

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Físico – Química
Grupo de Eletroquímica

Estudo de eletrocatalisadores nanoestruturados de Pt/C e Pt-Co/C depositados em carbono de alta área superficial: efeitos morfológicos e composicionais frente à reação de redução de oxigênio.

Flávio Ryoichi Nikkuni

Tese em co-tutela apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências – Físico Química.

Orientadores (co-tutela):

Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

Prof. Dr. Marian Chatenet

São Carlos 2013

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« Flávio Ryoichi / NIKKUNI »

Thèse dirigée par « **Edson Antonio TICIANELLI** » et
codirigée par « **Marian CHATENET** »

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des
Matériaux et des Interfaces**
dans l'**École Doctorale Ingénierie, Matériaux, Mécanique, Energétique
Environnement Procédés Production (IMEP2)**

**Électrocatalyseur Pt et PtCo nano-structurés
supportés sur carbone de grande aire
développée: effets de morphologie et de
composition envers la réaction de réduction de
l'oxygène**

Dedico este trabalho aos
meus pais, Madalena e
Yasuhiko.

Agradecimentos/Remerciements

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli que foi meu mentor por dez anos me guiando pacientemente, com grande dedicação e competência ao trabalho, o que me fez tornar o profissional que sou hoje.

Je tiens à remercier Prof. Dr. Marian Chatenet qui m'a bien accueilli dans le groupe de electrochimie et pour tout l'efforts, engagements et compétence qui a permis la réalisation de un excellent travail.

Agradeço também aos meus pais que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e pelo carinho.

Ao IQSC-USP e ao LEPMI pelo acolho e infraestrutura fornecida.

A l'IQSC-USP et le LEPMI qui ont m'accuili et pour l'infrastructure fournis.

Ao LNNano por ter fornecido a infraestrutura e apoio técnico para o uso dos microscópios eletrônicos.

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

A toda a minha Família pelo apoio.

Aos técnicos de laboratório que sempre me ajudaram: Valdecir, Jonas, Mauro, Gabriel e Maristela.

Aos meus colegas do IQSC e do LEPMI pelas grandes discussões e também pelos momentos de descontração.

A todos os meus amigos pelos bons momentos.

À equipe do Projeto Baterias avançadas de sódio do parque tecnológico Itaipu pelo acolho.

A todos os Professores da Banca examinadora.

Resumo

Neste trabalho a atividade de eletrocatalisadores suportados em carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72), Pt/C, Pt₃Co/C e PtCo/C frente à reação de redução de oxigênio (RRO) foi correlacionada com as mudanças morfológicas, estruturais e composicionais sofridas em testes de envelhecimento eletroquímico acelerado. Os meios eletrolíticos utilizados foram ácido sulfúrico em várias concentrações e o ionômero/membrana de Nafion[®]. Os envelhecimentos se basearam em protocolos que consistiram na imposição ao eletrodo de diferentes saltos potencioestáticos ou em manter o seu potencial em um valor com constante. Os saltos potencioestáticos envolveram alternar o potencial do eletrodo a cada 1 minuto, variando entre os valores de 0,9 e 0,1 V vs ERH; 0,9 e 0,6 V vs ERH; 1,05 e 0,10 V vs ERH e 1,05 e 0,65 V vs ERH por 15 horas; No envelhecimento por polarização fixa, o eletrodo foi mantido durante 15 horas, nos seguintes potenciais: 0,9; 0,6 e 0,1 V vs ERH. Após o envelhecimento 0,9 - 0,1 V vs ERH as atividades dos catalisadores Pt-Co/C se mantiveram constantes porém houve uma melhora para o caso da Pt/C. Já para 1,05 – 0,10 V vs ERH também houve uma melhora para Pt/C, enquanto que para os outros catalisadores houve perda de atividade. Para todos os demais protocolos houve perda na atividade catalítica.

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (X-EDS) foi utilizado para caracterizar os catalisadores novos e envelhecidos. Uma peculiaridade destas medidas é o uso da técnica microscopia eletrônica de transmissão de localidade idêntica (ILTEM), na qual o objetivo é analisar uma mesma região ou partícula antes e depois do envelhecimento acelerado de modo a acompanhar as evoluções morfológicas, estruturais e composicionais referentes ao envelhecimento do catalisador. Em geral foi possível observar que a ciclagem leva à ocorrência de vários fenômenos, tais como, a corrosão do carbono e coalescência, dissolução e reprecipitação das partículas catalíticas. Os catalisadores foram comparados antes e depois do envelhecimento quanto à diferença de tamanho médio, forma, densidade de partículas e composição, correlacionando estes fatores com os que governam a atividade catalítica. O catalisador de Pt/C, por exemplo, que apresenta maior tamanho de partícula sem efeito negativo da formação de aglomerados, apresentou aumento na atividade catalítica, enquanto que catalisadores de ligas de Pt-Co/C sofreram o aumento do tamanho de partícula como efeito positivo e dissolução de cobalto como efeito negativo, que no balanço levaram a atividades piores ou no máximo semelhantes à dos materiais originais.

Abstract

In this study the activity of Pt/C, Pt₃Co/C and PtCo/C electrocatalysts supported on high surface area carbon (Vulcan XC-72) for the oxygen reduction reaction (ORR) was correlated to their structural, morphological and compositional changes experienced after aging tests. The electrolytes were sulphuric acid at several concentrations and Nafion[®] ionomer membrane. These tests are based in some different protocols that consisted in stepping the potential or keeping the electrode polarized at fixed potentials. The protocols which uses the steps consisted in stepping the potential during 1 minute successively between potentials of 0.9 and 0.1 V vs ERH, 0.9 and 0.6 V vs ERH, 1.05 and 0.10 V vs ERH or 1.05 and 0.65 V vs ERH for 15 hours and for the aging at fixed the polarizations (15 hours) the following potentials were used: 0.9, 0.6 and 0.1 V vs ERH. After the 0.9 – 0.1 V vs ERH aging the Pt-Co/C catalysts showed no changes in the activity, while for Pt/C an improvement was seen. However for 1.05 – 0.10 V vs ERH for Pt/C there was also an improvement while for the other catalysts there was a decrease of the activity. For all other protocols, a loss in activity was observed for all catalysts.

A transmission electron microscopy (TEM) coupled with X-ray energy dispersive spectroscopy (X-EDS) analyses were used to characterize the as received and aged catalysts. A particularity of this work is the use of identical location transmission electron microscopy (ILTEM) technique, with the objective of analyzing the same electrode regions or particles before and after the accelerated ageing processes, so that it was possible to follow all the morphological, structural and compositional changes caused by the catalyst aging processes. Generally it was observed that the degradation effects of the particles, correspond to the, carbon corrosion, coalescence, dissolution and re-precipitation of the catalyst particles for all aging protocols. The catalysts were compared before and after aging regarding the mean particle size, shape, particle density and composition and correlating these with the catalytic activity. The Pt/C catalyst, for example, which presented an increase of particle mean size without any negative effect of agglomeration, presented an improvement of the catalytic activity, while Pt-Co/C, in spite of the increase of the mean particle size and cobalt dissolution, presented worse or at most the same activity as that of the uncycled materials.

Résumé étendu en français

1 – Introduction

Au cours des dernières décennies, la demande d'énergie propre et renouvelable a augmenté en raison des améliorations technologiques récentes et l'utilisation massive (aujourd'hui dans le monde entier) des téléphones, ordinateurs et autres appareils électroniques portables. En outre, la préoccupation croissante au sujet de l'utilisation de combustibles fossiles a renouvelé l'intérêt pour les véhicules motorisés à l'énergie électrique. Dans ce contexte, la pile à combustible, et en particulier la pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC), est un convertisseur d'énergie électrique prometteur, car elle présente plusieurs bonnes caractéristiques, y compris une température de fonctionnement relativement basse, une propension au démarrage à froid, une densité de puissance élevée, un rendement élevé et des émissions de polluants limitées. Néanmoins, une PEMFC utilise des métaux nobles (et coûteux) et présente une durabilité encore insuffisante en fonctionnement. La baisse de performances de la pile concerne en particulier les éléments qui composent le cœur du système, l'assemblage membrane/électrodes : la couche de diffusion, la membrane électrolyte et bien sûr la couche active et donc l'électrocatalyseur. Dans ce dernier cas, les dégradations peuvent concerner le substrat de carbone de grande aire développée comme les nanoparticules métalliques ou d'alliages qu'il supporte [1-6].

