda que mudanças nas condições operacionais (pressão, temperatura, etc.) podem também levar a um aumento na eletroatividade dos materiais.

Observa-se na literatura vários estudos da atividade de ligas PtM/C sobre a reação de redução de oxigênio. Xiong *et al.* [15] estudaram catalisadores de liga de Pt suportada em carbono preparados pelo método de micro emulsão e por uma rota de alta temperatura. Os materiais foram caracterizados por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} e por curvas de polarização em célula unitária. As ligas catalisadoras preparadas pelo método de micro emulsão exibiram maior área superficial eletroquimicamente ativa do que aquelas preparadas pela rota de alta temperatura. Entre as várias ligas catalisadoras investigadas, o catalisador Pt–Co/C preparado por micro emulsão mostrou o melhor desempenho com a máxima atividade catalítica e menor perda por polarização. Após o tratamento térmico a $200\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera redutora, a atividade catalítica do catalisador Pt–Fe/C foi aumentada, provavelmente devido à limpeza da superfície e o aumento na área superficial eletroquímica. O estudo

demonstrou que o método de micro emulsão é uma rota promissora no desenvolvimento de eletrocatalisadores de elevada atividade para células a combustível.

Yano *et al.* [25] desenvolveram um método de encapsulamento modificado para preparar catalisadores de Pt e PtM sobre carbono para a RRO. O método desenvolvido apresenta duas características importantes na preparação de catalisadores que são o excelente controle no tamanho de partículas juntamente com uma composição uniforme, propriedades essenciais para a reação de redução de oxigênio. Todas as ligas obtidas apresentaram maior atividade eletrocatalítica para a RRO do que a platina, seguindo a seguinte ordem no aumento de atividade $Pt < PtNi < PtFe < PtCo < PtV < PtCr$. O método pode ser utilizado na preparação de vários tipos de ligas (binárias, ternárias ou mais).

1.2.2.3 – Membrana polimérica

A membrana eletrolítica é uma das mais importantes partes do conjunto membrana-eletrodo (MEA) da PEMFC. Ela funciona como condutor iônico, barreira de gás e suporte mecânico para o MEA. Um dos problemas da membrana eletrolítica polimérica é o gerenciamento de água, pois o desempenho e a durabilidade deste tipo de célula dependem do balanço de água [14, 28-38]. Se a membrana não está adequadamente hidratada, ela exibe uma elevada resistência o que pode provocar um elevado dano, porém qualquer excesso de água tem que ser removido para evitar a inundação do eletrodo. O estado de hidratação da membrana é fortemente afetado pelo transporte interno de água, o qual é dominado por três mecanismos denominados de: arraste eletro-osmótico, convecção e difusão inversa. O primeiro é causado pela migração do próton a partir do ânodo para o cátodo. O segundo é devido à gradientes de

pressão de gás na célula a combustível, enquanto o último é devido à existência de gradientes de concentração de água entre o cátodo e o ânodo [33]. Quando a quantidade de água líquida é elevada, ela bloqueia os poros da camada catalisadora, impede o fluxo de gases e limita o acesso de reagentes aos sítios catalíticos.

O problema de transporte de água na membrana tem sido objeto de vários estudos teóricos e experimentais [11, 12, 14, 36]. Em algumas situações particulares, o efeito do arraste eletro-osmótico, em combinação com a difusão do vapor de água que satura os gases reagentes, pode limitar o transporte de prótons através do eletrólito polimérico e possivelmente tornar-se a etapa determinante de velocidade do processo cinético-eletroquímico global. Entretanto, devido às condições em que este fenômeno é usualmente investigado, é freqüentemente concluído que o transporte de água não é um fator limitante para na operação do sistema [39]. Este é o caso das células que operam com H_2 /ar sob pressão a 80 °C suprida com gases supersaturados com vapor e onde se usam membranas extremamente finas. Nesta situação, a limitação por difusão do oxigênio no ar antecipa qualquer eventual efeito que possa ser causado pelo transporte de água na membrana [39], tornando-se uma etapa limitante na operação da célula em altas densidades de corrente.

Parâmetros, tais como, pressão, umidificação e temperatura têm forte influência no desempenho das células a combustível. Sethuraman *et al.* [40], mostraram que a umidificação dos gases afeta a estabilidade mecânica das membranas, principalmente quando a operação da célula a combustível é feita com freqüente ciclo de liga-desliga. Freqüentes ciclos de hidratação e secagem da célula causam estresse mecânico à membrana. Paganin *et al.* [41] demonstraram que altas temperaturas provocam severa perda de água por evaporação. Eles mostraram que a temperatura ótima para conseguir

um bom desempenho da PEMFC é 80 °C para a célula, 85 °C e 95 °C para os umidificadores de oxigênio e hidrogênio, respectivamente.

1.3 Durabilidade

Como descrito anteriormente, a tecnologia das células a combustível apresenta várias vantagens que a tornam atraentes dispositivos para utilização como conversores de energia para aplicações móveis e estacionárias. Como discutido na secção 1.2.2.2, a questão do elevado custo dos materiais catalisadores é um dos grandes empecilhos para a comercialização da célula. Porém, além do custo, a durabilidade da célula é outro ponto chave a ser superado antes da célula a combustível entrar definitivamente no mercado. Até o momento, o tempo de vida operacional para aplicações reais não satisfazem as necessidades de durabilidade exigidas, que é de 5000 h para carros, 20000 h para ônibus, e 40000 h para aplicações estacionárias [42-44].

Para aumentar o tempo de vida da célula a combustível do tipo PEM é necessário um profundo entendimento dos mecanismos de falhas de cada componente. Deste modo, muitos grupos de pesquisa têm se dedicado à questão de degradação e estabilidade das células a combustível [2, 42-67]. Como resultado, os estudos realizados apontam vários fatores responsáveis pela queda de desempenho da célula a combustível, sendo o principal deles a perda de atividade dos catalisadores na camada catalisadora, que ocorre devido a vários problemas, tais como: corrosão do suporte de carbono [2, 52, 53, 56, 59], perda de catalisador ocasionada por dissolução ou desligamento da partícula catalisadora do suporte [47, 49-51, 63, 66], e/ou aumento do tamanho de partícula do catalisador devido à sinterização, aglomeração ou redeposição do catalisador [45, 46, 54, 55, 57, 67].

Antes de procurar entender os mecanismos de degradação que ocorrem na camada catalisadora, deve-se entender porque os catalisadores sofrem degradação na PEMFC. Dois fatores são apontados como os responsáveis, o primeiro de origem intrínseca ao catalisador e o segundo devido às condições de operação da PEMFC. Os catalisadores estão sujeitos a oxidação eletroquímica por causa das severas condições de operação [42, 68, 69], por exemplo, o cátodo na PEMFC está sob condição fortemente oxidante, elevada quantidade de água, baixo pH (<1), alta temperatura (70–90 °C), e elevado potencial (0,6–1,2 V); quando a célula a combustível opera fora das condições ideais, como por exemplo, falta de gases reagentes ou com baixa umidificação, os problemas de degradação são ainda mais graves e podem ocasionar danos irreversíveis à célula [51, 58, 61].

A degradação dos catalisadores pode ser dividida em dois aspectos: metais catalisadores (Pt e ligas de Pt) e o suporte de carbono, ressalta-se que a degradação de um influencia diretamente a degradação do outro, pois o metal catalisador, em particular a Pt, acelera a oxidação do carbono, e a oxidação do carbono catalisa a sinterização da Pt [43, 70].

1.3.1 Corrosão do suporte de carbono

O suporte de carbono de elevada área superficial presente nos eletrodos da PEMFC é suscetível a condições de corrosão, que já foram citadas anteriormente, na presença de elevadas concentrações de oxigênio. Átomos de oxigênio ou grupos hidroxila são gerados pelas partículas do catalisador, que em elevada temperatura, reagem com os átomos de carbono para gerar produtos gasosos, tais como, CO e CO₂. Além disso, durante as operações de liga e desliga da célula, o potencial local do

cátodo pode alcançar valores tão altos quanto 1,5 V, o que significativamente acelera a corrosão do carbono [44, 69].

Estudos do papel da Pt na aceleração da velocidade de corrosão do carbono usado nos eletrodos da PEM foram realizados por Roen *et al.* [59]. Quando os eletrodos de um MEA possuem apenas carbono (sem catalisador), estes exibiram baixo nível de emissão de CO₂ em altos potenciais medidos através de espectroscopia de massas. Quando a platina estava presente no eletrodo como Pt/C, a velocidade da emissão de CO₂ era maior do que no eletrodo com apenas carbono em temperaturas mais baixas do que 50 °C. Além do mais, a magnitude dos picos de CO₂ medido em função do potencial da célula mostrou-se dependente da fração em massa de Pt no eletrodo. Além disso, um pico que aparece em baixo potencial, entre 0,4-0,6 V vs. ERH, apresentou-se dependente do tipo de catalisador. Quando um eletrodo de PtRu/C foi investigado, notou-se que a emissão de CO₂ ocorre em potencial ~0,1 V mais negativo do que em eletrodo de Pt/C, sugerindo que o CO₂ é emitido a partir da eletro-oxidação do CO adsorvido na superfície do catalisador. A partir destas observações, conclui-se que a velocidade de corrosão do suporte do catalisador de carbono é acelerada na presença de catalisadores contendo platina.

Stevens *et al.* [56] desenvolveram um método simples para determinar a estabilidade térmica dos carbonos com platina na presença de ar seco e umidificado. Este método foi usado para comparar a reatividade de uma série de carbonos com várias cargas de platina suportada tanto em carbono BP2000 quanto Vulcan XC72 (ambos foram preparados pela E-TEK Corporation). Tendo o BP2000 uma área superficial significativamente maior do que XC72, observou-se que o mesmo apresenta uma superfície de carbono com menores e maior quantidade de partículas de platina por unidade de área.

Na presença de umidificação, a velocidade absoluta da combustão de carbono aumentou significativamente para ambas as amostras XC72 e BP2000. É possível que a umidificação estabeleça uma rota diferente para a reação, que deve ocorrer através de uma reação do tipo gás-água. Em geral, os resultados sugeriram que os suportes de carbono BP2000 e XC72 são menos estáveis sobre condições de umidificação do que em condições secas. Além disso, eles sugerem que o carbono XC72 reage mais lentamente do que o BP2000, sendo provavelmente um suporte mais estável para a platina do que para o BP2000. Infelizmente, por possuir uma menor área superficial, as partículas de platina que se depositaram sobre a superfície do carbono XC72, especialmente nas maiores cargas de platina, são tipicamente maiores do que quando depositadas sobre carbono o BP2000. Isto reduz a área superficial catalítica disponível para a reação de redução de oxigênio, diminuindo a extensão de utilização da platina. A grafitação do BP2000 em aproximadamente 3000 °C melhorou a estabilidade térmica do carbono na presença de platina, embora a área superficial tenha sido diminuída drasticamente.

A durabilidade dos catalisadores de Pt suportados em carbono (carbono black – Vulcan XC-72, Cabot corp.) e em nanotubo de carbono (MWNTs – Shenzhen Nanotech Port Co., Ltd., China) para aplicações em célula a combustível foi investigada por Shao *et al.* [52] usando um procedimento de degradação acelerada (PDA). A velocidade de degradação da Pt/C é aproximadamente 1,9 vezes a da Pt/CNTs. O crescimento das partículas é o principal motivo da degradação do catalisador; por outro lado, a perda de Pt na forma de íons é outra razão. O aumento do tamanho das partículas após o PDA para a Pt/C é muito maior do que para a Pt/CNTs. Análises de XPS indicaram que muito mais óxidos superficiais se formam sobre o carbono no Pt/C do que sobre o CNT. A elevada estabilidade dos Pt/CNTs é provavelmente devida à existência de interações

específicas entre a Pt e o suporte. A maior resistência à oxidação eletroquímica do CNTs é outro motivo. Portanto, o suporte é de grande importância para o aumento da durabilidade do desempenho de catalisadores e merece bastante atenção.

1.3.2 Degradação de partículas do catalisador

A aglomeração e o crescimento de partículas é um dos principais mecanismos da degradação do catalisador na PEMFC. O catalisador à base de Pt usado na PEMFC é de tamanho nanométrico, e é conhecido que nanopartículas apresentam uma forte tendência de se aglomerar devido à sua elevada energia superficial específica. Quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial específica, e mais fácil para o catalisador aglomerar e/ou sinterizar. Então quando nanopartículas de Pt aglomeram-se para tornarem-se maior, a área superficial eletroquímica do catalisador de platina diminui, e conseqüentemente o desempenho da PEMFC reduz [44, 71]. Esta degradação pode ser acelerada devido às condições de operação da célula, como será notado a seguir.

A durabilidade de materiais do eletrodo é um importante fator que limita a comercialização de células a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC). Borup *et al.* [55] examinaram a perda da área superficial ativa do catalisador durante teste em células a combustível e desenvolveram um procedimento de degradação acelerada (PDA) através de ciclagem de potencial. A superfície eletroquimicamente ativa foi medida *in situ* pela adsorção de hidrogênio, e o tamanho de partícula do catalisador foi medido por difração de raios x. Foi observado que a perda de área superficial eletroquímica é causada pelo crescimento das partículas de platina, e este crescimento é acelerado pela ciclagem de potencial durante a operação da célula. Os

catalisadores foram analisados por difração de raios x para determinar o grau de sinterização de suas partículas. Foi observado que o crescimento do tamanho de cristalito da platina no cátodo é uma função da temperatura, tempo de duração do PDA e do potencial. O maior aumento no tamanho da partícula de Pt foi observado durante os experimentos de ciclagem de potencial e aumentou com a elevação do potencial no limite anódico. Durante o procedimento de durabilidade acelerada da célula, o tamanho das partículas do catalisador no cátodo cresceu de 1,9 para 3,5 nm durante experimentos de ciclagem acima de 1200 h. Esta extensão do crescimento foi maior do que o observado durante o teste de estado estacionário, onde as partículas cresceram para 2,6 e 3,1 nm em 900 h e acima de 3500 h, respectivamente. Durante as medidas de ciclagem, a velocidade de coalescência exibiu um aumento linear com a temperatura. Neste mesmo trabalho os pesquisadores avaliaram o efeito da umidade relativa (UR) na degradação do MEA e observaram que o baixo nível de umidade relativa diminui o crescimento da partícula de Pt, mas substancialmente aumentou a perda de carbono. Observou-se também que a corrosão do carbono na camada catalisadora do eletrodo foi aumentada com a elevação do potencial.

A perda de platina é outro fator importante da degradação da camada catalisadora. Isto pode ser causado por vários fatores tais como a dissolução de Pt, ou mais especificamente no caso de ligas de platina com metais de transição, pode ocorrer o chamado lixiviamento do material não nobre.

Wang *et al.* [51] determinaram as concentrações de equilíbrio resultantes da dissolução de platina para um fio policristalino de platina e para platina suportada em carbono de alta área superficial. A concentração de equilíbrio de platina dissolvida a partir do fio de platina em ácido perclórico mostrou-se menos dependente do potencial do que o valor previsto para reações Nerstianas via 2 elétrons. A concentração de Pt

dissolvida aumentou na faixa de potencial de 0,65 a 1,1 V e diminuiu em potenciais acima de 1,1 V, o que é atribuído a formação de um filme de óxido protetor. Os resultados mostram que a concentração de equilíbrio da platina dissolvida e a velocidade de dissolução, mantendo-se o potencial de 0,9 V, são comparáveis para a platina suportada em carbono e para o fio de platina. As velocidades de dissolução determinadas em condições potencioestáticas são três ou quatro ordens de magnitude menores do que aquelas registradas na literatura para experimentos de ciclagem de potencial.

O modelo matemático apresentado por Darling *et al.* [63] descreve a oxidação e dissolução de platina na PEMFC. Os parâmetros que descrevem a oxidação da platina foram ajustados aos voltamogramas cíclicos obtidos em eletrodos comerciais de platina suportada, e apresentaram uma boa concordância com os resultados experimentais. A descrição da oxidação da platina difere daquelas apresentadas na literatura pela inclusão de um termo catódico, que é necessário para descrever a redução do óxido de platina para platina metálica. Isto leva a um recobrimento de óxido no equilíbrio, que difere do ilimitado crescimento de óxido previsto pelos modelos da literatura. A cinética de dissolução e a solubilidade da platina comparam-se razoavelmente bem com os dados disponíveis na literatura.

A aproximação do equilíbrio em altos potenciais é lenta, o que resulta de um importante fator de estabilidade da Pt: platina é estável em baixos potenciais devido à baixa concentração de equilíbrio da Pt^{2+} , e Pt é bastante estável em potenciais elevados devido à camada de óxido protetor. A transição entre estes potenciais, entretanto, pode enfraquecer a estabilidade dos cristalitos de Pt e assim a concentração de Pt^{2+} em solução pode aumentar por algumas ordens de magnitude acima daquelas tanto em baixo quanto em alto potenciais. É válido notar que esta “janela de instabilidade” para a

PEMFC ocorre entre o potencial misto de circuito aberto do H₂-ar no cátodo (~0.95 V) e o potencial de circuito aberto ar-ar (~1,229 V). Uma vez que o íon Pt²⁺ se difunde para a solução, ele pode ser capturado pelo eletrodo onde foi liberado, porém pode também difundir para outra região do MEA e assim reduzir a quantidade de Pt no eletrodo. Portanto, ciclos de liga/desliga podem ter profundas implicações na área eletroquímica e no desempenho do cátodo na PEMFC.

O trabalho de Xu *et al.* [49] mostra o efeito da umidade relativa (UR) sobre oxidação superficial de platina usando voltametria cíclica. O grau de oxidação da platina aumentou significativamente com o aumento da UR de 20 % para 72 %. Este aumento não foi aparente quando a UR estava acima de 72 %. A redução da umidade relativa não apenas diminuiu o pico de densidade de corrente para a oxidação da platina, mas também moveu a oxidação para maiores valores de potenciais. Os efeitos de se manter um potencial fixo e o tipo de reagente utilizado no cátodo também foram estudados, e mostraram provocar um significativo efeito na oxidação da platina em umidade relativa constante. Mantendo o cátodo em potencial elevado e utilizando ar ao invés de nitrogênio, nota-se um aumento da formação de óxidos de platina. Nas condições de 20 % de UR, 0,85 V e 100 °C, ambos, água e oxigênio, contribuem igualmente para a oxidação da platina; em 100 % de UR, 0,85 V e 100 °C, a água é responsável por mais de 70 % da oxidação da platina enquanto menos de 30 % forma-se a partir do oxigênio. Em 20 % de UR, a exposição do cátodo ao ar resultou em uma fração de recobrimento de óxidos de platina formados a partir da água e do oxigênio de 0,91.

Outra perda importante de catalisador ocorre pelo desligamento do material do suporte. Para obter um maior entendimento do mecanismo de degradação dos catalisadores da célula a combustível, Mayrhofer *et al.* [47] desenvolveram um novo

método experimental não destrutivo baseado na técnica de microscopia eletrônica de transmissão, para a observação dos processos de corrosão das partículas. Deste modo, as nanopartículas individuais puderam ser rastreadas visualmente antes e após o tratamento eletroquímico, o que permitiu distinguir os diferentes mecanismos de degradação. Em particular é demonstrado o impacto do tratamento de envelhecimento acelerado sobre um catalisador de platina suportado em carbono e a partir dos resultados obtidos eles propõem um novo mecanismo de corrosão do catalisador da célula, em que todas as partículas de Pt desprezaram-se do suporte e dissolveram no eletrólito sem nenhuma aglomeração ou reposição. Isto está em contraste com os processos: de envelhecimento de Ostwald e de aglomeração de partícula, os quais são muitas vezes assumidos na degradação dos catalisadores em células a combustível.

O maior desafio para a utilização de ligas de Pt-M (M = metal de transição) em células a combustível é aumentar a sua estabilidade. A dissolução do metal não nobre em meio ácido pode causar uma redução na atividade do catalisador e assim piorar o desempenho da célula. A partir do estudo do mecanismo de perda de catalisador (PtM/C), são propostas pelo menos três causas para o lixiviamento do metal não nobre nos eletrodos das PEMFCs [72]: (i) excesso de metal livre depositado no suporte de carbono durante a preparação da liga, (ii) incompleta ligação deste elemento à Pt devido à baixa temperatura aplicada durante a preparação, (iii) mesmo que um bom grau de liga tenha se formado pode ocorrer lixiviamento da superfície nas condições de operação da PEMFC, o que leva a formação de uma superfície enriquecida de Pt uma vez que a liga pode ser termodinamicamente instável nos potenciais da PEMFC e no eletrólito ácido.

As propriedades catalíticas, de corrosão e de sinterização de catalisadores de Pt/C e Pt₃Ni/C foram avaliadas por Colon-Mercado *et al.* [60] usando um procedimento de degradação acelerada (PDA). De acordo com os resultados do PDA, a redução na

atividade catalítica da $\text{Pt}_3\text{Ni}/\text{C}$ está relacionada diretamente a dissolução de Ni no eletrólito. As ligas $\text{Pt}_3\text{Ni}/\text{C}$, devido ao efeito âncora do Ni na sua estrutura, mostraram elevada resistência à sinterização. Observou-se que a mobilidade da platina sobre a superfície de carbono é dificultada quando o Ni está presente e assim o efeito de sinterização dos átomos de platina é reduzido. O efeito ancora também é observado em outros trabalhos, Liu *et al.* [53] prepararam e avaliaram as propriedades de resistência à corrosão e à resistência de sinterização de catalisadores de Pt/C e $\text{Pt}_4\text{ZrO}_2/\text{C}$ através de um procedimento de degradação acelerado (PDA) e também de teste contínuo de voltametria cíclica. Padrões de DRX mostraram que o tamanho de cristalito de $\text{Pt}_4\text{ZrO}_2/\text{C}$ não aumentou muito após o PDA. O catalisador $\text{Pt}_4\text{ZrO}_2/\text{C}$ permanece com uma área eletroquimicamente ativa maior e com uma quantidade de platina superior ao Pt/C após o PDA. Os testes contínuos de voltametria cíclica exibiram resultados semelhantes. Os experimentos preliminares indicam que a adição de ZrO_2 no catalisadores de platina pode melhorar significativamente a durabilidade do catalisador em termos de resistência à sinterização e resistência à corrosão. O proposto “efeito ancora” do ZrO_2 na Pt é responsável por impedir a sinterização do catalisador $\text{Pt}_4\text{ZrO}_2/\text{C}$ durante o teste de envelhecimento acelerado.

Em outro trabalho Colon-Mercado *et al.* [54] utilizaram o PDA para avaliar a degradação de diferentes ligas $\text{Pt}-\text{M}/\text{C}$ ($\text{Pt}-\text{Co}$, $\text{Pt}-\text{Ni}$, $\text{Pt}-\text{Fe}$). Os resultados mostraram que as ligas de catalisadores com metais não nobres sofrem dissolução em meio ácido, semelhantemente ao que foi observado anteriormente para $\text{Pt}_3\text{Ni}/\text{C}$. A dissolução de elementos da liga seguido pela difusão para a membrana conduz a uma deterioração adicional no desempenho da célula por [72]: (i) redução da condutividade do ionômero/membrana; (ii) redução da quantidade de água e desidratação da membrana;

(iii) supressão da cinética de redução de oxigênio pela redução da concentração de oxigênio ou do coeficiente de difusão do oxigênio no filme ionomérico.

O efeito da operação da célula a combustível fora das condições usuais de trabalho sobre a estabilidade dos eletrocatalisadores tem sido avaliado em vários trabalhos, incluindo-se casos em que a célula opera em temperaturas negativas, com baixa umidificação e falta de gases reagentes. Métodos para prevenção da degradação do desempenho da PEMFCs em um ciclo térmico de 80 a -10 °C foram desenvolvidos por Cho *et al.* [61]. A purga de gás, na qual a água é removida pela injeção de gases nitrogênio e oxigênio no ânodo e no cátodo, respectivamente, antes da temperatura da PEMFC cair a baixo de 0 °C, significativamente reduziu a velocidade de degradação do desempenho. Usando o método de purga empregando tanto solução de metanol a 30 % ou etileno glicol a 35 % como anti-congelantes, verificou-se uma redução na velocidade de degradação sobre o desempenho.

Os danos causados pela inversão do potencial da célula devido à falta de combustível durante a operação da célula combustível tipo PEM foi investigada por Taniguchi *et al.* [58] utilizando eletrodos com catalisadores de Pt/C e Ru/C no cátodo e ânodo, respectivamente. As amostras retiradas do MEA foram caracterizadas utilizando TEM, EDS, e métodos eletroquímicos. Foi descoberto que a dissolução de rutênio a partir de partículas individuais ocorreu na camada catalisadora do ânodo. Houve distribuições na dissolução do rutênio no plano do ânodo e a área mais próxima da região de saída do combustível foi a que sofreu maior degradação. A perda de área superficial da partícula de platina do cátodo devido a inversão do potencial da célula também foi detectada. O comportamento de ambos os eletrodos foi verificado e a degradação do ânodo deve ser atribuída ao elevado potencial do ânodo. A falta de combustível causa grave e permanente danos ao eletrocatalisador da PEMFC e deve ser

absolutamente evitada mesmo se o funcionamento em condição de falta de combustível for apenas momentâneo.

1.3.3 Degradação da membrana

Um fator chave para incrementar o tempo de vida é aumentar a durabilidade do ionômero tanto na membrana quanto na camada catalisadora do eletrodo, o que evita cruzamento de gás e a redução da condutividade iônica e de estabilidade mecânica do conjunto membrana-eletrodo. Vários modos de degradação da membrana são propostos, como por exemplo, estresse mecânico ou térmico e degradação química ou eletroquímica [50, 73-80]. Pesquisas mostram que a degradação química do eletrólito polimérico ocorre durante o funcionamento da célula a combustível causado pelo ataque de espécies radicais (hidroxil e peroxil) formada no MEA como intermediários, particularmente da reação de redução de oxigênio (RRO). Também é sugerido que íons metálicos liberados a partir de componentes metálicos, como placas bipolares e garrafas de umidificação, bem como oriundos da camada catalisadora podem aumentar a velocidade de deterioração da membrana trocadora de prótons [74, 79, 81, 82].

