**Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Físico-Química**

**Estudo da estabilidade de catalisadores catódicos em
célula eletroquímica**

Sabrina Campagna Zignani

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos

2008

DEDICATÓRIA

Trabalho dedicado aos meus pais João Luis Zignani, Salete Beatriz Campagna e meu irmão Pedro Henrique Campagna Zignani, por todo o apoio e amor dedicado sempre, amo muito vocês.

A imaginação é mais importante que o conhecimento. Conhecimento auxilia por fora, mas só o amor socorre por dentro. Conhecimento vem, mas a sabedoria tarda.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela oportunidade de estar aqui.

Ao Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez pela orientação durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao pesquisador Ermete Antolini pela valiosa ajuda e amizade.

Ao Instituto de Química de São Carlos – IQSC / USP e ao Grupo de Eletroquímica pelo apoio institucional e pelas facilidades oferecidas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao Daniel Caliatto Ribeiro que me acompanhou durante todo o mestrado sempre me deu muita força para persistir.

À Evania, minha irmã de coração, pela calma e paciência em todos estes anos, Andréia, Janete, Olivia, Tuanne, Jairo (Tipão) e Flávio (Baixinho) pela amizade e momentos de muita alegria.

Aos técnicos do Grupo de Eletroquímica Valdecir e Maristela.

Aos meus amigos do Grupo de Eletroquímica: [Laboratório Q10: Amanda, Cassandra, Flávio, Thiago, Andressa, Ana Paula, Rui, Gustavo Pio, Adriano e Pietro]. [Laboratório Q1 Liliane, Márcia, Kênia, Daniel (“Scooby”), Luis Felipe, Demétrius, Fábio, Flávio (Koxó), Bruno, Eduardo, Roberto e Luciano (“Tarzan”)],

Ao pessoal da Biblioteca, da Secretaria de Pós-Graduação.

A minha família, por seu meu alicerce e pelo amor dedicado.

A todos que contribuíram de alguma forma com esse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
CAPÍTULO I.....	1
1 – Considerações Gerais.....	1
1.1 – Tipos de células a combustível:.....	3
1.1.1 – Células de óxidos sólidos (SOFC – <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>).....	4
1.1.2 – Células de carbonatos fundidos (MCFC – <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>).....	4
1.1.3 – Células alcalinas (AFC – <i>Alkaline Fuel Cells</i>).....	4
1.1.4 – Células de ácido fosfórico (PAFC – <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>).....	5
1.1.5 – Célula a combustível de Membrana de Troca Protônica (PEMFC – <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>).....	5
1.3 – Problemática das PEMFCs.....	8
1.4 – Eletrodos de difusão de gás.....	9
1.5 – Reação de Redução de Oxigênio.....	11
OBJETIVO.....	15
CAPÍTULO II.....	16
2 – Preparação dos catalisadores.....	16
2.1 – Tratamento do suporte de Carbono.....	16
2.2 – Método do Borohidreto de Sódio:.....	17
2.3 – Preparação da célula eletroquímica.....	18
2.4 – Preparação dos eletrodos para a célula eletroquímica.....	20
2.5 – Preparação da camada difusora.....	20
2.6 – Caracterização física.....	22
2.6.1 – Energia dispersiva de raios-X.....	22
2.6.3 – Espectroscopia de absorção de raios-X.....	23
2.6.4 – Espectroscopia de Absorção Atômica.....	24
2.7 – Caracterização Eletroquímica e Testes de Estabilidade.....	24
CAPÍTULO III.....	26
3 – Catalisadores de Pt-Co/C e Pt-Ni/C.....	26
3.1 – Caracterização Física e eletroquímica dos catalisadores Pt-Co/C.....	26
3.1.1 – Difração de raios-X.....	26
3.1.2 – Espectroscopia de Absorção de raios-X.....	29
3.2 – Caracterização eletroquímica dos catalisadores Pt-Co/C.....	31
3.2.1 – Voltametria de varredura linear.....	31
3.2.2 – Experimentos de potencial constante.....	33
3.2.3 – Experimentos de 1000 ciclos de potencial.....	34
3.2.3.1 – Voltametria de varredura linear.....	34
3.3 – Materiais de Pt-Co/C tratados termicamente.....	38
3.3.1 – Difração de raios-X.....	38
3.4 – Caracterização eletroquímica para os catalisadores de Pt-Co/C TT.....	39
3.4.3 – Voltametria de varredura linear após experimentos de ciclagem de potencial:.....	42

RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.5 – Caracterização Física para os catalisadores de Pt-Ni/C.....	44
3.5.1 – Difração de raios-X.....	44
3.5.2 – Espectroscopia de Absorção de raios-X.....	46
3.6 – Caracterização eletroquímica para Pt-Ni/C.....	48
3.6.1 – Voltametria de varredura linear e cronoamperometria inicial.....	48
3.6.2 – Experimentos de potencial constante.....	49
3.6.3 – Experimentos após ciclos de potencial.	50
3.7 – Materiais tratados termicamente TT.....	53
3.7.1 – Difração de raios-X.....	53
3.8 – Caracterização eletroquímica para Pt-Ni/C TT.	54
3.8.1 – Voltametria de varredura linear e cronoamperometria inicial.....	54
3.8.2 – Após experimento de 30h de potencial constante.	55
3.8.3 – Após experimento de ciclos de potencial.....	57
CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC.	6
Figura 2	Modelo esquemático de um eletrodo de difusão de gás, tripla fase reacional.	10
Figura 3	Modelos de adsorção de moléculas de oxigênio sobre o material eletródico.	13
Figura 3.1	Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores, Pt/C (MB), Pt ₉₀ Co ₁₀ /C, Pt ₇₇ Co ₂₃ /C e Pt ₆₅ Co ₃₅ /C como preparados.	27
Figura 3.2	Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt-Co/C com diferentes razões atômicas de Pt e Co, na borda LIII da Pt. E = 800 mV vs. ERH.	29
Figura 3.3	Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt-Co/C com diferentes razões atômicas de Pt e Co, na borda LIII da Pt. E = 800 mV vs. ERH após 50 ciclos, potencial entre 0,5 e 1,0V.	31
Figura 3.4	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C como preparados. a) Voltametria de varredura linear à V = 1 mV s ⁻¹ e b) cronoamperometria à 0,8 V.	32
Figura 3.5	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C após 30h de potencial constante. a) Voltametria de varredura linear à V = 1 mV s ⁻¹ e b) cronoamperometria à 0,8 V.	33

Figura 3.6	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C após ciclagem de potencial. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) cronoamperometria à 0,8 V.	34
Figura 3.7A	Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores Pt/C (MB), $\text{Pt}_{90}\text{Co}_{10}/\text{C}$, $\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{65}\text{Co}_{35}/\text{C}$ após experimentos de ciclagem de potencial repetitivo.	35
Figura 3.7B	Difratograma de raios-X para o eletrocatalisador Pt/C (MB) após experimentos de ciclagem de potencial repetitivo e camada difusora.	36
Figura 3.8	Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_{65}\text{Co}_{35}/\text{C}$, $\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}/\text{C}$, $\text{Pt}_{90}\text{Co}_{10}/\text{C}$ e Pt/C (MB) tratados termicamente a 550° em H_2 por 1h.	38
Figura 3.9	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C tratados termicamente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) cronoamperometria à 0,8 V.	40
Figura 3.10	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C tratados termicamente realizados após 30h de potencial constante. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) cronoamperometria à 0,8 V (direita).	41
Figura 3.11	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C tratados termicamente realizados após ciclagem de potencial. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) cronoamperometria à 0,8 V.	42
Figura 3.12	Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_{65}\text{Co}_{35}/\text{C}$, $\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}/\text{C}$, $\text{Pt}_{90}\text{Co}_{10}/\text{C}$ e Pt/C (MB) tratados termicamente a 550° em H_2 por 1h, após experimentos de ciclagem de potencial.	43
Figura 3.13	Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Ni}_{55}/\text{C}$, $\text{Pt}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{C}$ e Pt/C (MB).	45
Figura 3.14	Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt/C e Pt-Ni/C na borda LIII da Pt. E = 800 mV vs. ERH.	46

Figura 3.15	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C como preparados. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) cronoamperometria à 0,8 V.	47
Figura 3.16	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C após 30h de potencial constante. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) cronoamperometria à 0,8 V.	48
Figura 3.17	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C após ciclagem de potencial. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) cronoamperometria à 0,8 V.	49
Figura 3.18	Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Ni}_{55}/\text{C}$, $\text{Pt}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{C}$ (MB) após experimento de ciclagem de potencial e cronoamperometria.	51
Figura 3.19	Difratograma de raios-X para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Ni}_{55}/\text{C}$, $\text{Pt}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{C}$ e Pt/C (MB) tratados termicamente a 550° em H_2 por 1h.	51
Figura 3.20	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C TT. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) cronoamperometria à 0,8 V.	53
Figura 3.21	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C TT após 30h de potencial constante. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) cronoamperometria à 0,8 V.	55
Figura 3.22	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C TT após ciclagem de potencial. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) cronoamperometria à 0,8 V.	56
Figura 3.23	Difratograma de raios-X após 30h de potencial constante, para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Ni}_{55}/\text{C}$, $\text{Pt}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{C}$ e Pt/C (MB) tratados termicamente a 550° em H_2 por 1h.	57
Figura 3.24	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C $\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{45}\text{Ni}_{55}/\text{C}$ como preparados. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) após ciclagem de potencial.	58

Figura 3.25	Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C Pt ₇₇ Co ₂₃ /C e Pt ₄₅ Ni ₅₅ /C como preparados. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) após ciclagem de potencial.	60
Figura 4	Possíveis formas de adsorção da molécula de O ₂ e possíveis rotas reacionais da RRO em meio ácido.	14
Figura 5	Esquema da célula eletroquímica confeccionada para realização dos experimentos.	19
Figura 6	Esquema do suporte do eletrodo de trabalho.	19

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Co/C como preparados.	28
Tabela 3.2	Perdas de massa dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Co/C após 30h de potencial constante.	34
Tabela 3.3	Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Co/C após experimentos de ciclagem.	37
Tabela 3.4	Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores como preparados, Pt/C e Pt-Co/C tratados termicamente (TT) a 550°C em H ₂ .	38
Tabela 3.5	Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C TT e Pt-Co/C TT após experimentos de ciclagem.	43
Tabela 3.6	Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Ni/C como preparados.	46
Tabela 3.7	Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Ni/C após experimentos de potencial constante.	50
Tabela 3.8	Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Ni/C após experimentos de ciclagem.	52
Tabela 3.9	Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Ni/C tratados termicamente a 550°C em H ₂ .	54
Tabela 3.10	Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt-Ni/C TT após experimentos de potencial constante.	56
Tabela 3.11	Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C TT e Pt-Ni/C TT após experimentos de ciclagem.	58

LISTA DE ABREVIATURAS

PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell

MB – Método de redução química de metais utilizando o Borohidreto de Sódio

Pt-Co – Catalisadores bimetálicos contendo platina e cobalto

Pt-Ni – Catalisador bimetálico contendo platina e níquel

TT – Tratamento térmico

PTFE – Politetrafluoretileno

MEA – Sigla do inglês “*Membrane Electrode Assemble*”

BET – Área superficial obtida por absorção de nitrogênio

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

EDX – Energia dispersiva de raios-X

DRX – Difração de raios-X

XAS – Espectroscopia de absorção de raios-X

XANES – Absorção de raios-X próximo da borda de absorção

AA – Espectroscopia de Absorção Atômica

EDG – Eletrodo de difusão de gás

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a estabilidade de eletrocatalisadores de Pt/C e ligas binárias de Pt-Co/C e Pt-Ni/C contendo 20% em massa de metal sobre carbono frente à reação de redução de oxigênio em células eletroquímicas. O trabalho experimental desenvolvido compreende várias etapas como preparação de catalisadores, tratamento térmico e preparação de eletrodos. O catalisador foi preparado pela redução de precursores com borohidreto de sódio, e suportado em carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot, $240\text{m}^2\text{g}^{-1}$). O eletrodo da célula é um eletrodo de difusão de gás (EDG) de alta área superficial. Os catalisadores foram tratados termicamente em atmosfera de H_2 a 550°C por uma hora. Os testes de estabilidade foram 30h de cronoamperometria ou ciclagem de potencial totalizando 1000 ciclos. Absorção Atômica, DRX (difração de raios-x) e EDX (energia dispersiva de raios-x) foram feitos antes e após os experimentos. Em geral observou-se que os catalisadores de Pt-Co/C e Pt-Ni/C apresentaram maior atividade para a RRO comparados a Pt/C, mas em contrapartida estes materiais sofrem corrosão e após algumas horas de operação há dissolução de metal e a atividade decresce muito. Os testes de cronoamperometria revelaram maior estabilidade de corrente para os materiais bimetálicos, o que não ocorre na ciclagem. Pt/C destaca-se após a ciclagem de potencial apresentando maior atividade comparado aos experimentos iniciais. A perda de atividade das ligas deve-se a dissolução do metal menos nobre diminuindo a área ativa e favorecendo a formação de aglomerados de Pt/C na superfície. Desta forma Pt/C ganha destaque após a dissolução de Co e Ni que inicialmente apresentaram bons resultados. Com relação aos materiais tratados termicamente o tamanho de cristalito para todos aumenta, decrescendo muito a atividade catalítica, mas em contrapartida torna-os mais estáveis em relação a perdas por dissolução dos metais.