De nombreuses études sont actuellement en cours, visant à la réduction des coûts et l'amélioration de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) ; dans cet esprit, l'activité d'électrocatalyseurs d'alliages à base de platine dispersés sur le carbone (notés PtM/C), comme par exemple : PtV/C, PtFe/C, PtCo/C,

PtNi/C, PtCr/C, a fait l'objet de nombreuses publications [1, 7-15]. Les catalyseurs les plus étudiés à l'heure actuelle sont Pt/C et PtCo/C, mais ces matériaux nanostructurés ne sont pas stables en utilisation dans la PEMFC [16-23]. Étant donné que l'activité des électrocatalyseurs nanostructurés supportés sur carbone de grande surface développée change selon la structure, la morphologie et la taille des nanoparticules [2, 24-31], la dégradation à laquelle ils sont soumis en pile à combustible peut fortement modifier leur activité de RRO en cours de fonctionnement [1, 20, 22, 32-35].

Les mécanismes régissant la dégradation des nanoparticules sont complexes et multiples. Ils conduisent néanmoins tous à une augmentation non négligeable de la taille moyenne des cristallites et donc à un abaissement significatif de la dispersion du catalyseur, conduisant *in fine* à une surface active réduite. Parmi ces mécanismes, on peut citer (1) la maturation d'Ostwald ou « Ostwald ripening », par laquelle les petites nanoparticules se dissolvent préférentiellement (loi de Gibbs-Thomson) et les ions produits vont se redéposer sur les plus grandes nanoparticules ; un tel redépôt n'est cependant possible que pour le platine, le cobalt n'ayant pas la propension au redépôt en milieu superacide d'une PEMFC. (2) La migration des cristallites de catalyseur à la surface du carbone, pouvant conduire à leur coalescence : deux (ou plus) nanoparticules fusionnent. (3) La dissolution des petits nanocristallites suivie de la précipitation des ions sous forme métallique dans la membrane ou le ionomère, ce redépôt étant généralement permis par la présence de H₂ provenant de l'anode (crossover). (4) La corrosion irréversible du support carbone (sous forme de CO₂), conduisant au détachement des nanoparticules de catalyseur. Ces quatre mécanismes principaux, qui adviennent souvent en parallèle en PEMFC, sont rappelés sur la Figure R1. Les zones de potentiel d'électrodes dans lesquelles ils peuvent advenir sont précisées sur la figure R2.

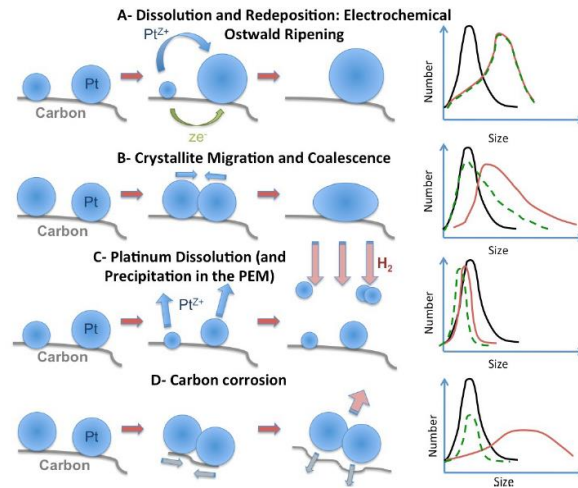


Figure R1 : Illustration des mécanismes de dégradation d'électrocatalyseurs de type Pt/C en fonctionnement en pile à combustible. [31]

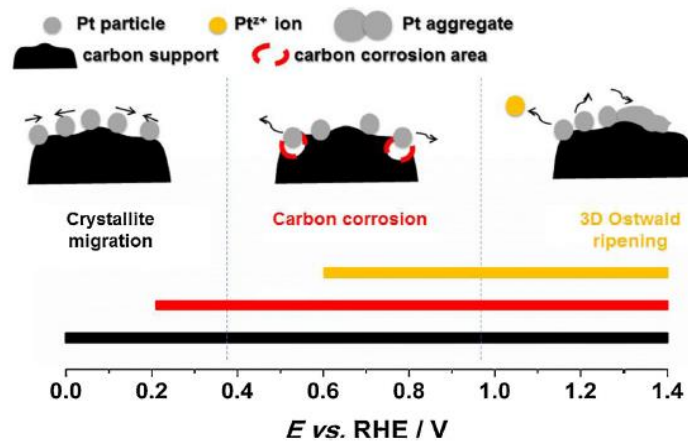


Figure R2 : Potentiels où peuvent se produire les mécanismes de dégradation d'électrocatalyseurs de type Pt/C lors d'un fonctionnement en pile à combustible [36]

Une nouvelle technique développée par Mayrhofer et al. [37], connue sous le nom « Identical Location Transmission Electron Microscopy » (ILTEM), permet d'observer l'évolution de la morphologie (voire de la composition) des nanoparticules de PtM/C dans une même aire (c'est-à-dire d'observer rigoureusement les mêmes

nanoparticules de PtM, mais aussi de carbone) avant et après vieillissement. Pour ce faire, il suffit d'observer les nanoparticules de PtM/C immobilisées sur une grille de microscopie électronique en transmission (MET) non-corrodable (généralement en or), puis d'utiliser cette grille comme une électrode de travail dans une cellule classique d'électrochimie, avant d'observer après électrochimie les zones qui avaient été observées avant électrochimie. Cette technique très puissante permet la visualisation directe et quantitative des nanoparticules avant/après la dégradation, et apporte donc des informations supplémentaires par rapport aux techniques de MET « classiques » qui consistent à observer « statistiquement » des catalyseurs qui ont subi un vieillissement, mais dont l'état initial a été observé sur des régions physiquement différentes de celles observées *post-mortem*.

2 – Objectifs

L'objectif de cette thèse est de caractériser les évolutions morphologiques et de composition de nanoparticules de platine ou d'alliages de platine et cobalt déposées sur substrat noir de carbone de grande aire spécifique ($254 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Vulcan XC72) advenant lors de sollicitations électrochimiques de ces électrocatalyseurs. Notre but est d'élucider les couplages qui existent entre l'activité électrocatalytique de ces matériaux vis-à-vis de la réaction d'électroréduction du dioxygène et leur modification morphologique et de composition lors d'un vieillissement contrôlé. En particulier, nous utiliserons massivement la technique de l'ILTEM, que nous mettrons en œuvre de façon « classique » en électrolyte liquide, mais aussi en milieu électrolyte polymère (membrane Nafion[®]), ce qui constitue une avancée déterminante (et unique à ce jour), en vue de la compréhension des mécanismes advenant en PEMFC.

3 – Expérimental

Les études électrochimiques ont été conduites dans une cellule classique à trois électrodes, pour l'étude de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO), comme pour les caractérisations de surface des électrocatalyseurs (voltampérométrie de CO stripping ou d'adsorption/désorption de l'hydrogène). L'électrode de travail a généralement été un disque de carbone vitreux recouvert par une couche mince poreuse de catalyseur (expériences en montage d'électrode à disque tournant, EDT) ou une ultramicroelectrode de cavité (UMEC) remplie avec catalyseur. Pour l'ILTEM, l'électrode de travail était une grille de microscopie en or recouverte de poudre de l'électrocatalyseur adéquat. La contre-électrode est une grille de platine et l'électrode de référence, une électrode au calomel saturé, plongée dans le même électrolyte que la cellule, mais éloignée de cette dernière au moyen d'un capillaire de Luggin, afin d'éviter toute contamination par les chlorures de la solution interne de référence.