Procedimentos de degradação acelerada são usados para investigar o tempo de vida da membrana, pelo emprego da reação de Fenton.



para produzir $\text{OH}\bullet$, que ataca os grupos funcionais fluorados da membrana, $-\text{CF}_2\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{H}$ or $-\text{CF}=\text{CF}_2$:

- (i) $\text{R-CF}_2\text{COOH} + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{R-CF}_2\bullet + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (ii) $\text{R-CF}_2\bullet + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{R-CF}_2\text{OH} \rightarrow \text{R-COF} + \text{HF}$
- (iii) $\text{R-COF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-COOH} + \text{HF}$

Kinumoto *et al.* [79] utilizou a reação de Fenton para investigar a estabilidade da membrana de Nafion® 117. Os resultados mostraram que tanto a cadeia principal quanto os radicais são decompostos com velocidades semelhantes pelo ataque radical. Kundun *et al.* [73] comparou dois métodos (solução e troca iônica) da reação de Fenton para promover a degradação das membranas de Nafion®. Eles mostraram que os dois métodos de degradação causam o mesmo dano a membrana, que perde mais de 20% de seu peso original após os testes.

Objetivos

A durabilidade das células a combustível tipo PEM é uma das principais barreiras para a comercialização desses sistemas. O teste da durabilidade de catalisadores em uma célula a combustível operando normalmente é ineficiente por causa do longo tempo necessário para o estudo. A partir disso, neste trabalho de doutorado é feito um estudo do desempenho e da estabilidade de células a combustível tipo PEM, usando medidas de polarização de estado-estacionário e impedância eletroquímica, além de várias técnicas de caracterização.

Foram desenvolvidos catalisadores bimetálicos PtM/C 3:1 (M = Co, Fe, Ni e Cr) suportados em carbono com alta atividade eletroquímica para a reação de redução de oxigênio (RRO), preparados pelo método de impregnação, e seus desempenhos foram avaliados em comparação com platina comercial E-tek. Estudos de degradação acelerada foram realizados com catalisadores que apresentaram melhor desempenho em célula unitária.

Além dos estudos de catalisadores foram realizados estudos para avaliar o desempenho e estabilidade de células combustível tipo PEM, utilizando membrana de Nafion®, empregando-se medidas de polarização de estado estacionário, de cruzamento de hidrogênio e medidas de impedância. Os efeitos das condições de operação, tais como diferentes pressões, temperaturas e umidificações foram inicialmente avaliados. Em seguida, os efeitos da carga de Nafion® na camada catalisadora foram investigados. Alguns resultados do desempenho da membrana de Nafion® 212 foram comparados a membrana de Nafion® 112. Estudos de estabilidade também foram realizados usando reação de Fenton para promover o envelhecimento acelerado da membrana.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos catalisadores dispersos em carbono pelo método de impregnação

As ligas PtM/C 3:1 (M = Co, Fe, Ni e Cr) foram preparadas pelo método de impregnação, todas com 20 wt.% metal/C. Inicialmente os sais dos metais precursores, como por exemplo o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}_3\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em água, e em seguida acrescentado solução de H_2PtCl_6 e então foi feita uma suspensão com a adição de carbono (Vulcan XC-72R) previamente tratado à 850 °C durante 5h em atmosfera de argônio. Esta suspensão foi posta em ultra-som por 30 minutos para a impregnação dos íons precursores sobre o carbono. Após a evaporação total do solvente, o material foi tratado em forno tubular, utilizando um tubo de quartzo, em atmosfera inerte de argônio por 1h e seguida em atmosfera redutora de H_2 a 650 °C por 1 h.

2.2 Caracterização física dos catalisadores

2.2.1 Caracterização por espectrometria de dispersão de raios x (EDS)

As composições atômicas dos catalisadores a base de platina (PtM/C) foram obtidas através das análises de espectrometria de dispersão de raios x (EDS). O aparelho utilizado foi o sistema SEM-EDX (Leica-Zeiss, DSM-960) acoplado ao analisador Link Analytical QX-2000.

2.2.2 Caracterização por difração de raios x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de difração de raios x foi utilizada na determinação da estrutura cristalina de todos os catalisadores. As medidas foram obtidas em um equipamento RIGAKI (ULTIMA IV) conduzidas em um intervalo de 2θ em um intervalo de 20° até 120° usando radiação Cu K_α (com velocidade de varredura de 2° min^{-1}). O tamanho médio dos cristalitos foi estimado a partir da largura à metade da altura máxima do pico 111 situado em $2\theta = 40^\circ$, aplicando a equação de Scherrer [83] (Eq. 2.1), e o parâmetro de rede (a) da estrutura fcc (cúbica de face centrada) foi obtido pela Eq. 2.2:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. 2.1}$$

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad \text{Eq. 2.2}$$

onde d é o tamanho médio de partícula, K é a constante de proporcionalidade (0,9 para cristalitos esféricos), λ é o comprimento de onda do raio x usado ($\text{K}_\alpha \text{ Cu } 1,5406 \text{ \AA}$), β é o parâmetro que depende da largura do pico de difração à metade da altura em radianos, (h, k, l) são os índices de Miller e θ é o ângulo da posição do pico máximo. Neste trabalho o tamanho médio de cristalito é calculado utilizando-se como base o plano (111) da platina. Nas análises dos materiais comerciais como recebido ou dos catalisadores preparados (antes de sofrerem o procedimento de degradação), uma pequena quantidade de material na forma de pó foi colocada no porta-amostra para se realizarem as medidas. Para os materiais degradados, a preparação das amostras foi diferente; após os eletrodos sofrerem o procedimento de degradação (ao final dos 1500

ciclos de voltametria cíclica) o cátodo foi retirado do conjunto membrana-eletrodo utilizando um pouco de álcool isopropílico e em seguida o eletrdo foi colocado e preso no porta-amostra com auxílio de uma fita adesiva, e então foram registrados os difratogramas.

Os catalisadores também foram caracterizados utilizando-se microscopia de transmissão de elétrons (MET) em um equipamento Phillips modelo CM 120 (filamento de LaB6) operando a 120 KV. As amostras foram preparadas com a dispersão dos catalisadores em álcool isopropílico e tratamento em banho ultra-sônico por 10 min. Posteriormente, o material foi depositado sobre uma grade de Cu (3 mm de diâmetro e 300 mesh) recoberta com grafite. Para cada amostra foram registradas várias micrografias.

2.2.3 Caracterização por espectroscopia de absorção de raios x (XAS)

A técnica de espectroscopia de absorção de raios x (XAS) foi usada para obter informações que permitem avaliar a organização eletrônica local dos catalisadores de platina e ligas de platina, pois quando se comparam o material binário com a platina pura nas mesmas condições, esta sofre alterações tanto no ordenamento atômico (distância da ligação Pt-Pt, número de coordenação, etc.) como nos níveis eletrônicos, tais como a ocupação da banda 5d. As medidas de XAS “*in situ*” das amostras foram obtidas na borda de absorção L_{III} da Pt (11564 eV) utilizando uma célula eletroquímica adequada e comparadas com o espectro da platina metálica utilizada como referência [84]. A borda de absorção L_{III} da Pt relaciona-se às transições eletrônicas $2 p_{3/2} - 5d$, sendo a magnitude do pico de absorção localizado em 5 eV diretamente ligado a ocupação da banda 5d.

Os eletrodos de trabalho foram preparados com o material catalisador disperso e aglutinado em Nafion® (ca. 35 wt.%), contendo aproximadamente 6 mg Pt cm^{-2} . O contra eletrodo foi formado por uma pastilha de negro de platina contendo 2 mg Pt cm^{-2} ; este eletrodo foi cortado no centro para permitir a livre passagem do feixe de raios x. As medidas foram feitas nos potenciais do eletrodo de trabalho de 0,4 V e 0,9 V, medido em relação ao eletrodo de referência reversível de hidrogênio (ERH). As medidas foram feitas em solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente. O programa utilizado para as análises dos dados de absorção de raios x foi o WINXAS. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O sistema de aquisição dos dados foi composto de três detectores de ionização (incidência I_0 , transmitido I_t e referência I_r). O canal de referência foi empregado primeiramente para a calibração interna da posição da borda usando uma folha de metal puro, e uma mistura de argônio e hélio em diferentes proporções foi usada nas câmaras I_0 , I_t e I_r . Em função da baixa energia crítica do anel do LNLS (2,08 keV), a contaminação por harmônico de terceira ordem do feixe do monocromador de Si (111) é esperado ser desprezível para energias acima de 5 eV [85].

2.3 Caracterização eletroquímica dos catalisadores em meia célula

Os eletrodos de trabalho foram compostos por catalisadores (Pt/C e PtM/C) na forma de uma camada ultrafina depositada sobre um disco de carbono pirolítico em um eletrodo de disco-anel rotatórios com o disco apresentando 5,0 mm de diâmetro, correspondendo a uma área de $0,196 \text{ cm}^{-2}$. Neste sistema, o anel (platina) foi usado como sensor da corrente de oxidação do H_2O_2 produzido no eletrodo a um potencial constante de 1,2 V VS. ERH, no qual a corrente de redução ou geração de oxigênio é

desprezível. Na preparação da camada catalítica, uma suspensão aquosa de $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de metal/C foi formada, contendo Nafion® (0,05 wt.%) a qual foi dispersa em ultrassom. Uma alíquota de $20 \text{ }\mu\text{L}$ desta suspensão era pipetada e aplicada sobre a superfície do substrato de carbono pirolítico, o qual em seguida foi colocado dentro de um dessecador em que se fazia vácuo para a evaporação do solvente. Os estudos da reação de redução de oxigênio em meia célula foram realizados utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Uma tela de platina de alta área foi utilizada como contra-eletródo e o eletródo reversível de hidrogênio (ERH) como referência. Todos os experimentos foram realizados em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Primeiramente a avaliação eletroquímica foi realizada através da técnica de voltametria cíclica, a qual foi empregada com o intuito de se estimar a área eletroquimicamente ativa. As voltametrias foram conduzidas em um intervalo de potencial de $0,05 - 1,2 \text{ V}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , utilizando um bipotenciostato AUTOLAB (PGSTAT 30). Antes da obtenção dos voltamogramas cíclicos a solução foi saturada com nitrogênio por 30 minutos. Posteriormente, o sistema era saturado com oxigênio (White Martins) por aproximadamente 30 minutos, sendo em seguida obtidas curvas de polarização de estado estacionário em várias velocidades de rotação para avaliar a cinética da RRO.

2.4. Conjunto membrana-eletródo (MEA)

Os eletrodos de difusão de gás ($4,62 \text{ cm}^2$) foram fabricados de acordo com o método tradicional utilizado em nosso laboratório [41]. Para preparação da camada difusora, uma suspensão homogênea composta de 15 % PTFE (Teflon®) e pó de carbono foi aplicada em ambas as faces de um tecido de carbono que serve de substrato.

Este compósito foi secado à temperatura ambiente, tratado a 280°C por 30 minutos e finalmente sinterizado a 330 °C por meia hora.

Todas os eletrodos foram preparadas contendo 0,4 mg Pt cm⁻² na camada catalisadora. No estudo da influência da quantidade de Nafion®, a carga foi variada de 1,1 a 2,2 mg Nafion® cm⁻². As células unitárias foram produzidas com dois tipos diferentes de membranas de Nafion® 212 (a partir de agora denominada N212) e 112 (a partir de agora denominada N112), ambas apresentando a mesma espessura (50 µm). No estudo de avaliação da camada catalisadora todos os conjuntos membrana-eletrodo (MEAs) foram formados por membrana de Nafion® 212. Os MEAs foram feitos primeiramente colocando um pedaço de membrana de Nafion® entre os eletrodos, sendo que este conjunto foi em seguida prensado a 125 °C e 50 atm durante 2 minutos. Diferentes tipos de células unitárias foram montadas usando cátodos contendo diferentes cargas de Nafion®.

2.4.1. Medidas em célula unitária

As curvas de polarização foram obtidas em uma estação de teste, em células unitárias alimentadas com H₂ no ânodo e ar ou O₂ no cátodo em várias pressões e temperaturas. Na Figura 2.1 é apresentado um desenho esquemático da célula unitária. Os estudos de impedância eletroquímica foram conduzidos para caracterizar os fenômenos de polarização devido à cinética de transferência de carga e aos efeitos difusivos e resistivos que reduzem o desempenho da célula. Estas medidas foram realizadas em modo galvanostático usando um analisador de resposta de frequência (FRA) acoplado a estação de teste. A faixa de frequência foi de 100 mHz a 10 kHz,

coberto com 10 pontos década⁻¹. Os espectros de impedância foram registrados em diferentes densidades de corrente, na faixa de 0,10 to 1,90 mA cm⁻².

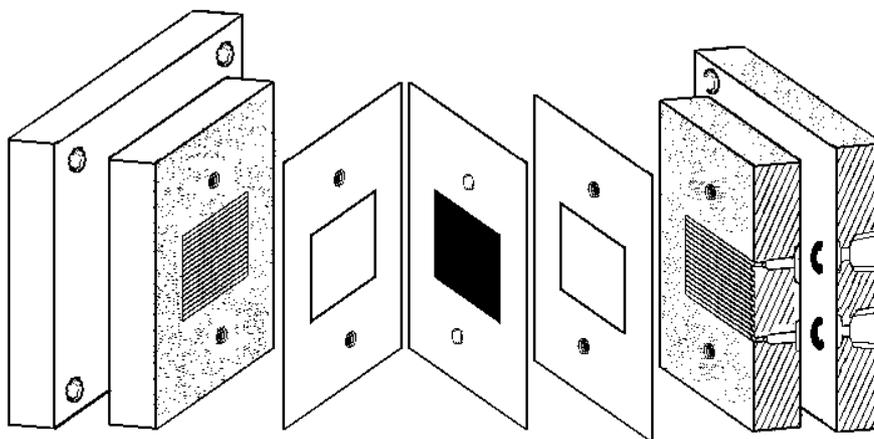


Figura 2. 1: Desenho esquemático de uma célula unitária.

2.4.2 Procedimento para degradação acelerada dos catalisadores

O procedimento de degradação acelerada (PDA) dos catalisadores consistiu de duas etapas. No primeiro momento, aproximadamente 500 mg de catalisador foi imerso em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e esta mistura saturada com ar foi mantida à 70 °C sobre agitação por 30 h. Em seguida, o catalisador foi filtrado e lavado várias vezes com água ultra-pura, para eliminar resíduos do ácido, e finalmente o material filtrado foi posto em estufa a 80 °C por 1h. Após os catalisadores serem obtidos, os eletrodos foram preparados conforme descrito na secção 2.4. Neste estudo foram utilizadas apenas membranas N212. A partir da preparação dos MEAs, foi aplicada a segunda etapa do PDA, que consistiu na varredura de potencial da célula unitária. Durante a varredura de potencial, o ânodo e o cátodo foram alimentados com hidrogênio e argônio, respectivamente. Os potenciais foram varridos de 0,1 a 1,2 V com velocidade 50 mV s⁻¹. A cada conjunto de 500 ciclos de voltametria cíclica, o argônio foi

substituído por ar e curvas de polarizações foram registradas em diferentes pressões, mantendo-se a mesma temperatura (70 °C).

2.4.3 Procedimento para degradação acelerada da membrana de Nafion®

Membranas de Nafion® deterioradas foram obtidas pelo procedimento de degradação acelerada (PDA) utilizando o método de troca de íon [73, 79]. Neste método as amostras de Nafion® foram deixadas em solução de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol L⁻¹ por 24 h. As amostras foram então lavadas com água pura por no mínimo 1 h. Em seguida, elas foram colocadas em recipientes ao qual foram adicionados 40 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30%, a temperatura de 72 °C durante 24 h ou 48 h. Após estes períodos as amostras foram removidas da solução, lavadas com água pura quente e em seguida acondicionadas em solução de H_2SO_4 1 mol L⁻¹ para remover qualquer resíduo de ferro e retornar a membrana para forma H⁺.

2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Amostras de membranas de Nafion® novas e degradadas (N212 e N112) foram quimicamente analisadas por FTIR, sendo estas análises realizadas em um equipamento Bomem – modelo MB-102. Os espectros foram obtidos usando um dispositivo ATR (GatewayTM). Os espectros foram coletados após 64 varreduras para a linha de base e para a amostra, com uma resolução de número de onda de 4 cm⁻¹, na faixa de 4000 – 650 cm⁻¹. A subtração da linha de base foi utilizada, sendo as medidas realizadas à temperatura ambiente.

2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura foi empregada para analisar a estrutura morfológica da membrana. As imagens foram obtidas usando um equipamento LEO (modelo 440). Amostras foram cobertas com uma camada de 10 nm de Au para melhorar a condutividade usando um sistema BAL-TEC MED 020.

2.7 Cruzamento de hidrogênio através de membrana

Medidas de voltametria linear foram realizadas para verificar o cruzamento de hidrogênio através da membrana. Para estes experimentos, a célula foi alimentada com argônio no lado do cátodo e hidrogênio no lado do ânodo/referência. A quantidade de hidrogênio que cruza a membrana foi comparativamente acompanhada pela intensidade de corrente ou varredura anódica dos voltamogramas de varredura linear.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Catalisadores a base de platina, comerciais e preparados pelo método de impregnação

3.1.1. Propriedades físicas dos catalisadores

Os catalisadores PtM-MI suportados em carbono preparados pelo método de impregnação foram analisados por espectroscopia dispersiva de raios x (EDS) em diferentes regiões da mesma pastilha para avaliar a composição atômica média dos materiais, sendo os resultados apresentados na Tabela 3.1. Observou-se muito pequenas variações de composição nas diferentes regiões de cada amostra analisada, indicando uma distribuição bastante homogênea do segundo metal. As composições atômicas dos materiais comerciais também estão presentes nesta Tabela, porém estes catalisadores não foram avaliados por EDS, sendo que a composição apresentada foi obtida diretamente do rótulo do frasco do produto.

Tabela 3.1: Composição, tamanho médio de partícula e parâmetro de rede obtidos a partir dos catalisadores preparados por impregnação.

Material preparado	Composição EDS (% atom.)	Fase detectada DRX	Tamanho de cristalito (Pt-Pt ₃ M / nm)	a (Pt ₃ M) (nm)
PtFe-MI	77:23	Pt-Pt ₃ Fe	4,7-7,1	0,3859
PtCo-MI	73:27	Pt-Pt ₃ Co	4,3-6,1	0,3796
PtNi-MI	72:28	Pt-Pt ₃ Ni	4,9-12,8	0,3791
PtCr-MI	73:27	Pt ₃ Cr	6,8	0,3894

Material comercial	Composição (% atom.)	Fase detectada DRX	Tamanho de cristalito (nm)	a (Pt ₃ M) (nm)
Pt-ET	100	Pt	2,3	0,3948
PtCo-ET	75:25	Pt ₃ Co	3,7	0,3849
PtNi-ET	75:25	Pt ₃ Ni	3,3	0,3914
PtCr-ET	75:25	Pt ₃ Cr	3,4	0,3891

A Figura 3.1 exibe os difratogramas de raios x dos catalisadores PtM-MI e do catalisador Pt-ET. Devido à aparente duplicação de picos para alguns materiais, foram realizadas novas medidas de difração de raios x dos catalisadores, com o objetivo de facilitar a avaliação bem como a separação destes picos e deste modo poder calcular com maior precisão o tamanho de cristalito de cada fase. A Figura 3.2 exibe os difratogramas dos catalisadores, registrados em uma estreita faixa de 2θ e com menor velocidade de varredura na aquisição de dados. Pode ser visto que nas condições em que os catalisadores foram preparados ocorre formação parcial de liga, com exceção do catalisador PtCr-MI, conforme indicado pela deconvolução dos picos relativos à Pt. A formação parcial de liga é descrita na literatura, onde verifica-se que para ocorrer completa formação de ligas de platina com certos metais de transição é necessário tratamentos térmicos à temperatura mínima de 750 °C. Caso a temperatura empregada na preparação seja inferior, como é o caso deste trabalho, tem-se a formação de uma mistura binária entre Pt e Pt₃M [65]. Nenhum pico referente aos metais isolados Co, Fe, Ni e Cr é encontrado nos difratogramas. Observa-se a presença de picos sobrepostos correspondentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) característicos da estrutura cúbica de face centrada da Pt para os materiais PtCo-MI, PtFe-MI e PtNi-MI. No caso do catalisador PtCr-MI é observado uma única fase, Pt₃Cr, bem como para a Pt-ET observa-se apenas os picos correspondentes a cada plano de Pt pura.

Os picos dos difratogramas de todos os materiais PtM-MI são mais estreitos do que o correspondente pico do difratograma da Pt-ET, indicando que o tamanho de cristalito nestes materiais é maior do que da Pt-ET. Observa-se que os picos de difração dos catalisadores binários (no caso dos materiais bifásicos estamos nos referindo ao segundo pico localizado em maior valor de 2θ) estão ligeiramente deslocados para

valores de maiores ângulos do que da Pt-ET, indicando uma contração do parâmetro de rede que é consistente com a presença de liga.

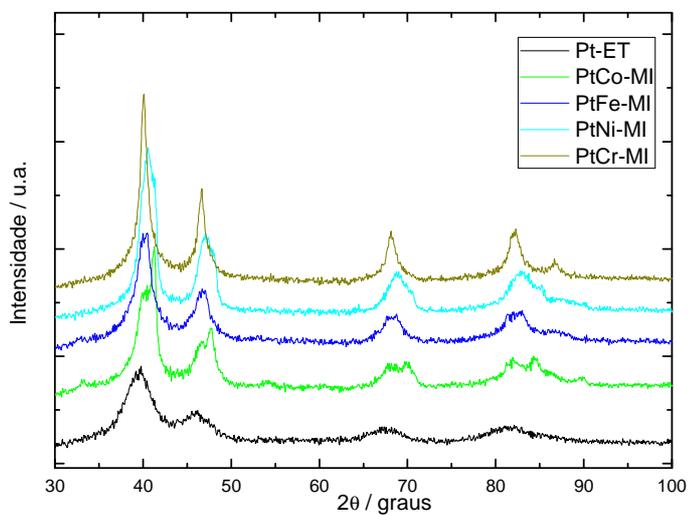


Figura 3.1: Difratoograma dos catalisadores preparados por impregnação e Pt-ET.

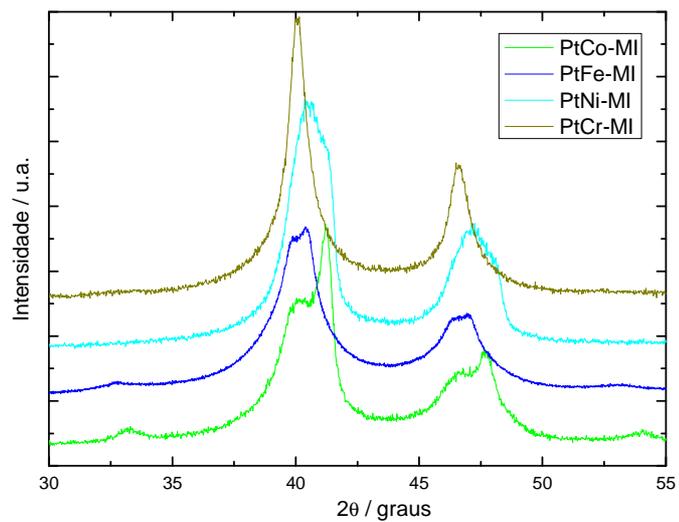


Figura 3.2: Difratoograma dos catalisadores PtM-MI obtidos em velocidade lenta e menor extensão de 2θ .

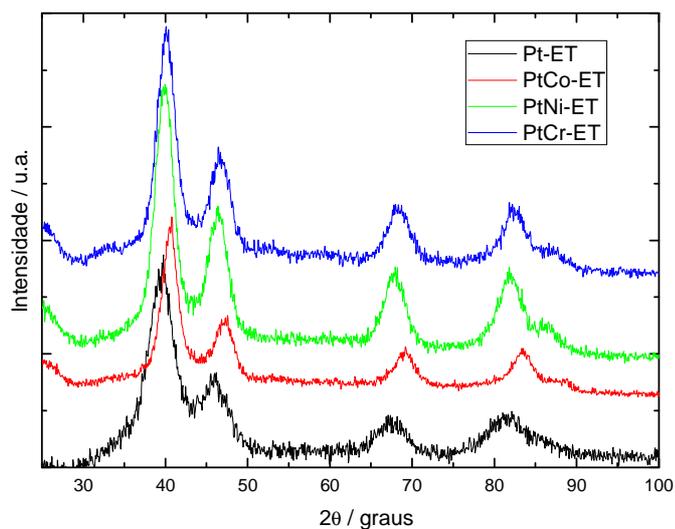


Figura 3. 3: Difratograma dos catalisadores comerciais.

O parâmetro de rede e o tamanho médio dos cristalitos dos materiais obtidos usando os dados de DRX foram incluídos na Tabela 3.1. O valor do tamanho médio dos cristalitos foi calculado aplicando-se a equação de Scherrer [83] aos dados de difração de raios x, lembrando-se que para o cálculo de tamanho de cristalito, quando necessário, foi feita a separação dos picos duplos. Comparando-se os valores de tamanho de cristalito na Tabela 3.1, pode-se notar que o método de preparação utilizado tem um importante papel no tamanho final dos catalisadores obtidos. Nota-se que o valor do tamanho de cristalito dos catalisadores preparados são superiores ao tamanho da Pt-ET.

Muitos trabalhos enfatizam o efeito do método de preparação no tamanho de cristalito dos catalisadores de Pt/C e ligas de Pt, e é bem conhecido que os métodos que utilizam elevada temperatura durante ou após a preparação de catalisadores produzem partículas com maiores tamanhos [86]. Na Figura 3.3 apresentam-se os difratogramas das ligas comerciais, que mostram que estas ligas apresentam uma única fase Pt_3M , menor tamanho de cristalito em comparação aos materiais preparados e menor parâmetro de rede, porém com um tamanho um pouco superior à platina comercial. A redução do parâmetro de rede está relacionada ao fato de que os átomos de Co, Fe, Ni

ou Cr incorporados na estrutura da Pt, apresentam raios atômicos menores do que o da Pt, fato bem conhecido na literatura [87].