ABSTRACT

The aim of the present work was to evaluate the stability of Pt/C and bi-metallic Pt-Co/C and Pt-Ni/C electrocatalysts, containing 20 mass % of metal on carbon, for the oxygen reduction reaction (ORR) in fuel cells. The experimental work encompassed several steps such as catalyst syntheses, heat treatments, and electrode preparation. The catalysts were synthesized by reducing precursors with sodium borohydride on high surface area carbon (Vulcan XC-72, Cabot, $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). The working electrode is a high surface area gas diffusion electrode (GDE). The catalysts were heat treated in a hydrogen atmosphere for 1 hour at 550°C . The stability tests performed were 30h of chronoamperometry and potential cycling up to 1000 cycles. The catalysts were characterized by atomic absorption, x-ray diffraction (XRD), and energy dispersive x-ray spectrometry (EDX), performed before and after the electrochemical tests. The Pt-Co/C and Pt-Ni/C catalysts presented higher activity for the ORR when compared with that of the Pt/C catalyst. Conversely, these bi-metallic catalysts underwent a corrosion process, resulting in metal dissolution and activity decrease after a few hours of operation. The chronoamperometry tests revealed higher current stability for the bi-metallic catalysts, which was not the case during cycling. Pt/C stands out after potential cycling showing greater activity in initial experiments. The decrease of activity observed for the bi-metallic catalysts was ascribed to the dissolution of the less noble metal, decreasing the active area and favoring the formation of Pt/C agglomerates on the surface. Thus, Pt/C presents better performance than the bi-metallic catalysts after the dissolution of Co and Ni. Concerning the heat treated materials, an increase of the crystallite size was observed for all the catalysts, resulting in a large drop of the catalytic activity but, on the other hand, an increase of the stability of the bi-metallic catalysts against metal dissolution.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1 – Considerações Gerais.

Em âmbito mundial o principal insumo para geração de energia é o petróleo, contribuindo com 38% da energia gerada, ficando em segundo lugar o carvão com 24,7%, em terceiro o gás natural com 23,7%, seguidos da energia nuclear com 6,6% e o sistema hidrelétrico com 6,5%¹. Entretanto, fontes de energia alternativa tornam-se necessárias e urgentes e várias razões justificam as pesquisas nesta área: em termos ambientais o problema do aquecimento global deve-se a emissão de gás carbônico (CO₂) para a atmosfera em grande quantidade principalmente pela queima de combustíveis fósseis onde a situação é agravada pela crescente demanda de energia que acompanha o crescimento da população mundial.

Neste sentido, o Brasil possui um programa de desenvolvimento de energia alternativa dos Ministérios de Ciência e Tecnologia e Minas de Energia, o Programa Brasileiro de Células a Combustível (PROH₂). Este programa é coordenado pelo centro de gestão e estudos estratégicos (CGEE) iniciado em julho de 2002, e tem como objetivo criar condições para o desenvolvimento de uma tecnologia nacional em sistemas energéticos baseados em células a combustível. O programa visa a produção de energia elétrica limpa e eficiente; criar condições e incentivar a instalação de uma indústria nacional baseado em células a combustível, que incluam

desde a produção de células a integradores de sistema e fornecedores de serviço, visando atingir 50 MW de capacidade num prazo de 10 anos.

Com isso, a sociedade moderna busca sistemas geradores de energia limpa de alta eficiência, silenciosos e versáteis. Assim, uma grande parte dos países está focada para a necessidade de aumentar a segurança energética, ampliar e diversificar o fornecimento de energia, assegurar a qualidade do meio ambiente e modernizar a sua infra-estrutura energética. Desta forma, as células a combustível vêm se tornando um sistema muito pesquisado e vislumbrado como uma das fontes de energia do futuro.

As células a combustível são sistemas conversores de energia que convertem a energia química do combustível e do oxidante em corrente elétrica, através da combustão eletroquímica². Ao contrário das pilhas que armazenam energia, as células produzem eletricidade enquanto lhes é fornecido o combustível.

Uma célula a combustível consiste de dois eletrodos separados por um eletrólito. No ânodo, o combustível é oxidado e são gerados prótons e elétrons que são utilizados em um circuito elétrico adequado. Já os prótons são conduzidos através do eletrólito até o cátodo onde participam na redução do oxigênio (geralmente do ar atmosférico) formando água. Assim os produtos de uma célula a combustível são: energia, água e calor³.

As reações que ocorrem em uma célula a combustível de hidrogênio e oxigênio em meio ácido são⁴:

As reações ocorrem em potenciais bem diferentes, o que permite a realização de trabalho útil pelos elétrons envolvidos desde que a configuração seja conveniente.

A fim de facilitar o uso de células a combustível em sistemas móveis, adiciona-se a esse sistema um reformador de combustível que pode gerar o hidrogênio a partir do gás natural, do metanol, do etanol e inclusive da gasolina. Mas esse sistema não é muito apropriado, uma vez que o hidrogênio obtido por reforma contém CO em quantidades variáveis e, para a célula a combustível de baixa temperatura aproximadamente 5 ppm de CO prejudicam muito a eficiência do sistema⁵.

1.1 – Tipos de células a combustível:

Os vários tipos de células a combustível envolvem materiais constituintes distintos e, portanto, técnicas de construção diversas, implicando em tecnologias diferentes de confecção de eletrodos bem como de operação e manutenção dos sistemas. Em sistemas que operam em baixas temperaturas o eletrólito pode ser um meio ácido, alcalino ou uma membrana condutora iônica, e em sistemas que operam em alta temperatura, o eletrólito pode ser formado de óxidos sólidos ou carbonatos fundidos. Devido aos diferentes tipos de eletrólitos utilizados e conseqüentemente sua temperatura de operação, as células a combustível podem ser classificadas basicamente em cinco tipos:

1.1.1 – Células de óxidos sólidos (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*).

Os eletrólitos, neste caso, são óxidos refratários que exibem, mesmo no estado sólido, uma considerável condutividade iônica em altas temperaturas. A vantagem destas células é que os próprios eletrodos podem atuar como reformadores de combustíveis, gerando o hidrogênio necessário para a alimentação (o eletrólito é um óxido condutor de íons e, usualmente, é utilizado zircônia ou $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (íttria) na proporção 9:1. O portador de carga no eletrólito é o íon O^{2-} . Estas células operam em temperaturas de 800 a 1000 °C⁶. A desvantagem fundamental relaciona-se com a pouca estabilidade química dos materiais empregados na confecção dos módulos em função da elevada temperatura de operação⁶.

1.1.2 – Células de carbonatos fundidos (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*).

Neste tipo de célula utilizam-se misturas de carbonatos de sódio, lítio e potássio como eletrólito e a temperatura de operação, que depende das proporções utilizadas na mistura de carbonatos, está entre 600 e 800 °C. As principais vantagens destas células são a tolerância a CO e CO_2 ; a alta temperatura de operação dispensa o uso de catalisadores compostos de metais nobres para reações eletroquímicas e a temperatura de operação permite que a reforma de combustíveis seja realizada dentro da célula. Como citado no item anterior, a desvantagem fundamental relaciona-se com a pouca estabilidade química dos materiais empregados na confecção dos módulos em função da elevada temperatura de operação⁶.

1.1.3 – Células alcalinas (AFC – *Alkaline Fuel Cells*).

Neste tipo de célula utiliza-se como eletrólito uma solução de hidróxido de potássio (KOH 30%), operando em temperaturas próximas a 80 °C. O hidrogênio

utilizado como combustível e o agente oxidante devem possuir elevada pureza, pois o eletrólito pode reagir com CO_2 , CO , SO_2 e outros contaminadores formando produtos insolúveis que provocam danos irreversíveis ao sistema⁶.

1.1.4 – Células de ácido fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*).

Nestas células utiliza-se ácido fosfórico concentrado (95-98%) como eletrólito e a temperatura de operação é entre 150 e 220 °C. Como o eletrólito não é afetado por CO_2 e CO (<1%) e outras impurezas, podem operar diretamente com ar atmosférico como agente oxidante e hidrogênio impuro produzido, por exemplo, através da reforma de outros combustíveis como metano, gás natural, nafta, metanol⁷.

1.1.5 – Célula a combustível de Membrana de Troca Protônica (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).

É a mais indicada para pequenas plantas estacionárias e veículos automotores, devido à elevada densidade de potência quando o combustível é o hidrogênio (~1 kw/kg) e por operar em baixas temperaturas (25 a 80 °C)⁸. Este tipo de célula utiliza como eletrólito uma membrana trocadora de prótons (geralmente um polímero perfluorsulfonado⁶, Nafion[®], Du Pont), e eletrodos de difusão de gás, constituídos por camadas eletrocatalíticas depositadas sobre meios difusores de reagentes. O ânodo da PEMFC pode ser alimentado com hidrogênio gasoso ou soluções de álcoois e o cátodo com oxigênio.

Utilizando-se H_2 no ânodo e O_2 no cátodo, há uma diferença de potencial teórico ou termodinâmico em circuito aberto de 1,23 V a temperatura ambiente, o que possibilita o aproveitamento de energia como trabalho útil. Os potenciais de

trabalho da célula para este sistema (que correspondem à máxima densidade de potência) situam-se entre 0,5 e 0,7 V.

1.2 – Viabilidade de células a combustível PEMFCs.

As células do tipo PEM consistem de um ânodo, onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio é reduzido. Também possui uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, sendo mais comumente utilizada a membrana de Náfion[®] (Du Pont)⁹. Uma figura com um esquema do funcionamento deste tipo de célula esta mostrado à baixo.

Figura 1 – Esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC¹⁰.

A membrana de Náfion[®] é composta por um polímero de tetrafluoretileno, onde em um de seus lados, um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico que se hidratam em contato com a água ou vapor d água, sendo assim, responsáveis pela condução de prótons e água pela membrana, sob efeito de um campo elétrico⁹. Este tipo de estrutura combina uma alta estabilidade da cadeia perfluorada

(resistência mecânica) com uma extrema hidrofobicidade do grupo sulfônico (alta condutividade protônica¹¹).

A aplicação das PEMFCs como fonte primária de energia em residências, veículos elétricos e híbridos, computadores portáteis, telefones celulares etc., tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Os progressos no desenvolvimento destes sistemas têm sido impulsionados devido à combinação de avanços significativos de natureza técnica e a implantação de projetos demonstrativos de veículos (utilitários ou passeio) baseados neste tipo de tecnologia.

Este tipo de célula apresenta várias vantagens comparada à outras células a combustível destacando:

- 1) não há líquido corrosivo livre na célula;
- 2) a manufatura de uma célula é simples;
- 3) devido à ausência de líquidos livres na membrana, estas células suportam grandes gradientes de pressão;
- 4) os problemas com corrosão dos materiais que compõem o sistema são mínimos;
- 5) estes sistemas têm apresentado uma relativa durabilidade.