Les catalyseurs utilisés ont été Pt/C, Pt₃Co/C et PtCo/C avec une charge massique de 20% de métaux sur le carbone, tous approvisionnés auprès de la société E-Tek, avec un substrat carbone de type Vulcan XC72 (254 m² g⁻¹). Dans le cas de l'EDT, la couche mince poreuse catalytique a été préparé à partir d'une suspension contenant 2 mg de catalyseur dans une solution de 2 mL d'isopropanol et 25 µL de Nafion[®] (5% en masse dans solution d'alcools aliphatiques légers) ; après homogénéisation en bain ultrason, une goutte calibrée de cette suspension est prélevée puis déposée sur disque de carbone vitreux (0,196 cm² de surface géométrique), afin d'avoir un chargement de 20 µg cm⁻² de métaux déposé sur l'embout de l'électrode de

travail. Le dépôt est ensuite séché sous air, ce qui permet la formation d'une mince couche (film) dont l'adhérence sur le carbone vitreux est assurée par la présence du Nafion[®].

Toutes les solutions ont été préparées avec une eau de haute pureté (système Milli-Q : 18,2 M Ω cm, < 5 ppb carbone organique) et des réactifs très purs : acide sulfurique ou perchlorique (99,99 % J. T. Baker ou Merck Suprapur[®]).

L'ordre des expériences réalisées a toujours été le même, quelle que soit la nature de l'électrode de travail. L'aire de la couche active a d'abord été mesurée avec un voltampérogramme de CO stripping, puis l'activité du catalyseur envers la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) a été déterminée. L'électroactivité de RRO a généralement été mesurée au moyen d'un montage EDT, les bornes de potentiel ayant été 1,05 V et 0,3 V *vs.* ERH (vitesse de balayage 1 mV s⁻¹, condition quasi-stationnaires). La vitesse de rotation d'électrode a été variée dans la séquence : 400, 900, 1600 et 2500 rpm (EDI Tacussel), assurant ainsi un transport de matière contrôlé permettant de remonter aux paramètres cinétiques de RRO par la méthode de Levich (ou celle de Koutecki-Levich) [38]. Les mesures EDT ont été effectuées dans H₂SO₄ à 1,0 mol L⁻¹ et 0,1 mol L⁻¹ ou HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, ces solutions étant saturées par barbotage continu d'oxygène en solution (O₂ N45, Air Liquide). Des mesures similaires ont été effectuées sur une UMEC contenant le catalyseur à étudier, et dans ce dernier cas, des tests en interface électrolyte solide (Nafion[®]) ont été entrepris en sus de ceux effectués en électrolyte liquide. Pour estimer l'aire active par CO stripping, l'électrode a été polarisée à bas potentiel (généralement 0,1 V *vs.* ERH) et mise en contact avec du CO (barbotage de CO pendant 6 minutes) avant que l'excès de CO non adsorbé sur le Pt ne soit éliminé par barbotage intense de gaz neutre (N₂ ou Ar) pendant 25 minutes. Ensuite, le potentiel est balayé jusqu'à 1,23 V *vs.* ERH (3

cycles), afin d'électrooxyder la monocouche de CO adsorbée à la surface du catalyseur et de recouvrer le comportement de la surface du catalyseur Pt(Co)/C en milieu support (l'électrolyte acide considéré). Sachant que la charge nécessaire pour oxyder une monocouche de CO adsorbée sur la surface de Pt est $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ [39], la coulométrie du pic de CO stripping lors de la voltampérométrie cyclique d'oxydation du CO conduit à l'aire active de Pt. Cette valeur peut aussi être confrontée à l'aire d'adsorption/désorption de l'hydrogène obtenue à bas potentiel en électrolyte support (2^{ème} et 3^{ème} cycles du CO stripping), la charge échangée pour une monocouche de H_{ad} étant de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ [39].

Les électrocatalyseurs ont été aussi analysée par spectrométrie d'absorption de rayons-X (XAS) *in situ* en mode de transmission, en particulier dans la région du XANES (X-ray absorption near edge structure) pour le seuil d'absorption L_3 du platine. La cellule utilisée pour cela est prévue pour fonctionner *in situ* en conditions proches de celles rencontrée en système réel de PEMFC : les électrodes sont préparées par dépôt d'encre de catalyseur (6 mg Pt cm^{-2}) et de Nafion[®] sur une couche de diffusion ; les expériences ont été réalisées à 25 et 80°C, dans le Laboratoire National de Lumière Synchrotron (LNLS, Campiñas, Brésil) ; les données XAS ont été traitées avec le logiciel WinXAS.

Pour la caractérisation du vieillissement électrochimique, l'ensemble de ces caractérisations (mesure de l'aire de Pt des couches catalytiques par CO stripping et de leur activité envers la RRO) est réalisé avant puis après le vieillissement électrochimique. Pour vieillir les catalyseurs, l'électrode de travail est soumise à un programme de potentiel « potential stepping » pendant 15 heures, dans acide sulfurique à 60°C. Dans ce programme, chaque potentiel est maintenu une minute, les bornes ayant été choisies comme suit : 0,9 – 0,1 V *vs.* ERH, 0,9 – 0,6 V *vs.* ERH,

1,05 – 0,65 V vs. ERH et 1,05 – 0,1 V vs. ERH. Des vieillissements ont aussi été effectué à potentiel fixe : 0,9, 0,6 et 0,1 V vs. ERH pendant 15 h dans les mêmes solutions.

Les observations de microscopie électronique en transmission (MET) et ILTEM ont été effectuées sur un microscope JEOL 2100 équipé d'un filament à LaB₆ maintenu à 200 kV (résolution 1.9 Å). Les porte-spécimens utilisés en ILTEM étaient des grilles d'or recouverte d'une fine couche de carbone « dentelle » (Lacey Carbon, EMS – 300 mesh), gage d'inertie chimique dans les milieux étudiés, mais aussi de bonne conductivité électronique, assurant une utilisation complète du catalyseur immobilisé sur la grille MET lors des expériences électrochimiques. Dans ces expériences, le dépôt de catalyseur a été effectué selon une méthode (et une encre) identique que pour les mesures EDT ; en particulier, la présence de Nafion[®] dans la suspension permet la formation d'un film de haute tenue mécanique sur la grille MET, ce qui permet en général les observations des mêmes zones avant et après électrochimie (peu de zones perdues à l'issue du vieillissement électrochimique). Il a cependant été observé la « disparition » de quelques zones, essentiellement lors des vieillissements les plus agressifs pour le carbone (et en particulier le Lacey carbon de la grille MET). Ainsi préparée, la grille MET a généralement été observée sur 5 zones marquées avec précision mais réparties de façon aléatoire à sa surface, puis soumise au protocole de vieillissement, et enfin observée à nouveau après le vieillissement dans les mêmes régions que celles observées avant vieillissement électrochimique.

L'utilisation des grilles MET comme une électrode de travail requiert l'emploi une pince « délicate » pour que ces opérations de « manutention » n'endommagent pas la grille MET (qui reste un système très fragile) ; cette pince doit être en outre

constituée d'un matériau conducteur électronique et inerte au niveau chimique et électrochimique, afin d'assurer une bonne stabilité de l'ensemble dans le milieu électrochimique (à bas/haut potentiel et environnement acide). Pour ces spécifications, le carbone vitreux a été mis en œuvre. La pince (Figure R3) est composée de deux plaquettes de carbone vitreux, la grille MET prise en sandwich entre les deux plaquettes étant fixée avec une pince crocodile platinée, assurant le rôle de collecteur de courant inerte.