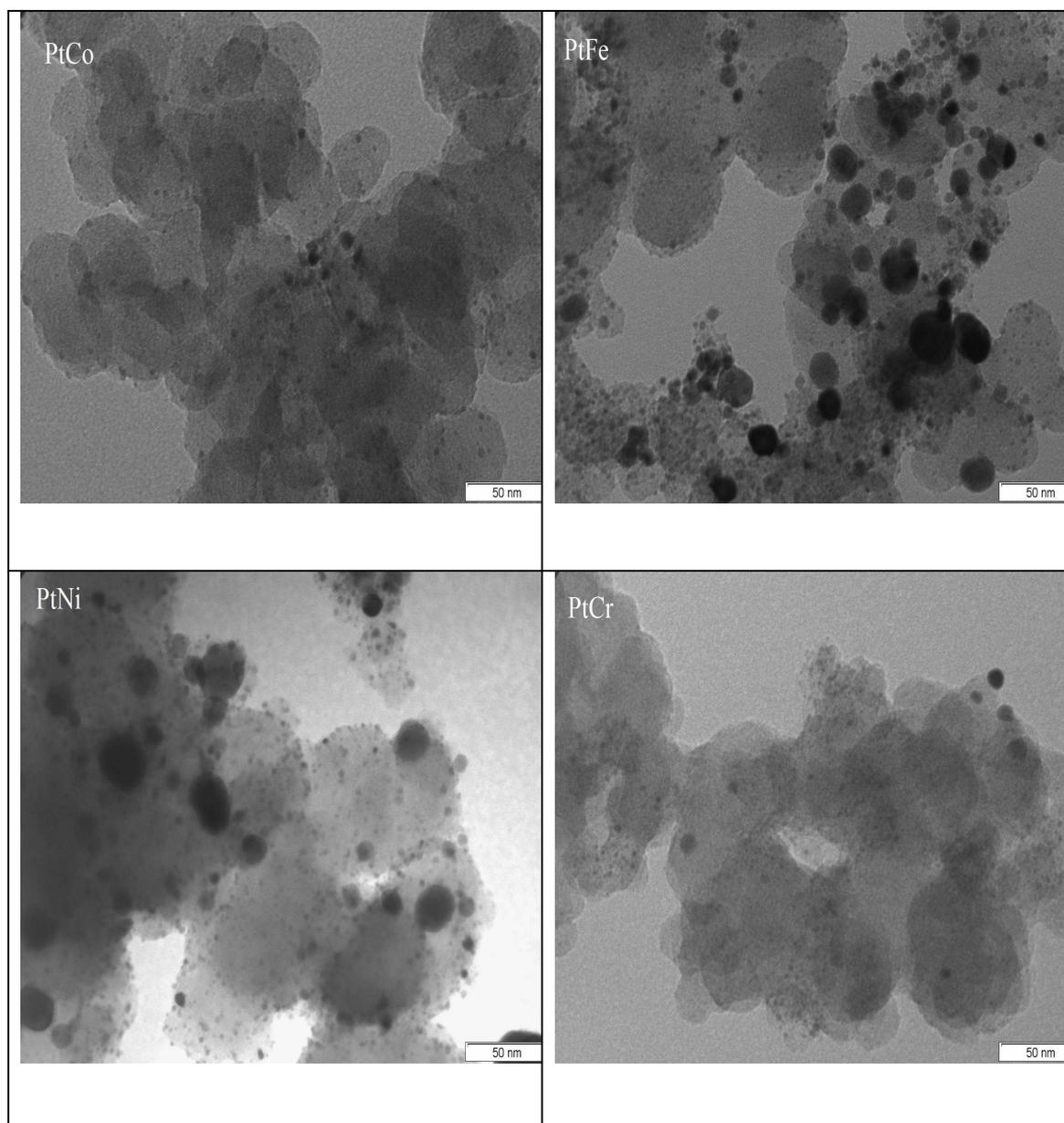


Figura 3.4: Micrografias obtidas por MET para os catalisadores PtCo-MI, PtFe-MI, PtNi-MI e PtCr-MI. Magnificação de 300 kx.

A morfologia dos catalisadores PtM-MI foi avaliada por MET e os resultados estão apresentadas na Figura 3.4. A análise das micrografias mostra duas características fundamentais dos materiais preparados: primeiro que o método de impregnação produz partículas de diversos tamanhos. Em particular no caso dos catalisadores de PtFe-MI e

PtNi-MI, destaca-se a presença de partículas de tamanho elevado, o que está de acordo com o resultado obtido por DRX, onde verificou-se que o tamanho de cristalito dos materiais mistos estão na faixa de 6-12 nm. Também observa-se um grande número de partículas pequenas, principalmente nos casos de PtCo-MI e PtCr-MI. O segundo ponto a se destacar é o fato dos catalisadores apresentarem uma distribuição não uniforme com a presença de regiões aglomeradas. Estas duas características apresentadas pelos materiais preparados terão grande influência no desempenho destes catalisadores frente à reação de redução de oxigênio, como será discutido nos estudos eletroquímicos que serão posteriormente apresentados.

Os resultados das análises por espectroscopia de absorção de raios x (XAS) para os catalisadores PtM-MI e para Pt-ET são mostrados nas Figuras 3.5-3.6, destacando-se apenas a região de XANES. A absorção na borda L_{III} da Pt (11564 eV) corresponde a transição eletrônica $2p_{3/2} - 5d$ e a magnitude do pico de absorção localizado por volta de 5 eV, chamado de linha branca, está diretamente relacionada à ocupação do estado eletrônico 5d. Na Figura 3.5, que exhibe o espectro do catalisador de Pt-ET em dois potenciais, nota-se uma alteração da magnitude da linha branca com a variação do potencial aplicado ao eletrodo, o que evidencia a alteração do estado de ocupação da banda 5d da Pt. Observa-se que na região de potencial onde inicia-se a reação de redução de oxigênio, por volta de 900 mV, tem-se um aumento da magnitude de absorção da linha branca que está relacionado ao aumento da vacância na banda 5d da Pt devido à formação de óxidos de platina que retiram densidade eletrônica da platina [88]. Esta diferença na magnitude, que é dependente do potencial, é observada para todos os demais materiais estudados.

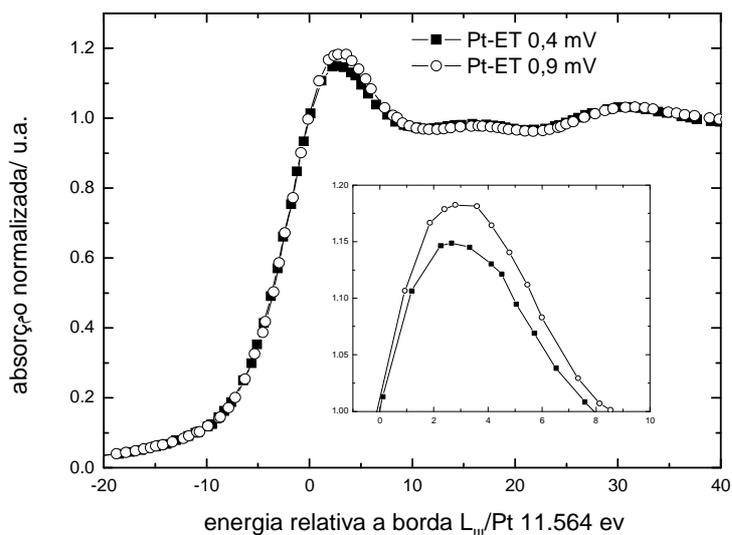


Figura 3.5: Espectro de XANES na borda L_{III} da Pt (11564 eV) do catalisador de Pt-ET em diferentes potenciais (vs. ERH) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

A Figura 3.6 apresenta a comparação entre os espectros de XANES dos catalisadores PtM-MI e Pt-ET nos potenciais de eletrodo de 400 e 900 mV. Observa-se na Figura 3.6 apenas pequenas diferenças na magnitude da linha branca em 400 mV (região da dupla camada), sendo a magnitude para os catalisadores preparados ligeiramente superiores ao da Pt-ET, embora estas diferenças estejam dentro do erro experimental. No espectro de XANES em potencial de 900 mV (região de óxidos e hidróxidos), Figura 3.6 inferior, destaca-se apenas o catalisador PtFe-MI que apresenta maior intensidade na magnitude da linha branca que os demais, o que indica que a presença do segundo metal neste caso leva a um aumento da vacância da banda 5d da Pt, possivelmente ocasionado pela maior formação de óxidos sobre a superfície da platina. Estes resultados são consistentes com aqueles previamente encontrados na literatura em meio ácido, para outros catalisadores à base de platina [89].

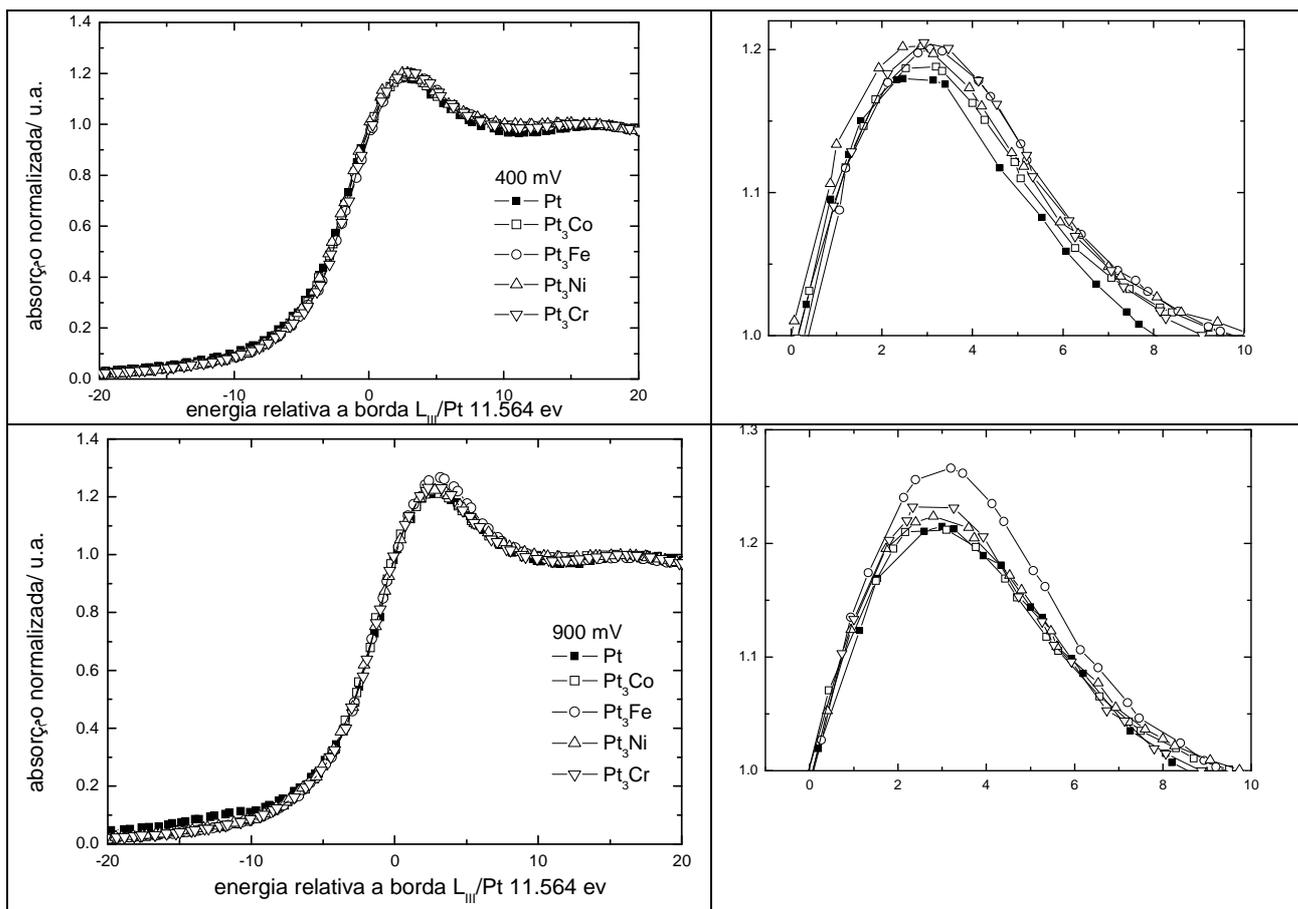


Figura 3.6: Espectro de XANES na borda L_{III} da Pt (11564 eV) dos catalisadores preparados por impregnação e Pt-ET em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial de polarização 400 mV (superior) e 900 mV (inferior).

Diferentes mecanismos são apresentados para justificar os resultados das atividades de diversas ligas de Pt frente à RRO. Um mecanismo proposto por Toda *et al.* [90] sugere que o aumento da atividade catalítica frente a reação de redução de oxigênio pode ser devido à um aumento da vacância da banda 5d da Pt, o que resultaria em um aumento da intensidade de interação entre o O_2 e a superfície da Pt, e deste modo a quebra da ligação O–O seria facilitada. Já, outro trabalho apresentado por Min *et al.* [91] justifica a melhora de atividade cinética frente à RRO de forma contrária, ou seja, assumindo que a redução da vacância da banda 5d da Pt seria a responsável pelo aumento de atividade, porque a diminuição na vacância reduziria a força de adsorção das espécies oxigenadas, o que conseqüentemente reduziria a quantidade de

intermediários contendo oxigênio. Neste trabalho pode-se observar que não há diferenças na ocupação da banda 5d, para todos os casos, com exceção do PtFe-MI. Esta discussão será retomada após apresentação dos estudos cinéticos sobre a RRO, conforme segue.

3.1.2 Estudo eletroquímico em meia célula

As curvas de polarização de estado estacionário e as correntes de oxidação do peróxido foram obtidas para todos os catalisadores. Na Figura 3.7 estão as curvas de polarização de estado estacionário para a RRO no catalisador Pt-ET em diferentes velocidades de rotação, sendo também exibidos os perfis da corrente de oxidação do peróxido de hidrogênio no anel.

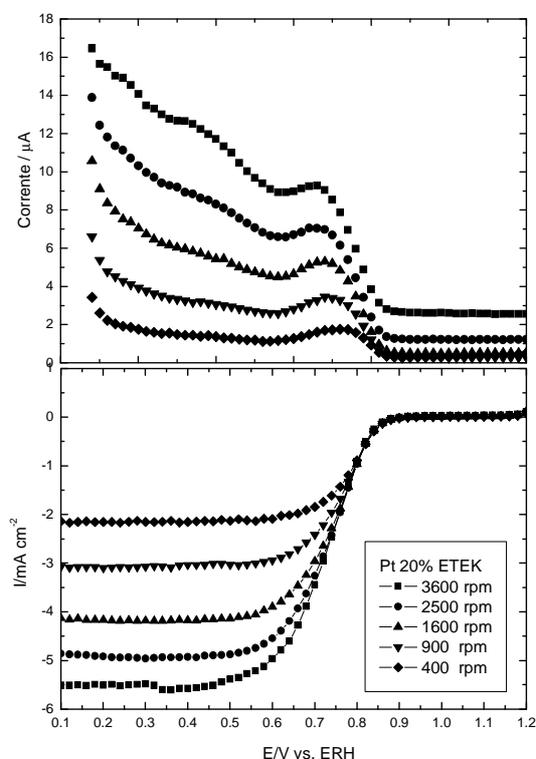


Figura 3.7: Curva de polarização de estado estacionário para a Pt-ET frente à RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. (superior) eletrodo do anel, (abaixo) eletrodo de disco.

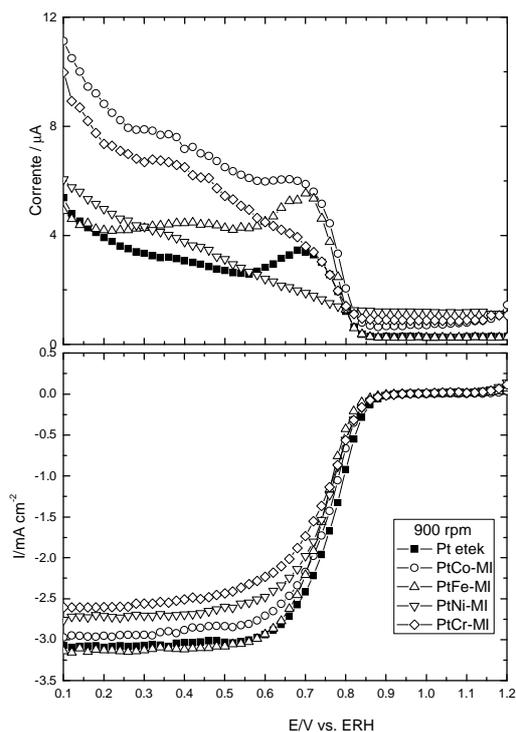


Figura 3.8: Curva de polarização de estado estacionário para os catalisadores Pt-ET e PtM-MI frente à RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. (superior) eletrodo do anel, (abaixo) eletrodo de disco.

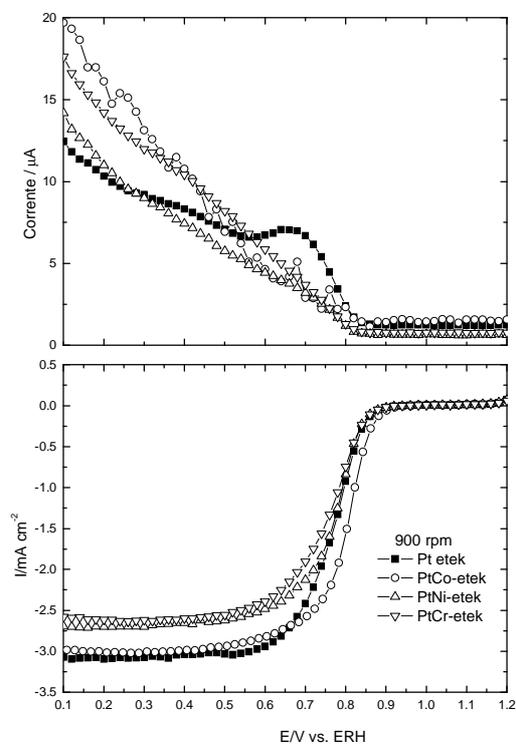


Figura 3.9: Curva de polarização de estado estacionário para os catalisadores Pt-ET e ligas PtM-ET frente à RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. (superior) eletrodo do anel, (abaixo) eletrodo de disco.

Observa-se uma relação direta entre o aumento da corrente limite difusional e o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, o que já era esperado, bem como do aumento das correntes de oxidação de peróxido.

Nas Figuras 3.8 e 3.9 são mostradas as curvas polarização (inferior) obtidas no eletrodo de disco na velocidade de 900 rpm, para a RRO nos diferentes materiais. Também são exibidas as correntes de oxidação de H_2O_2 registradas no eletrodo de anel (superior). A partir da Figura 3.8 nota-se que há uma dispersão nas correntes limites difusionais, que situa-se dentro do limite dos erros experimentais. Na região de controle misto, difusional e cinético entre 0,7 e 0,9 V, que é o de maior interesse para aplicação em células a combustível, observa-se para todos os eletrodos PtM-MI (Fig. 3.8) um aumento do sobrepotencial, o que indica uma atividade catalítica menor do que a da Pt-ET. Estes resultados podem ser justificados a partir daqueles obtidos por XANES e DRX. Foi verificado através de DRX que todos catalisadores preparados apresentam maior tamanho de cristalito, que indica uma menor área ativa. Por outro lado, a partir dos resultados de XANES observa-se que estes materiais, de forma consistente, apresentam uma maior vacância da banda 5d da platina, que também é encontrado para catalisadores menos efetivos que a Pt para a reação de redução de oxigênio.

As curvas de corrente do anel (Figura 3.8 superior) indicam que a quantidade de peróxido gerado nos catalisadores PtM-MI é similar até aproximadamente 0,7 V, e a partir deste potencial o aumento da corrente de oxidação é contínuo, porém de magnitude um pouco diferente para cada material. Para o eletrodo de PtFe-MI nota-se que a corrente de oxidação do H_2O_2 alcança um valor praticamente constante abaixo de 0,7 V, enquanto que para o eletrodo de Pt-ET, esta corrente sofre um pequeno decréscimo entre 0,7 e 0,6 V, porém em seguida há um aumento contínuo da mesma. Para os eletrodos de PtCo-MI, PtCr-MI e PtNi-MI a corrente de oxidação no anel

aumenta continuamente sendo que a maior corrente de oxidação é observada para o PtCo-MI. A partir das diferenças obtidas nas correntes do eletrodo no anel, pode-se admitir que fatores como a morfologia e/ou propriedades intrínsecas dos materiais sejam os responsáveis pelas diferenças na produção de peróxido, porém mais estudos são necessários para determinar o fator principal. No entanto, deve ser notado que as correntes envolvidas na oxidação do peróxido são no geral bastante pequenas, o que evidencia baixa produção deste intermediário. Esta observação será discutida em detalhes mais adiante.

Resultados diferentes foram obtidos para os materiais comerciais, Figura 3.9, onde a densidade de corrente limite apresentada pelos catalisadores PtCo-ET e Pt-ET são semelhantes e maiores do que as correntes limites apresentadas pelos catalisadores PtCr-ET e PtNi-ET, que também são similares entre si. Na região de controle cinético misto, o catalisador PtCo-ET destaca-se como o mais ativo para a reação de redução de oxigênio e os demais materiais comerciais apresentam atividade menor e semelhante entre si. As correntes de oxidação de peróxido obtidas para os materiais comerciais (Figura 3.9 superior) aumentam continuamente e a diferença entre elas pode ser considerada desprezível. Assim, acredita-se que para estes materiais a morfologia da camada ativa é semelhante, sendo a fator principal responsável pela diferença relacionada às propriedades intrínsecas de cada liga.

Nas Figuras 3.8 e 3.9 observa-se uma pequena corrente residual ($< 3\mu\text{ A}$) no anel, na faixa de 0,85 – 1,2 V, embora a corrente do disco seja zero nesta região. Esta corrente residual do anel é dependente da rotação e seu valor é pequeno em relação a corrente de disco. Esta corrente provavelmente está relacionada a traços de HO_2^- na solução, sendo este fato bem conhecido da literatura [92].

Para uma análise mais detalhadas destes resultados foram construídas curvas de Koutecky-Levich (KL) a partir dos dados obtidos das curvas de polarização de estado estacionário. Para um dado potencial, se uma cinética de primeira ordem com relação às espécies reagentes estiver envolvida, as densidades de correntes observadas (i) podem ser relacionadas com a Eq. 3.1:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde i_k representa a corrente cinética e i_d a corrente difusional limite dada pela equação:

$$i_d = B\omega^{1/2} \quad \text{Eq. 3.2}$$

sendo B o coeficiente de Levich, que é relacionado à densidade de corrente difusional e ω é a frequência angular de rotação em $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$,

$$B = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C^* \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde n representa o número de elétrons transferidos no processo global de redução, F é a constante de Faraday (96490 C mol^{-1}), A é área do eletrodo ($0,196 \text{ cm}^2$), D é o coeficiente de Difusão do O_2 molecular em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν é a viscosidade cinemática da solução ($0,01 \text{ mol cm}^{-3}$), e C^* é a concentração molecular de oxigênio no seio da solução ($1,1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) [93]. Curvas típicas de Koutecky-Levich para o catalisador de Pt-ET são mostrados na Figura 3.10. A linearidade destes gráficos indica que a Eq. 3.1 é perfeitamente aplicável, portanto conclui-se que a reação se processa segundo uma cinética de primeira ordem com relação à concentração do oxigênio dissolvido. A partir do coeficiente angular calculado e da Eq. 3.3 obtêm-se o valor de n em diferentes potenciais. O valor do coeficiente angular obtido em diferentes potenciais situa-se em torno de $0,35 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rad}^{-0,5} \text{ s}^{0,5}$, o que está de acordo com o valor encontrado na literatura [94], mostrando que o número

de elétrons envolvido na reação de redução de oxigênio nestes potenciais é próximo de 4.

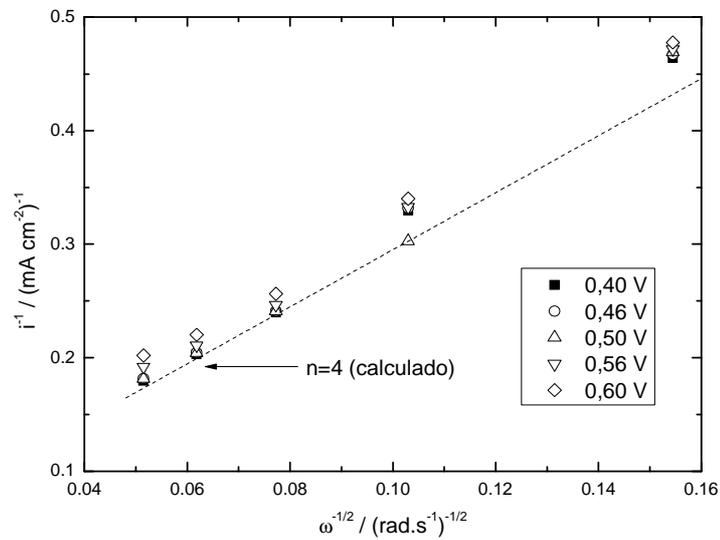


Figura 3.10: Gráfico de Koutecky-Levich para a RRO sobre Pt-ET em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes potenciais.

O número de elétrons (n) envolvido na RRO também pode ser obtido utilizando-se as correntes dos (EDAR) eletrodos de disco (I_D) e anel (I_R), conforme apresentado na literatura [94], levando-se em conta equações de balanço de carga e massa para o sistema:

$$n = \left[\frac{4I_D}{I_D + \frac{I_R}{N}} \right] \quad \text{Eq. 3.4}$$

onde:

N = fator de eficiência do eletrodo disco-anel rotatório

No presente trabalho o valor do fator de eficiência (N) utilizado foi aquele obtido experimentalmente por Santos [94], visto que utilizou-se o mesmo sistema eletroquímico nos estudo de meia célula. Os resultados dos cálculos do número de elétrons para a RRO sobre platina utilizando esta metodologia estão listados na

Tabela 3.2. Observa-se que os valores de n obtidos por ambos os métodos (KL e EDAR) são semelhantes, próximo de 4 e independente do potencial, sendo este valor esperado para catalisadores de Pt/C em meio ácido.