Em contrapartida, a célula que opera à base de eletrólito polimérico apresenta algumas desvantagens quando comparadas àquelas que exibem maiores temperaturas de operação:

- 1) os custos da membrana e da célula como um todo, são geralmente maiores comparados aos outros tipos de célula;
- 2) a administração e gerenciamento de água na membrana é uma condição essencial à operação eficiente;

3) devido à baixas temperaturas de operação, a tolerância a contaminadores, em especial, monóxido de carbono é muito baixa;

4) atualmente não existem garantias de que esse tipo de sistema consiga operar com altos desempenhos, utilizando baixas cargas de catalisador, durante um período que o torne uma fonte energética viável. Sistemas operando em longo prazo com rendimentos aceitáveis precisam ser melhor demonstrados;

5) dificuldade de integração térmica para sistemas que operam associados a reformadores para a produção de hidrogênio.

1.3 – Problemática das PEMFCs.

O desenvolvimento do Nafion[®] (Dupont) que possui alta acidez e alta estabilidade, conferida pelas ligações C-F, proporcionou um grande avanço tecnológico para as PEMFCs. Outro avanço considerável foi a utilização de eletrodos de difusão de gás com catalisadores suportados em carbono de alta área superficial que permitiu às células alcançar densidades de corrente acima de 2 A cm² com apenas 0,4 mg cm⁻² de Pt.

Apesar dos avanços citados, o progresso alcançado desde a utilização do Nafion[®] é lento. As membranas podem secar após períodos relativamente prolongados de operação, comprometendo o transporte protônico no sentido ânodo → cátodo e levando a baixos rendimentos durante o funcionamento destes sistemas. Isto torna a interface membrana/eletrodo uma das áreas mais ativas de pesquisa dentre todos os sistemas de armazenamento de energia¹². Outro ponto em desenvolvimento é a lenta cinética da reação de redução de oxigênio (RRO), levando a grande concentração de pesquisas para o desenvolvimento de

eletrocatalisadores catódicos mais eficientes, de forma a minimizar o uso de platina¹³.

1.4 – Eletrodos de difusão de gás.

A combinação de características necessárias para um eletrodo operar de forma eficiente como cátodo para a redução de oxigênio, por exemplo, em uma célula a combustível é complexa, pois requer a superação de diversos problemas, em particular, a baixa solubilidade do oxigênio e a cinética lenta da reação em soluções aquosas. Assim, os eletrodos devem ser confeccionados de forma a adaptar o catalisador para a reação e promover uma elevada área de contato catalisador/eletrólito/oxigênio. Podem-se definir os eletrodos de difusão de gás como eletrodos inertes, trifásicos e hidrofóbicos. Através da impermeabilização do sistema é criado um limite interfacial gás-eletrólito-eletrodo.

A platina é um dos eletrocatalisadores mais eficientes para uma série de reações de interesse em tecnologia eletroquímica³. Quando se trata de utilizar um eletrocatalisador com base na platina, o custo é sem dúvida um fator de consideração, e os objetivos em um desenvolvimento são incorporar a quantidade mínima necessária e otimizar as condições para que o aproveitamento seja máximo. Visto que estamos considerando reações heterogêneas, a idéia intuitiva que surge é a de utilizar o eletrocatalisador em uma forma física que apresente a maior área superficial possível, o que é equivalente a dizer que as partículas deverão ser muito pequenas (nanopartículas). Entretanto, em sistemas eletroquímicos como as células a combustível H_2/O_2 é necessário levar em conta a necessidade de formar uma tripla fase reacional, onde entram em contato o reagente gasoso, o catalisador e o eletrólito, ver Figura 2, que interagem em uma região de geometria complexa, cujas

propriedades podem resultar no aparecimento de fenômenos difusionais e ou ôhmicos internos que limitam a eficiência do eletrodo, especialmente em altas densidades de corrente¹⁴.

Figura 2 – Modelo esquemático de um eletrodo de difusão de gás, tripla fase reacional.

Isso tem levado ao desenvolvimento dos chamados **eletrocatalisadores dispersos ou suportados**¹⁵. Nestes materiais, as nanopartículas de eletrocatalisador são ancoradas em um suporte adequado. Em sistemas eletroquímicos o suporte, que forma parte do eletrodo, deve ser condutor eletrônico sendo comum o uso de pó de carbono. Métodos adequados permitem sintetizar esses catalisadores suportados com partículas de platina de 2 à 6 nm de diâmetro ancoradas em partículas de carbono de 20 à 50 nm.

1.5 – Reação de Redução de Oxigênio.

A reação de redução de oxigênio (RRO) é considerada uma das reações eletrocatalíticas mais importantes por causa da sua função em conversores eletroquímicos de energia, vários processos industriais e em corrosão. O que determina o desempenho de uma célula a combustível, em particular a H_2/O_2 , geralmente é o cátodo, onde ocorre a RRO. Conseqüentemente, há muitos anos, é foco de interesse das pesquisas eletroquímicas. A RRO continua a ser um desafio para a eletroquímica devido à sua complexidade cinética e à necessidade de melhores eletrocatalisadores¹⁶. Esta reação é multieletrônica e usualmente inclui várias etapas elementares no mecanismo reacional. Em soluções aquosas ácidas ocorre segundo dois mecanismos globais clássicos já conhecidos:

I) Mecanismo direto ou mecanismo 4-elétrons:

II) Mecanismo peróxido ou mecanismo 2-elétrons:

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

ou sofrer decomposição química segundo:

O potencial E^0 nestas equações corresponde ao valor padrão relativo ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a 25 °C. A distinção entre estes dois mecanismos é dificultada pelo fato de que a redução direta também pode envolver a formação de peróxido, desde que este permaneça adsorvido na superfície do eletrodo sem sofrer dessorção ou decomposição, e a sua redução ocorra subseqüentemente. Este processo também é de 4 elétrons, porém, é chamado de

mecanismo em série¹⁷. Em potenciais mais catódicos, juntamente com o mecanismo via 4 elétrons, ocorre o mecanismo via 2 elétrons, sendo chamado de mecanismo paralelo. A técnica o eletrodo de disco-anel rotatório é muito utilizada na verificação e diferenciação entre os dois mecanismos operacionais que regem a RRO, sendo que nesta técnica o eletrodo de anel é utilizado somente para monitorar a produção de peróxido oriunda do eletrodo de disco²⁰.

A redução de oxigênio procede quantitativamente através do mecanismo peróxido em um grande número de superfícies eletródicas, particularmente em meio alcalino. Em eletrólitos ácidos, platina e ligas de platina ainda são consideradas as melhores opções para a RRO, tanto em termos dos mais baixos sobrepotenciais desejáveis para promover a reação, quanto da estabilidade requerida (e também por promover o mecanismo de 4 elétrons). Assim, os eletrocatalisadores baseados em platina são necessários para prover maior eficiência e estabilidade no ambiente corrosivo da PEMFC e, neste sentido, as ligas de platina favorecem a atividade catalítica desejada ao mesmo tempo em que permitem o uso de baixos teores de Pt, com conseqüente ganho econômico¹⁶.

Nas últimas décadas, muitos esforços têm sido dedicados ao estudo do mecanismo da RRO, em soluções aquosas ácidas sobre diferentes materiais de eletrodo¹⁸. Os catalisadores bimetálicos constituídos por Pt-M, onde M é usualmente um metal de transição, exibem atividade catalítica frente a RRO duas vezes maior do que platina pura. Entretanto, a extensão do aumento da atividade varia amplamente entre diversos resultados, mesmo para o mesmo metal M, bem como as explicações do porque desta melhora na atividade não são consensuais (o método de preparação certamente afeta a composição final e a estrutura da superfície dos catalisadores, o qual, também pode alterar a atividade).

Assim, catalisadores baseados em ligas de vários metais de transição são empregados para aumentar a atividade catalítica e reduzir custos. A dependência da atividade para a RRO em função do metal eletrocatalisador e das modificações tem sido discutidas em vários trabalhos¹⁹.

Um esquema de adsorção de O_2 em soluções ácidas é amplamente aceita para uma série de materiais metálicos eletródicos²⁰, ver Figura 3:

Figura 3 – Modelos de adsorção de moléculas de oxigênio sobre o material eletródico.

Se a adsorção seguir o modelo de Griffith ou de ponte, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. Por outro lado, se seguir o modelo de Pauling, eventualmente a redução dar-se-á segundo um mecanismo envolvendo dois elétrons, resultando como produto H_2O_2 . Estas reações podem estar ocorrendo simultaneamente e a preponderância dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sítios ativos, ou seja, do material eletródico e/ou das condições experimentais empregadas.

A Figura 4, mostra as possíveis formas de adsorção:

Figura 4 – Possíveis formas de adsorção da molécula de O_2 e possíveis rotas reacionais da RRO em meio ácido.

A força de adsorção de oxigênio em metais é relacionada com o número de elétrons desemparelhados no metal, com cada átomo de oxigênio requerendo dois elétrons da banda d para a formação da ligação. Assim, uma alta cobertura por oxigênio é prevista para metais com alto número de elétrons desemparelhados. Neste enfoque, as propriedades catalíticas são governadas pela força de adsorção dos intermediários. Alta força de adsorção resulta em alto grau de recobrimento dificultando a saída do intermediário do eletrodo. Por outro lado, uma fraca força de adsorção resulta em baixo grau de cobertura, diminuindo a cinética da reação. Em função da RRO envolver um passo de adsorção no mecanismo de reação, a vacância da banda d do metal eletrocatalisador é um importante fator na cinética de redução.

OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi preparar e estudar a estabilidade de eletrocatalisadores de Pt/C e ligas binárias de Pt-Co/C e Pt-Ni/C em diferentes proporções contendo 20% em massa de metal sobre carbono comparando-os frente a reação de redução de oxigênio.

CAPITULO II

EXPERIMENTAL

2 – Preparação dos catalisadores.

O trabalho experimental desenvolvido nesta pesquisa compreende várias etapas como preparação de catalisadores, tratamento térmico e preparação de eletrodos. Neste capítulo é descrito como foram realizadas essas etapas e a forma como foram realizados os experimentos.

2.1 – Tratamento do suporte de Carbono.

Como suporte do catalisador utilizou-se pó de carbono Vulcan XC-72R, este servirá como suporte para as nanopartículas metálicas. O pó de carbono possui da ordem de $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de área superficial²¹, entretanto este material possui impurezas que são grupos funcionais alifáticos como CH, CH₂, CH₃ que influenciam negativamente na eletrocatalise²². O tratamento térmico remove essas impurezas e o catalisador apresenta um melhor desempenho. O tratamento foi realizado utilizando-se um forno tubular, com rampa de aquecimento programável através de controladores de temperatura. O carbono foi colocado em cadinho de porcelana e introduzido em um tubo de quartzo suprido por um fluxo constante de argônio e a temperatura foi elevada até 850 °C permanecendo durante 5 horas²³.

2.2 – Método do Borohidreto de Sódio:

Para cobalto:

O catalisador preparado pelo método do borohidreto de sódio²⁴ é impregnado em carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot, $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). São utilizadas soluções de ácido cloroplático ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Johnson Matthey) e hidróxido de cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich). Ao usar hidróxido de cobalto hexa hidratado como precursor, deve ser previamente solubilizado em água: metanol na proporção 1:1 e gotas de HCl, que devem ser adicionadas até a solução atingir pH 2. O metal é reduzido com solução de borohidreto de sódio, que é vagarosamente adicionado a solução, sob agitação.

Outro método é preparar a solução de hidróxido de cobalto em água: metanol na proporção 1:1 em pH 2 e então adicionar solução de hidróxido de amônio até pH = 9. Então o metal é reduzido com solução de borohidreto de sódio, adicionado vagarosamente à solução precursora, sob agitação.

Para níquel:

Carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72R, Cabot, $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) é impregnado com soluções de ácido cloroplático ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Johnson Matthey) e nitrato de níquel hexa hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich). O metal é então reduzido com solução de borohidreto de sódio adicionado vagarosamente à solução precursora, sob agitação.

2.3 – Preparação da célula eletroquímica.

A célula eletroquímica empregada neste estudo (Figura 5) confeccionada em vidro Pirex com separação entre compartimentos em formato **H**, com uma abertura no compartimento do contra eletrodo (CE), e três aberturas no outro para a entrada do eletrodo de trabalho (WE), um capilar de *Luggin* contendo o eletrodo de referência (REF) e entrada para borbulhamento de Argônio para os experimentos de voltametria cíclica e Oxigênio para voltametria linear e cronoamperometria, o qual permite borbulhar gás diretamente na solução.