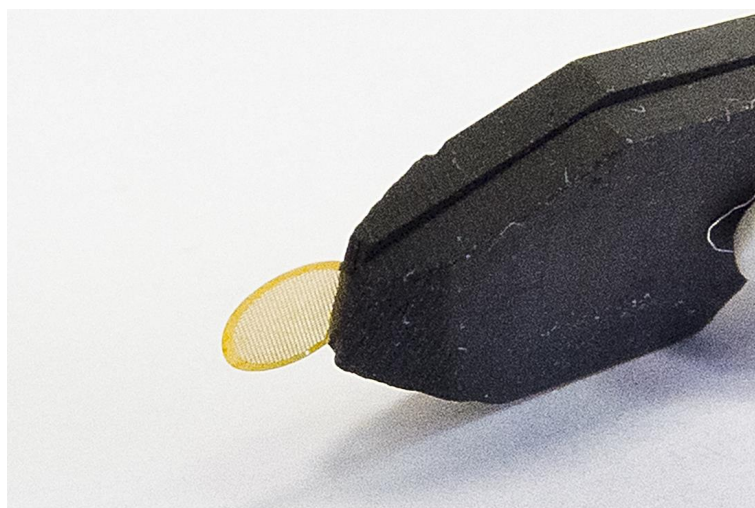


Figure R4 : Grille de microscopie sur le point d'être utilisée en ILTEM, après « immobilisation » dans la pince de carbone vitreux maintenue par la pince crocodile platinée.

4 – Résultats

Les résultats des caractérisations par CO stripping avant et après les vieillissements électrochimiques $0,9 \text{ V} - 0,1 \text{ V vs. ERH}$ et $0,9 - 0,6 \text{ V vs. ERH}$ sont présentés sur la Figure R5. Dans tous les cas, la valeur d'aire active de platine a été évaluée avant et après le vieillissement.

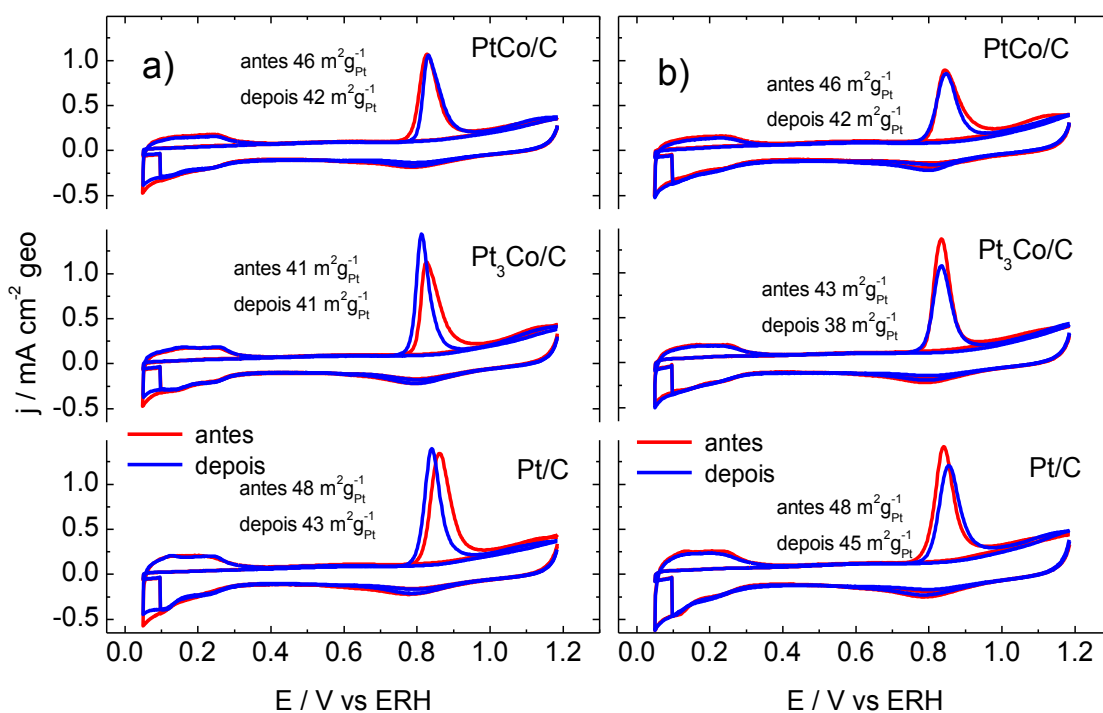


Figure R5 : Voltampérommes cycliques d'oxydation d'une monocouche de CO pour Pt/C, Pt₃Co/C et PtCo/C, mesurés à 20 mV s⁻¹ dans H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ avant (rouge : —) et après (bleu : —) le vieillissement. Les bornes du cycle carré de vieillissement sont : a) 0,9 – 0,1 V vs. ERH et b) 0,9 – 0,6 V vs. ERH (1 min. à chaque potentiel – durée totale de vieillissement = 15 h).

Les résultats présentés sur la Figure R5 montrent un comportement similaire pour Pt/C et Pt₃Co/C, à cycle de vieillissement donné. Par exemple, après le vieillissement 0,9 – 0,1 V vs. ERH (Figure R5a), le pic d'oxydation de la monocouche de CO se déplace vers les potentiels plus négatifs, l'aire active diminue et le pic de réduction des oxydes de platine se décale légèrement vers les potentiels positifs, ces trois marqueurs signant l'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules induite par le vieillissement (dissolution des petits cristallites et redépôt de Pt sur les plus gros cristallites) [39, 40]. En effet, la borne inférieure de potentiel de 0,1 V vs.

ERH favorise le redépôt rapide en Pt des ions Pt^{Z+} formés à 0,9 V vs. ERH. La perte d'aire active de l'électrocatalyseur est un peu plus marquée (en moyenne) pour le protocole 0,9 – 0,6 V vs. ERH (Figure R5b), car la borne inférieure de potentiel de 0,6 V vs. ERH ne favorise pas le redépôt en Pt des ions Pt^{Z+} formés à 0,9 V vs. ERH ; en conséquence dans ce second cas, les cristallites tendent irréversiblement à décroître en taille (pic de CO stripping décalé vers les potentiels positifs et pic de réduction des oxydes de Pt décalé vers les potentiels négatifs).

Les histogrammes de distribution en taille des nanoparticules ont été obtenus à partir des images MET, par comptage d'environ 300 nanoparticules (Figure R6) ; sur cette figure, les inserts présentent la sphéricité des particules comptées.

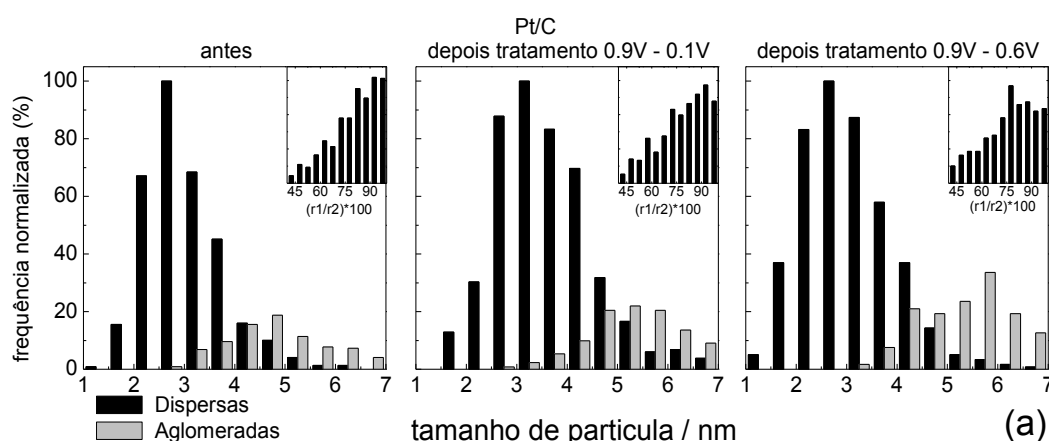


Figure R6 : Histogrammes de distribution en taille des nanoparticules de Pt/C obtenus à partir des micrographies MET, pour les particules isolées (■) et les agglomérats (■).