Tabela 3.2: Coeficientes de Tafel e área eletroquimicamente ativa dos catalisadores.

catalisador	b1 (mVdec ⁻¹)	b2 (mVdec ⁻¹)	n (EDAR)
Pt-ET	54	119	3,99
PtCo-ET	52	133	3,99
PtNi-ET	59	132	3,89
PtCr-ET	60	135	3,98
PtCo-MI	50	124	3,98
PtFe-MI	58	125	3,97
PtNi-MI	59	130	3,97
PtCr-MI	59	136	3,97

Para uma melhor comparação da atividade catalítica entre os diferentes materiais, foram construídas curvas de Tafel a partir das correntes do disco corrigidas por transporte de massa [95]. Os diagramas de Tafel dos catalisadores preparados e comerciais foram obtidos na rotação de 1600 rpm e estão apresentados nas Figuras 3.11 e 3.12, respectivamente. A Tabela 3.2 apresenta os valores dos coeficientes de Tafel obtidos para todos os eletrodos. Cada curva apresenta claramente duas regiões lineares, sendo que a primeira região é igual para todos dos catalisadores preparados ou comerciais, pois apresentaram a mesma inclinação de Tafel que está próxima do valor esperado de 60 mV dec⁻¹ para a região de baixa densidade de corrente [20]. Na segunda região observa-se claramente a duplicação das inclinações de Tafel, cujos valores estão entre 120/140 mV dec⁻¹, o que é esperado para catalisadores de platina em elevadas densidades de corrente, devido ao baixo recobrimento de intermediários da reação. As pequenas diferenças observadas estão provavelmente relacionadas a fatores estruturais da camada catalisadora.

A partir das curvas de Tafel pode-se confirmar que a atividade catalítica dos eletrodos preparados por impregnação é inferior comparada à Pt-ET, enquanto que os materiais comerciais inicialmente apresentam uma atividade superior ou igual a Pt-ET, porém na segunda região de Tafel verifica-se que estes materiais sofrem uma rápida redução de desempenho.

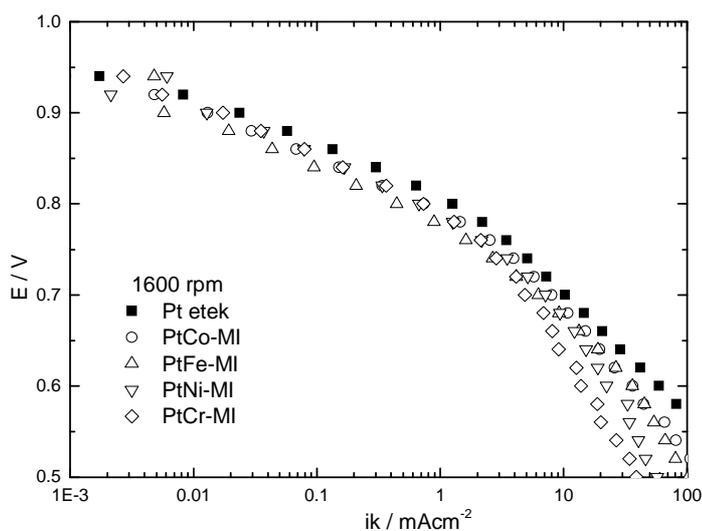


Figura 3.11: Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para Pt-ET e catalisadores PtM-MI frente à RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

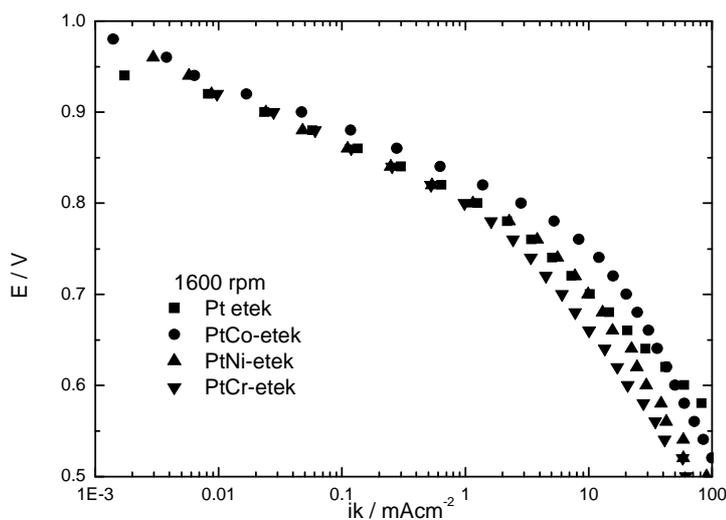


Figura 3.12: Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa Pt-ET e PtM-ET frente à RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

3.1.3 Estudos em célula unitária

A voltametria cíclica é muito utilizada para caracterizar catalisadores de platina e suas ligas suportadas em carbono, com o objetivo de determinar a área eletroquimicamente ativa, além de suas propriedades superficiais. Os voltamogramas cíclicos para todos os catalisadores, Pt e PtM, exibiram perfis característicos da Pt policristalina suportada em carbono, conforme mostra a Figura 3.13 onde os voltamogramas cíclicos normalizados por área geométrica para os catalisadores preparados pelo método de impregnação são apresentados. Nota-se que todos os catalisadores apresentam um perfil voltamétrico semelhante ao da Pt-ET, sem evidente aparecimento de picos adicionais e com a região de dessorção de hidrogênio e da dupla camada apresentando densidades de correntes menores. Com exceção da Pt-ET, todos os materiais estudados exibem picos pouco definidos na região de adsorção e dessorção de hidrogênio sobre Pt, compreendida entre 0,1 e 0,3 V. Os diversos picos observados são atribuídos a adsorção/dessorção de átomos de hidrogênio em sítios de Pt com estruturação cristalina bem definida, cuja distribuição varia com o tamanho das partículas [96, 97]. No caso particular dos materiais preparados, por se tratar de materiais policristalinos constituídos de partículas de diversos tamanhos e suportadas em carbono, usualmente não se obtém picos bem definidos. Os valores da área eletroativa foram obtidos integrando-se a carga da região de adsorção/dessorção de hidrogênio, assumindo uma carga de $220 \mu\text{C cm}^{-2}$ para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a superfície da platina policristalina [98]. Para facilitar a avaliação, as áreas eletroquimicamente ativas dos materiais preparados e comerciais estão apresentadas nas Figuras 3.14 e 3.15, respectivamente. Observa-se que os materiais apresentam a seguinte ordem quanto a área eletroquimicamente ativa,

PtFe-MI > PtCo-MI > PtNi-MI > PtCr-MI e Pt-ET > PtNi-ET > PtCr-ET > PtCo-ET
 para os materiais preparados e comerciais, respectivamente.

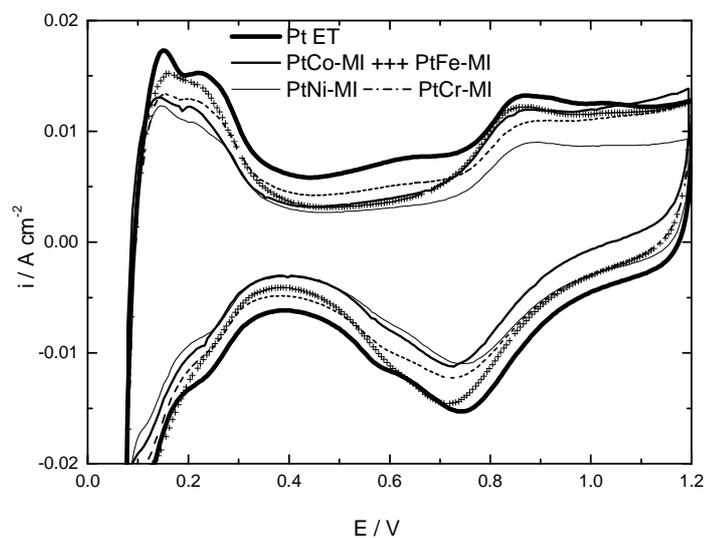


Figura 3.13: Voltamogramas cíclicos para os catalisadores PtM-MI e da Pt-ET, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T =$ ambiente.

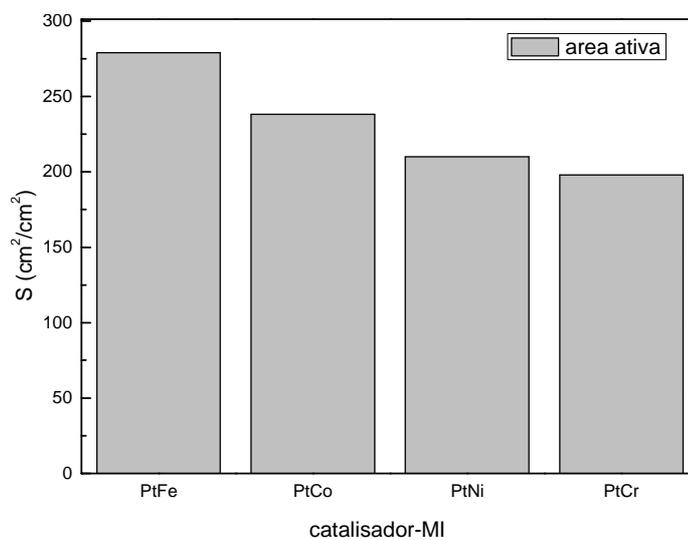


Figura 3.14: Área eletroquimicamente ativa obtido dos voltamogramas cíclicos para os catalisadores preparados pelo método de impregnação.

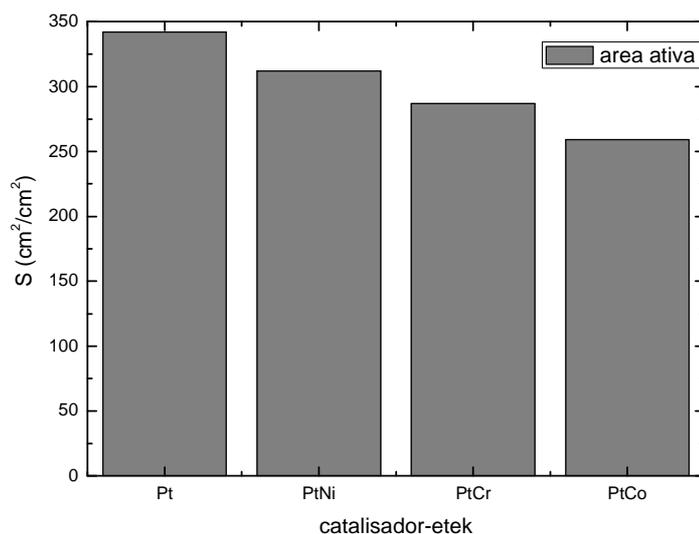


Figura 3.15: Área eletroquimicamente ativa obtido dos voltamogramas cíclicos para os catalisadores comerciais.

Para obter informações sobre a resistência eletrolítica e parâmetros cinéticos da reação de redução de oxigênio para os diferentes sistemas de células unitárias, os dados de polarização experimental foram analisados usando uma equação semi-empírica [99].

$$E = E^0 - b \log i - Ri \quad (3.5)$$

onde, $E^0 = E_r + b \log i_0$, E_r é o potencial reversível da célula, b é o coeficiente de Tafel e i_0 é a densidade de corrente de troca para a reação de redução de oxigênio no catalisador. R representa a contribuição total dos componentes de polarização linear, que incluem a resistência de transferência de carga da reação de oxidação de hidrogênio, a resistência iônica do eletrólito da célula (dentro da camada catalítica e dentro da membrana que separa os eletrodos), a resistência eletrônica e os termos de difusão linear relacionados às limitações por difusão dos gases reagentes. Na faixa de densidade de corrente usada no ajuste da equação, pode ser assumido que a resistência eletrolítica é independente da densidade de corrente [100]. A Eq. (3.5) não inclui limitações por difusão, além das contribuições lineares e, por causa de uma mudança no coeficiente de

Tafel ser esperada em aproximadamente 0,8 V (potencial do eletrodo de oxigênio), somente os dados dos potenciais da célula acima deste valor foram considerados nesta análise.

Nas Figuras 3.16 e 3.17 encontram-se as curvas de polarização e na Tabela 3.3 apresenta-se os resultados dos ajustes da Eq. (3.5) obtidos para os catalisadores de PtM-MI e PtM-ET com 0,4 mg Pt cm⁻² na camada catalisadora dos cátodos, em diferentes pressões. As curvas de Tafel correspondem aos dados experimentais corrigidos por queda ôhmica ($E + Ri$ vs. $\log i$) que foram construídas usando-se os valores de R encontrados nos ajustes da Eq. 3.5. Os eletrocatalisadores PtFe-MI, PtCo-MI, mostram desempenho superior ao da platina pura nas pressões 1:1 e 2:3 atm, porém em pressão superior (2:5 atm) a diferença de desempenho é desprezível. O catalisador PtNi-MI apresenta melhor desempenho do que a platina nas mesmas pressões que os catalisadores anteriores, mas esta superioridade limita-se à região de sobrepotencial misto (600 mV); a partir deste ponto o desempenho é inferior ao da Pt-ET. Trabalhando em pressão de 2:5 atm, este catalisador apresenta comportamento igual ao da platina na região de ativação e um desempenho inferior nas demais regiões. Comportamento diferente é encontrado para PtCr-MI; seu desempenho em baixo sobrepotencial é inferior ao da platina, porém à medida que o sobrepotencial aumenta seu desempenho aumenta apresentando as maiores densidade de correntes limites entre todos os eletrocatalisadores.

Na Tabela 3.3 pode ser verificado que os valores do parâmetro R de PtFe-MI e PtCo-MI são essencialmente os mesmos, sendo inferiores ao da platina em todas as pressões, os valores de b são todos próximos a 60/70 mv dec⁻¹ como esperado e também observado por RDE.

Tabela 3.3: Parâmetros cinéticos (E^0 , b , R) obtidos a partir de ajustes não linear para eletrodos estudados, em temperatura de 70°C e diferentes pressões de operação.

Catalisador	P. parcial			
Preparado	(atm) H ₂ /Ar	E ⁰ (mV)	b(mV dec ⁻¹)	R(Ω cm ²)
PtCo-MI	01:01	786	61	0,2
	02:03	815	63	0,15
	02:05	816	66	0,14
PtFe-MI	01:01	788	61	0,21
	02:03	819	63	0,14
	02:05	812	69	0,13
PtNi-MI	01:01	800	56	0,24
	02:03	820	61	0,17
	02:05	823	62	0,16
PtCr-MI	01:01	757	66	0,18
	02:03	793	61	0,17
	02:05	807	58	0,17
Comercial				
Pt-ET	01:01	766	63	0,23
	02:03	794	65	0,16
	02:05	817	59	0,15
PtCo-ET	01:01	785	61	0,19
	02:03	815	64	0,14
	02:05	815	66	0,13
PtNi-ET	01:01	782	54	0,22
	02:03	810	60	0,16
	02:05	812	66	0,14
PtCr-ET	01:01	776	66	0,19
	02:03	812	61	0,16
	02:05	813	66	0,14

Nota-se um aumento de E^0 com aumento da pressão do gás oxidante, sendo isto uma consequência do aumento do potencial reversível das reações combinado com um aumento da densidade de corrente devido ao aumento da solubilidade do gás. O aumento no potencial da célula com a pressão parcial a uma dada densidade de corrente é devido à uma melhora da cinética da RRO, que é esperada de acordo com a equação (3.6):

$$\Delta E = b \log\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (3.6)$$

onde p_2 e p_1 são as pressões parciais maior e menor do gás oxidante, respectivamente.

O aumento de pressão de 1 atm para 3 atm resulta numa redução considerável no valor de R , mas quando a pressão é elevada para 5 atm não há alteração muito significativa. O fato de R diminuir com o aumento de pressão do gás é atribuído a uma diminuição no componente de difusão linear em altas pressões, ou seja, porque em altas pressões ocorre um melhor fornecimento de reagentes, o que permite atingir sítios ativos próximos à superfície frontal do eletrodo, que é a zona de predominância da reação em mais altas densidades de corrente [41].

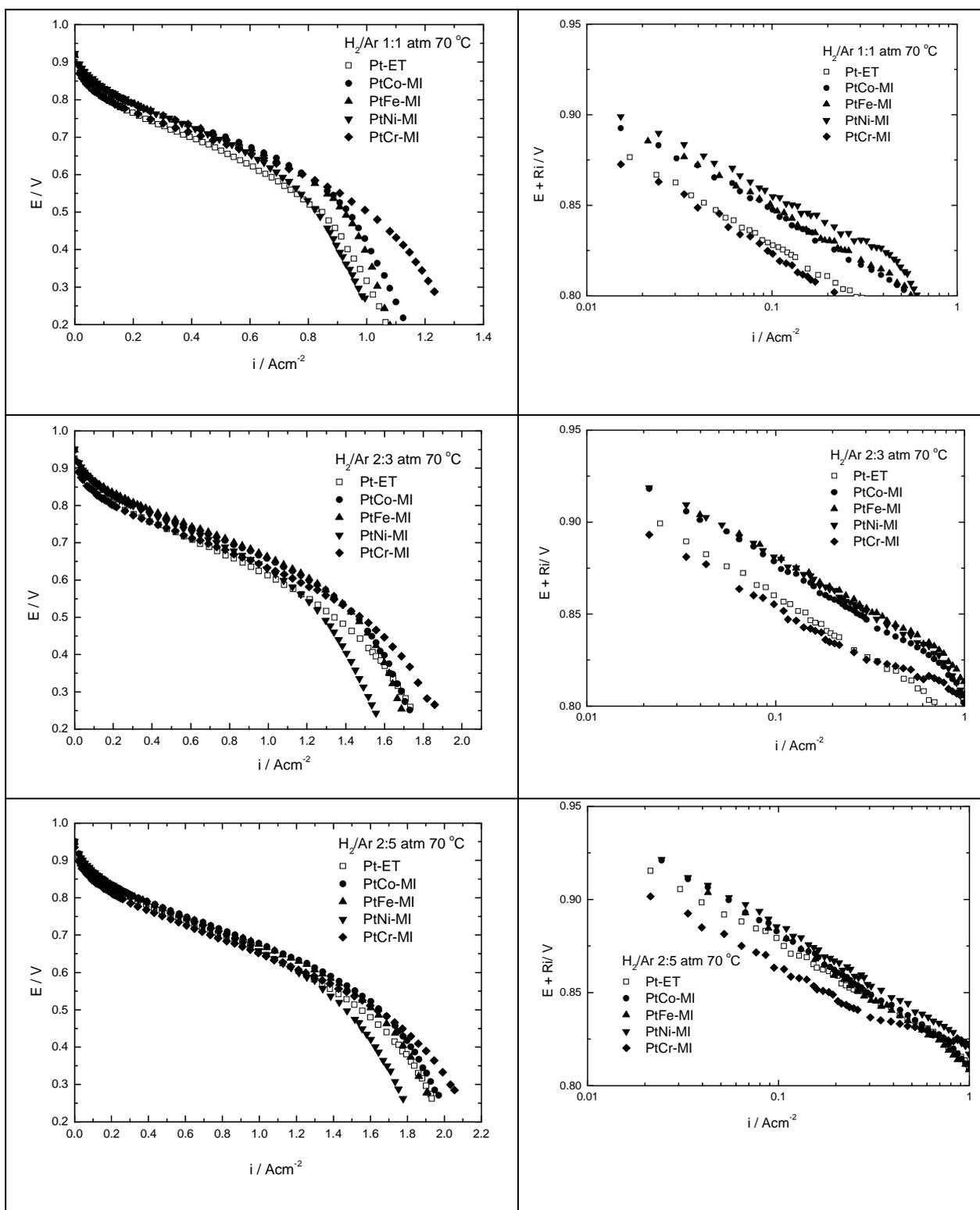


Figura 3.16: Curvas de polarização para os eletrodos contendo os eletrocatalisadores PtM-MI e Pt-ET, em diferentes pressões. Direita: curvas de Tafel corrigidas por queda ôhmica.

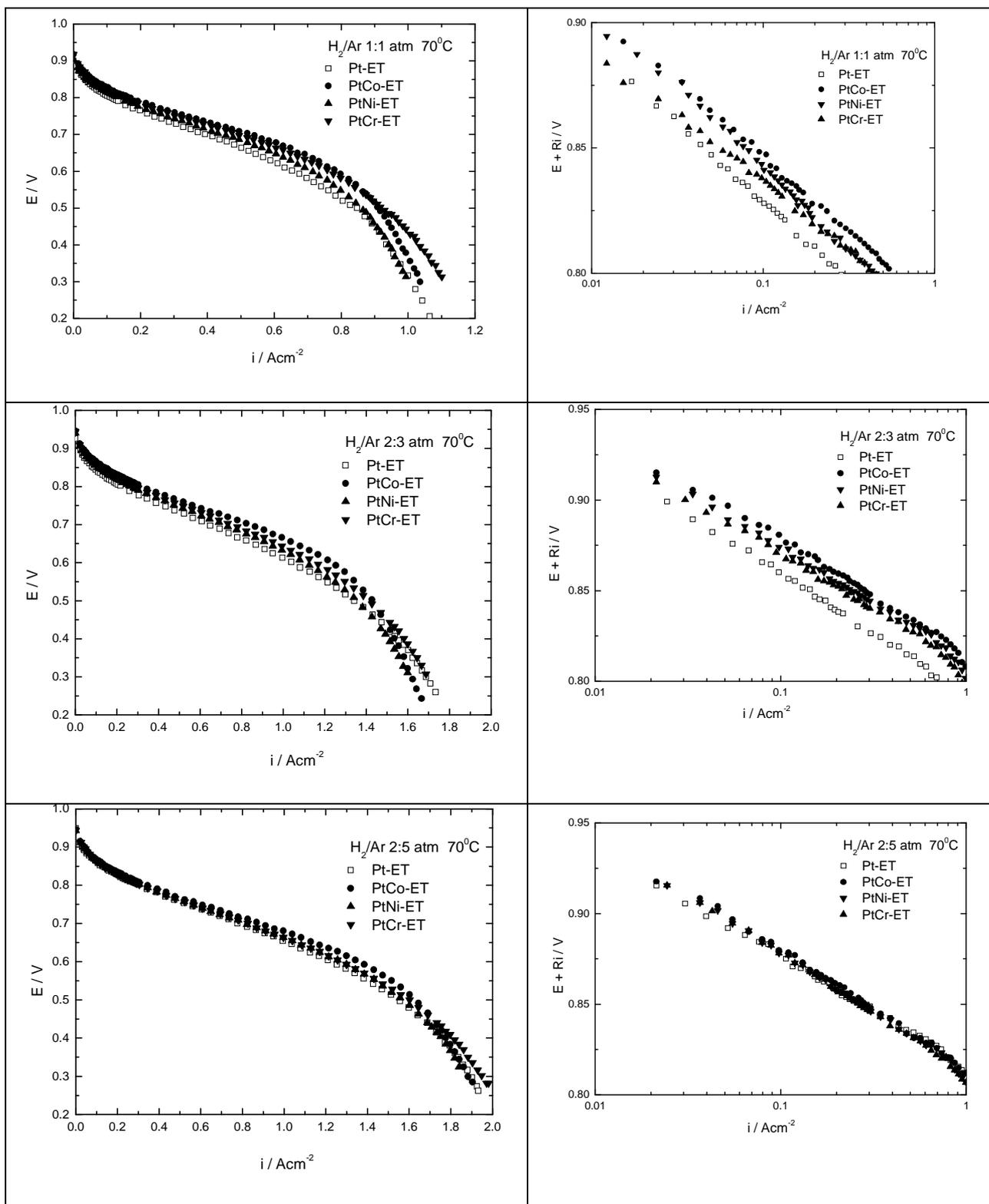


Figura 3.17: Curvas de polarização para os eletrodos contendo os electrocatalisadores comerciais, em diferentes pressões. Direita: curvas de Tafel corrigidas por queda ôhmica.

A partir dos parâmetros cinéticos e dos resultados de voltametria, nota-se que as diferenças de desempenho dos eletrodos em relação ao de platina se devem a vários fatores distintos. Os eletrodos formados por PtFe-MI e PtCo-MI apresentam desempenho melhor do que o da Pt-ET sendo esta melhora relacionada a uma menor componente resistiva (menor R) e uma melhora na atividade catalítica (maior E°), apesar de ambos materiais apresentarem área ativa menor. Os eletrodos de PtCr-MI e PtNi-MI também possuem menor área ativa do que a Pt-ET, portanto suas mudanças de comportamento podem estar associadas a uma redução da componente resistiva no primeiro eletrocatalisador e um aumento no segundo.

Para se verificar a influência do método de preparação nas características eletroquímicas dos materiais frente à reação de redução de oxigênio foram realizados estudos comparativos com ligas de platina comerciais de mesma composição. A comparação de desempenho dos cátodos PtCo-MI, PtNi-MI e PtCr-MI com aqueles materiais comerciais são apresentados na Figura 3.18. A partir dos dados da Tabela 3.3 e das curvas de polarização pode-se evidenciar que o eletrocatalisador PtCo-MI apresenta desempenho similar ao do material comercial, o material PtCr-MI tem um desempenho inferior ao PtCr-ET e a PtNi-MI apresenta um desempenho melhor do que a PtNi-ET. Estes resultados evidenciam a importância do método de preparação nas propriedades intrínsecas dos materiais.

Comparando-se os resultados obtidos nos estudos em meia-célula e em célula unitária para a reação de redução de oxigênio com os catalisadores PtFe-MI e PtCo-MI observa-se uma diferença interessante. Os resultados obtidos em meia-célula mostram que os catalisadores são menos ativos para a RRO comparado à Pt/C. Este resultado é apoiado pelos resultados obtidos por DRX e XAS, que mostraram que os catalisadores apresentam maior tamanho de cristalito, bem como uma maior vacância da banda 5d da

platina em comparação ao catalisador Pt-ET, o que leva a uma maior presença de óxidos na superfície do catalisador, em particular para PtFe-MI. Porém, os resultados obtidos em célula unitária mostram que os eletrodos preparados com catalisadores de PtFe-MI e PtCo-MI apresentam melhor desempenho do que a Pt-ET. Este fato deve estar relacionado à menor componente resistiva no eletrodo de difusão de gás.