O eletrodo de referência utilizado foi um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) que consiste em um fio de platina em contato com o eletrólito saturado com H_2 . Todo o corpo do eletrodo é preenchido pelo eletrólito (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) e separado do corpo principal da célula por uma chave de vidro que permite o contato iônico pela formação de uma película fina do eletrólito nas paredes da chave.

A Figura 5 é um esquema da célula utilizada e a Figura 6 o suporte do eletrodo de trabalho:

Figura 5 – Esquema da célula eletroquímica confeccionada para realização dos experimentos.

Figura 6 – Esquema suporte do eletrodo de trabalho.

2.4 – Preparação dos eletrodos para a célula eletroquímica.

O eletrodo da célula é um eletrodo de difusão de gás (EDG)²⁵ de alta área superficial, constituídos por aglomerados de nanopartículas de platina (ou platina juntamente com outro metal) dispersas em carbono de alta área superficial e Teflon[®] (politetrafluoretileno).

Os eletrodos são confeccionados contendo duas camadas porosas, a camada difusora colocada do lado do gás e a camada catalisadora colocada em contato com o eletrólito. A camada difusora cumpre a função de distribuir o gás reagente, facilitar a remoção dos produtos e conectar eletricamente a camada catalisadora aos circuitos externos. Na maioria dos casos, a camada difusora também atua como suporte mecânico do eletrodo. A segunda camada, a camada catalisadora, cumpre a função de promover eficientemente a reação eletroquímica e, conseqüentemente, as características de área eletroquímica efetiva e eletrocatalise são as propriedades mais importantes.

2.5 – Preparação da camada difusora.

Para preparar a camada difusora, o pó de carbono e uma suspensão de politetrafluoretileno (PTFE) na proporção de 70 e 30% em massa, respectivamente, e com uma cobertura de 6 mg cm^{-2} foram divididos igualmente nas duas faces do tecido de carbono.

Quantidades apropriadas de pó de carbono e PTFE foram pesadas separadamente em dois béqueres, onde são adicionados cerca de 20 ml de água visando a formação de uma dispersão homogênea. A mistura é mantida em ultrassom por aproximadamente 10 minutos e posteriormente é adicionado H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (gota-a-gota) até que atinja $\text{pH} = 3$. A diminuição do pH visa a formação de flocos

que auxiliam no processo de filtração. Em seguida, a suspensão é deixada em repouso por cerca de uma hora até a completa sedimentação do material.

A primeira das suspensões é depositada por filtração sobre uma das faces do tecido de grafite previamente tratado. O processo de filtragem é repetido até que o sobrenadante (água) se torne transparente e conseqüentemente sem flocos. Em seguida, a segunda suspensão é depositada do outro lado do tecido, usando procedimento semelhante ao descrito acima. Após a filtragem, o compósito é tratado em forno a 280 °C por meia hora para remoção do agente dispersante contido na solução de politetrafluoretileno e finalmente sinterizado a 330 °C por meia hora em atmosfera de ar.

O desempenho de um eletrodo de difusão de gás é governado por fatores intrínsecos relacionados com a eficiência do catalisador utilizado e pelos fatores fenomenológicos ligados à estrutura da camada catalisadora. As partículas do catalisador, o eletrólito e o reagente gasoso interagem em uma tripla fase reacional, cujas propriedades podem resultar no aparecimento de fenômenos difusionais ou ôhmicos internos que limitam a eficiência do eletrodo, especialmente em altas densidades de corrente⁵. Para preparar a camada difusora foi preparada uma suspensão de pó de carbono e PTFE em água e distribuída sobre as duas faces do tecido de carbono de modo a obter uma carga de 3 mg de carbono cm⁻². A água é descartada permanecendo apenas o carbono e o PTFE. Posteriormente essa camada difusora é submetida a um tratamento térmico a 220°C por 30 minutos e 330 °C por mais 30 minutos. A preparação da camada catalisadora seguiu a mesma metodologia. Partindo-se de uma suspensão do catalisador e Nafion® em álcool isopropílico que serve como solvente. Distribui-se essa suspensão em uma das faces da camada difusora previamente preparada e, posteriormente esse eletrodo é

seco a 80 °C em estufa por 60 minutos. Todos os eletrodos foram preparados com carga de 0,4 mg de Pt cm⁻². Neste trabalho, foram utilizados como cátodos os catalisadores de Pt-Co/C e Pt-Ni/C contendo diferentes razões atômicas.

2.6 – Caracterização física.

Os catalisadores foram caracterizados por energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX), absorção de raios-X (XAS) e espectroscopia de absorção atômica (AA).

2.6.1 – Energia dispersiva de raios-X.

As análises de EDX foram realizadas em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, modelo QX 2000, acoplado a um Microscópio Eletrônico, utilizando-se um feixe de elétrons de 20 kV e uma distância de 25 mm do canhão até a amostra.

Para esse experimento, aproximadamente 1 mg do catalisador foi disperso em uma suspensão de 6% de PTFE em massa e pastilhado. A pastilha é colada com cola de prata sobre um porta amostra metálico e introduzida no microscópio eletrônico. Foram coletados dados em quatro pontos distintos da amostra e o resultado final corresponde a uma média destes pontos.

2.6.2 – Difração de raios-x.

A análise de difração de raios-x foi realizada em um difratômetro URD-6 Carl Zeiss-Jena, a uma velocidade de varredura 2º por min⁻¹, conduzidas em um intervalo

2θ entre 20° e 100° graus. O comprimento de onda da radiação incidente foi de $1,5406 \text{ \AA}$, que corresponde à banda $K\alpha\text{Cu}$.

Para esse experimento foram utilizados 5 mg do catalisador colocados em um suporte confeccionado em PTFE. Com os dados de difração de raios-X foram calculados o tamanho médio de cristalito utilizando-se a equação de Scherrer²⁶ (1) e o parâmetro de rede utilizando-se a equação de Bragg²⁷ (2):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde d é a média do tamanho de partícula em $\text{\AA}$, k é o parâmetro de rede, é um coeficiente tido como 0,9, λ é o comprimento de onda do raio-X usado ($K\alpha \text{ Cu } 1,5406 \text{ \AA}$) β a largura do pico de difração à metade da largura em radianos e θ o ângulo da posição do pico máximo.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2)$$

Para esses cálculos utilizou-se o pico de difração referente à orientação (220) que aparece, 67° , em 2θ aproximadamente, porque nesta região não há interferência significativa dos picos suporte de carbono.

2.6.3 – Espectroscopia de absorção de raios-X.

Antes e após experimentos de ciclagem de potencial do eletrodo em estudo ($0,5$ a $1,0 \text{ V vs ERH}$), os experimentos de absorção de raios-X (XAS) foram realizados *in situ* com o eletrodo de trabalho polarizado em 800 mV vs. ERH . Os espectros foram analisados na região de XANES. Para esses experimentos os eletrodos de trabalho foram preparados contendo 6 mg Pt cm^{-2} . O pó catalítico foi suspenso em uma solução de Nafion® e álcool isopropílico e posteriormente seco.

Após seco o catalisador foi prensado sobre uma camada difusora e utilizado para as análises de XAS. O contra eletrodo foi um eletrodo de Pt não suportado (com uma área superior ao eletrodo de trabalho), no qual foi feita uma janela para a passagem livre do feixe de raios-X. Assim, o feixe interage somente com o material do eletrodo de trabalho. Os experimentos foram realizados na borda de absorção L_{III} da platina (11564 eV), conduzidos na linha de Luz D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas.

2.6.4 – Espectroscopia de Absorção Atômica.

Para a determinação quantitativa do grau de degradação do eletrocatalisador foi utilizada a técnica de absorção atômica (AA). Foi utilizado um Spectrophotometer Atomic Absorption Z-8100 para análises de absorção atômica. Esta técnica permite estimar a porcentagem de dissolução dos metais da liga Pt-M na solução em função do tempo de aplicação do potencial.

2.7 – Caracterização Eletroquímica e Testes de Estabilidade.

Para os testes eletroquímicos foi utilizada uma célula com três eletrodos, sendo o eletrodo auxiliar uma tela de platina (Pt) e o eletrodo de referência um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Os eletrocatalisadores Pt-Ni e Pt-Co na forma de nanopartículas metálicas ancoradas em carbono de alta área superficial foram depositados sobre a camada difusora.

A estabilidade química foi estudada inicialmente em solução ácida de H_2SO_4 com pH próximo ao pH do Nafion[®] hidratado. As medidas para a determinação da estabilidade eletroquímica foram efetuadas por métodos voltamétricos com um potenciostato/galvanostato Electrochemical Interface SI1286, Solartron Schlumberger, acoplado a computador, o qual permite a programação e o

armazenamento dos resultados experimentais obtidos. As técnicas eletroquímicas utilizadas nestes estudos fundamentais foram a voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e cronoamperometria.

A estabilidade dos materiais foi avaliada submetendo-os a um potencial de 800 mV vs. ERH (eletrodo reversível de hidrogênio) por 30h de cronoamperometria. Outro experimento de estabilidade foi submeter os materiais a 1000 ciclos de voltametria entre 0,5 e 1 V e comparou-se os desempenhos frente à reação de redução de oxigênio antes e depois dos testes.

CAPITULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parte I - Pt-Co/C

3 – Catalisadores de Pt-Co/C e Pt-Ni/C.

Neste capítulo, primeiramente será apresentado a caracterização estrutural e após, o estudo para analisar a atividade dos diferentes metais frente à RRO. Serão discutidos os principais resultados dos testes de estabilidade, sendo apresentados nesta primeira parte os resultados referentes à Pt-Co/C, seguida dos resultados de Pt-Ni/C.

3.1 – Caracterização Física e eletroquímica dos catalisadores Pt-Co/C.

3.1.1 – Difração de raios-X.

Realizaram-se experimentos de difração de raios-X dos catalisadores de Pt-Co/C preparados por MB, como mostrados na Figura 3.1. Estas análises compreendem duas etapas: como preparado e após experimentos de ciclagem de potencial.

Figura 3.1 – Difratomogramas de raios-X para os eletrocatalisadores, Pt/C (MB), Pt₉₀Co₁₀/C, Pt₇₇Co₂₃/C e Pt₆₅Co₃₅/C como preparados.

A difração de raios-X é uma técnica importante porque pode ser usada para encontrar as posições relativas dos átomos em um sólido, o que contribui para o entendimento geral da estrutura e as propriedades físicas e químicas²⁸. Os padrões de difração são produzidos sempre que a luz atravessa, ou é refletida por uma estrutura periódica que apresenta um padrão que se repete regularmente. Para que o padrão de difração seja bem evidente o comprimento de onda da luz incidente deve ser aproximadamente igual a distância na qual se repete na estrutura periódica em um retículo cristalino. As distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda dos raios-X e assim esta é a radiação mais adequada para este propósito.

A Figura 3.1 mostra que os difratogramas apresentam picos em 2θ correspondentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da platina pura²⁹. Observa-se também que nos eletrocatalisadores de Pt-Co/C os picos de difração são deslocados para maiores valores de 2θ comparados à Pt, indicando uma contração do parâmetro de

rede e a formação de liga. Este fato pode estar relacionado a uma substituição dos átomos de platina por átomos de cobalto. Não se observaram picos de difração relacionados aos átomos de cobalto ou óxido de cobalto o que poderia ser devido as partículas serem muito pequenas ou apresentar-se na forma amorfa. Os parâmetros de rede dos eletrocatalisadores são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 3.1 – Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Co/C como preparados:

Composição nominal	Composição EDX	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	Distância interatômica (nm)
Pt ₈₀ Co ₂₀ /C	90:10	0.39132	5.85	0.2767
Pt ₇₅ Co ₂₅ /C	77:23	0.38973	5.20	0.2755
Pt ₆₀ Co ₄₀ /C	65:35	0.38972	7.75	0.2755
Pt/C	--	0.39205	5.81	0.2772

Como mostra a Tabela 3.1, observaram-se algumas características dos materiais bimetálicos, onde o valor do parâmetro de rede para o material Pt₉₀Co₁₀/C preparado pelo método do borohidreto está próximo ao valor do parâmetro de rede da Pt/C. Isto deve-se ao baixo grau de inserção entre os metais Pt-Co/C.