En parfait accord avec les résultats d'électrochimie, le protocole de vieillissement 0,9 – 0,1 V vs ERH a induit une augmentation de la taille des nanoparticules, mais pour le 0,9 – 0,6 V vs ERH n'est pas les cas. Pour les deux cas, on note néanmoins l'élargissement des histogrammes, ce qui signifie que la taille des nanoparticules est en moyenne moins homogène après le vieillissement, quelle que

soit sa nature. De même, les agglomérats sont plus nombreux après le vieillissement 0,9 – 0,6 V vs. ERH, car le carbone est plus en position d'être irréversiblement corrodé dans ce cas (*cf.* Figure R2), provoquant leur migration assistée par les groupes oxygénés du carbone ou leur détachement du carbone en cas d'oxydation complète de ce dernier et donc leur agglomération sur le carbone résiduel (qui agit donc comme un « filet » pour ces nanoparticules).

En résumé, les particules de Pt(Co)/C qui ont subi le vieillissement 0,9 – 0,1 V vs. ERH montrent une prédominance d'un mécanisme de dégradation du type maturation d'Ostwald (« Ostwald ripening » : dissolution des petits nanocristallites suivie de redéposition du Pt), tandis que le protocole de vieillissement 0,9 – 0,6 V vs. ERH est plus favorable à la dissolution irréversible (sans redépôt) de Pt et à la migration des cristallites suivant la corrosion du substrat carbone. Quel que soit le programme de potentiel appliqué durant le vieillissement, les résultats de spectroscopie X-EDS couplée à la microscopie électronique en transmission (non présentés par soucis de concision) montrent que le vieillissement induit une perte irréversible de cobalt pour tous les catalyseurs Pt-Co/C, la composition finale se stabilisant au voisinage de 87-90:14-10%at ; cela veut dire que la majorité du Co de l'alliage (principalement issu des atomes présents à proximité de la surface des nanoparticules) est irréversiblement lixivié dans l'électrolyte. Bien entendu, cette lixiviation est très marquée dans le cas présent, puisque l'électrolyte liquide est en large excès, une situation qui diffère de celle rencontrée en PEMFC.

Les résultats ILTEM (*cf.* l'exemple de la Figure R7 pour le Pt/C et le vieillissement 0,9 – 0,1 V vs. ERH) rendent possible l'observation des transformations morphologiques et de composition des mêmes nanoparticules avant et après vieillissement, mais aussi de quantifier l'évolution de la densité de particules sur les

grains de carbone, deux informations très utiles pour évaluer la dégradation de l'électrocatalyseur et qui sont inaccessibles au moyen d'observations MET « classiques ». La technique permet d'observer, par simple comparaison de la même zone avant et après vieillissement, la corrosion des particules de carbone, le détachement de nanoparticule de Pt, la formation d'agglomérats et/ou la coalescence des particules de Pt, ce dernier mécanisme étant certainement responsable de l'augmentation de la taille moyenne et la réduction de la sphéricité des particules observée aux figures R5 et R6.

Ainsi l'électrocatalyseur Pt/C souffre d'une considérable perte de particule de Pt après vieillissement (21% pour le protocole 0,9 – 0,1 V *vs.* ERH et 23% pour 0,9 – 0,6 *vs.* ERH), résultant en une moindre densité de particule sur les grains de carbone. En outre, le protocole 0,9 – 0,1 *vs.* ERH induit une sévère agglomération et/ou coalescence des nanoparticules de Pt (d'où la perte de sphéricité des particules observée sur la Figure R6), aggravant ainsi la perte de densité des nanoparticules de Pt sur carbone et conduisant à une augmentation significative de la taille moyenne de particules (de 3,0 à 3,6 nm). Ces faits indiquent qu'en plus d'un mécanisme de type maturation d'Ostwald, la migration des nanocristallites sur le carbone reste un phénomène important (mais non prépondérant) lorsque la borne inférieure de potentiel est fixée à 0,1 V *vs.* ERH. Pour le protocole 0,9 – 0,6 *vs.* ERH, la perte significative de particules provient principalement de la dissolution irréversible du platine (les ions Pt^{Z+} ne redéposent pas facilement à 0,6 V *vs.* ERH) ou par détachement du substrat de carbone en raison de la corrosion de ce dernier, en parfait accord avec les conclusions des observations MET « classiques ». En conséquence, des agglomérats se forment mais sans la augmentation significative de la taille moyenne des particules (de 3,0 nm à 3,1 nm).

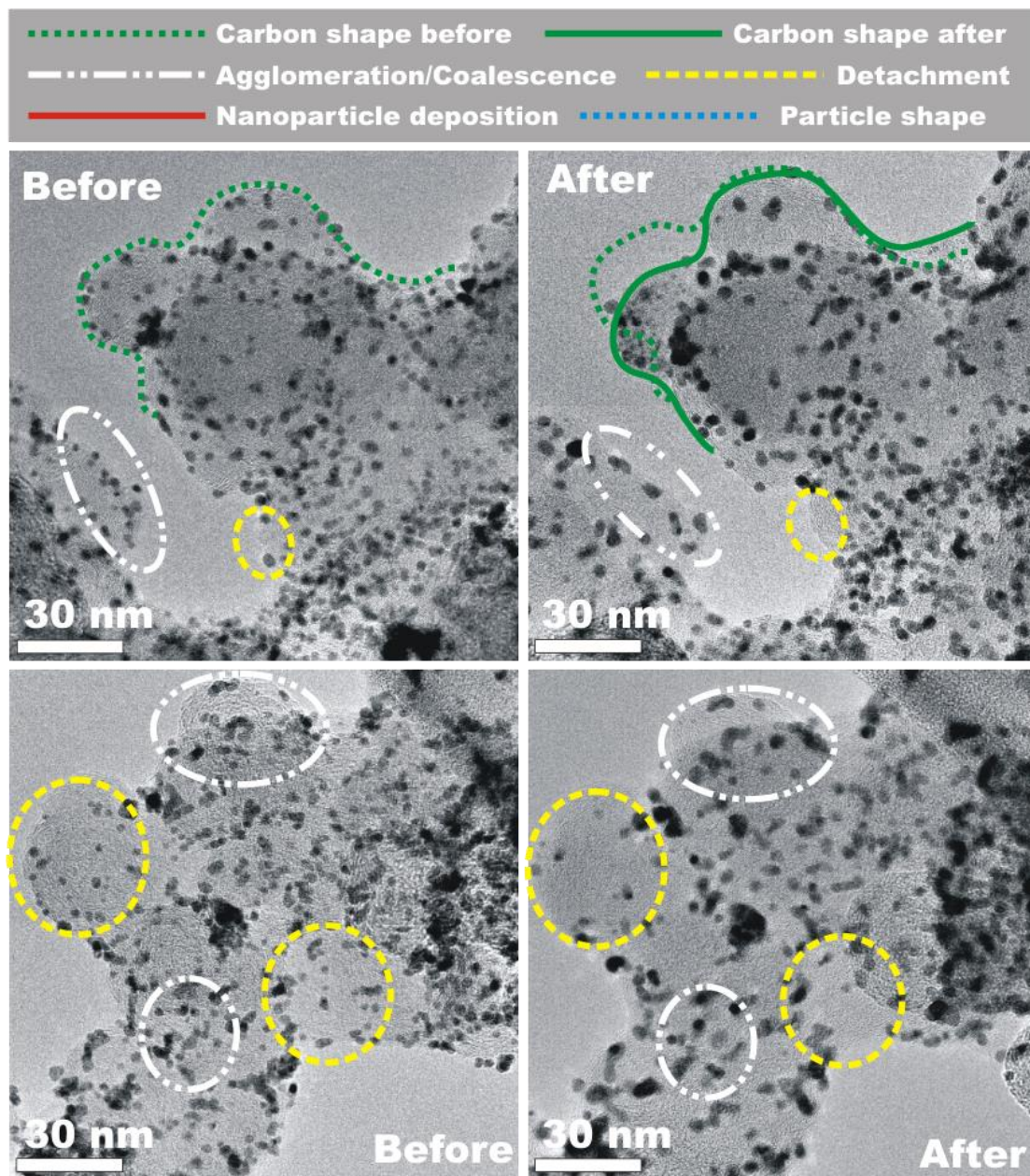


Figure R7: Exemple de micrographie ILTEM obtenues pour des régions identiques de l'électrocatalyseur Pt/C avant et après le protocole de vieillissement 0,9 – 0,1 V vs. ERH.