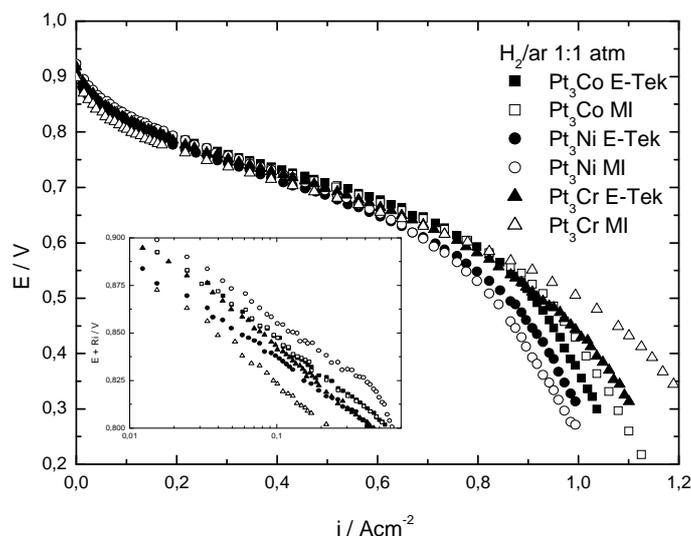


Figura 3.18: Curvas de polarização para os eletrodos contendo os eletrocatalisadores PtM-MI e PtM-ET, operando a 70 °C e 1:1 atm. Inseto: curvas de Tafel corrigidas por queda ôhmica.

A técnica de impedância eletroquímica é uma poderosa ferramenta que pode fornecer uma grande quantidade de informações que ajudam no entendimento dos processos superficiais e interfaciais responsáveis pela polarização que ocorre na célula a combustível, tais como aos efeitos resistivos e difusivos que causam redução acentuada no seu desempenho [9, 39, 101-105].

Na análise dos resultados obtidos por medidas de impedância é necessária a utilização de um modelo físico que represente o eletrodo de difusão de gás (EDG). Existem vários modelos teóricos utilizados no estudo do EDG, entre os quais destaca-se o modelo aglomerado inundado/filme fino sendo este o mais satisfatório [106-108]. O modelo do aglomerado/filme fino é apresentado na Figura 3.19. De acordo com este modelo, a camada difusora corresponde a uma região de canais hidrofóbicos que

permitem que o gás atinja a camada catalisadora. Assume-se que a camada catalisadora seja formada por regiões de aglomerados inundados recoberto por um filme fino de eletrólito, intercaladas por regiões abertas por onde penetra o gás reagente. A região de aglomerados inundados representa fisicamente uma rede interconectada, onde as partículas do catalisador suportado em carbono estão envolvidas por eletrólito. O filme fino representa uma porção de eletrólito em que o gás dissolve-se e em seguida, difunde até alcançar a região de aglomerados inundados. Quando a corrente circula no eletrodo, o gás difunde-se pelo eletrólito e reage quando encontra um sítio ativo na tripla zona reacional (catalisador/gás/eletrólito). Matematicamente, a região dos aglomerados é tratada como uma região uniforme, onde o coeficiente de difusão do gás é D_a , enquanto no filme fino, sem a presença de catalisadores, o coeficiente de difusão é denominado por D_f e corresponde ao valor para o gás no próprio eletrólito.

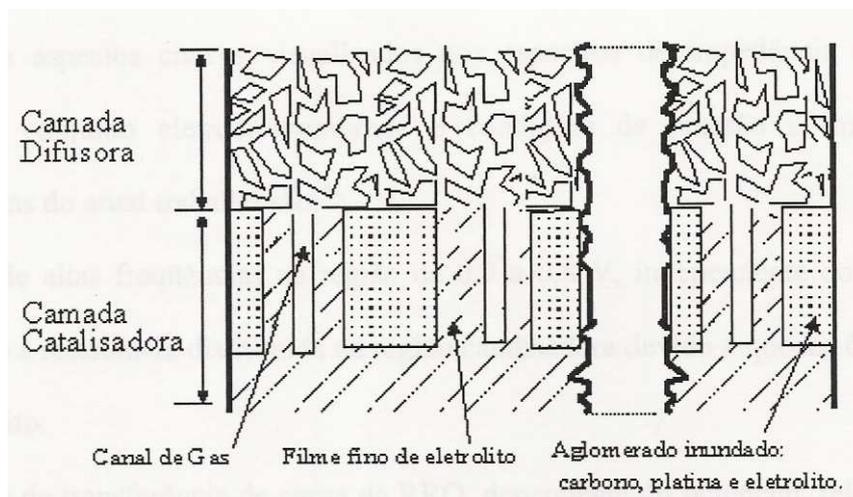


Figura 3.19: Esquema do eletrodo de difusão de gás [106].

Este modelo pode ser utilizado para interpretar as respostas dos espectros de impedância do sistema eletródico da célula, em função dos seguintes parâmetros:

- i) a resistência de polarização ou transferência de carga (R_p) devida à reação de redução de oxigênio, aparece em paralelo com o efeito capacitivo devido ao

carregamento da dupla camada (C_{dl}) no carbono e no eletrocatalisador levam ao surgimento de um arco no diagrama de impedância de Nyquist em que os valores de R_p e C_{dl} dependem do potencial [104, 107];

ii) a resistência distribuída relacionada a geometria dos poros leva ao surgimento de um arco que se encontra em elevada frequência e em altos potenciais [104, 105, 108];

iii) a resistência relacionada com a queda ôhmica devido ao eletrólito pode levar ao surgimento de um arco que se manifesta em baixos potenciais e que tem elevada frequência característica [104, 105, 107, 108];

iv) a presença de gradiente de concentração do oxigênio na região do aglomerado provoca alterações no valor da corrente de troca da RRO o que ocasiona o aparecimento de um arco de impedância com frequência característica sendo dada por $\omega_a = D_a / (L_y)^2$, onde D_a é o coeficiente de difusão do oxigênio no aglomerado e L_y a espessura da região de aglomerado [104, 105];

v) a presença de gradiente de concentração do oxigênio na região do filme fino provoca o surgimento de problemas difusionais que se manifestam com o aparecimento de um arco de impedância com frequência característica igual a $\omega_f = D_f / \delta^2$, onde D_f e δ são os coeficientes de difusão do oxigênio e a espessura do filme fino, respectivamente [104, 105];

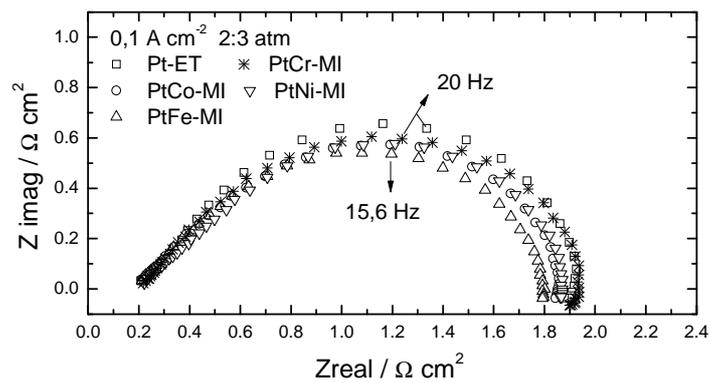
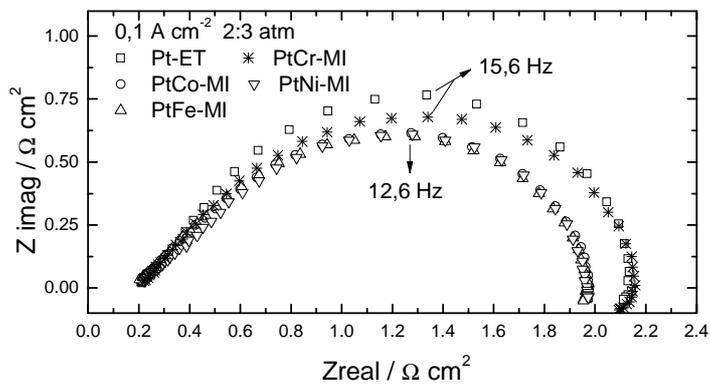
vi) a presença de problemas difusionais na camada difusora, principalmente quando se utiliza ar no lugar de oxigênio puro leva ao surgimento de arco com frequência característica na faixa de 10-100 Hz [107];

vii) o efeito limite do transporte de água na membrana leva ao surgimento de um arco em baixa frequência [39].

Os espectros de impedância foram medidos em baixa densidade de corrente, $0,1 \text{ A cm}^{-2}$, para garantir que os potenciais estivessem acima de $0,8 \text{ V}$, pois nesta região de potencial a velocidade da redução de oxigênio é controlada pela velocidade de transferência de carga da reação de redução de oxigênio. Além da polarização por ativação que controla a cinética da RRO em baixo sobrepotencial, é de se esperar que problemas difusionais e/ou resistivos apareçam quando se trabalha com ar pressurizado no cátodo, mesmo em baixas densidades de corrente. Na Figura 3.20 são exibidos os espectros de impedância obtidos com a célula nas mesmas condições em que foram obtidas as curvas de polarização. Em geral, os espectros de impedância apresentam o mesmo perfil para todos os eletrodos. Pode ser observado um perfil linear sem a presença de um arco no domínio de 1 kHz a 10 kHz , o qual está associado a presença de resistência distribuída na camada catalisadora, devida à geometria dos poros do eletrodo e que é praticamente invariável com o aumento de pressão. Paganin *et al.* [39] mostraram que a deformação dos arcos de impedância em alta frequência é mais evidente conforme se aumenta o efeito resistivo, por exemplo em eletrodos com maior espessura ($0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$) do que eletrodos com menor espessura ($0,1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$).

Em médias frequências observa-se o arco de maior amplitude, que está relacionado à transferência de carga sobrepondo-se aos outros efeitos. Nota-se na Figura 3.20 que os valores da resistência de polarização, R_p , dos eletrocatalisadores variam distintamente com a pressão. Quando a célula opera em $1:1 \text{ atm}$ o valor de R_p da Pt-ET é igual ao da PtCr-MI e ambos são superiores aos dos demais materiais, o que indica uma melhor cinética reacional para os eletrodos de PtFe-MI, PtCo-MI e PtNi-MI. Com a elevação da pressão observa-se uma redução ainda que pequena do valor de R_p para todos os eletrodos, porém esta redução é diferenciada dependendo do catalisador. Quando a célula opera em $2:3 \text{ atm}$ tem-se o menor valor de R_p para PtFe-MI, seguido de

PtCo-MI e PtNi-MI com valores semelhantes e finalmente com os maiores valores de resistência sendo para a Pt-ET e para PtCr-MI. Ao se operar a célula na pressão de 2:5 atm observa-se uma tênue redução de R_p , e os valores da resistência dos materiais praticamente convergem, com exceção do eletrodo de PtCr-MI. Em todos os materiais pode ser observado um pequeno ombro na região de baixa frequência dos espectros de impedância, que está relacionado a processos difusionais que aparecem quando se trabalha com ar pressurizado no cátodo, mesmo em baixas densidades de corrente.



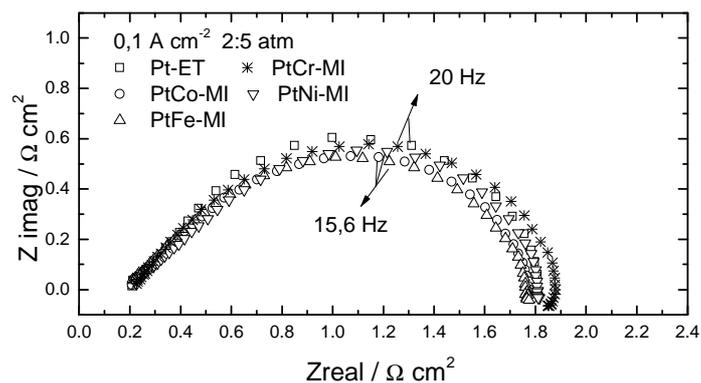


Figura 3.20: Espectros de impedância dos eletrocatalisadores PtM-MI da Pt-ET em diferentes pressões e a $0,1 \text{ A cm}^{-2}$.

Ressalta-se que em alguns diagramas de impedância pode ser verificado que os semicírculos têm seu centro abaixo do eixo real e as razões físicas para isto incluem heterogeneidades no meio de investigação em termos de multicristalinidade, existência de componentes multifases e uma distribuição não uniforme das propriedades físicas. E também ainda pode haver indícios de um laço indutivo provavelmente relacionado com alguma etapa de adsorção/dessorção que faz parte do mecanismo global da reação de redução de oxigênio [106]. Estes efeitos caso apareçam não serão considerados nas análises.

3.1.4 Efeitos da degradação acelerada dos catalisadores

A partir dos resultados previamente apresentados foram escolhidos os catalisadores Pt-ET, PtCo-ET, PtCo-MI e PtFe-MI, pois apresentaram os melhores desempenho em célula.

Estudos de difração de raios x foram realizados nos catalisadores após a aplicação do procedimento de degradação acelerada (PDA), sendo estes resultados exibidos na Figura 3.21. No caso dos materiais comerciais, que apresentam uma única fase, observa-

se apenas o estreitamento dos picos de difração após a aplicação do PDA, porém no caso dos materiais mistos (com multifases) nota-se uma diferença significativa nos difratogramas. Para o PtCo-MI observa-se claramente uma diminuição do pico referente a fase Pt_3Co e o aumento do pico da Pt após o procedimento de degradação; já o catalisador PtFe-MI não apresenta a fase Pt_3Fe após a aplicação do PDA, sendo que estas características sugerem que a natureza dos metais e o modo de preparo influenciam diretamente no grau de liga dos catalisadores, e que o material preparado com o metal Co forma uma fase Pt_3M mais resistente à corrosão ácida do que aquela formada com Fe. O estreitamento dos picos de difração ($2\theta = 40^\circ$) que ocorre em todos os materiais é um indicativo de que as partículas tornam-se maiores comparadas com as dos catalisadores antes da aplicação do PDA.

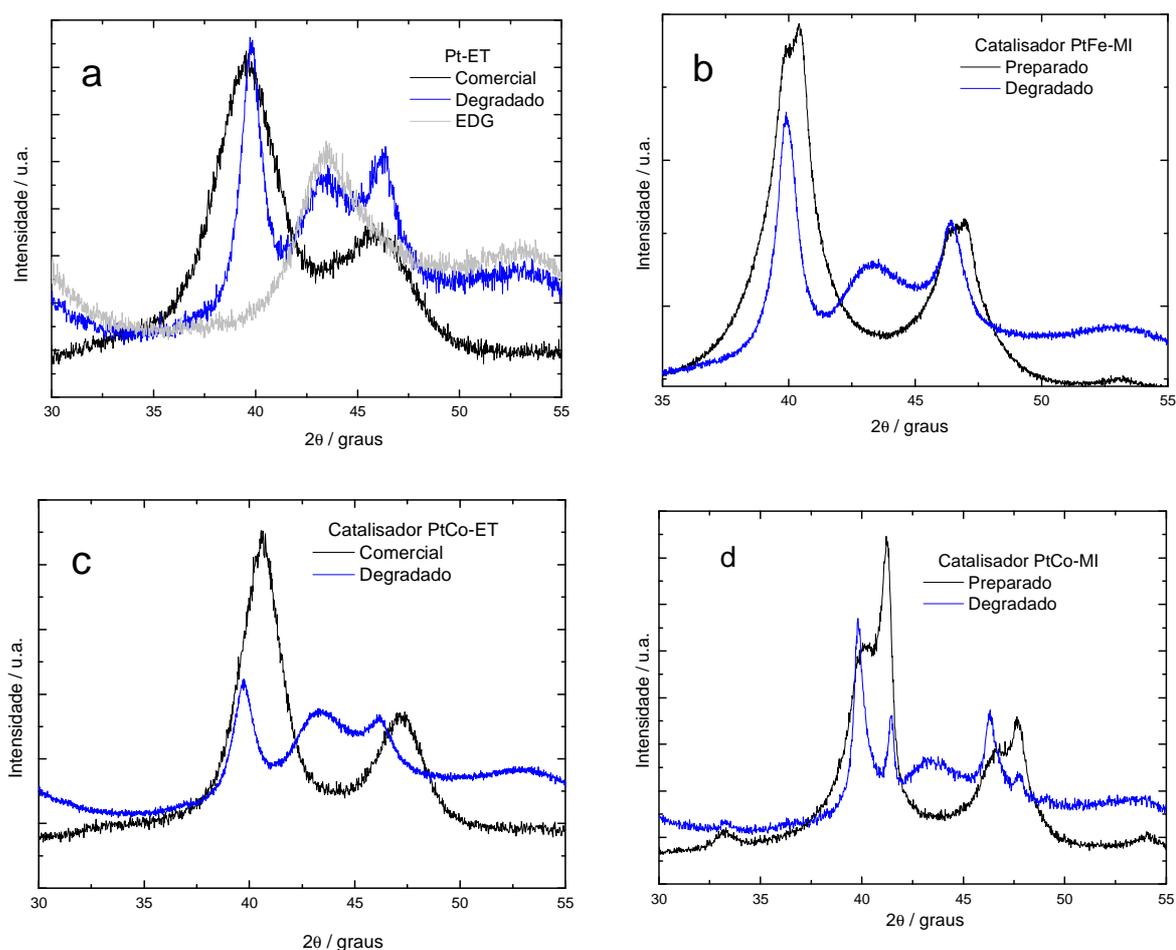


Figura 3.21: Difratoograma dos catalisadores: (esquerda) Pt-ET e PtCo-ET; (direita) PtFe-MI e PtCo-MI, antes e após procedimento de degradação acelerada.

Após o procedimento de degradação acelerada as partículas cresceram e seus tamanhos estão apresentados na Tabela 3.4. O aumento de tamanho observado nos catalisadores é de 2,6 vezes para a Pt-ET, 1,54 vezes para o PtCo-ET. Para o catalisador de PtFe-MI como mencionado anteriormente, toda a fase Pt₃Fe se dissolveu restando apenas a fase de Pt com um aumento de 1,6 vezes e para o catalisador de PtCo-MI onde ainda temos duas fases, os aumentos observados são de 2,8 e 1,7 vezes para as fases de Pt e Pt₃Co, respectivamente. Estudos de durabilidade com células a combustível em operação contínua mostram que a duplicação no tamanho de partículas ocorre em tempo acima de 3500 horas. Em torno de 45° nota-se a presença de um pico nos difratogramas de todos os materiais degradados, cuja origem está relacionada à presença do tecido de carbono usado na preparação da camada difusora, conforme observa-se na Figura 3.21a.

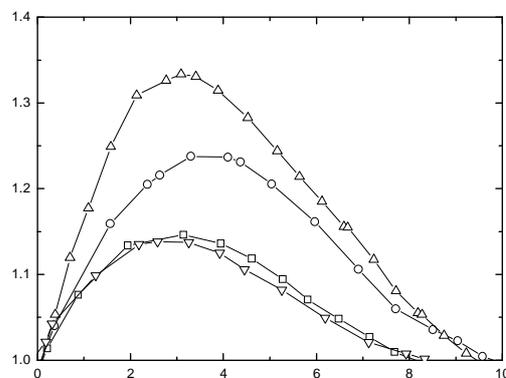
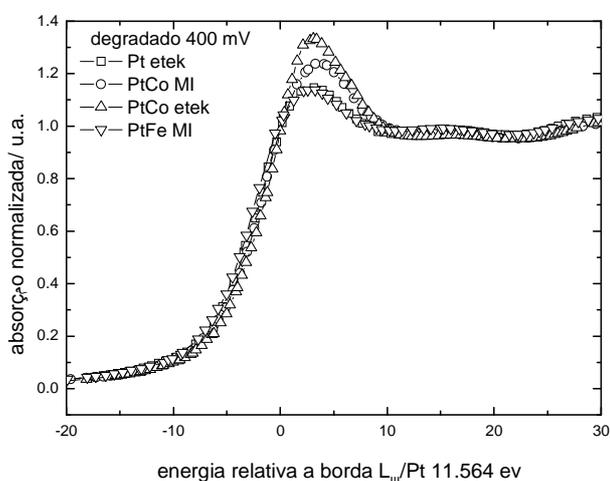
Tabela 3.4: Tamanho médio de partícula dos catalisadores antes e após procedimento de degradação acelerada.

material	Tamanho de Cristalito	
	antes(nm)	após (nm)
Pt-ET	2,3	6
PtCo-ET	3,7	5,7
PtCo-MI	4,3-6,1	12,1-10,1
PtFe-MI	4,7-7,1	7,5-0

Estudos de absorção de raios x foram também realizados para avaliar se o tratamento de envelhecimento acelerado causou alguma mudança nas propriedades eletrônicas da Pt nos catalisadores. Na Figura 3.22 estão os espectros na região de XANES em diferentes potenciais dos eletrodos obtidos após o procedimento de degradação. Pode-se notar algumas mudanças no estado de oxidação dos catalisadores após o PDA, porém em 400 mV, a magnitude da linha branca para Pt-ET e PtFe-MI degradados, são praticamente iguais a da Pt sem sofrer degradação. Enquanto que para

PtCo-MI e PtCo-ET ocorre um notável aumento da vacância da banda 5d da platina em 400 mV. No potencial de 900 mV a única mudança significativa observada foi o maior aumento de vacância da banda 5d para o catalisador de Pt-ET degradado.

Com base nos resultados de DRX dos materiais não degradados pode-se inferir que as mudanças que ocorreram nos resultados de XAS decorrem do fato de que inicialmente o catalisador PtFe-MI apresentava duas fases (Pt e Pt₃Fe); após o procedimento de degradação a fase Pt₃Fe foi totalmente dissolvida, restando apenas a fase de Pt que ao longo do procedimento de degradação teve suas partículas aumentadas em tamanho. Para o catalisador PtCo-MI que inicialmente também apresenta duas fases (Pt e Pt₃Co), observa-se claramente a dissolução parcial da fase Pt₃Co, e um aumento no tamanho de partícula dos dois componentes. No caso do catalisador de PtCo-ET, também nota-se a dissolução desta fase. Para o catalisador de Pt pura observa-se um aumento da vacância em potencial de 900 mV quando se compara com o material de Pt-ET novo, sendo que esta mudança evidencia uma maior oxidação da platina. As alterações no tamanho de partícula bem como as mudanças no estado de oxidação dos materiais após o procedimento de degradação acelerada terão um impacto direto no desempenho dos catalisadores.



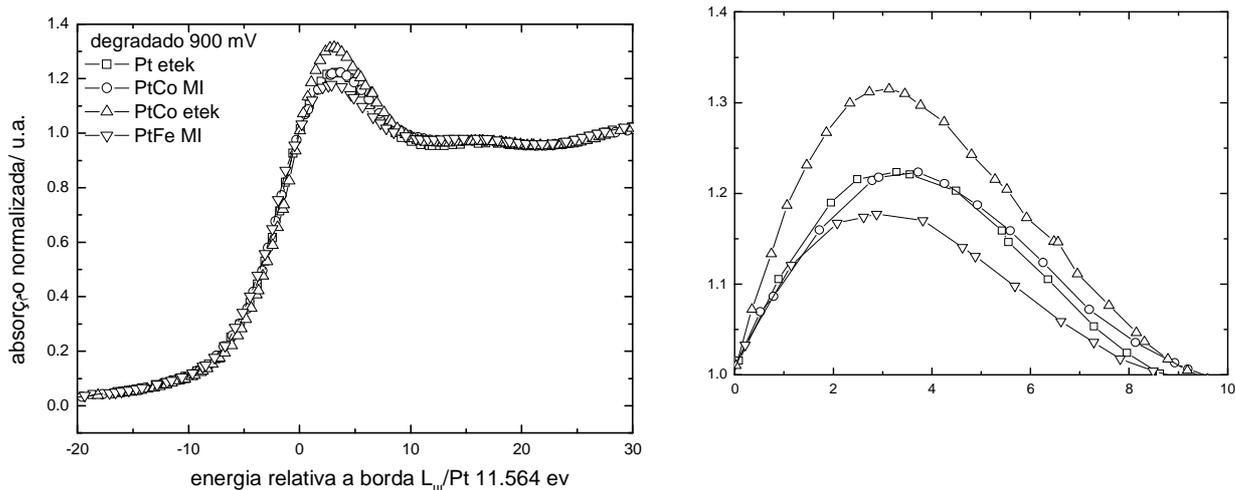


Figura 3.22: Espectro de XANES na borda L_{III} da Pt (11564 eV) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos catalisadores degradados.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada na segunda etapa do procedimento de degradação acelerada, e também foi usada para registrar as mudanças que ocorrem na área eletroquimicamente ativa durante o processo de degradação dos catalisadores.

A área superficial eletroquímica foi avaliada após o procedimento de degradação acelerada registrando-se curvas voltamétricas a cada 500 ciclos. A Figura 3.23 apresenta os voltamogramas cíclicos após 0, 500, 1000 e 1500 ciclos de varredura para o catalisador Pt-ET durante o procedimento de degradação. Nota-se na varredura anódica do voltamograma a presença de dois picos, um em torno de 0,1 V (fraca adsorção de hidrogênio) e outro em 0,2 V (forte adsorção de hidrogênio), os quais decorrem da saída de hidrogênio adsorvido da superfície. Entre 0,35 e 0,60 V temos a região correspondente à dupla camada, onde observa-se um pequena redução da capacitância da dupla camada ao longo do procedimento de degradação. Em alguns trabalhos de degradação de PEMFC é comum observar um aumento da capacitância da dupla camada, tal efeito é relacionado ao aumento de grupos funcionais sobre o suporte de carbono devido à modificações (oxidação) do carbono [109, 110].

É claramente observado que o pico de redução do PtO desloca-se para potenciais mais altos e ao mesmo tempo diminui de intensidade. Arico *et al.* [109] relaciona estes efeitos como propício ao aumento da atividade específica por unidade de área específicas para a reação de redução de oxigênio embora haja um aumento do tamanho de partícula (sinterização) e a redução da área eletroquimicamente ativa. Relata-se na literatura que o potencial de pico da redução de PtO também está relacionado a atividade catalítica intrínseca para o processo de redução de oxigênio [72]. O deslocamento do pico de redução do PtO para maiores potenciais é reflexo da diminuição da força de adsorção de espécies oxigenadas sobre a superfície, como por exemplo, o OH_{ads} , cuja presença acredita reduzir a atividade da superfície para a redução de oxigênio [109, 111]. Estas características também são observadas nos demais materiais que passaram pelo procedimento de degradação acelerada. A única diferença entre os voltamogramas de catalisadores degradados com relação ao voltamograma platina (Figura 3.23) é a ausência de picos bem definidos, cujas causas foram apresentadas anteriormente.