A distância interatômica foi calculada pela equação abaixo, relacionada à estrutura fcc da Pt³⁰:

$$d = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

Alguns autores³¹ acreditam que o aumento da atividade catalítica, para RRO observada para as ligas deve-se à diminuição da distância interatômica. A distância reduzida é favorável a uma fraca adsorção de oxigênio, e conseqüentemente ocorre o enfraquecimento da ligação oxigênio-oxigênio para a etapa final de redução.

3.1.2 – Espectroscopia de Absorção de raios-X.

A caracterização eletrônica e estrutural dos átomos de Pt em todos os electrocatalisadores foi realizada por XAS *in situ* (X-ray Absorption Spectroscopy) nas regiões XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)³².

Os experimentos foram realizados na borda L_{III} da Pt em 11564 eV onde ocorre a transição $2p_{3/2} - 5d$ na forma de um pico de absorção, chamado linha branca, localizado no intervalo entre 5 eV antes da borda a 5 eV após a borda. A magnitude do pico está relacionada diretamente com a ocupação do estado eletrônico 5d da platina, e quanto maior a magnitude da linha branca maior é a vacância do estado 5d. Neste trabalho, foi estudada a vacância na banda d da Pt uma vez que os experimentos de absorção de raios-X foram realizados nas bordas L_{III} (11 564 eV).

Os experimentos de absorção de raios-X foram realizados em uma célula eletroquímica preparada com aberturas especiais para a passagem do feixe de raios-X de modo que o feixe interage apenas com o eletrodo de trabalho³². Para esses experimentos o eletrodo de trabalho foi polarizado a 800 mV vs. ERH. Os espectros dos diferentes materiais são apresentados na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt-Co/C com diferentes razões atômicas de Pt e Co, na borda L_{III} da Pt. E = 800 mV vs. ERH.

Pela Figura 3.2 é observado que em 800 mV a magnitude da linha branca para Pt/C é maior comparado as ligas. Nas ligas a possibilidade de explicar o aumento da ocupação da banda 5d da Pt pode estar relacionada à maior inserção de Co no retículo cristalino da PT, aumentando a interação eletrônica entre a Pt e metal não-nobre. Estes resultados indicam menor formação de óxidos sobre Pt nas ligas³³. No material tratado termicamente Pt₇₇Co₂₃ TT, observa-se menor intensidade da linha branca em relação a todos os materiais, este efeito pode ser causado pelo aumento no tamanho de cristalito, provocado pela temperatura no tratamento térmico. O fenômeno observado está em concordância com estudos prévios, os quais mostram que a vacância da banda d depende do tamanho de cristalito da Pt, isto é, a hibridização dos estados 5d com estados vazios acima do nível de Fermi reduz o número verdadeiro de elétrons d, e esta hibridização se torna menos favorável com o aumento do tamanho da cristalito³⁴.

Na Figura 3.3 após a ciclagem dos eletrodos, observa-se que a magnitude da linha branca difere do resultado inicial para os todos os materiais. O que provavelmente pode estar ocorrendo é que após os ciclos o material teve perdas por dissolução e conseqüentemente houve acréscimo no tamanho de cristalito.

Figura 3.3 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt-Co/C com diferentes razões atômicas de Pt e Co, na borda L_{III} da Pt. $E = 800$ mV vs. ERH após 50 ciclos, potencial entre 0,5 e 1,0 V.

3.2 – Caracterização eletroquímica dos catalisadores Pt-Co/C.

3.2.1 – Voltametria de varredura linear.

A atividade eletroquímica para RRO dos catalisadores como preparados foi investigada por voltametria de varredura linear, em solução de H_2SO_4 em temperatura ambiente. Os resultados experimentais são mostrados na Figura 3.4 com a densidade de corrente expressa em termos da área superficial geométrica com todos os eletrodos contendo $0,4$ mg de $Pt\ cm^{-2}$. O potencial inicial para a RRO foi aproximadamente o mesmo para Pt-Co/C e Pt/C, aproximadamente 850 mV, mas a inclinação da curva de densidade de corrente-potencial para Pt-Co/C foi significativamente maior que para Pt/C, indicando que a atividade para RRO dos eletrocatalisadores de Pt-Co/C é alta.

Através da Figura 3.4 observa-se que a atividade catalítica é diferente em decorrência do tamanho de cristalito (Tabela 3.1) dos materiais, sendo isto

provocado pelas alterações na ocupação da banda-d da platina e de mudanças dos arranjos cristalinos dos átomos que compõem a superfície das nanopartículas.

Figura 3.4 – Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C como preparados. Eletrodos com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) Cronoamperometria à $0,8 \text{ V}$.

Quanto maior a área, melhor é a atividade dos mesmos, isso se deve à menor intensidade de adsorção de espécies OH em partículas menores. Estudos prévios³⁵ indicam também que a formação de óxidos e as vacâncias na banda d dependem do tamanho de partícula de Pt.

Os resultados do teste de cronoamperometria, Figura 3.4b, revelam que a corrente para RRO é relativamente estável e consistente com os resultados da varredura linear. A densidade de corrente, expressa em termos da área geométrica é significativamente maior para os catalisadores bimetálicos de Pt-Co/C comparados a Pt/C. A melhora na atividade para a RRO nas ligas tem sido atribuída às diferentes mudanças estruturais causadas pela ligação entre os dois metais como modificações na estrutura eletrônica³⁶ e geométrica³¹.

3.2.2 – Experimentos de potencial constante.

Nestes experimentos os eletrodos foram analisados após 30h de cronoamperometria, com o potencial fixo de 0,8 V e temperatura ambiente.

Figura 3.5 – Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C após 30h de potencial constante. Eletrodos com 0,4 mg Pt cm⁻², célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à V = 1 mV s⁻¹ e b) cronoamperometria à 0,8 V.

Usando a técnica de absorção atômica foi possível analisar quantitativamente a dissolução de metal em solução nos experimentos de 30h de potencial constante. A quantidade de Co nas ligas decresce significativamente após os experimentos, pode-se observar estes resultados através dos dados de EDX, Tabela 3.2. Nas primeiras 2h de operação a dissolução do Co ocorre rapidamente, a análise do ácido retirado da célula eletroquímica comprova estes resultados. Isso indica que a Pt provém da liga Pt-Co e não de óxidos eventualmente presentes³⁷ na superfície.

Tabela 3.2 – Perdas de massa nos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Co/C após 30h de potencial constante:

Catalisador	EDX Após 30h CP	Perda Co AA %	Perda Pt AA %
Pt ₉₀ Co ₁₀ /C	98:02	13.88	0
Pt ₇₇ Co ₂₃ /C	94:06	79.16	7.27
Pt ₆₅ Co ₃₅ /C	92:08	55.31	4.72
Pt/C	--	--	Não detectado

3.2.3 – Experimentos de 1000 ciclos de potencial.

3.2.3.1 – Voltametria de varredura linear.

Como relatado por alguns autores³⁸, os testes de durabilidade envolvendo ciclagem dos eletrodos são mais severos que os experimentos de estado estacionário. As análises de EDX, Tabela 3.3, mostram uma distribuição mais ou menos homogênea do Co após os experimentos, do que o EDX inicial do material como preparado. Isso, provavelmente ocorre porque o metal dissolve e re-deposita sobre a superfície do eletrodo. Por medidas de AA, a dissolução de Pt foi observada em todos os catalisadores, o que confere com os dados de EDX após experimentos.

Figura 3.6 – Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C após ciclagem de potencial. Eletrodos com 0,4 mg Pt cm⁻², célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) Cronoamperometria à 0,8 V.

Após ciclagem de potencial os catalisadores apresentaram perdas nas densidades de corrente, Pt diminuiu 16%, Pt₉₀Co₁₀ diminuiu 23%, Pt₇₇Co₂₃ diminuiu 50% e Pt₆₅Co₃₅ diminuiu 35%, anulando desta forma o efeito positivo apresentado inicialmente pelas ligas. Isso se deve a quantidade de Co que sofre dissolução.

Autores explicam³⁹ o mecanismo da corrosão de ligas pela dissolução do Co e da Pt, onde as partículas pequenas de metal dissolvem e re-depositam na superfície das partículas grandes da liga. Certamente, ocorre um enriquecimento da superfície, na maioria dos casos o aumento do desempenho eletroquímico da Pt em relação à liga após ciclar é pela dissolução e re-deposição sobre outras partículas anulando esse efeito positivo⁴⁰.

A Figura 3.7A mostra os difratogramas de raios-X após ciclagem de potencial. A presença de três picos desconhecidos em valores de 2 theta aproximadamente em 44, 64 e 78° foi observada. Os picos em 2θ 44 e 64 podem ser devidos a influência da camada difusora.

Figura 3.7A – Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores Pt/C (MB), Pt₉₀Co₁₀/C, Pt₇₇Co₂₃/C e Pt₆₅Co₃₅/C após experimentos de ciclagem de potencial repetitivo.

Figura 3.7B – Difratoograma de raios-X para o eletrocatalisador Pt/C (MB) após experimentos de ciclagem de potencial repetitivo e camada difusora.

A camada difusora influencia nos picos que aparecem nos materiais após ciclagem (Figura 3.7A), entre 40 e 50° aproximadamente. Quase em todos os difratogramas após os experimentos observa-se este pico.

O valor do parâmetro de rede e tamanho de cristalito após ciclar difere do valor inicial e, os catalisadores que tiveram menores parâmetros de rede foram $\text{Pt}_{65}\text{Co}_{35}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}/\text{C}$. Pelos valores experimentais da Tabela 3.3, evidencia que o Co ainda está presente após ciclagem. Nos materiais que tiveram aumento no tamanho de cristalito, os valores concordam com outros trabalhos de materiais suportados⁴¹. A ciclagem dissolve átomos de Pt e Co, o que torna a superfície rugosa pela saída de metal⁴².

Tabela 3.3 – Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Co/C após experimentos de ciclagem:

Catalisadores após ciclagem	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	Distância interatômica (nm)	EDX Após 1000 ciclos	Perda Co AA %	Perda Pt AA %
Pt ₉₀ Co ₁₀ /C	0.3915	8.37	0.2768	93:07	0	7.58
Pt ₇₇ Co ₂₃ /C	0.3901	4.70	0.2758	85:15	64.46	6.87
Pt ₆₅ Co ₃₅ /C	0.3906	8.28	0.2761	93:07	50.36	9.78
Pt/C	0.3919	7.37	0.2771	--	--	6.7

Outros estudos em ligas de Pt-Co suportadas em carbono mostraram que uma estrutura cristalina desordenada é mais resistente à corrosão que uma ordenada e mantém alta a atividade catalítica deste material por um longo tempo^{Erro!} Indicador não definido. Catalisadores de Pt e ligas dispersos em carbono mostram aumento da atividade específica com o decréscimo da área superficial, fato que indica que a reação é sensível a estrutura⁴⁹. De acordo com os resultados das técnica de voltametria cíclica e XANES, a sensibilidade à estrutura dos catalisadores de Pt e ligas de Pt para RRO parece estar associada com a força de adsorção de intermediários oxigenados junto à superfície do catalisador.

3.3 – Materiais de Pt-Co/C tratados termicamente.

3.3.1 – Difração de raios-X.

Figura 3.8 – Difratoformas de raios-X para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_{65}\text{Co}_{35}/\text{C}$, $\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}/\text{C}$, $\text{Pt}_{90}\text{Co}_{10}/\text{C}$ e Pt/C (MB) tratados termicamente a 550 °C em H_2 por 1h.

Tabela 3.4 – Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores como preparados, Pt/C e $\text{Pt-Co}/\text{C}$ tratados termicamente (TT) a 550 °C em H_2 :

Catalisadores TT	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	Distância interatômica (nm)
$\text{Pt}_{90}\text{Co}_{10}$ TT	0.39230	21.06	0.2773
$\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}$ TT	0.38956	9.95	0.2754
$\text{Pt}_{65}\text{Co}_{35}$ TT	0.38871	9.21	0.2748
Pt/C TT	0.39162	13.08	0.2769

Como discutido, o tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio causa a eliminação de impurezas presentes na superfície do material, as quais bloqueiam os sítios ativos para a reação, combinado à redução da Pt do estado de maior oxidação (óxidos de Pt) originalmente presentes. Por outro lado, a desvantagem é o aumento do diâmetro médio dos cristalitos, diminuindo o desempenho catalítico.