Finalement, ces observations ILTEM confirment que le potentiel 0,1 V vs. ERH favorise le redépôt de Pt^{z+} en Pt, voire la coalescence et/ou la recristallisation des nanoparticules. Dans le cas du potentiel 0,6 V vs. ERH, la corrosion combinée et

irréversible du carbone [41, 42] et du platine sont prépondérantes, si bien que la sphéricité des nanoparticules ne change pas trop.

Les données ILTEM concernant les catalyseurs Pt₃Co/C montrent que le nombre de particules sur les grains de carbone reste presque le même après le vieillissement : la perte est de 0,7% pour le protocole 0,9 – 0,1 V vs. ERH et de 6% pour le protocole 0,9 – 0,6 V vs. ERH ; on note finalement que les dégradations pour le Pt₃Co/C sont moins prononcées que pour le Pt/C, quel que soit le protocole de vieillissement. Dans ce contexte, les catalyseurs à base d'alliages de Pt-Co/C apparaissent plus stables comparé au catalyseur Pt/C (pour ces protocoles de vieillissement – il n'est pas possible de conclure dans l'absolu) : il est possible que la présence de cobalt induise une modification de chemins de corrosion du matériau et protège indirectement le carbone, le cobalt agissant alors comme une anode sacrificielle [19-22]. Le catalyseur Pt₃Co/C vieilli avec le protocole 0,9 – 0,6 V vs. ERH présente néanmoins une petite perte de nanoparticules, probablement en raison de leur dissolution irréversible (ou de leur détachement).

Les catalyseurs vieillis ont été analysés par spectroscopie d'absorption X (XAS) en rayonnement synchrotron couplée (*in situ*) à l'électrochimie (Figures R8 et R9) ; l'amplitude de la ligne blanche est presque identique pour Pt/C et Pt₃Co/C, si la mesure est effectuée à 500 mV vs. ERH ; cela signifie que l'occupation de la bande 5d du Pt est la même pour ces deux matériaux, et donc que le Co n'influence pas l'état électronique du Pt à ce potentiel. Par contre à 900 mV vs. ERH, l'amplitude augmente pour les deux catalyseurs (comparée à celle mesurée à 500 mV vs. ERH), ce qui signe une augmentation de la quantité d'oxyde de Pt sur la surface des matériaux. L'effet du vieillissement sur l'amplitude de la ligne blanche mesurée à 900 mV vs. ERH est non-négligeable : le catalyseur neuf exhibe la plus grande amplitude de ligne blanche,

suivie de celle mesurée pour le protocole 0,9 – 0,6 V *vs.* ERH et enfin 0,9 – 0,1 V *vs.* ERH. Ce résultat peut s’expliquer par l’augmentation de la taille moyenne des particules de platine dans la même séquence et rend compte de la meilleure activité envers la RRO pour les catalyseurs vieillis (toujours selon la même séquence, *cf.* Tableau 1) : les grandes nanoparticules ont moins d’atomes de faible coordination et lient donc moins les oxydes ou intermédiaires oxygénés de la RRO, conduisant à une cinétique de RRO plus rapide. L’amplitude pour Pt₃Co/C est encore moins grande, expliquant ainsi la meilleure activité de Pt₃Co/C envers la RRO.

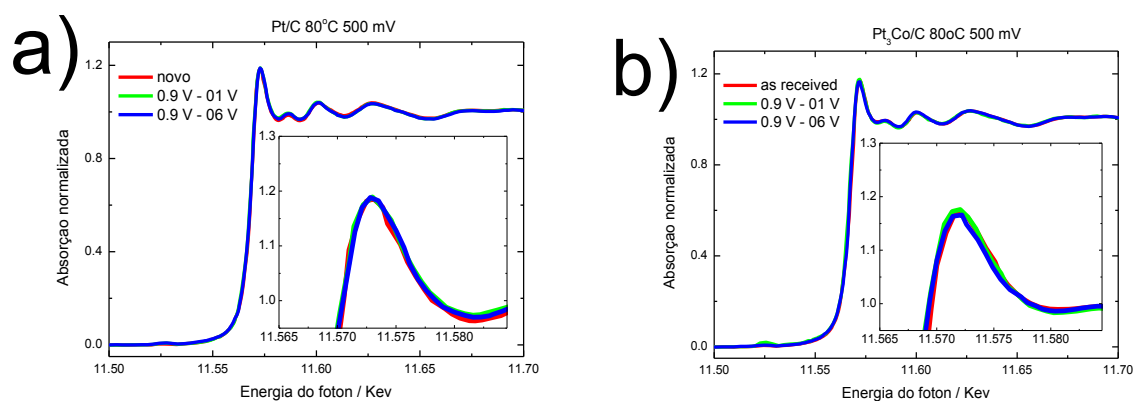


Figure R8 : Spectres XANES mesurés pour Pt/C au seuil L₃ du Pt à 0,5 V *vs.* ERH et 80°C.

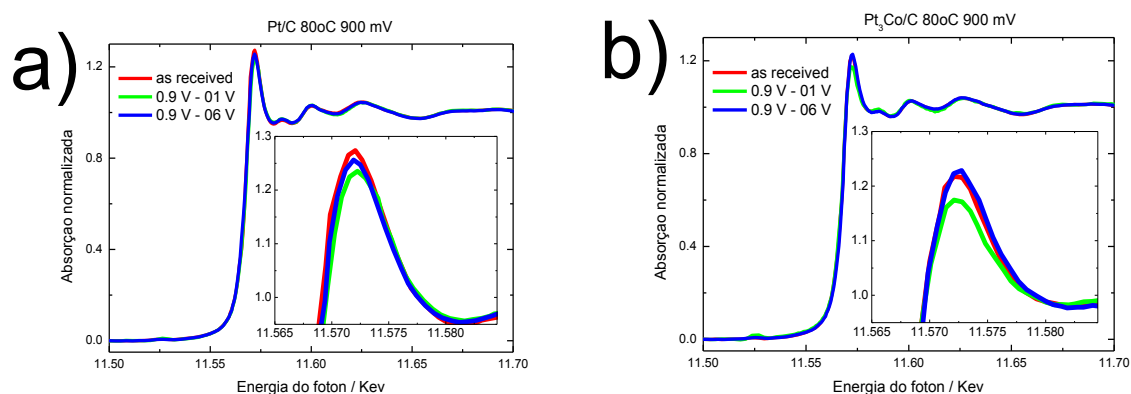


Figure R9 : Spectres XANES mesurés pour Pt/C au seuil L₃ du Pt à 0,9 V *vs.* ERH et 80°C.

En résumé, les spectres XAS rendent bien compte de l'augmentation de l'activité envers la RRO pour le Pt/C après le protocole de vieillissement 0,9 – 0,1 V vs. ERH ; il confirme que l'on peut attribuer cet effet positif à l'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules de Pt et donc à la réduction de la couverture d'oxydes superficiels à un potentiel donné. Pour ce qui est des catalyseurs Pt-Co/C, cet effet positif de l'augmentation de taille moyenne des nanoparticules est contrebalancé par un effet rédhibitoire de la dissolution irréversible du cobalt, conduisant à la modification des propriétés électroniques de l'alliage : en conséquence, l'activité de RRO reste essentiellement constante pour les alliages Pt-Co/C, quel que soit le protocole de vieillissement.