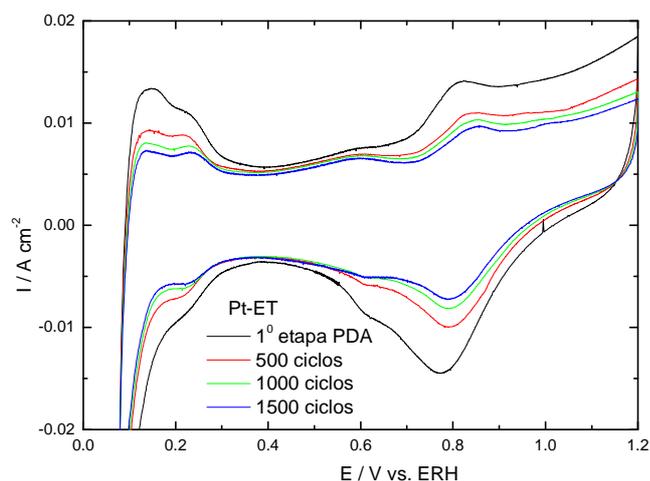


Figura 3.23: Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt-ET durante o procedimento de degradação acelerado, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Além das características apresentadas, também é observado no voltamograma da Figura 3.23, em todos demais catalisadores, uma diminuição nas densidades de corrente, que é atribuída a uma redução da área superficial eletroquimicamente ativa ao longo do processo de ciclagem de potencial, sendo esta redução possivelmente relacionada ao crescimento do tamanho de partícula. A evolução da área eletroquimicamente ativa em função de número de ciclos para todos os catalisadores é exibida na Figura 3.24. De forma geral, observa-se que os catalisadores preparados e a Pt apresentam o mesmo comportamento quanto à redução de área eletroquimicamente ativa, sendo que a diminuição de área é contínua durante todo o decorrer do procedimento de degradação, porém a perda ocorre com maior expressão após a aplicação dos primeiros 500 ciclos. Um comportamento diferente é exibido pelo catalisador PtCo-ET, para o qual verifica-se que a redução de área ativa é contínua e de mesma intensidade em todas as etapas, o que pode estar relacionado com o maior grau de liga, bem como a maior resistência deste material ao processo de degradação.

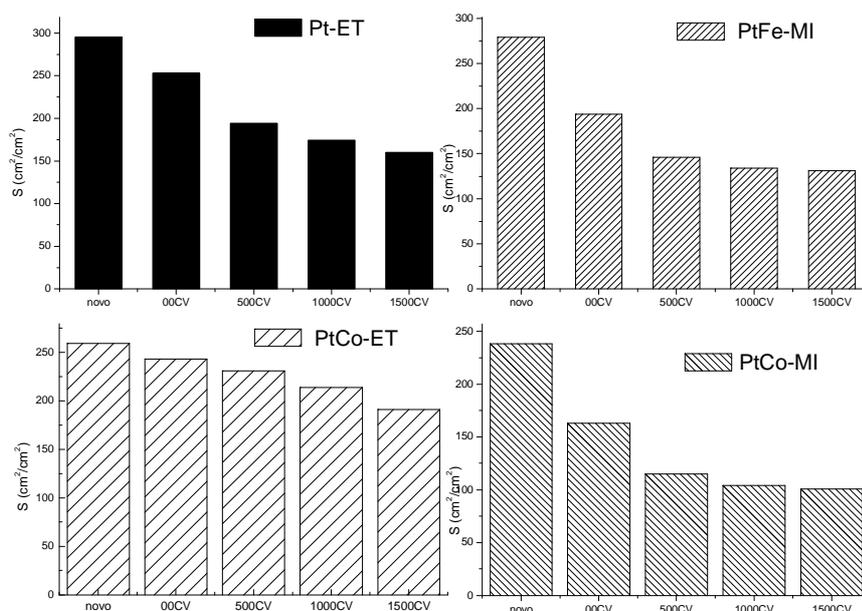


Figura 3.24: Comparação da redução de área eletroquimicamente ativa durante o procedimento de degradação acelerada

Para monitorar a estabilidade do desempenho dos catalisadores frente à RRO ao longo do procedimento de degradação acelerada, foram registradas curvas de polarização após cada conjunto de 500 ciclos voltamétricos. A Figura 3.25 apresenta estes resultados, para a célula operando em 2:3 atm (H₂:ar) de pressão. Observam-se diferenças no desempenho de cada célula com o decorrer do procedimento de degradação, as quais dependem da região examinada da curva de polarização. O catalisador de Pt-ET apresentou mudança na região de ativação, somente a partir da aplicação de 1000 ciclos voltamétricos; o catalisador PtCo-ET apresenta queda de desempenho a partir de 500 ciclos e os materiais PtCo-MI e PtFe-MI exibem redução de potencial desde o início do processo de degradação. Estes resultados confirmam que todos os catalisadores degradam-se, porém os preparados pelo MI são menos estáveis, pois apresentaram menor grau de liga. Na faixa de potencial em que o sobrepotencial por transporte de massa é mais expressivo, mudanças significativas do desempenho de todos os catalisadores somente ocorrem após a aplicação de 1000 ciclos.

A Tabela 3.5 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos das curvas de polarização dos eletrodos em diferentes pressões e após a aplicação de 1500 ciclos voltamétricos. Comparando-se os valores dos parâmetros obtidos para os materiais degradados com aqueles apresentados na Tabela 3.3, obtidos antes do processo de degradação, observa-se que os valores de R são os mesmos para todos os materiais. Os coeficientes de Tafel dos catalisadores comerciais também permanecem os mesmos, porém os materiais preparados após o procedimento de degradação exibem valores de coeficientes de Tafel um pouco diferentes, entretanto os novos valores de Tafel ainda estão de acordo com o valor esperado [41, 112]. Os valores de E⁰ dos catalisadores diminuem consideravelmente após o procedimento de degradação, sendo esta redução associada ao menor número de sítios ativos disponíveis para a reação de redução de oxigênio devido

à diminuição da área eletroquimicamente ativa, conforme evidenciado pelos resultados de DRX e de voltametria cíclica.

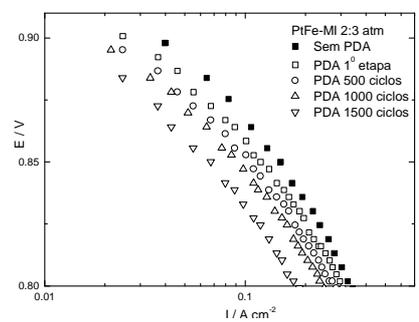
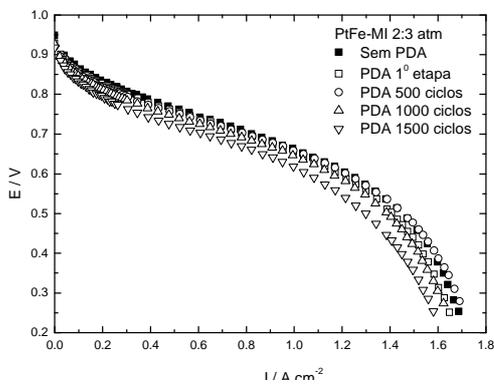
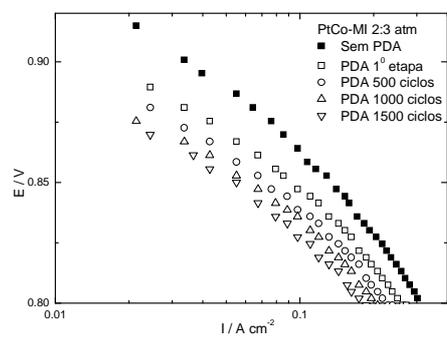
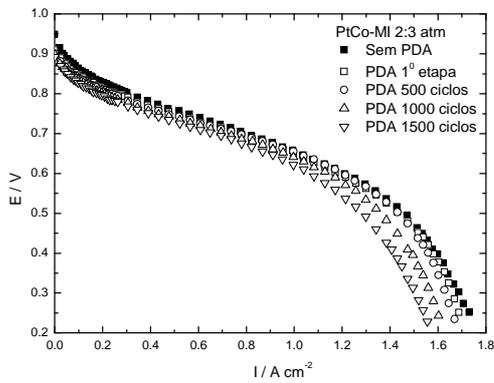
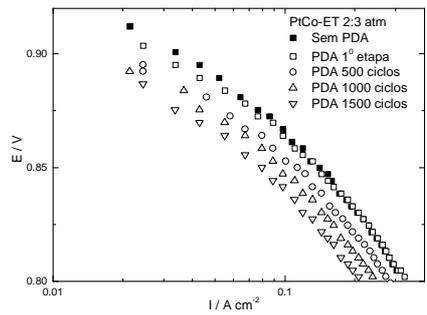
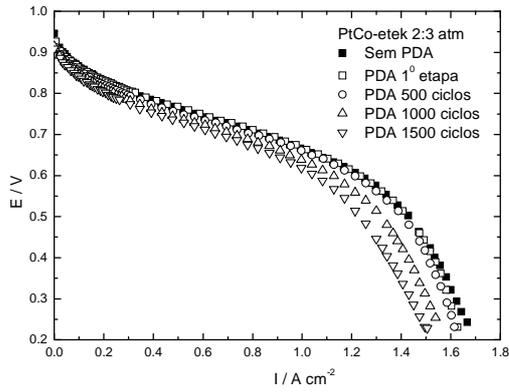
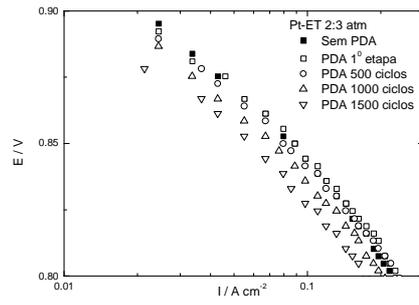
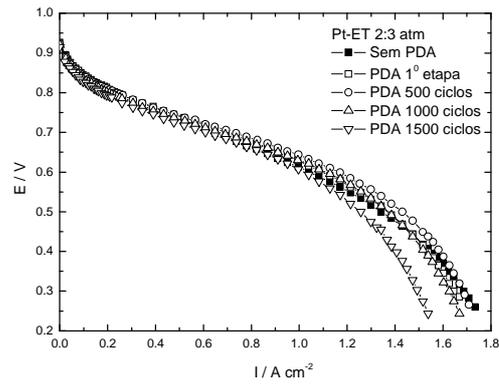


Figura 3.25: Curvas de polarização dos eletrodos ao longo do procedimento de degradação acelerada.

Tabela 3.5: Parâmetros cinéticos (E^0 , b , R) obtidos a partir de ajustes não linear para eletrodos após 1500 ciclos voltamétricos, em temperatura de 70°C e diferentes pressões de operação.

Catalisador	P. parcial	E^0	b	R
Degradado	(atm) H_2/Ar	(mV)	(mV dec ⁻¹)	(Ω cm ²)
Pt-ET	01:01	743	62	0,2
	02:03	778	65	0,15
PtCo-MI	01:01	747	55	0,19
	02:03	784	57	0,14
PtCo-ET	01:01	749	62	0,19
	02:03	788	65	0,15
PtFe-MI	01:01	758	54	0,21
	02:03	770	75	0,14

A influência de um segundo metal na estabilidade de ligas de PtM ainda não está claramente explicada, porém estudos indicam dois mecanismos [54, 66] como sendo os principais responsáveis pela degradação dos catalisadores para a RRO, que são: (i) a corrosão da partícula, que normalmente ocorre em catalisadores de platina pura e, (ii) o mecanismo de envelhecimento de Ostwald que ocorre principalmente nas ligas de platina. Este mecanismo é definido como o processo em que partículas grandes crescem, enquanto que as partículas menores reduzem seu tamanho, ou seja, partículas menores dissolvem-se e difundem para aderir sobre as partículas maiores, o que resulta em uma redução no número total de partículas, com aumento do tamanho [66]. A partir dos resultados obtidos neste trabalho acredita-se que o segundo mecanismo seja o responsável pela degradação de catalisadores PtM.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é comprovadamente uma poderosa ferramenta no estudo dos processos fundamentais na célula a combustível, sendo bastante utilizada em trabalhos na avaliação da degradação da célula [111, 113]. No presente trabalho os eletrodos são investigados por EIS com o intuito de se obter

maiores detalhes dos processos responsáveis pela queda de desempenho que ocorre na célula durante o procedimento de degradação. A Figura 3.26 exibe os gráficos de impedância das células novas e ao longo das etapas de degradação. Nota-se claramente que a resistência da membrana, cujos efeitos se manifestam em alta frequência, não sofre alteração após o procedimento de degradação, o que comprova que a condutividade da membrana permanece a mesma e que a queda de desempenho não está relacionada a danos sofridos pela membrana devido ao procedimento de degradação.

Os espectros de todos os catalisadores apresentam as mesmas características, sendo a principal diferença o diâmetro do arco de Nyquist, que na densidade de corrente em que foi registrado pode ser associado apenas à resistência de transferência de carga do processo de redução de oxigênio. O diâmetro do arco aumenta e move-se na direção positiva refletindo um aumento na resistência de transferência de carga dentro da camada catalisadora à medida que ocorre o processo de degradação. Entre todos os materiais degradados, o catalisador de PtCo-MI apresentou o menor aumento na resistência de transferência de carga. Combinando-se os resultados de EIS com aqueles obtidos por DRX, confirma-se que os problemas estruturais do MEA, que ocorrem na camada catalisadora aumentando a resistência de transferência de carga são os principais responsáveis pela queda de desempenho que ocorre na célula a combustível durante o procedimento de degradação acelerada.

A partir dos resultados de caracterização e dos estudos eletroquímicos verificou-se que o procedimento de degradação acelerada resultou em uma ferramenta adequada para se avaliar a estabilidade e a durabilidade dos catalisadores na célula a combustível. Pode-se inferir que o procedimento de degradação causa alterações importantes nas propriedades físicas do catalisador, com o aumento do tamanho de partícula, e o aumento da vacância da banda 5d da platina. Ambos os efeitos, a diminuição da área

superficial causada pelo aumento do tamanho de partícula e o aumento da vacância, são os causadores da redução significativa de desempenho do cátodo da célula a combustível.

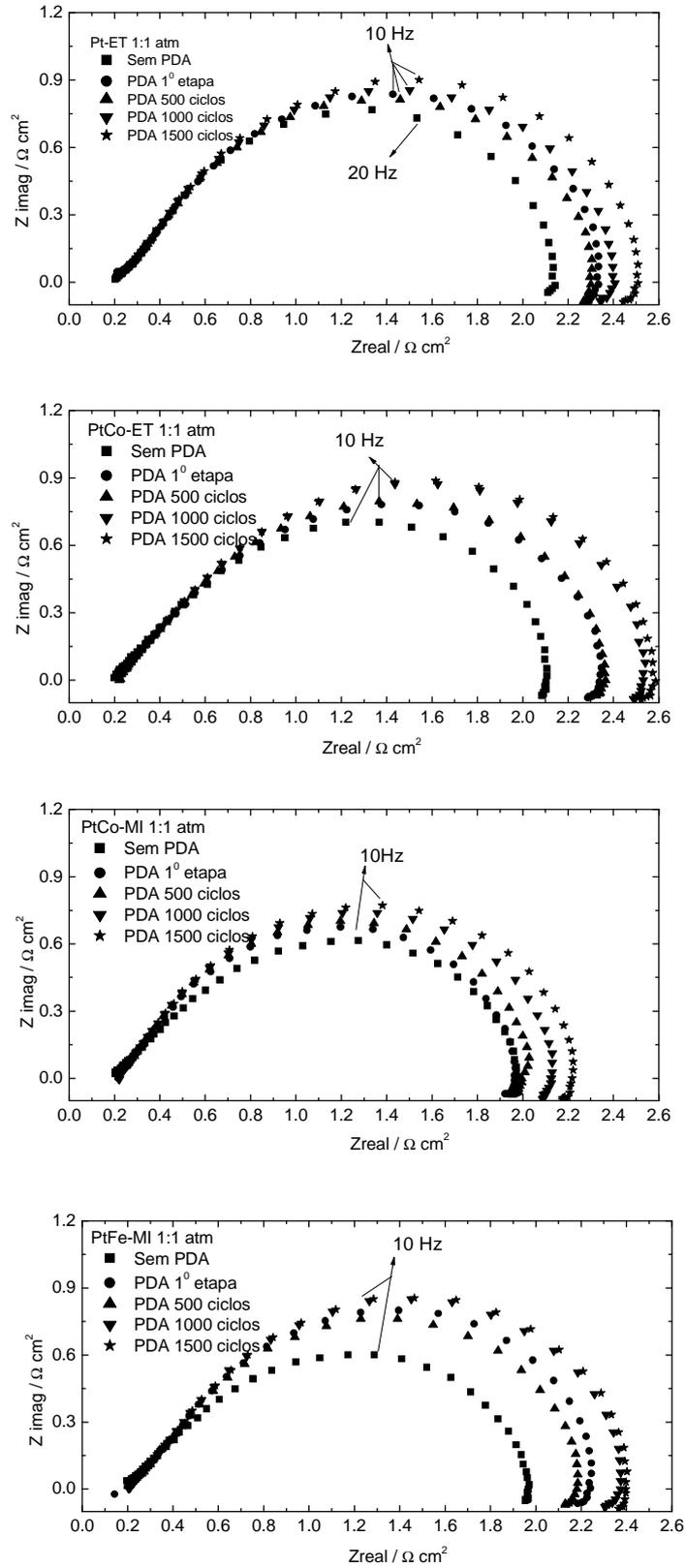


Figura 3.26: Espectros de impedância dos eletrocatalisadores ao longo do procedimento de degradação acelerada em pressão de 1:1 atm (H₂/ar) e a 0,1 A cm⁻².

3.2 Avaliação de membranas de Nafion®

3.2.1 Efeitos da temperatura da célula e dos umidificadores

A Figura 3.27 exibe o efeito da temperatura sobre as curvas de polarização em estado-estacionário obtidas para as células unitárias com membranas N212 e N112, trabalhando com H₂/ar a 2:3 atm e mantendo-se iguais as temperaturas de umidificação dos gases e da célula. Perfis típicos para PEMFC com membranas de Nafion® [9, 41] são observados para a célula com os dois tipos de membranas. É observado um aumento da corrente limite com o aumento da temperatura até 70 °C, porém em temperatura superior o desempenho diminui. Também é marcante notar que a membrana N212 mostra um desempenho superior ao da N112 para todas as temperaturas.

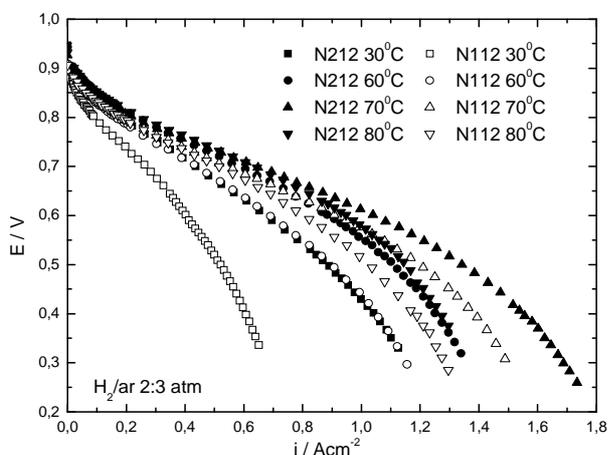


Figura 3.27: Curva de polarização de estado-estacionário para células unitárias em várias temperaturas com membranas N212 (símbolo sólido) e N112 (símbolo aberto), operando com H₂ (2,0 atm) e ar (3,0 atm) no ânodo e cátodo, respectivamente. $T_{H_2} = T_{Célula} = T_{ar}$. Todos os eletrodos com 0,4 mg Pt cm⁻².

A Tabela 3.6 exibe os parâmetros cinéticos (E^0 , b e R) que resultam do ajuste da Eq. (3.5) aos resultados da polarização experimental da Figura 3.27, além de exibir os valores de potencial de circuito aberto (E_{OCP}) e valores de potência. Estes dados

mostram valores de E_{OCP} maiores e valores de R menores para o sistema com N212, em todas as temperaturas, e isto indica menos cruzamento de gases e maior condutividade da membrana N212. O aumento de E^0 e a redução de R observados com o aumento de temperatura para ambas as membranas são conseqüências da melhora da cinética da reação e da condutividade da membrana, como já registrado [114, 115]. Como esperado, o valor do coeficiente de Tafel resultou próximo de $60/70 \text{ mV dec}^{-1}$, em concordância com os resultados anteriores e com muitos outros resultados obtidos para a redução de oxigênio sobre catalisadores baseados na Pt [41, 115].

Tabela 3.6: Parâmetros cinéticos (E^0 , b e R) obtidos a partir de ajustes da Eq. (3.5) para resultados de polarização experimental de células unitárias com membranas N212 e N112 em diferentes temperaturas. Valores de OCP (potencial de circuito aberto), R_{EIS} (resistência de alta frequência) e potência (0,7 V) (densidade de potência a 0,7 V) também estão inclusos. $T_{H_2} = T_{Célula} = T_{ar}$.

Membrana N212					
Temperatura (°C)	E_{OCP} (mV)	E^0 (mV)	b (mV dec ⁻¹)	R (Ω cm ²)	Potência (0,7 V) (Wcm ⁻²)
30	946	799	65	0,27	0,31
60	943	811	61	0,21	0,42
70	926	794	65	0,16	0,45
80	931	811	58	0,18	0,45
Membrana N112					
Temperatura (°C)	E_{OCP} (mV)	E^0 (mV)	b (mV dec ⁻¹)	R (Ω cm ²)	Potência (0,7 V) (Wcm ⁻²)
30	895	784	53	0,43	0,18
60	909	811	47	0,29	0,32
70	907	802	52	0,21	0,39
80	907	802	53	0,23	0,36

Tem sido observado que as melhores condições de umidificação para a PEMFC com membranas de Nafion® são aquelas na qual os gases e a célula operam em temperaturas diferentes [116]. Neste trabalho para verificar a melhor condição de operação do sistema foram realizadas variações nas temperaturas de umidificação dos gases reagentes com a célula mantida a 70 °C, sendo estes resultados mostrados na

Figura 3.28. As temperaturas de umidificação foram variadas de 70 °C a 85 °C e 70 °C a 75 °C para hidrogênio e ar, respectivamente. Em todos os casos, é observado que as curvas de polarização têm o mesmo perfil até 1 A cm⁻², indicando que a cinética das reações e a resistência da membrana não são afetadas pelas condições de umidificação dos gases. Uma redução da corrente limite é observada quando a temperatura do gás está acima daquela da célula. Este efeito pode ser associado ao aparecimento de problemas difusionais devidos à condensação da água, que dificultam o acesso dos gases reagentes aos sítios catalíticos do eletrodo. O fenômeno é mais pronunciado para o cátodo, indicando que os problemas de encharcamento são mais sérios, provavelmente por causa do acúmulo causado pelo cruzamento e pela produção de água por meio da redução de oxigênio. Valores idênticos dos parâmetros cinéticos foram obtidos para diferentes temperaturas de umidificação (não exibidos), como esperado para o caso em que a célula permanece a temperatura constante (70 °C).

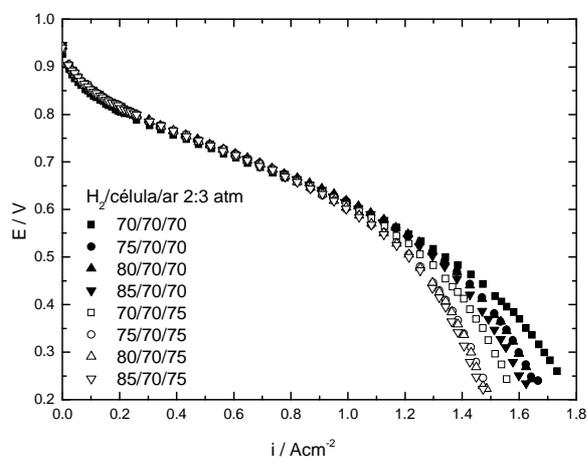


Figura 3.28: Curva de polarização de estado-estacionário para células unitárias com membrana N212 em várias temperaturas de umidificação dos gases, operando com H₂ (2,0 atm) e ar (3,0 atm) no ânodo e cátodo, respectivamente.

3.2.2 Efeitos da pressão dos gases

Os efeitos da pressão do ar no desempenho da célula combustível para ambas as membranas na mesma temperatura (70 °C, para a célula e a umidificação dos gases) são mostrados na Figura 3.29. Quando a célula trabalha com O₂ não pressurizado, o desempenho é quase o mesmo, independentemente da membrana. Por outro lado, a Figura 3.28 mostra que para todas as pressões de ar os desempenhos da célula são melhores com a membrana N212 do que com N112. Também é notado que ao usar membrana de Nafion® N212, a célula alcança maior densidade de corrente limite e isto está provavelmente relacionado a uma redução dos problemas difusionais do gás, devido ao menor encharcamento do cátodo decorrente de um menor arraste eletro-osmótico da água do ânodo para o cátodo [99]. Na Tabela 3.7 estão incluídos valores de densidade de potência ($E \times i$) obtidos a partir dos resultados na Figura 3.29 em um potencial de célula de 0,7 V. É notado que a célula montada com a membrana N212 mostra um aumento de 23, 16 e 29 % na densidade de potência em relação a N112, quando estas operam com H₂/ar a 2:5, 2:3 e 1:1 atm, respectivamente.

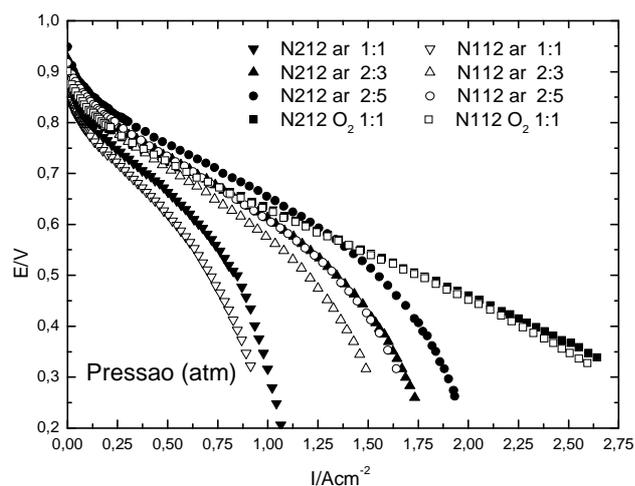


Figura 3.29: Curva de polarização de estado-estacionário para células unitárias com membranas N212 (símbolo sólido) e N112 (símbolo aberto), operando com H₂ e ar em várias pressões. $T_{H_2} = T_{Célula} = T_{ar}$.