Nota-se que, para o material tratado, há um deslocamento dos picos de difração em relação ao difratograma do material sem o tratamento térmico. Esse deslocamento sugere uma maior inserção de átomos de Co na rede cristalina da Pt aumentando o grau de liga deste material, como mostrado na Figura 3.9. Observam-se também picos mais agudos o que indica que houve crescimento dos cristalitos.

Estes resultados revelam que com o tratamento térmico ocorre uma conversão dos materiais do estado oxidado a forma reduzida na liga Pt-Co/C⁴³. Comparando os valores das distâncias interatômicas das Tabelas 3.1 e 3.4 verifica-se que os materiais bimetálicos tratados termicamente têm a distância interatômica menor do que os materiais sem tratar, e menores do que Pt.

3.4 – Caracterização eletroquímica para os catalisadores de Pt-Co/C TT.

3.4.1 – Voltametria de varredura linear.

Para avaliar eletroquimicamente os catalisadores tratados termicamente, curvas de voltametria de varredura linear e cronoamperometria foram realizadas na célula eletroquímica com solução de H₂SO₄ e temperatura ambiente. Os resultados estão apresentados:

Figura 3.9 – Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C tratados termicamente. Eletrodos com $0,4\ mg\ Pt\ cm^{-2}$, célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1\ mV\ s^{-1}$ e b) Cronoamperometria à $0,8\ V$.

Comparando estes resultados com os anteriores ao tratamento térmico observa-se nitidamente que após o tratamento ocorre um decréscimo da atividade catalítica. Este comportamento pode ser explicado considerando-se que diferente dos outros sistemas formados pela fase simples Pt_3Co não suportado⁴⁴, o catalisador é formado por uma liga verdadeira e não por óxido de Co.

É conhecido também que algumas propriedades catalíticas da estrutura externa rica em Pt nas ligas bimetálicas são diferentes da superfície da Pt pura⁴⁵. Este comportamento foi atribuído ao efeito eletrônico da ligação intermediária da liga com o componente presente na segunda camada do metal em átomos de Pt que são maioria na superfície.

O efeito do tratamento térmico foi observado em catalisadores com a mesma composição e com diferentes tamanhos de cristalitos. Desta forma, é possível avaliar separadamente este efeito sobre a atividade catalítica. Os materiais sem tratamento térmico mostram atividade maior com tamanhos de cristalitos menores. Na Figura

3.9 observa-se que nos materiais tratados a atividade catalítica para RRO também aumenta com cristalitos menores.

3.4.2 Voltametria de varredura linear após experimentos de 30h de potencial constante.

A Figura 3.10 mostra que os catalisadores TT apresentam menor atividade para a RRO comparados ao material como-preparado⁴².

Figura 3.10 – Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C tratados termicamente realizados após 30h de potencial constante. Eletrodos com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) Cronoamperometria à $0,8 \text{ V}$ (direita).

Inicialmente o catalisador de Pt-Co apresentou melhor desempenho, por efeitos eletrônicos e geométricos que favoreceram a reação. Depois de tratado, o material fica com a superfície enriquecida com o segundo metal dificultando a chegada de oxigênio aos sítios ativos da Pt desfavorecendo a etapa final da reação. Por este motivo Pt destaca-se na atividade catalítica após o tratamento térmico em relação aos outros materiais. Fatores como a mudança na estrutura superficial e na energia de interação do oxigênio com o material da liga também podem alterar as propriedades eletrocatalíticas da platina nas ligas. O tratamento térmico exerce grande influência nos eletrocatalisadores à base de platina. Para dois catalisadores

dispersos em carbono com a mesma composição e obtidos pelo mesmo método, diferentes tratamentos térmicos podem produzir materiais com atividades catalíticas completamente diferentes.

3.4.3 – Voltametria de varredura linear após experimentos de ciclagem de potencial:

O tratamento térmico faz com que ocorra o aumento do tamanho das partículas e, portanto, um decréscimo da área superficial, ver Figura 3.11:

Figura 3.11 Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Co/C tratados termicamente realizados após ciclagem de potencial. Eletrodos com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) Cronoamperometria à $0,8 \text{ V}$.

A Figura 3.12 mostra os difratogramas de raios-X após ciclagem de potencial dos materiais tratados. A presença de picos desconhecidos, como comentado (Figura 3.7) em valores de 2 theta aproximadamente em 44 e 78 foi observada novamente. Estes picos podem ser influência da camada difusora, ver Figura 3.7B. Outro fator observado após experimentos de ciclagem de potencial é o aumento no tamanho de cristalito. Este fator afeta no desempenho eletroquímico, pois diminui a área ativa que inicialmente favorecia a reação.

Figura 3.12 – Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_{65}\text{Co}_{35}/\text{C}$, $\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}/\text{C}$, $\text{Pt}_{90}\text{Co}_{10}/\text{C}$ e Pt/C (MB) tratados termicamente a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ em H_2 por 1h, após experimentos de ciclagem de potencial.

Pelos valores da Tabela 3.5, observa-se que os materiais tratados termicamente após ciclagem de potencial apresentaram aumento no tamanho de cristalito possivelmente por efeitos de aglomeração e coalescência das partículas, em contrapartida houve uma menor corrosão pela perda de metal. Isso faz com que eles se tornem mais estáveis em relação aos materiais sem tratamento térmico, porém apresentam densidades de corrente menores comparado aos materiais inicialmente analisados.

Tabela 3.5 – Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C TT e $\text{Pt-Co}/\text{C}$ TT após experimentos de ciclagem:

Catalisadores TT após ciclagem	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	Distância interatômica (nm)	EDX Após 1000 ciclos	Perda Co AA %	Perda Pt AA %
$\text{Pt}_{90}\text{Co}_{10}/\text{C}$ TT	0.3922	24.19	0.2773	99:01	0	6.42
$\text{Pt}_{77}\text{Co}_{23}/\text{C}$ TT	0.3893	12.33	0.2752	88:12	59.06	8.31
$\text{Pt}_{65}\text{Co}_{35}/\text{C}$ TT	0.3887	12.54	0.2748	85:15	26.20	7.47
Pt/C TT	0.3931	17.90	0.2779	--	--	8.12

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parte II - Pt-Ni/C

3.5 – Caracterização Física para os catalisadores de Pt-Ni/C.

Atendendo os objetivos propostos para este trabalho, nos itens que seguem serão discutidos os resultados experimentais obtidos para os catalisadores de Pt-Ni/C. Experimentos em células a combustível de baixas temperaturas, demonstram que catalisadores de Pt dispersos em carbono apresentam melhores atividades catalíticas tanto para a reação de redução de oxigênio como para oxidação de hidrogênio. Trabalhos⁴⁶ anteriores evidenciam isso.

Nesta segunda parte experimental serão comparados e discutidos alguns resultados em relação aos catalisadores de Pt-Ni/C iniciando por caracterização física.

3.5.1 – Difração de raios-X.

Foram realizados experimentos de difração de raios-X dos catalisadores de Pt-Ni/C preparados por MB. Estas análises compreendem três etapas: como preparado, após experimentos de potencial constante e após experimentos de ciclagem de potencial.

A Figura 3.13 mostra que os difratogramas apresentam picos em 2θ correspondentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), característicos da

estrutura cúbica de face centrada (fcc) da platina pura²⁹. Observa-se também que nos eletrocatalisadores de Pt-Ni/C os picos de difração são deslocados para maiores valores de 2θ comparados à Pt, indicando uma contração do parâmetro de rede e a formação de liga. Este fato pode estar relacionado a uma substituição dos átomos de platina por átomos de níquel. A ausência de picos de difração relacionados ao níquel ou óxido de níquel deve-se a ausência destes, as partículas serem muito pequenas ou apresentar-se na forma amorfa. De acordo com alguns autores⁴⁷ a ausência de picos adicionais correspondentes a fases definidas indica que a liga de Pt-Ni/C apresenta estrutura desordenada, com os átomos de Ni distribuídos aleatoriamente nas posições dos átomos de Pt na estrutura fcc.

Figura 3.13 – Difractogramas de raios-X para os eletrocatalisadores Pt₄₅Ni₅₅/C, Pt₇₈Ni₂₂/C e Pt/C (MB).

Os parâmetros de rede e o tamanho de partícula dos eletrocatalisadores foram calculados pela equação de Scherrer²⁶, para este cálculo foi usada a reflexão 220, calculada da mesma forma para os catalisadores de Pt-Co/C.

Tabela 3.6 – Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Ni/C como preparados:

Composição nominal	Composição EDX	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	Distância interatômica (nm)
Pt ₅₀ Ni ₅₀ /C	45:55	0.3899	5.26	0.2757
Pt ₈₀ Ni ₂₀ /C	78:22	0.3889	4.55	0.2749
Pt/C	--	0.3920	5.81	0.2772

3.5.2 – Espectroscopia de Absorção de raios-X.

A caracterização eletrônica e estrutural dos átomos de Pt em todos os eletrocatalisadores foi realizada por XAS *in situ* (X-ray Absorption Spectroscopy) na região XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)³².

Na Figura 3.14 é observado que a magnitude da linha branca para Pt/C é essencialmente maior comparado as ligas. Isso se deve a maior vacância da banda 5d na Pt em relação as ligas e também a maior formação de óxidos sobre Pt.

Figura 3.14 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt/C e Pt-Ni/C na borda L_{III} da Pt. E = 800 mV vs. ERH.

Um maior efeito observado é para Pt₄₅Ni₅₅/C TT, onde após ciclagem de potencial evidencia que o catalisador tratado termicamente apresenta maior

vacância, Figura 3.15. Estes resultados estão em concordância com estudos prévios com ligas em meio ácido.

Figura 3.15 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt/C e Pt-Ni/C na borda L_{III} da Pt. E = 800 mV vs. ERH após 50 ciclos de potencial entre 0,5 e 1,0V.

Dois modelos são freqüentemente mencionados na explicação dos resultados em relação à atividade catalítica de ligas frente à RRO. Uma hipótese⁴⁸ assume que a melhora na atividade catalítica frente à RRO pode ser devida ao aumento da vacância da banda 5d da Pt, a qual poderia resultar em uma maior interação do O_2 adsorvido na Pt, facilitando a ruptura da ligação O-O. Ao contrário, seguindo outro modelo⁴⁹, a melhora na atividade cinética frente à RRO poderia ser devido a diminuição da ocupação da banda 5d da Pt, o que diminui a força de adsorção das espécies oxigenadas, e então a redução dos intermediários contendo espécies oxigenadas tornar-se-ia facilitada.

3.6 – Caracterização eletroquímica para Pt-Ni/C.

Os resultados experimentais são mostrados na Figura 3.15 com a densidade de corrente expressa em termos da área superficial geométrica. O recobrimento das partículas por óxidos superficiais, como observado pelos dados de XANES pode explicar a diferença de atividade entre os dois catalisadores, pois, apesar de haver uma diferença no tamanho de cristalitos, esta não é muito significativa.

3.6.1 – Voltametria de varredura linear e cronoamperometria inicial.

De acordo com a Figura 3.16 observa-se que a atividade catalítica aumenta na seqüência $\text{Pt}_{45}\text{Ni}_{55}/\text{C} > \text{Pt}/\text{C} > \text{Pt}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{C}$, o desempenho melhora com a incorporação de Ni, por isso alguns autores⁵⁰ propõem o uso de ligas Pt-M para a RRO, principalmente porque melhoram a cinética da reação, envolvendo efeitos eletrônicos e geométricos dos átomos de Ni sobre os átomos de Pt.

Figura 3.16 Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C como preparados. Eletrodos com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) Cronoamperometria à $0,8 \text{ V}$.

Entretanto, a atividade varia mesmo para sistemas com a mesma área superficial ou tamanho de partícula, dependendo do elemento de transição que está

sendo analisado, indicando a ocorrência de outros fatores que afetam a atividade catalítica. O ganho de atividade também pode ser atribuído com a diminuição da cobertura superficial por óxidos e um enriquecimento na fração dos sítios de Pt livre de óxidos.