Tableau 1 : Activités spécifiques de RRO ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$) mesurée à 0,90 V vs. RHE pour les différents catalyseurs

Catalyseur	0.9 - 0.1 V vs. RHE		0.9 - 0.6 V vs. RHE	
	avant	après	avant	après
Pt/C	6	14	8	14
Pt ₃ Co/C	20	20	22	13
PtCo/C	14	14	16	10

Pour le vieillissement (0,9 – 0,6 V vs. ERH), l'activité des électrocatalyseurs augmente très légèrement pour Pt/C et diminue assez fortement pour les alliages Pt-Co/C (Tableau 1) ; ces résultats peuvent s'expliquer à l'aune de l'augmentation légère de la taille moyenne des nanoparticule (effet positif pour Pt/C), effet qui est largement

contrebalancé par la perte irréversible de cobalt pour les catalyseurs Pt-Co/C (effet assez sensiblement négatif pour ces matériaux).

Le même type d'étude a été entrepris en changeant les bornes du cyclage en potentiel, les bornes ayant été choisies par comparaison avec certaines études de la littérature : 1,05 – 0,10 V *vs.* ERH et 1,05 – 0,65 V *vs.* ERH. En outre, des vieillissements ont été imposés en fixant le potentiel à une valeur unique de 0,9, 0,6 ou 0,1 V *vs.* ERH. Ces dernières procédures de vieillissement par cyclage du potentiel conduisent aux mêmes dégradations que celles observées pour les protocoles équivalents avec une borne supérieure à 0,9 V *vs.* ERH. Lorsque la borne inférieure est fixée à 0,1 V *vs.* ERH, la coalescence et la re-précipitation du Pt advient majoritairement, induisant une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules et une perte de leur sphéricité. Il semble cependant qu'à la borne supérieure de potentiel de 1,05 V *vs.* ERH, la dissolution du Pt et la corrosion du carbone soient plus marquées, ce qui est logique si l'on se réfère à la Figure R2. Le vieillissement suivant le protocole 1,05 – 0,65 V *vs.* ERH induit quant à lui une légère augmentation de la taille moyenne des nanoparticules, mais le comportement diffère pour les catalyseurs Pt/C et les alliages de Pt-Co/C. Pour Pt-Co/C, la dégradation est plus intense et les particules grossissent plus, en comparaison à ce qui est observé pour le protocole 1,05 – 0,10 V *vs.* ERH, mais la sphéricité est préservée. Cela indique que le processus de dégradation par maturation d'Ostwald est dominant. Il est néanmoins possible que les petites nanoparticules soient dissoutes en large proportion (en raison de l'impossibilité de redépôt de Pt sur les nanoparticules) pour ce protocole, ne laissant apparents que les cristallites initialement les plus gros (et les plus stables). Quoi qu'il en soit, le Co est dissout presque complètement des alliages Pt-Co/C.

Les protocoles de vieillissement à potentiel fixé conduisent quant à eux à des dégradations un peu différentes. A 0,9 V vs. ERH l'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules est assez marquée, mais avec une grande perte de l'homogénéité des matériaux. La raison avancée pour rendre compte de cet effet surprenant de prime abord est que la corrosion de carbone se produit intensément dans ces conditions (Figure R2), tandis que le platine a tendance à se couvrir d'oxydes et donc à se passiver (les petits cristallites restant moins stables et donc pouvant se dissoudre irréversiblement) : cela conduit *in fine* à une densité plus grande de nanoparticules à la surface du carbone, et comme ce dernier se corrode progressivement à leur migration et à la formation induite d'agglomérats.

Tableau 2 : Tailles moyennes des nanoparticules obtenues par imagerie MET.

Catalyseur	Avant		Après			
		1,05 – 0,10 V	1,05 – 0,65 V	0,9 V vs. RHE	0,6 V vs. RHE	0,1 V vs RHE
Pt/C	3,0	4,6	3,5	3,9	3,0	3,2
Pt ₃ Co/C	3,6	4,0	4,5	4,0	4,0	3,9
PtCo/C	3,1	3,1	3,8	3,5	3,7	3,3

Quand le potentiel est fixé à 0,6 V vs. ERH pour Pt/C, la corrosion du carbone est moins intense et le Pt n'est pas non plus massivement corrodé ; on n'observe donc pas de décalage significatif du pic de l'histogramme de distribution en taille des nanoparticules, mais son élargissement. La dégradation du Pt/C peut ici être attribuée à la maturation d'Ostwald et à la migration des cristallites (qui rend compte de la perte observée de sphéricité).

Lorsque le catalyseur est soumis à un vieillissement à potentiel constant de 0,1 V *vs.* ERH, la sphéricité est préservée et on observe un décalage du pic de l'histogramme vers les grandes tailles : étant donné que la maturation d'Ostwald est exclue dans ce cas (*cf.* Figure R2), il est possible que l'on assiste à la coalescence des cristallites de Pt qui étaient proches les uns des autres avant vieillissement, coalescence qui peut être assistée par les adsorbats d'hydrogène (H_{ad}) massivement présents sur le platine à 0,1 V *vs.* ERH.

Les effets observés pour Pt₃Co/C sont similaires à ceux observés sur Pt/C, avec un décalage significatif du pic de l'histogramme de distribution en taille des nanoparticules vers les grands diamètres comparé au catalyseur neuf. En revanche, le comportement de ces alliages Pt-Co/C dépend de la quantité de Co présente initialement dans l'alliage, le Co jouant le rôle d'anode sacrificielle. En conséquence, les protocoles à potentiel fixé à 0,9 et 0,6 V *vs.* ERH ne conduisent pas à une réduction de la sphéricité (le Co est préférentiellement corrodé, protégeant ainsi le carbone de toute corrosion massive, ce qui induit indirectement une moindre migration des nanoparticules d'alliage à la surface du carbone) et seul advient significativement le mécanisme de maturation d'Ostwald à ces potentiels. Au contraire, la sphéricité augmente significativement pour le protocole à potentiel fixé à 0,1 V *vs.* ERH : à l'instar de ce qui est observé pour Pt/C, la coalescence domine à ce potentiel, car ni la maturation d'Ostwald ni la corrosion du carbone n'y sont favorisées.

Enfin, il faut noter que la quantité de cobalt restant encore dans les échantillons est encore plus amoindrie après les vieillissements à borne supérieure de 1,05 V *vs.* ERH que pour les vieillissements 0,9 – 0,1 V *vs.* ERH et 0,9 – 0,6 V *vs.* ERH ; cela résulte d'une dissolution de Co plus marquée à cette borne élevée de

potentiel, en accord avec la thermodynamique et l'affinité particulière du Co pour les espèces oxygénés présentes en surface des nanoparticules d'alliage à ces potentiels [19, 21].

Les analyses par CO stripping montrent elles-aussi que la borne supérieure de 1,05 V *vs.* ERH ne modifie pas vraiment le comportement pour Pt/C en vieillissement, par rapport à ce qui a été observé pour les protocoles 0,9 – 0,1 et 0,9 – 0,6 V *vs.* ERH : la seule différence notable est que l'intensité des processus de dissolution du platine et de corrosion de carbone est plus marquée pour le protocole (1,05 – 0,65 V *vs.* ERH), tout comme celle de la redéposition du platine lorsque la borne inférieure de potentiel est de 0,10 V *vs.* ERH. Quand les catalyseurs contiennent du cobalt, les résultats vont dans le même sens : en comparaison des vieillissements 0,9 – 0,1 V *vs.* ERH et 0,9 – 0,6 V *vs.* ERH, le protocole 1,05 – 0,10 V *vs.* ERH conduit à un décalage du pic d'oxydation du CO vers des valeurs de potentiel plus négatives, ce qui dénote un effet significatif de taille des nanoparticules (elles deviennent plus grandes en substance), ce que l'on peut attribuer à un processus de dissolution / redéposition du Pt très marqué. Pour le protocole 1,05 – 0,65 V *vs.* ERH, la même tendance se dessine, mais elle est moins intense, sauf peut-être pour Pt₃Co/C qui présente une grande hétérogénéité de taille et de forme des nanoparticules après vieillissement. En ce qui concerne les résultats des tests à potentiel fixé, quel que soit le test, les modifications observées restent proches : le pic d'oxydation du CO se déplace à potentiel plus négatif, en accord avec le décalage vers les grandes tailles des histogrammes de distribution en taille issus des observations MET. L'absence de cyclage de potentiel n'est en effet pas favorable ni à la migration des cristallites ni à la reconstruction de la surface des nanoparticules, et justifie que les particules soient plus rondes. La perte d'aire mesurée est plus significative pour PtCo/C, car la grande teneur initiale en Co

renforce les effets négatifs de sa dissolution massive (en d'autres termes, il y a dissolution massive et irréversible d'une grande quantité de métal initialement présent dans les particules).