Tabela 3.7: Parâmetros cinéticos (E^0 , b e R) obtidos a partir de ajustes da Eq. (3.5) para resultados de polarização experimental de células unitárias com membranas N212 e N112 em diferentes pressões. Valores de E_{OCP} (potencial de circuito aberto), R_{EIS} (resistência de alta frequência) e potência (0,7 V) (densidade de potência a 0,7 V) também estão incluídos $T_{H_2} = T_{Célula} = T_{ar.} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

N112 Membrana						
Pressão	E_{OCP}	E^0	b	R	R_{EIS}	Potência (0,7 V)
H_2/ar (atm)	(mV)	(mV)	(mV dec ⁻¹)	($\Omega \text{ cm}^2$)	(Ωcm^2)	(Wcm^{-2})
2:5	918	811	57	0.19	0.19	0.44
2:3	907	802	52	0.21	0.19	0.39
1:1	864	748	57	0.22	0.19	0.21
N212 Membrana						
Pressão	E_{OCP}	E^0	b	R	R_{EIS}	Potência (0,7 V)
H_2/ar (atm)	(mV)	(mV)	(mV dec ⁻¹)	($\Omega \text{ cm}^2$)	(Ωcm^2)	(Wcm^{-2})
2:5	949	817	59	0.15	0.17	0.54
2:3	926	794	65	0.16	0.17	0.45
1:1	901	766	63	0.22	0.17	0.28

Os valores dos parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste da Eq. (3.5) aos dados da Figura 3.29 estão incluídos na Tabela 3.7. É visto que a elevação da pressão causa um aumento da cinética da reação de redução de oxigênio, confirmado pelo aumento de E^0 . Isto deve ser consequência do aumento do potencial reversível do eletrodo, e também do aumento da densidade de corrente de troca devido ao aumento da solubilidade do gás. Para ambas as membranas, o valor de R diminui com o aumento da pressão, sendo isto atribuído ao maior fluxo de oxigênio aos sítios catalíticos, o que leva a uma diminuição dos efeitos de difusão linear. É interessante notar que em todos os casos, os valores de R para N212 são menores do que aqueles para N112, confirmando uma melhora na condutividade da membrana N212.

Os fenômenos de polarização devidos às cinéticas das reações e aos efeitos resistivos e difusivos também foram investigados por espectroscopia de impedância eletroquímica. A Figura 3.30 exibe os gráficos de Nyquist para a PEMFC a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, operando em várias pressões para os gases reagentes. Os valores das impedâncias em

alta frequência que representam a resistência da membrana (R_{EIS}) foram incluídos na Tabela 3.7. Pode ser observado que os valores de R_{EIS} da N212 são menores do que da N112 em todas as condições experimentais. Esta redução da resistência da membrana provoca uma redução de queda ôhmica na célula a combustível, que então pode alcançar maiores densidade de corrente em sobrepotenciais mais baixos.

Em geral os gráficos de impedância para ambas as membranas apresentaram as mesmas características para todas as pressões aplicadas. Na região de alta frequência aparece um arco com magnitude independente da densidade de corrente que deve estar relacionado com a presença de resistência distribuída na camada catalisadora devido à tortuosidade dos poros do eletrodo; em média frequência aparece outro arco que diminui com aumento da densidade de corrente até um dado valor ($0,3 \text{ A cm}^{-2}$, $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ e $0,7 \text{ A cm}^{-2}$ para pressões de 1:1 atm, 2:3 atm e 2:5 atm, respectivamente), a partir do qual sua magnitude aumenta. Estes resultados indicam que existem dois fenômenos que controlam o comportamento do eletrodo na região de média frequência. A diminuição da magnitude do arco claramente vista nas menores densidades de corrente deve estar relacionada à diminuição da resistência de transferência de carga causada pelo aumento do sobrepotencial. Quando a densidade de corrente aumenta, limitações difusionais começam a tornar-se mais e mais relevantes e após um dado valor de densidade de corrente, dependendo da pressão, elas superam o efeito da transferência de carga e, no balanço, levam a um aumento da impedância. Também é observado que para densidade de corrente constante há uma diminuição do arco em médias frequências com o aumento de pressão, e isto deve ser devido à melhora na cinética da reação de redução de oxigênio, conforme já observado anteriormente.

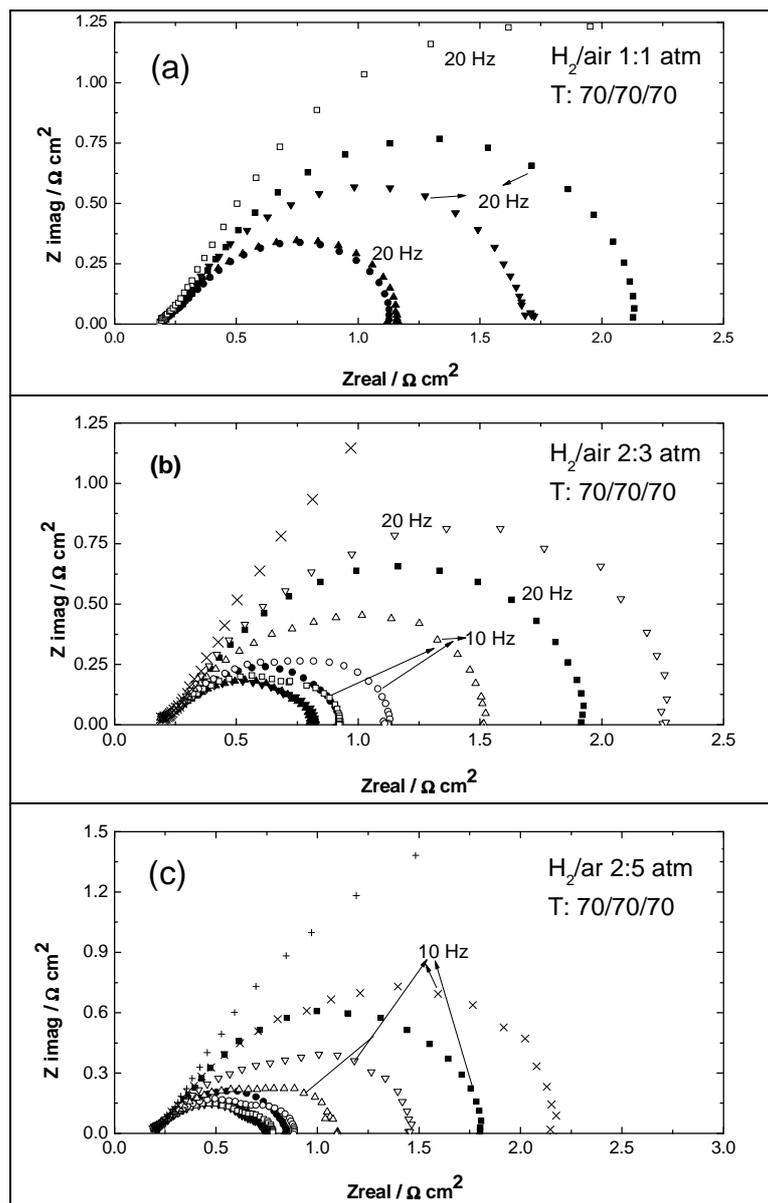


Figura 3.30: Espectros de impedância em várias densidades de corrente (\blacksquare 0,10; \bullet 0,30; \blacktriangle 0,50; \blacktriangledown 0,70; \square 0,90; \circ 1,10; \triangle 1,30; \triangledown 1,50; \times 1,70; $+$ 1,90 A cm^{-2}) para células unitárias com membrana N212; a) H_2 (1.0 atm)/ar (1.0 atm); b) (2.0 atm)/ar (3.0 atm) and c) H_2 (2.0 atm)/ar (5.0 atm). $T_{\text{H}_2} = T_{\text{Célula}} = T_{\text{ar}} = 70$ °C.

3.2.3 Efeitos da carga de Nafion® na camada catalisadora do cátodo

Curvas de polarização para células unitárias com N212 com cátodos preparados com quantidades de Nafion® de 25, 30, 35 e 40 % na camada catalisadora são apresentadas na Figura 3.31 (70 °C, com H_2/ar a 2:3 atm). As curvas de polarização indicam mudanças no desempenho da célula com a variação da carga de Nafion® na

camada catalisadora do cátodo, particularmente em altas densidades de corrente. Pode ser notado que o desempenho do eletrodo é pior nos dois extremos de cargas de Nafion®, com 25% e 40 %. Baixas cargas de Nafion® resultam em um contato pobre entre o eletrólito e as partículas catalisadoras, conseqüentemente, levando a uma redução do desempenho do eletrodo causado pelo aumento do efeito ôhmico e pela diminuição da área ativa [99, 117]. Ao contrário, altas cargas de Nafion® na camada catalisadora provocam uma redução do desempenho do eletrodo devido à dificuldade de acesso dos gases aos sítios catalíticos, aumentando os sobrepotenciais por transporte de massa [99, 117]. A quantidade de 35% representa a melhor situação, na qual um compromisso entre as duas tendências opostas é alcançado.

A Tabela 3.8 contém os parâmetros cinéticos obtidos a partir dos ajustes da Eq. 3.5 aos resultados para as células com cátodos com diferentes cargas de Nafion® na camada catalisadora. Os valores de E^0 aumentaram consistentemente com o aumento da carga de Nafion®, e isto deve estar relacionado ao aumento da área ativa de Pt. Um pequeno aumento do valor de R ocorreu quando a carga de Nafion® variou de 30-35%, fato este é consistente com a redução na condutividade do eletrólito na camada catalisadora. Há um considerável aumento de R quando a carga de Nafion® é elevada de 35% para 40% o que provavelmente deve estar ligado ao aparecimento de problemas difusionais.

Tabela 3.8: Parâmetros cinéticos (E^0 , b e R) obtidos a partir de ajustes da Eq. (3.5) para resultados de polarização experimental na Fig. (3.31), para células unitárias cátodos com diferentes cargas de Nafion®.

Carga de Nafion® (%) ânodo/cátodo	E^0 (mV)	b (mV dec ⁻¹)	R (Ω cm ²)	Potência (0.7 V) (Wcm ⁻²)
35/25	782	65	0,18	0,38
35/30	794	63	0,15	0,48
35/35	794	65	0,16	0,45
35/40	798	54	0,21	0,36

Em resumo, os resultados deste estudo mostram que o comportamento da célula a combustível com a membrana N212 em função do conteúdo de Nafion® no cátodo segue a mesma tendência daquele geralmente encontrado para Nafion® 112, 115 e 117 [29], embora existam diferenças nas propriedades eletro-osmótica e de resistividade.

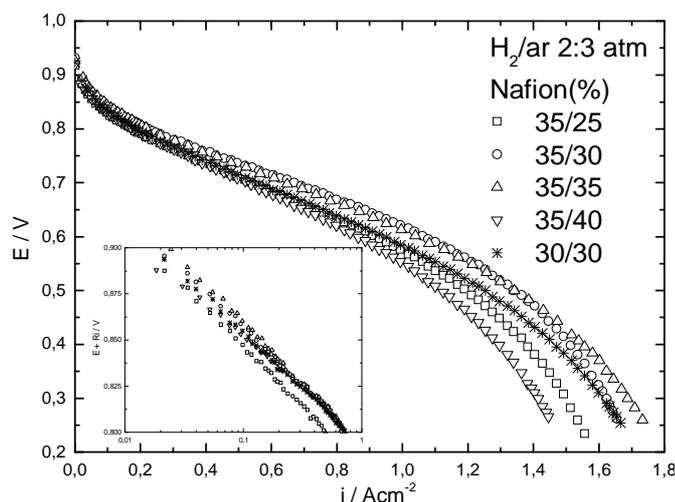


Figura 3.31: Curva de polarização de estado-estacionário para células unitárias operando com H₂ (2,0 atm) e ar (3,0 atm) ânodo e o cátodo, respectivamente, para várias cargas de Nafion® na camada catalisadora dos cátodos (ânodo com 30 e 35 %) T_{H₂} = T_{Célula} = T_{ar} = 70 °C.

3.2.4 Efeitos da degradação da membrana

Degradação acelerada das membranas, N212 e N112, foi promovida pelo método de troca de íon [73, 79], como descrito na secção 2.4.3. A Figura 3.32 exhibe os espectros de FTIR de membranas novas e deterioradas. Segundo a literatura [73, 79], a banda em 1057 cm⁻¹ é devido ao estiramento S–O. O duplete em 968 e 982 cm⁻¹ são característicos das cadeias laterais do Nafion®, e são atribuídos a vibrações simétricas das ligações C–O–C. O ombro localizado por volta de 1300 cm⁻¹ é devido as ligações C–C. Outras bandas de interesse estão em 1144 e 1203 cm⁻¹, atribuídos a vibrações anti-simétricas das ligações C–F do Nafion® [73, 79]. Os resultados de FTIR não mostraram mudança significativa após a degradação das membranas, indicando que a cadeia

principal e as cadeiras laterais não foram substancialmente afetadas pelo ataque do radical. Apesar da ausência de evidências do FTIR, a ocorrência de uma redução no peso molecular médio do polímero como proposto anteriormente [73, 79], não pode ser descartada.

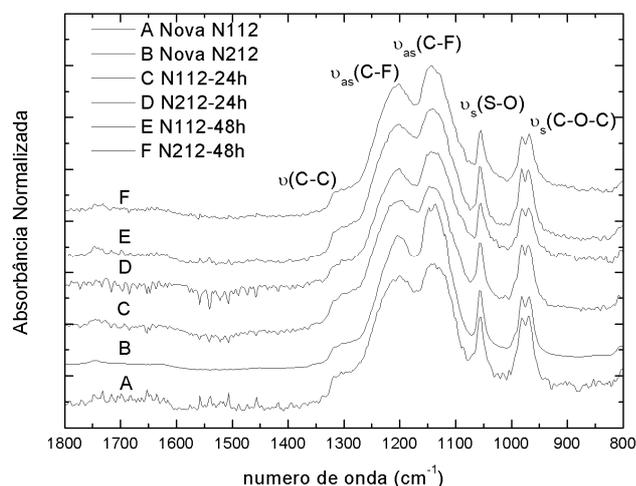


Figura 3.32: Espectro de FTIR de membranas N212 e N112, antes (A e B) e após (C-F) procedimento de degradação acelerada, por 24 h e 48 h.

As Figuras 3.33 e 3.34 apresentam imagens da superfície e da secção transversal de amostras das membranas N212 (lado direito) e N112 (lado esquerdo), antes e após o procedimento de degradação acelerada em diferentes tempos (24 h e 48 h). É visto que as estruturas de ambas as membranas novas são similares. Após a degradação, a membrana N112 apresenta menos danos sobre a superfície quando comparado a membrana N212, tanto após 24 h quanto após 48 h de exposição ao OH[•]. Maiores defeitos, tais como, bolhas, rasgos e inchaços, são encontrados na superfície da membrana N212, em comparação à membrana N112.

A Figura 3.34 b,d, e f mostra que a progressão da degradação para a membrana N212 deve levar a uma redução na sua espessura, enquanto nenhuma mudança significativa na secção transversal é observada para N112. Portanto, ainda que os resultados de FTIR não exibam diferenças de natureza química entre as membranas

novas e degradadas, as análises de microscopia eletrônica de varredura indicam significativa mudança na morfologia após os procedimentos de degradação. Na verdade, estes últimos resultados sugerem que a membrana N212 deve ser menos durável do que a membrana N112.

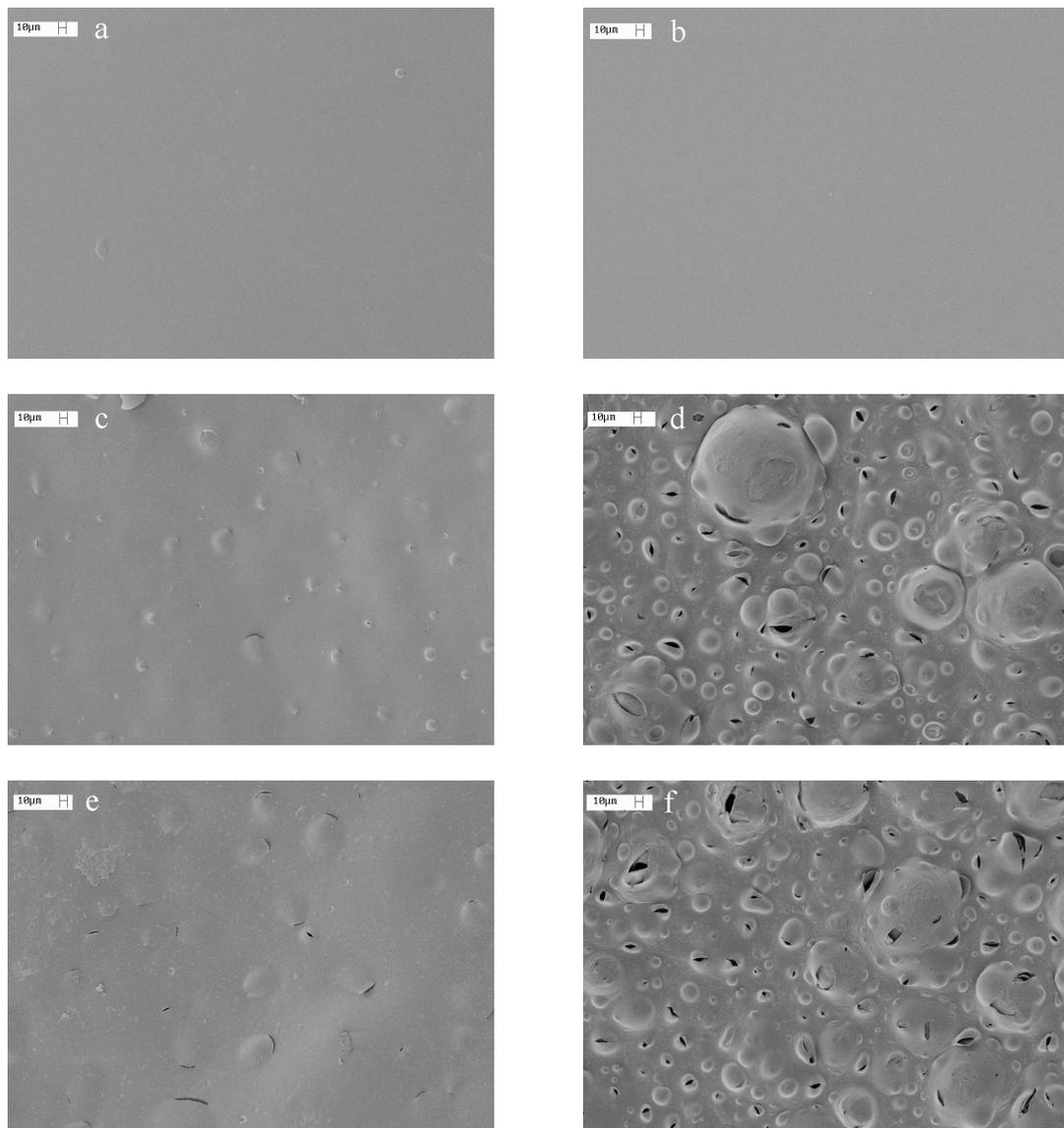


Figura 3.33: Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das membranas (500x): Nafion® N112 (a) nova, após: (c) 24h e (e) 48 h de degradação; Nafion® N212 (b) nova, após: (d) 24h e (f) 48 h de degradação

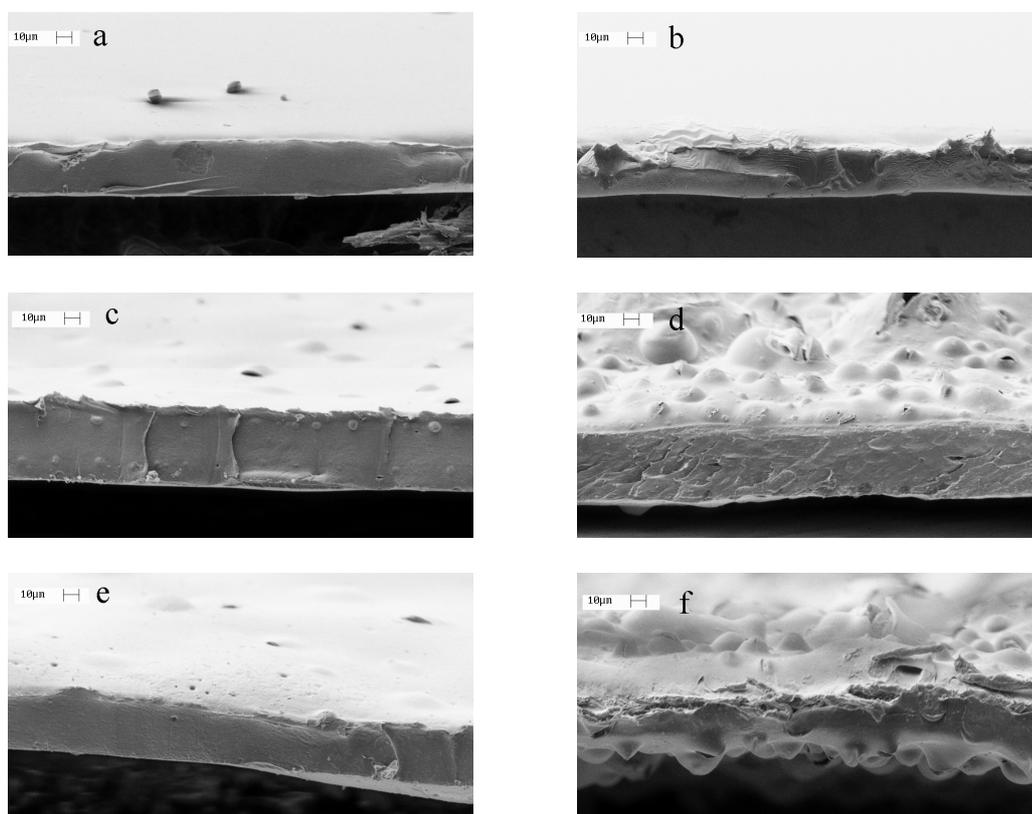


Figura 3.34: Micrografias eletrônicas de varredura das secções transversais das membranas (500x): Nafion® N112 (a) nova, após: (c) 24h e (e) 48 h de degradação; Nafion® N212 (b) nova, após: (d) 24h e (f) 48 h de degradação

A Figura 3.35 exibe a comparação entre as curvas de polarização de estado estacionário obtidas para células unitárias com membranas novas e aquelas degradadas por 24 h, operando com H_2/ar 1/1 atm na temperatura de 70 °C. As curvas de polarização foram registradas em pressão ambiente para evitar riscos que pudesse resultar do excesso de cruzamento de gases nas membranas degradadas. Como previamente mostrado (Fig. 3.29), o MEA preparado com membrana N212, inicialmente apresentou um maior desempenho do que com N112, mas após serem submetidas ao processo de degradação, esta vantagem desapareceu (Fig. 3.20).

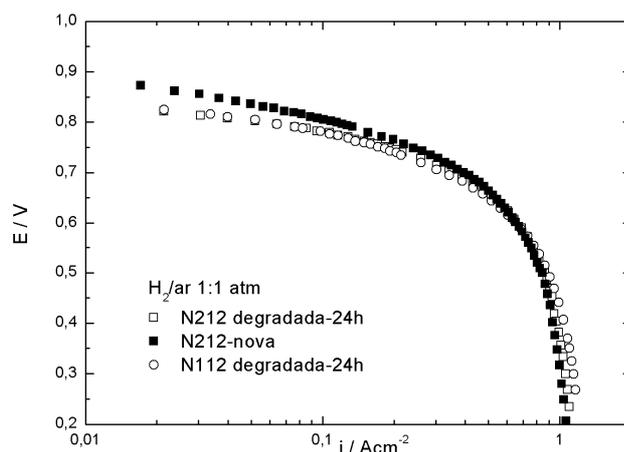


Figura 3.35: Curvas de polarização de estado estacionário (escala logarítmica) para células unitárias com membrana N212 nova e após degradação acelerada por 24 h e N112 após degradação acelerada. H_2 (1,0 atm)/ar (1,0 atm). $T_{H_2} = T_{Célula} = T_{ar} = 70\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir dos resultados na Tabela 3.6, pode ser notado que os valores dos potenciais de circuito aberto, E_{OCP} , das células unitárias construídas com membranas N212 novas são maiores do que com N112, indicando menor cruzamento de hidrogênio no primeiro caso. Após o procedimento de degradação acelerada os valores de E_{OCP} diminuíram e tornaram-se quase os mesmos para ambas as membranas degradadas (836 mV para N212/24h e 842 mV para N112/24h). Esta redução no potencial de circuito aberto deve estar relacionada ao aumento do cruzamento de hidrogênio através da membrana.

Para confirmar este fenômeno, uma avaliação do cruzamento de hidrogênio foi realizada através de detecção eletroquímica de hidrogênio molecular que atravessa a membrana, sendo estes resultados apresentados na Figura 3.36. Pode ser visto que as correntes de oxidação do hidrogênio que atravessa a membrana são menores para membrana N212 nova do que para N112, confirmando o menor cruzamento. Em 0,2 V o valor de corrente obtido para N112 é aproximadamente $2,4\text{ mA cm}^{-2}$, enquanto para N212 é de 1 mA cm^{-2} . O valor para N112 está consistente com aqueles apresentados na literatura para membranas de Nafion® [118-119], os quais são da ordem de

1-2 mA cm⁻², dependendo da espessura da membrana, das condições das medidas, e do procedimento de preparação do conjunto membrana-eletrodo. A Figura 3.36 mostra que após a degradação, o cruzamento de hidrogênio aumentou em ambos os casos, porém as correntes de oxidação de hidrogênio para membrana N212 foram maiores do que para N112. Isto demonstra que, apesar da célula unitária construída com N212 apresentar melhor desempenho inicial, este deve sofrer uma maior redução ao longo do funcionamento do sistema quando comparado com o da membrana N112.