3.6.2 – Experimentos de potencial constante.

A partir dos resultados após experimentos de potencial constante, apresentados na Figura 3.17, verifica-se que para $\text{Pt}_{45}\text{Ni}_{55}/\text{C}$, mesmo após corrosão de uma porcentagem de metal, Tabela 3.7, a liga continua com um bom desempenho catalítico em relação à Pt/C e a $\text{Pt}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{C}$. Provavelmente neste caso ocorreu uma maior formação de liga, onde é observado por AA que a dissolução dos metais foi bem menor. Outro efeito pode ser pelo decréscimo da cobertura por intermediários oxigenados na Pt e nas ligas.

Figura 3.17 – Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C após 30h de potencial constante. Eletrodos com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) Cronoamperometria à $0,8 \text{ V}$.

Tabela 3.7 – Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Ni/C após experimentos de potencial constante:

Catalisadores após potencial constante	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho cristalito (nm)	Distância interatômica (nm)	EDX Após 30h	Perda Ni AA %	Perda Pt AA %
Pt ₄₅ Ni ₅₅ /C	0.3895	7.33	0.2754	95:05	18.05	38.72
Pt ₇₈ Ni ₂₂ /C	0.3819	6.64	0.2700	96:04	81.78	19.10

Trabalhos mostram resultados divergentes sobre a atividade catalítica³¹ e dissolução dos componentes menos nobres em PAFC. Nestes trabalhos foi sugerida a possibilidade de diferentes propriedades eletroquímicas interferirem no desempenho do catalisador em materiais bimetálicos suportados⁵¹. Assim, o aumento da atividade catalítica da RRO observado em eletrodos de difusão de gás para diferentes catalisadores baseados em ligas de Pt seria atribuída a fatores específicos, como tamanho de partícula do catalisador ou fatores estruturais do eletrodo, por este motivo acredita-se que mais de um fator esteja influenciando nos resultados apresentados neste trabalho.

3.6.3 – Experimentos após ciclos de potencial.

O perfil da corrente da redução de oxigênio, apresentado na Figura 3.18, combina com o perfil da dissolução do Ni no catalisador. Os resultados indicam uma correlação forte entre a quantidade de Ni dissolvida e o valor da corrente da redução do oxigênio.

Figura 3.18 – Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C após ciclagem de potencial. Eletrodos com 0,4 mg Pt cm⁻², célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à V = 1 mV s⁻¹ e b) Cronoamperometria à 0,8 V.

Resultados de outros testes de durabilidade aproximam-se destes⁵², onde revelam também que o tempo necessário para a dissolução e a taxa para alcançar o estado estacionário depende do potencial aplicado, e que a mobilidade da platina sobre uma superfície do carbono é impedida quando o Ni está presente; assim, o efeito da aglomeração de átomos da platina é evidente e pode ser observado pelo aumento no parâmetro de rede.

Figura 3.19 – Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores Pt₄₅Ni₅₅/C, Pt₇₈Ni₂₂/C (MB) após experimento de ciclagem de potencial e cronoamperometria.

Pelos valores da Tabela 3.8, observa-se que os catalisadores após ciclagem de potencial apresentaram aumento no tamanho de cristalito provavelmente por aglomeração e coalescência das partículas, o mesmo faz com que as partículas fiquem com menor área ativa dificultando o desempenho eletroquímico.

Tabela 3.8 – Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Ni/C após experimentos de ciclagem:

Catalisadores após ciclagem	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	Distância interatômica (nm)	EDX Após 1000 ciclos	Perda Ni AA %	Perda Pt AA %
Pt ₄₅ Ni ₅₅ /C	0.3900	7.86	0.2757	98:02	9.48	5.78
Pt ₇₈ Ni ₂₂ /C	0.3892	6.49	0.2752	90:10	78.57	8.75
Pt/C	0.3919	7.37	0.2771	--	--	Não detectado

3.7 – Materiais tratados termicamente TT.

3.7.1 – Difração de raios-X.

Com o tratamento térmico, é observado por XANES, (Figura 3.14) que ocorre um aumento da ocupação da banda 5d da Pt para o material tratado $Pt_{45}Ni_{55}$. Este efeito pode ser causado pelo acréscimo no tamanho de cristalito causado pelo tratamento térmico.

Figura 3.20 – Difratoograma de raios-X para os eletrocatalisadores $Pt_{45}Ni_{55}/C$, $Pt_{78}Ni_{22}/C$ e Pt/C (MB) tratados termicamente a 550° em H_2 por 1h.

Na Figura 3.20 nota-se que, para o material tratado, há um deslocamento dos picos de difração em relação ao difratograma do material sem o tratamento térmico. Esse deslocamento sugere uma maior inserção de átomos de Ni na rede cristalina da Pt aumentando o grau de ligação destes materiais mostrados na Figura 3.20.

Tabela 3.9 – Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Ni/C tratados termicamente a 550 °C em H₂:

Catalisadores TT	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	Distância interatômica (nm)
Pt ₄₅ Ni ₅₅ /C TT	0.3869	20.22	0.2735
Pt ₇₈ Ni ₂₂ /C TT	0.3842	10.71	0.2716
Pt/C TT	0.3916	13.08	0.2769

O tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio conforme discutido para catalisadores de Pt-Co/C causa a eliminação de impurezas presentes na superfície do material, as quais bloqueiam os sítios ativos para a reação. Por outro lado, a desvantagem é o aumento do diâmetro médio das partículas, como mostram os valores da Tabela 3.9, diminuindo o desempenho catalítico.

3.8 – Caracterização eletroquímica para Pt-Ni/C TT.

3.8.1 – Voltametria de varredura linear e cronoamperometria inicial.

Com o tratamento térmico ocorre um decréscimo na atividade catalítica para todos os catalisadores estudados neste trabalho. Uma das mais importantes propriedades das ligas de Pt para RRO é a estabilidade em termos de atividade catalítica após longos períodos de operação.

Na Figura 3.21 b) o catalisador Pt₇₈Ni₂₂ apresentou melhor desempenho catalítico frente aos outros, pois mesmo após o tratamento térmico seu tamanho de cristalito foi 50% menor do que o valor da outra composição. Este efeito favoreceu a reação com bons resultados.

Figura 3.21 – Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C TT. Eletrodos com $0,4\text{ mg Pt cm}^{-2}$, célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1\text{ mV s}^{-1}$ e b) Cronoamperometria à $0,8\text{ V}$.

3.8.2 – Após experimento de 30h de potencial constante.

Fatores como a mudança na estrutura superficial e na energia de interação do oxigênio com o material da liga também podem alterar as propriedades eletrocatalíticas da platina nas ligas. O tratamento térmico exerce grande influência nos eletrocatalisadores à base de platina. Para dois catalisadores dispersos em carbono com a mesma composição e obtidos pelo mesmo método, diferentes tratamentos térmicos podem produzir materiais com atividades catalíticas completamente diferentes. Neste caso a Pt após 30h de potencial constante ganhou destaque em relação às duas composições de Ni.

Figura 3.22 – Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C TT após 30h de potencial constante. Eletrodos com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) Cronoamperometria à 0,8 V.

Inicialmente, o catalisador de Pt-Ni apresentou melhor desempenho, por efeitos eletrônicos e geométricos que favoreceram a reação. Depois de tratado, o material fica com a superfície enriquecida com o segundo metal dificultando a chegada de oxigênio aos sítios ativos da Pt desfavorecendo a etapa final da reação. Por este motivo Pt destaca-se em relação a atividade catalítica após o tratamento térmico em relação aos outros catalisadores de Ni.

Tabela 3.10 – Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt-Ni/C TT após experimentos de potencial constante:

Catalisadores TT após ciclagem	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	Distância interatômica (nm)	EDX Após 1000 ciclos	Perda Ni AA %	Perda Pt AA %
Pt ₄₅ Ni ₅₅ /C TT	0.3858	22.38	0.2726	76:24	3.72	52.29
Pt ₇₈ Ni ₂₂ /C TT	0.3840	11.86	0.2715	72:28	79.64	27.52

Através dos resultados da Tabela 3.10 observa-se que os valores do tamanho de cristalito aumentaram consideravelmente, o que reflete no desempenho eletroquímico. Aplicando potencial constante durante um período de 30h pode-se

verificar que a perda por dissolução do catalisador $\text{Pt}_{78}\text{Ni}_{22}$ foi extremamente grande, o catalisador sofreu corrosão, mas em contrapartida o material que ainda restou foi suficiente para demonstrar efeitos positivos perante a outra composição.

3.8.3 – Após experimento de ciclos de potencial.

Após ciclagem de potencial observou-se que os catalisadores tratados termicamente diminuíram consideravelmente a atividade em comparação aos resultados iniciais e comparado também aos resultados após o tratamento térmico. O experimento de ciclagem é um experimento mais severo e o objetivo é acelerar o processo degradativo, o que promove e acelera a corrosão do material não ligado, verificando-se assim a resistência dos mesmos.

Catalisadores de Pt e ligas dispersos em carbono mostram aumento da atividade específica com o decréscimo da área superficial, fato que indica que a reação é sensível a estrutura⁴⁹ de acordo com os resultados das técnica de voltametria cíclica e XANES, a sensibilidade à estrutura dos catalisadores de Pt e ligas de Pt para RRO parece estar associada com a força de adsorção de intermediários oxigenados junto à superfície do catalisador.

Figura 3.23 – Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C e Pt-Ni/C TT após ciclagem de potencial. Eletrodos com $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1 \text{ mV s}^{-1}$ e b) Cronoamperometria à $0,8 \text{ V}$.

A Figura 3.24 mostra os difratogramas de raios-X após ciclagem de potencial. A presença de três picos desconhecidos em valores de 2 theta aproximadamente em 44, 64 e 78° foi observada. Como visto anteriormente, os picos em 2θ 44 e 64 podem ser devidos a influência da camada difusora, Figura 3.7B.

Figura 3.24 – Difratograma de raios-X após 30h de potencial constante, para os eletrocatalisadores Pt₄₅Ni₅₅/C, Pt₇₈Ni₂₂/C e Pt/C (MB) tratados termicamente a 550 °C em H₂ por 1h.

Tabela 3.11 – Parâmetros físicos dos eletrocatalisadores Pt/C TT e Pt-Ni/C TT após experimentos de ciclagem:

Catalisadores TT após ciclagem	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de partícula (nm)	Distância interatômica (nm)	EDX Após 1000 ciclos	Perda Ni AA %	Perda Pt AA %
Pt ₄₅ Ni ₅₅ /C TT	0.3870	22.69	0.2736	89:11	2.78	7.86
Pt ₇₈ Ni ₂₂ /C TT	0.3839	15.28	0.2714	67:33	25.59	13.97
Pt/C TT	0.3931	17.90	0.2779	---	---	32.65

O efeito do tratamento térmico foi observado em catalisadores com a mesma composição e com diferentes tamanhos de cristalitos. Desta forma, é possível avaliar separadamente este efeito sobre a atividade catalítica. Os materiais sem tratamento térmico mostram atividade maior com tamanhos de cristalitos menores. Na Figura

3.24 observa-se que nos materiais tratados e ciclados a atividade catalítica para RRO diminui muito, provavelmente pelo aumento no tamanho de cristalitos e pela corrosão e dissolução do metal.

3.9 – Comparação entre os melhores resultados.

Figura 3.25 – Experimentos eletroquímicos dos materiais Pt/C Pt₇₇Co₂₃/C e Pt₄₅Ni₅₅/C como preparados. Eletrodos com 0,4 mg Pt c⁻², célula eletroquímica alimentada com oxigênio e T ambiente. a) Voltametria de varredura linear à $V = 1\ mV\ s^{-1}$ e b) Após ciclagem de potencial.

Materiais iguais apresentam desempenhos diferentes, dependendo do método de preparação o que indica que os diversos métodos proporcionam composições superficiais distintas.

Comparando o desempenho dos materiais sem tratamento térmico observa-se que Pt₇₇Co₂₃/C destaca-se em relação à Pt/C pura e Pt₄₅Ni₅₅/C, mas dentre os efeitos positivos e boas densidades de corrente, em contra partida, este material também apresenta instabilidade como corrosão após algumas horas de operação.

A atividade intrínseca de nanopartículas depende do tamanho de cristalito formado, forma e composição real do mesmo. É difícil identificar os motivos reais pelos quais o desempenho catalítico de um determinado catalisador é aumentado. Entretanto, para as ligas de Pt a causa chave parece estar relacionada com a interação dos sítios de Pt com espécies oxigenadas provenientes da quebra da molécula de água ou de O₂.

CONCLUSÕES

Os catalisadores Pt-Co/C e Pt-Ni/C preparados pelo método do borohidreto de sódio apresentaram de uma forma geral atividade mais elevada para RRO do que a Pt/C preparada pelo mesmo método. Uma dificuldade em determinar o efeito das ligas em catalisadores suportados é que a atividade de um material suportado pode ter um largo intervalo de valores dependendo da sua microestrutura e/ou método de preparação.

Os resultados dos testes de estabilidade aplicados nestes catalisadores podem ser resumidos da seguinte forma:

- após os testes de 30h de cronoamperometria verificaram-se perdas pequenas na densidade de corrente, mesmo após a dissolução dos metais. Inicialmente a presença de óxidos dificulta a chegada de O_2 aos sítios ativos da Pt, acarretando em certa instabilidade. Após a dissolução o sistema permaneceu estável. A combinação de outros efeitos pode estar agindo simultaneamente como, por exemplo, o tamanho de cristalito e uma menor distância interatômica nas ligas, o que favorece bons resultados.
- a ciclagem de potencial de catalisadores como preparados e tratados termicamente causa a dissolução de todos os metais testados, em maior extensão nos materiais bimetálicos. Por esta razão os materiais bimetálicos apresentaram resultados piores em relação à atividade após 1000 ciclos de potencial.

- o tratamento térmico a 550 °C causa o aumento do tamanho de partícula para ambos os catalisadores, diminuindo o desempenho dos mesmos e promovendo o enriquecimento do Co e Ni na superfície. Conseqüentemente a atividade da RRO dos catalisadores tratados termicamente foi consideravelmente mais baixa do que a da Pt.

Apesar de todos os esforços, os desafios da complexidade cinética da RRO e da necessidade de superação da barreira de energia de ativação ainda permanecem e requerem o desenvolvimento de catalisadores alternativos eficientes e de baixo custo, associados com informações mais detalhadas dos mecanismos reacionais que ainda não são totalmente entendidos.

Sem dúvidas há necessidade de estudos mais aprofundados com respeito ao cátodo da célula a combustível, na busca por catalisadores mais eficientes para eliminação de contaminadores e com bons desempenhos em relação à atividade catalítica.

CAPÍTULO V REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ AL-CHALABI, F.J. **OPEC and the international oil industry**: a changing structure. Oxford: Oxford University Press on behalf of the Organization of Arab Petroleum Exporting Countries, 1980.
- ² SPINACÉ, E. V., NETO, A. O., LINARDI, M., FRANCO, E. G.; Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, p. 648-654, 2004.
- ³ GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, p. 262-266, 2000.
- ⁴ TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**; Edusp, 1998.
- ⁵ TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12 p. 268-272, 1989.
- ⁶ WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- ⁷ DU MELLE, F.; The global and urban environment: the need for clean power systems. **Journal of Power Sources**, v. 71, p. 7-11, 1998.
- ⁸ FUEL Cell Handbook. Morgantown: EG&E Technical Services, 2004. p.427.
- ⁹ H. WENDT E M. GÖTZ .Fuel cell technology. **Química Nova** v. 23, p. 538-546 2000.
- ¹⁰ Disponível em http://autoblog.jrmania.com.br/wpcontent/uploads/2008/07/processo_celula_combustivel.jpg 24Nov2008.
- ¹¹ SILVA, V.S.; MENDES, A.; MADEIRA, L.M.; NUNES, S.P. Proton exchange membranes for direct methanol fuel cells: Properties critical study concerning methanol crossover and proton conductivity. **Journal of Membrane Science**, v. 276 p.126–134 2006.
- ¹² PASSOS, R.R.; TICIANELLI, E. A. Effects of the Operational Conditions on the Membrane and Electrode Properties of a Polymer Electrolyte Fuel Cell. **Journal of Power Sources**, v. 13, p. 483-489, 2002.
- ¹³ SALGADO, J.R.C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Structure and Activity of Carbon-Supported Pt-Co Electrocatalysts for Oxygen Reduction. **Journal of Physical Chemistry. B**, v. 108, p. 17767-17774, 2004.

- ¹⁴ KOH, S.; LEISCH, J.; TONEY, M. F.; STRASSER, P. Structure-Activity-Stability Relationships of Pt-Co Alloy Electrocatalysts in Gas-Diffusion Electrode Layers. **Journal of Brazilian Chemical Society** v.111, p.3744-3752, 2007.
- ¹⁵ CIOLA REMOLO. **Fundamentos de catálise**. São Paulo: Ed. Moderna, 1981. p. 15.
- ¹⁶ EDSON A. TICIANELLI, GIUSEPPE A. CAMARA E LUÍS G. R. A. SANTOS.; Eletrocatalise das Reações de Oxidação de Hidrogênio e de Redução de Oxigênio. **Química Nova**, v. 28, p. 664-669, 2005.
- ¹⁷ D. B. SEPA, M. V. VOJNOVIC., A. DAMJANOVIC. Reaction Intermediates as a Controlling Factor In The Kinetics and Mechanism of Oxygen Reduction at Platinum Electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 26 p. 781-793, 1981.
- ¹⁸ ANTOLINI, E.; PASSOS. R.R.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 263-270, 2002.
- ¹⁹ RAO, M. L. B.; DAMJANOVIC, A.; BOCKRIS, J. O'M. Oxygen reduction adsorption related to unpaired d-electrons in transition metals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** v. 67, p. 2508-2509, 1963.
- ²⁰ YEAGER E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, p. 1527-1537, 1984.
- ²¹ DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 128-141, 2006.
- ²² WANG, G.; SUN, G.; ZHOU, Z.; LIU, J.; WANG, Q.; WANG, S.; GUO, J.; YANG, S.; XIN, Q.; YI, B. Performance improvement in direct methanol fuel cell cathode using high mesoporous area catalyst support. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, p. A12-A16, 2005.
- ²³ TICIANELLI, E. A. **Eletrodos de difusão de gás** 1992. 125f. Tese (Livre-Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
- ²⁴ SALGADO, J.R.C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Preparation of Pt-Co/C electrocatalysts by reduction with borohydride in acid and alkaline media: the effect on the performance of the catalyst. **Journal of Power Sources** v.138 p.56–60 2004.
- ²⁵ PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 297-304 1996.
- ²⁶ WEST, A. R.; WILEY, J. S. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Elsevier, 1984. 743p.

-
- ²⁷ GIACOVAZZO, C.; MONACO, H. L.; VITERBO, D.; SCORDARI, F.; GILLI, G.; ZANOTTI, G.; CATTI, M. **Fundamentals of crystallography**. Oxford: Oxford Science, 1992. v.154.
- ²⁸ MAHAN, B. M. **Química**: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 582 p.
- ²⁹ Ficha catalográfica, 04-0802, Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data, Park Lane, Swarthmore, Pa.1981.
- ³⁰ WARREN, B. E. **X-ray diffraction**. Reading , Addison-Wesley, 1969.
- ³¹ JALAN, V.; TAYLOR, E. J. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric acid. **Journal of Brazilian Chemical Society**., v.130, p. 2299-2301,1983.
- ³² S. MUKERJEE, J. MCBREEN, J.J. REILLY, J.R. JOHNSON, G. ADZIC, K. PETROV, M. P. S. KUMAR, W. ZHANG, AND S. SRINIVASAN. Role of structural and electronic properties of Pt an Pt alloys on electrocatalysis of oxygens reduction: An in situ XANES an EXAFS investigation. **Journal of the Electrochemical Society** v.142 p.2278,1995.
- ³³ MCBREEN, J.; MUKERJEE. S. In situ x-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. **Journal of the Electrochemical Society** v.142 p.3399-3304, 1995.
- ³⁴ YOSHITAKE, H.; IWASAWA, Y., Electronic metal support interaction in Pt catalyst under deuterium ethane reaction conditions and the microscopic nature of active sites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** v. 96 p. 1329-1334, 1992.
- ³⁵ STONEHART P. Surface interactions affeting quasi-equilibrium adsorption. **Electrochim Acta**. v.15, p.1853-1858, 1970.
- ³⁶ MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M.P., MCBREEN J., Effect of Electronic Structure on Poisoning of Electrocatalyst Surface in a PEM Fuel Cell: Implications on Fuel Cell Catalyst Development **Journal of the Electrochemical Society**. v.142 p.1409, 1995.
- ³⁷ ZIGNANI, S.C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt-Co/C catalysts for PEM fuel cells. **Journal of Power Sources** v.182 p. 83-90 2008.
- ³⁸ BORUP, R.L.; DAVEY, J.R.; GARZON, F.H.; WOOD, D.L.; INBODY, M.A.; PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements **Journal of Power Sources** v.163 p.76-81 2006.
- ³⁹ WATANABE, M.; TSURUMI, K.; MIZUKAMI, T., NAKAMURA, T., STONEHART P., J. Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells. **Journal of the Electrochemical Society**. v.141 p. 2659-2668 1994.

- ⁴⁰ BURKE, L.D., O'SULLIVAN, E.J.M.. Selective Oxide Growth at a Rhodium-Platinum Alloy Under Potential Cycling Conditions in Base **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 112 p. 274-252 1980.
- ⁴¹ HAN, K.S, MOON, Y.S., HAN, O.H., HWANG, K.J., KIM, I., KIM, H. Heat treatment and potential cycling effects on surface morphology, particle size, and catalytic activity of Pt/C catalysts studied by ¹³C NMR, TEM, XRD and CV. **Electrochem. Commun.** v. 9 p. 317-324 2007.
- ⁴² HU, C.C., LIU, K.. Volatometric investigation of platinum oxides. I. Effects of ageing on their formation/reduction behavior as well as catalytic activities for methanol oxidation. **Electrochim. Acta** v. 44 p. 2727-2738 1999.
- ⁴³ LUNA, A.M.C.; CAMARA, G.A.; PAGANIN, V.A.; TICIANELLI, E. A. Effect of thermal treatment on the performance of Co-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochem Commun.** v. 2, p. 222 -225, 2000.
- ⁴⁴ ARICO, A.; SHUKLA, A.K.; KIM, H.; PARK,S.; MIN, M.; ANTONUCCI, V. An XPS study on oxidation status of Pt and its alloys with Co and Cr its relevance to electroreduction of oxygen. **Applied Surface Science** v. 172 p. 33-40 2001.
- ⁴⁵ BARDI, U.; ATREI, A; ZANAZZI, E.; ROVIDA, G.; ROSS, P. N. Study of the reconstructed (001) surface of the Pt₈₀Co₂₀ alloy .**Vacuum.** v. 41 p. 437-440 1990.
- ⁴⁶ RALPH, T. R.; HOGARTH, M. P. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. **Platinum Metals Ver.** v. 46, p. 3-14, 2002.
- ⁴⁷ XIONG, L.; KANNAN, A. M.; MANTHIRAM, A.; Pt-M (M = Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. **Electrochem Commun.** v. 4, p. 898-903 2002.
- ⁴⁸ TODA, T.; IGARASHI, H.; WATANABE, M. Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 460 p. 258-262, 1999.
- ⁴⁹ MIN, M.K.; CHO, J. H.; 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.
- ⁵⁰ ACRES, G.J.K.; FROST, J.C.; HARDS, G. A.; POTTER, R.J.; RALPH, T. R. ; THOMPSETT, D.; BURSTEIN, G. T.; HUTCHINGS, G. J. Electrocatalysts for full cells. **Catalysis Today**, v. 38, p. 393-400, 1997.
- ⁵¹ 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 – An in situ XANES and EXAFS investigation. **Journal of Brazilian Chemical Society.** v. 142, p. 1409-1422, 1995.

⁵² HECTOR, R. COLON-MERCADO, HANSUNG KIM, BRANKO, N. POPOV.
Durability study of Pt₃Ni₁ catalysts as cathode in PEM fuel cells **Electrochemistry
Communications** v. 6, p. 795–799, 2004.