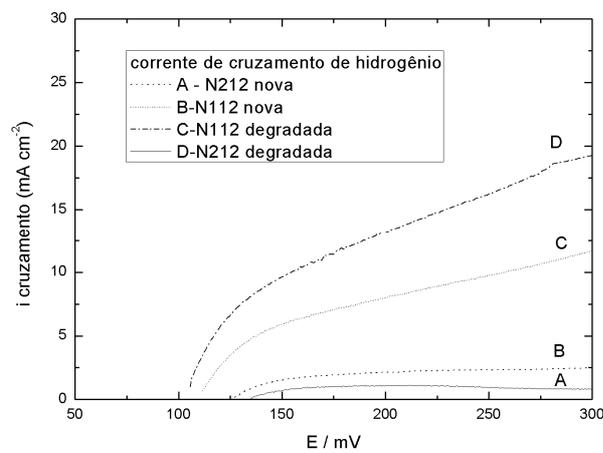


Figura 3.36: Oxidação do cruzamento de hidrogênio de membranas novas e degradadas. (A) N212, (B) N112 membranas novas; (C) N112, (D) N212 membranas após 24h de degradação.

4. CONCLUSÕES

Os resultados dos estudos em meia-célula e célula unitária para a reação de redução de oxigênio com catalisadores PtM-MI preparados pelo método de impregnação mostram resultados divergentes. Primeiramente, os resultados obtidos apresentam o catalisador bimetálico menos ativo cataliticamente para a RRO comparado à Pt-ET. Este fato é consistente com os resultados obtidos por DRX, onde o catalisadores PtM-MI apresentam um maior tamanho de cristalito do que a platina pura. Os resultados de DRX mostram que o método de preparação tem um efeito decisivo na formação de liga dos materiais, sendo que as condições empregadas deram origem a catalisadores mistos. Os resultados de DRX são consistentes com os dados de XAS, que mostram que os materiais PtM-MI exibem uma maior vacância da banda 5d da platina em comparação ao catalisador Pt-ET, o que está relacionado a uma maior presença de óxidos na superfície do catalisador bimetálico. Utilizando-se os dados retirados das curvas de polarização de estado-estacionário obtidos nos estudos de meia-célula, foram construídos gráficos de Koutechy-Levich com o objetivo de se determinar o mecanismo reacional. Através do número de elétrons da reação (4), baixa taxa de produção de peróxido e do coeficiente de Tafel obtidos conclui-se que a reação de redução de oxigênio segue a mesma rota para todos os materiais.

Os resultados obtidos em célula unitária evidenciam que os catalisadores PtFe-MI e PtCo-MI apresentam maior atividade catalítica para da RRO do que a Pt-ET em todos potenciais. O eletrodo preparado com PtNi-MI exibe melhor desempenho do que a Pt-ET apenas em baixas densidades de correntes, e o PtCr-MI apresenta o pior desempenho em baixas densidades de corrente, porém este material alcança as maiores densidades de correntes limites. Comparando-se o desempenho das células com os catalisadores

preparados e comerciais pode-se observar que o eletrocatalisador PtCo-MI apresenta desempenho similar ao PtCo-ET, o material PtCr-MI tem um desempenho inferior ao PtCr-ET e a PtNi-MI apresenta um desempenho melhor do que o PtNi-ET. Estes resultados evidenciam a importância do método de preparação nas propriedades intrínsecas dos materiais.

Os estudos de durabilidade realizados através da aplicação de um procedimento de degradação acelerada (PDA) aos catalisadores Pt-ET, PtCo-ET, PtCo-MI e PtFe-MI, indicaram mudanças nas propriedades físicas e eletrônicas dos catalisadores. Ao final do PDA os catalisadores foram analisados por XAS, observando-se que depois do tratamento há menor vacância da banda 5d, ocasionado pela inserção de óxidos superficiais e pela oxidação dos metais. Por outro lado, os resultados obtidos por DRX mostraram o aumento do tamanho de cristalito em todos os catalisadores. Durante o procedimento de degradação acelerada foram obtidas curvas de polarização que demonstram a queda de desempenho com o decorrer do experimento de degradação. O principal fator responsável pela redução de desempenho é o aumento do tamanho de cristalito, seguido pela dissolução dos metais. Estes resultados sugerem que o envelhecimento de Ostwald seja o principal mecanismo de degradação que ocorre nos catalisadores estudados.

Os estudos de impedância eletroquímica mostram que mesmo em baixos sobrepotenciais, observa-se efeitos resistivos e/ou difusivos que afetam o desempenho da célula. Combinando-se os resultados de EIS com aqueles obtidos por DRX, confirma-se que os problemas estruturais do MEA, que ocorrem na camada catalisadora aumentando a resistência de transferência de carga é o principal responsável pela queda de desempenho que ocorre na célula a combustível durante o procedimento de degradação acelerada.

Os estudos relacionados à membrana de Nafion® N212 mostraram que esta membrana exibe maior desempenho do que Nafion® N112, quando o ar é alimentado no cátodo da PEMFC. Entretanto, o desempenho é o mesmo quando oxigênio puro é empregado. A densidade de potência máxima da célula a combustível é alcançada quando os gases estão umidificados na mesma temperatura da célula. Os resultados de impedância e polarização para a PEMFC operando com diferentes pressões e temperaturas (célula e umidificadores), indicaram que limitações por transporte de massa, e queda ôhmica têm uma forte influência nos potenciais da célula. As curvas de polarização também mostraram algumas diferenças no desempenho da célula com a variação da carga de Nafion® na camada catalisadora, particularmente em elevadas densidade de correntes.

As análises de FTIR mostraram que a estrutura do Nafion® não mudou significativamente após os testes de degradação acelerado para ambas as membranas. Apesar disto, significantes diferenças foram observadas na morfologia, principalmente para N212. Estudos eletroquímicos confirmaram que a degradação das membranas conduz a uma redução no desempenho da célula através do aumento do cruzamento de hidrogênio; os resultados também mostraram que a membrana N212 deve ser menos durável do que N112.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Weinheim: Willey, 2003
2. MAASS, S.; FINSTERWALDER, F.; FRANK, G.; HARTMANN, R.; MERTEN, C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. **J. Power Sources**, v. 176, p. 444-451, 2008
3. JING, F.; HOU, M.; SHI, W.; FU, J.; YU, H.; MING, P.; YI, B. The effect of ambient contamination on PEMFC performance. **J. Power Sources**, v. 166, p. 172-176, 2007
4. SCOTT, K.; SHUKLA, A. K. Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances. **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.**, v. 3, p. 273–280, 2004
5. LITSTER, S.; MCLEAN, G. PEM fuel cell electrodes. **J. Power Sources**, v. 130, p. 61-76, 2004
6. ANTOLINI, E. Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes. **J. Applied Electrochem.**, v. 34, p. 563–576, 2004
7. MEHTA, V.; COOPER, J. S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. **J. Power Sources**, v. 114, p. 32-53, 2003
8. CONTE, M.; IACOBAZZI, A.; RONCHETTI, M.; VELLONE, R. Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. **J. Power Sources**, v. 100, p. 171-187, 2001
9. TICIANELLI, E. A.; DEROUIN, C. R.; SRINIVASAN, S. Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to to attain high power densities in SPE fuel cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 251, p. 275-295, 1988
10. SRINIVASAN, S.; TICIANELLI, E. A.; DEROUIN, C. R.; REDONDO, A. Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes. **J. Power Sources**, v. 22, p. 359-375, 1988
11. GE, S.; LI, X; HSING, I. M. Internally humidified polymer electrolyte fuel cells using water absorbing sponge **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 1909-1916, 2005
12. NISHIKAWA, O; DOYAMA, K; MIYATAKE, K; UCHIDA, H; WATANABE, M. Gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells using novel organic/inorganic hybrid electrolytes: effect of carbon black addition in the catalyst layer **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 2719-2723, 2005
13. KULIKOVSHY, A. A.; KUCERNAK, A.; KORNYSHEV, A. A. Feeding PEM fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 1323-1333, 2005

14. PASAOGULLARI, U; WANG, C. Y. Liquid water transport in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, p. A399-A406, 2004
15. XIONG, L.; MANTHIRAM, A. High performance membrane-electrode assemblies with ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 3200-3204, 2005
16. JIANG, J.; YI, B. Thickness effects of a carbon-supported platinum catalyst layer on the electrochemical reduction of oxygen in sulfuric acid solution. **J. Electroanal. Chem.**, v. 577, p. 107-115, 2005
17. SHEN, P. K.; TIAN, Z. Performance of highly dispersed Pt/C catalysts for low temperature fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 3107-3111, 2004
18. FREY, T.; LINARDI, M. Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 99-105, 2004
19. AHN, S.-Y.; LEE, Y.-C.; HA, H. Y.; HONG, S.-A.; OH, I.-H. Effect of the ionomers in the electrode on the performance of PEMFC under non-humidifying conditions. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 673-676, 2004
20. PAULUS, U. A.; WOKAUN, A.; SCHERER, G. G.; SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 3787-3798, 2002
21. YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochim. Acta**, v. 29, p. 1527-1537, 1984
22. YEAGER, E. Recent advances in the science of electrocatalysis. **J. Electrochem. Soc.**, v. 128, p. 160C-171C, 1981
23. JORDAN, L. R.; SHUKLA, A. K.; BEHRSING, T.; AVERY, N. R.; MUDDLE, B. C.; FORSYTH, M. Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance. **J. Power Sources**, v. 86, p. 250-254, 2000
24. CAVARROC, M.; ENNADJAOU, A.; MOUGENOT, M.; BRAULT, P.; ESCALIER, R.; TESSIER, Y.; DURAND, J.; ROUALDÈS, S.; SAUVAGE, T.; COUTANCEAU, C. Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings. **Electrochem. Comm.**, v. 11, p. 859-861, 2009
25. YANO, H.; KATAOKA, M.; YAMASHITA, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method. **Langmuir**, v. 23, p. 6438-6445, 2007

26. LUO, J.; KARIUKI, N.; HAN, L.; WANG, L.; ZHONG, C.-J.; HE, T. Preparation and characterization of carbon-supported PtVFe electrocatalysts. **Electrochim. Acta**, v. 51, p. 4821-4827, 2006
27. ANTOLINI, E.; PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 263-270, 2002
28. YE, X.; WANG, C.-Y. Measurement of Water Transport properties through membrane electrode assemblies part II. cathode diffusion media. **J. Electrochem. Soc.**, v. 154, p. B683-B686, 2007
29. LITSTER, S.; BUIE, C. R.; FABIAN, T.; EATON, J. K.; SANTIAGO, J. G. Active water management for PEM fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 154, p. B1049-B1058, 2007
30. GE, S.; WANG, C.-Y. Liquid water formation and transport in the PEFC anode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 154, p. B998-B1005, 2007
31. LIU, X.; GUO, H.; YE, F.; MA, C. F. Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 3607-3614, 2007
32. YAN, Q.; TOGHIANI, H.; WU, J. Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments. **J. Power Sources**, v. 158, p. 316-325, 2006
33. CAI, Y.; HU, J.; MA, H.; YI, B.; ZHANG, H. Effect of water transport properties on a PEM fuel cell operating with dry hydrogen. **Electrochim. Acta**, v. 51, p. 6361-6366, 2006
34. RAJALAKSHMI, N.; JAYANTH, T. T.; THANGAMUTHU, R.; SASIKUMAR, G.; SRIDHAR, P.; DHATHATHREYAN, K. S. Water transport characteristics of polymer electrolyte membrane fuel cell. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 29, p. 1009-1014, 2004
35. BERG, P.; PROMISLOW, K.; PIERRE, J. P.; STUMPER, J.; WETTONC, B. Water management in PEM fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, p. A341-A353, 2004
36. LIN, G; HE, W; NGUYEN, T. V. Modeling liquid water effects in the gas diffusion and catalyst layers of the cathode of a PEM fuel cell. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, p. A1999-A2006, 2004
37. QI, Z.; KAUFMAN, A. Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells. **J. Power Sources**, v. 109, p. 38-46, 2002
38. OKADA, T. Theory for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells: Part 1. The effect of impurity ions at the anode side on the membrane performances. **J. Electroanal. Chem.**, v. 465, p. 1-17, 1999

39. PAGANIN, V. A.; OLIVEIRA, C. L. F.; TICIANELLI, E. A.; SPRINGER, T. E.; GONZALEZ, E. R. Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. **Electrochim. Acta**, v. 43, p. 3761-3766, 1998
40. SETHURAMAN, V. A.; WEIDNER, J. W.; HAUG, A. T.; PROTSAILOB, L. V. Durability of perfluorosulfonic acid and hydrocarbon membranes: effect of humidity and tTemperature. **J. Electrochem. Soc.**, v. 155, p. B119-B124, 2008
41. PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **J. Applied Electrochem.**, v. 26, p. 297-304, 1996
42. YU, X.; YE, S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst. **J. Power Sources**, v. 172, p. 145-154, 2007
43. SHAO, Y.; YIN, G.; GAO, Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. **J. Power Sources**, v. 171, p. 558-566, 2007
44. ZHANG, S.; YUAN, X.-Z.; HIN, J. N. C.; WANG, H.; FRIEDRICH, K. A.; SCHULZE, M. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. **J. Power Sources**, v. 194, p. 588-600, 2009
45. FRANCO, A. A.; PASSOT, S.; FUGIER, P.; ANGLADE, C.; BILLY, E.; GUETAZ, L.; GUILLET, N.; DE VITO, E.; MAILLEY, S. Pt_xCo_y catalysts degradation in PEFC environments: mechanistic insights. **J. Electrochem. Soc.**, v. 156, p. B410-B424, 2009
46. ZIGNANI, S. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt-Co/C catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells. **J. Power Sources**, v. 182, p. 83-90, 2008
47. MAYRHOFER, K. J. J.; MEIER, J. C.; ASHTON, S. J.; WIBERG, G. K. H.; KRAUS, F.; HANZLIK, M.; ARENZ, M. Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale. **Electrochem. Comm.**, v. 10, p. 1144-1147, 2008
48. BI, W.; FULLER, T. F. Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation. **J. Power Sources**, v. 178, p. 188-196, 2008
49. XU, H.; KUNZ, R.; FENTON, J. M. Investigation of Platinum Oxidation in PEM Fuel Cells at Various Relative Humidities. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 10, p. B1-B5, 2007

50. 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 I. platinum dissolution and redistribution within the MEA. **J. Electrochem. Soc.**, v. 154, p. B1106-B1114, 2007
51. WANG, X.; KUMAR, R.; MYERS, D. J. Effect of voltage on platinum dissolution. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 9, p. A225-A227, 2006
52. SHAO, Y.; YIN, G.; GAO, Y.; SHI, P. Durability study of Pt/C and Pt/CNTs catalysts under simulated PEM fuel cell conditions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 153, p. A1093-A1097, 2006
53. LIU, G.; ZHANG, H.; ZHONG, H.; HU, J.; XU, D.; SHAO, Z. A novel sintering resistant and corrosion resistant Pt₄ZrO₂/C catalyst for high temperature PEMFCs. **Electrochim. Acta**, v. 51, p. 5710-5714, 2006
54. COLÓN-MERCADO, H. R.; POPOV, B. N. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. **J. Power Sources**, v. 155, p. 253-263, 2006
55. BORUP, R. L.; DAVEY, J. R.; GARZON, F. H.; WOOD, D. L.; INBODY, M. A. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. **J. Power Sources**, v. 163, p. 76-81, 2006
56. STEVENS, D. A.; HICKS, M. T.; HAUGEN, G. M.; DAHN, J. R. Ex situ and in situ stability studies of PEMFC catalysts. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, p. A2309-A2315, 2005
57. XUAN, C.; LING, C.; CHENG, P.; ZHIWU, C.; YING, Z.; QINBAI, F., Catalyst microstructure examination of PEMFC membrane electrode assemblies vs. time. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, p. A48-A52, 2004.
58. TANIGUCHI, A.; AKITA, T.; YASUDA, K.; MIYAZAKI, Y. Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. **J. Power Sources**, v. 130, p. 42-49, 2004
59. ROEN, L. M.; PAIK, C. H.; JARVI, T. D. Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 7, p. A19-A22, 2004
60. COLÓN-MERCADO, H. R.; KIM, H.; POPOV, B. N. Durability study of Pt₃Ni₁ catalysts as cathode in PEM fuel cells. **Electrochem. Comm.**, v. 6, p. 795-799, 2004
61. CHO, E.; KO, J.-J.; HA, H. Y.; HONG, S.-A.; LEE, K.-Y.; LIM, T.-W.; OH, I.-H. Effects of water removal on the performance degradation of PEMFCs repetitively brought to -0°C. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, p. A661-A665, 2004

62. STAMENKOVIC, V.; SCHMIDT, T. J.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Surface segregation effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction reaction on polycrystalline Pt₃Ni alloy surfaces. **J. Electroanal. Chem.**, v. 554, p. 191-199, 2003
63. DARLING, R. M.; MEYERS, J. P. Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, p. A1523-A1527, 2003
64. WEI, Z. D.; ZHANG, S. T.; TANG, Z. Y.; GUO, H. T. Stabilization of platinized carbon catalysts for PAFC. **J. Appl. Electrochem.**, v. 30, p. 723-725, 2000
65. 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. **J. Power Sources**, v. 62, p. 233-236, 1996
66. WATANABE, M.; TSURUMI, K.; MIZUKAMI, T.; NAKAMURA, T.; STONEHART, P. Activity and stability of ordered and disordered Co-Pt alloys for phosphoric acid fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 141, p. 2659-2668, 1994
67. WILSON, M. S.; GARZON, F. H.; SICKAFUS, K. E.; GOTTESFELD, S. Surface area loss of supported platinum in polymer electrolyte fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 140, p. 2872-2877, 1993
68. SHAO, Y.; YIN, G.; WANG, Z.; GAO, Y. Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: material challenges. **J. Power Sources**, v. 167, p. 235-242, 2007
69. XIE, J.; WOOD III, D. L.; WAYNE, D. M.; ZAWODZINSKI, T. A.; ATANASSOV, P.; BORUP, R. L. Durability of PEFCs at high humidity conditions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, p. A104-A113, 2005
70. HEITBAUM, J. W. A. J. The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 161, p. 93-101, 1984
71. XIE, J.; WOOD, D. L.; III; MORE, K. L.; ATANASSOV, P.; BORUP, R. L. Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, p. A1011-A1020, 2005
72. GASTEIGER, H. A.; KOCHA, S. S.; SOMPALLI, B.; WAGNER, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. **Appl. Catal. B**, v. 56, p. 9-35, 2005
73. KUNDU, S.; SIMON, L. C.; FOWLER, M. W. Comparison of two accelerated Nafion(TM) degradation experiments. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 93, p. 214-224, 2008

74. TANG, H.; PEIKANG, S.; JIANG, S. P.; WANG, F.; PAN, M. A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells. **J. Power Sources**, v. 170, p. 85-92, 2007
75. CHEN, C.; LEVITIN, G.; HESS, D. W.; FULLER, T. F. XPS investigation of Nafion® membrane degradation. **J. Power Sources**, v. 169, p. 288-295, 2007
76. IOJOIU, C.; GUILMINOT, E.; MAILLARD, F.; CHATENET, M.; SANCHEZ, J.-Y.; CLAUDE, E.; ROSSINOT, E. Membrane and active layer degradation following PEMFC steady-state operation II. influence of Pt²⁺ on membrane properties. **J. Electrochem. Soc.**, v. 154, p. B1115-B1120, 2007
77. MITTAL, V. O.; KUNZ, H. R.; FENTON, J. M. Effect of catalyst properties on membrane degradation rate and the underlying degradation mechanism in PEMFCs. **J. Electrochem. Soc.**, v. 153, p. A1755-A1759, 2006
78. KUNDU, S.; FOWLER, M. W.; SIMON, L. C.; GROT, S. Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies. **J. Power Sources**, v. 157, p. 650-656, 2006
79. KINUMOTO, T.; INABA, M.; NAKAYAMA, Y.; OGATA, K.; UMEBAYASHI, R.; TASAKA, A.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; OGUMI, Z. Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide. **J. Power Sources**, v. 158, p. 1222-1228, 2006
80. HEALY, J.; HAYDEN, C.; XIE, T.; OLSON, K.; WALDO, R.; BRUNDAGE, M.; GASTEIGER, H.; ABBOTT, J. Aspect of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells. **Fuel Cells**, v. 5, p. 302-308, 2005
81. PANCHENKO, A.; DILGER, H.; KERRES, J.; HEIN, M.; ULLRICH, A.; KAZ, T.; RODUNER, E. In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 6, p. 2891 – 2894, 2004
82. BOSNJAKOVIC, A.; SCHLICK, S. Nafion perfluorinated membranes treated in fenton media: radical species detected by ESR spectroscopy. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 4332-4337, 2004
83. WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Wiley, 1984.
84. MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P.; MCBREEN, J. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, p. 1409-1422, 1995
85. TOLENTINO, H.; CEZAR, J. C.; CRUZ, D. Z.; CAILHOL, V. C.; TAMURA, E.; ALVES, M. C. M. Commissioning and first results of the LNLS XAFS beamline. **J. Synchrotron Rad.**, v. 5, p. 521-523, 1998

86. BEZERRA, C. W. B.; ZHANG, L.; LIU, H.; LEE, K.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; WANG, H.; ZHANG, J. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. **J. Power Sources**, v. 173, p. 891-908, 2007
87. SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Ecl. Quím.**, v. 28, p. 77-86, 2003
88. MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation. **J. Electroanal. Chem.**, v. 448, p. 163-171, 1998
89. MCBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ x-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, p. 3399-3404, 1995
90. TODA, T.; IGARASHI, H.; WATANABE, M. Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys. **J. Electroanal. Chem.**, v. 460, p. 258-262, 1999
91. MIN, M.-K.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 4211-4217, 2000
92. ZURILLA, R. W.; SEN, R. K.; YEAGER, E. The Kinetics of the Oxygen Reduction Reaction on Gold in Alkaline Solution. **J. Electrochem. Soc.**, v. 125, p. 1103-1109, 1978
93. DURÓN, S.; RIVERA-NORIEGA, R.; NKENG, P.; POILLERAT, G.; SOLORZA-FERIA, O. Kinetic study of oxygen reduction on nanoparticles of ruthenium synthesized by pyrolysis of Ru₃(CO)₁₂. **J. Electroanal. Chem.**, v. 566, p. 281-289, 2004
94. SANTOS, L. G. A. **Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em meio ácido em ligas de platina dispersa em carbono**. 2008. 103f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
95. MURTHI, V. S.; URIAN, R. C.; MUKERJEE, S. Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment: correlation of water activation and surface properties in supported Pt and Pt alloy electrocatalysts. **J. Phys. Chem. B.**, v. 108, p. 11011-11023, 2004.
96. TAMIZHMANI, G.; DODELET, J. P.; GUAY, D. Crystallite size effects of carbon-supported platinum on oxygen reduction in liquid acids. **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, p. 18-23, 1996
97. KINOSHITA, K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 137, p. 845-848, 1990

98. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley, 1980. p.120
99. PASSOS, R. R.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Studies of the performance of PEM fuel cell cathodes with the catalyst layer directly applied on Nafion membranes. **Electrochim. Acta**, v. 51, p. 5239-5245, 2006
100. SENA, D. R.; TICIANELLI, E. A.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Effect of water transport in a PEFC at low temperatures operating with dry hydrogen. **J. Electroanal. Chem.**, v. 477, p. 164-170, 1999
101. SCHNEIDER, I. A.; BAYER, M. H.; WOKAUN, A.; SCHERER, G. G. Impedance response of the proton exchange membrane in polymer electrolyte fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 155, p. B783-B792, 2008
102. EASTON, E. B.; PICKUP, P. G. An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 2469-2474, 2005
103. PEREZ, J.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Impedance studies of the oxygen reduction on thin porous coating rotating platinum electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, p. 2307-2313, 1998
104. RAISTRICK, I. D. Impedance studies of porous electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 35, p. 1579-1586, 1990
105. SPRINGER, T. E.; RAISTRICK, I. D. Electrical impedance of a pore wall for the flooded-agglomerate model of porous gas-diffusion electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, p. 1594-1603, 1989
106. PAGANIN, V. A. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo Nafion® como eletrólito**. 1997. 120 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
107. SPRINGER, T. E.; ZAWODZINSKI, T. A.; WILSON, M. S.; GOTTESFELD, S. Characterization of polymer electrolyte fuel cells using ac impedance spectroscopy. **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, p. 587-599, 1996
108. TICIANELLI, E. A. A modelling approach to the characterization of the limiting polarization behaviour of gas diffusion electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 387, p. 1-10, 1995
109. ARICÒ, A. S.; STASSI, A.; MODICA, E.; ORNELAS, R.; GATTO, I.; PASSALACQUA, E.; ANTONUCCI, V. Performance and degradation of high temperature polymer electrolyte fuel cell catalysts. **J. Power Sources**, v. 178, p. 525-536, 2008
110. 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. **J. Power Sources**, v. 160, p. 977-986, 2006

111. LIN, R.; LI, B.; HOU, Y. P.; MA, J. M. Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 34, p. 2369-2376, 2009
112. SENA, D. R.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Characterization of the limiting structural effects on the electrochemical behavior of porous gas diffusion electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 357, p. 225-236, 1993
113. MÉRIDA, W.; HARRINGTON, D. A.; LE CANUT, J. M.; MCLEAN, G. Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy. **J. Power Sources**, v. 161, p. 264-274, 2006
114. ROY, S. C.; HARDING, A. W.; RUSSELL, A. E.; THOMAS, K. M. Spectroelectrochemical study of the role played by carbon functionality in fuel cell electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 144, p. 2323-2328, 1997
115. RHO, Y. W.; VELEV, O. A.; SRINIVASAN, S.; KHO, Y. T. Mass transport phenomena in proton exchange membrane fuel cells using O₂/He, O₂/Ar, and O₂/N₂ mixtures. **J. Electrochem. Soc.**, v. 141, p. 2084-2089, 1994
116. PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E. A. Effects of the operational conditions on the membrane and electrode properties of a polymer electrolyte fuel cell. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 13, p. 483-489, 2002
117. SASIKUMAR, G.; IHM, J. W.; RYU, H. Optimum nafion content in PEM fuel cell electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 601-605, 2004
118. Single cell test protocol 13 July 2006. Disponível em: <<http://www.usfcc.com/resources/technicalproducts.html>>. acessado em: 20/04/07
119. INABA, M.; KINUMOTO, T.; KIRIAKE, M.; UMEBAYASHI, R.; TASAKA, A.; OGUMI, Z. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 51, p. 5746-5753, 2006