En termes d'activité envers la RRO, le protocole 1,05 – 0,10 V vs. ERH conduit à une amélioration similaire de l'activité que le vieillissement 0,9 – 0,1 V vs. ERH, tandis que le protocole 1,05 – 0,65 V vs. ERH résulte en une réduction de l'activité. Comme précédemment, les catalyseurs Pt-Co/C présentent une activité de RRO dépréciée après vieillissement, l'effet positif du grossissement des nanoparticules n'étant pas suffisant pour compenser l'effet fortement négatif de la perte de Co de l'alliage. Enfin, les protocoles à potentiel fixe conduisent à une activité essentiellement inchangée pour les catalyseurs contenant du Co, cet élément jouant le rôle d'anode sacrificielle et minimisant les dégradations des nanoparticules de PtCo/C ; quant au Pt/C, la perte d'activité observée s'explique par la restructuration de sa surface, comme discuté précédemment.

Ces vieillissements menés en électrolyte liquide par la méthodologie ILTEM couplée avec des mesures d'activité électrocatalytique de RRO ont permis, pour la première fois à la vue de la littérature, de corrélérer les dégradations physicochimiques et morphologiques de nanoparticules de Pt et Pt-Co/C à leur performances comme électrocatalyseurs de cathode de PEMFC. En revanche, malgré leur intérêt patent, les résultats obtenus par ces mesures ne sont pas directement comparables à ce qui est observé lors d'un vieillissement en cellule de PEMFC [19-21, 35, 36, 43]. En effet, l'environnement d'une PEMFC (électrolyte solide polymère, présent en quantité très limitée) diffère assez sensiblement du milieu « modèle » habituellement utilisé dans les expériences d'électrochimie de laboratoire (électrolyte liquide, présent en large excès). Afin de contourner ce biais, nous avons mis en œuvre une cellule « sèche »,

dans laquelle l'électrode de travail (une ultramicroélectrode à cavité) est en contact avec une membrane électrolyte polymère Nafion[®], à l'exclusion de toute présence d'électrolyte acide liquide. L'UMEC permettant des mesures cinétiques de RRO et de CO stripping [33], ce dispositif permet de mesurer l'évolution des paramètres cinétiques de catalyseurs Pt/C et Pt-Co/C avant et après des protocoles de vieillissement identiques aux précédents. Dans un second temps, cette cellule sèche a été mise en œuvre en configuration ILTEM, la grille MET recouverte du catalyseur adéquat ayant été directement « posée » sur la membrane Nafion[®]. Cette technique a permis, là encore en première mondiale, d'observer les mêmes zones du catalyseur avant et après vieillissement en environnement strictement équivalent à celui d'une PEMFC en fonctionnement.

Les vieillissements 0,9 – 0,1 et 0,9 – 0,6 V *vs.* ERH ont été appliqués en cellule sèche pour une interface UMEC|Nafion[®]. Les voltampérogrammes de CO stripping de Pt/C pour le protocole 0,9 – 0,1 V *vs.* ERH montrent un comportement identique avec ce qui avait été obtenu en électrolyte liquide, compatible avec un grossissement marqué de la taille des nanoparticules (Figure R10), en raison du redépôt de Pt. Ce redépôt est d'autant plus marqué en cellule sèche que les ions Pt^{Z+} ne peuvent pas « s'échapper » loin de l'interface Pt/C|électrolyte en milieu polymère (en d'autre terme, les ions Pt^{Z+} formés à la borne supérieure de potentiel restent « piégés » dans le Nafion[®] à proximité de l'interface, facilitant leur redépôt en Pt à la borne inférieure de potentiel). De la même manière, les marqueurs du CO stripping pour le protocole 0,9 – 0,6 V *vs.* ERH ne semblent pas montrer un comportement différent entre milieu acide liquide et polymère : dans les deux cas, il semble que les nanoparticules deviennent plus petites après vieillissement, en raison de la difficulté

de redépôt des ions Pt^{Z+} formé à 0,9 V vs. ERH lorsque le potentiel est abaissé à 0,6 V vs. ERH. On note néanmoins que cette tendance est plus marquée en cellule sèche. A l'instar des observations de la figure R5 (électrolyte liquide), la figure R10 montre que les voltampérogrammes de CO stripping des nanoparticules de $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ sont peu modifiés par les vieillissements imposés.

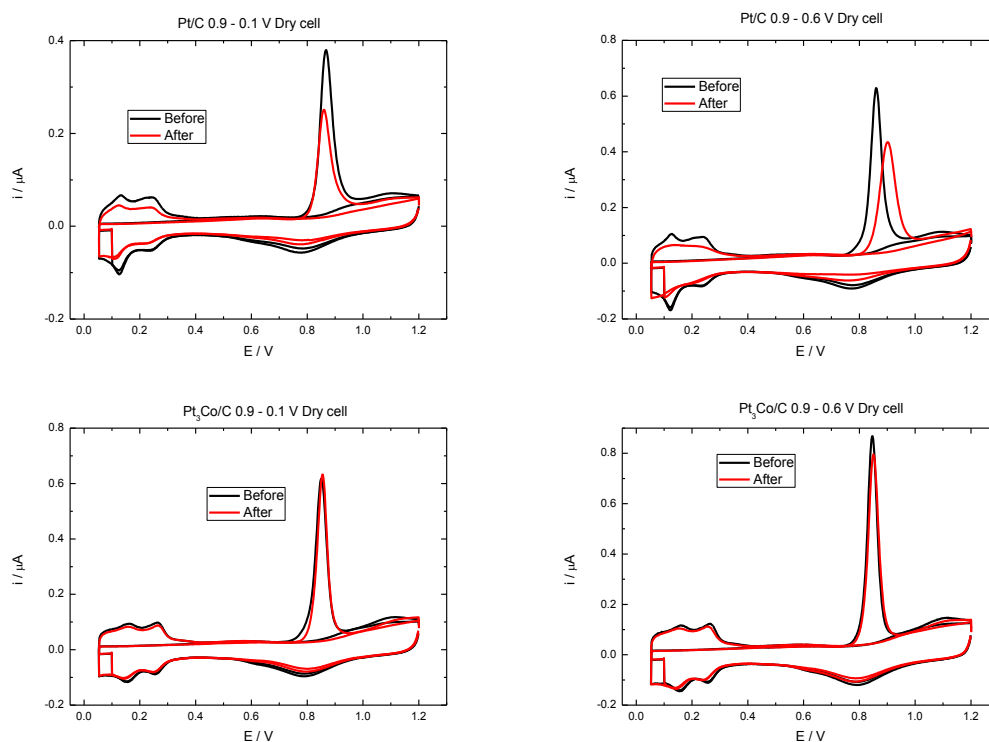


Figure R10: Voltampérogrammes de CO-stripping mesurés en acide sulfurique 0,1 M pour les catalyseurs Pt/C et $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ immobilisés dans une UMEC, avant et après vieillissement effectuée en cellule sèche : interface UMEC|Nafion 115, en absence d'électrolyte liquide durant le vieillissement.

Les mesures d'activité de RRO réalisées en cellule sèche avant et après ces vieillissements confirment ces tendances. Pour le Pt/C, l'activité s'améliore un peu après le protocole 0,9 – 0,1 V vs. ERH en raison de l'augmentation de la taille moyenne des cristallites, tandis qu'elle diminue sensiblement (à la fois en termes de potentiel de début de réaction et de courant limite) après le protocole 0,9 – 0,6 V vs.

ERH. Dans ce cas, les particules sont de moins en moins nombreuses à la surface du carbone et plus petites, deux effets rédhibitoires pour la RRO.

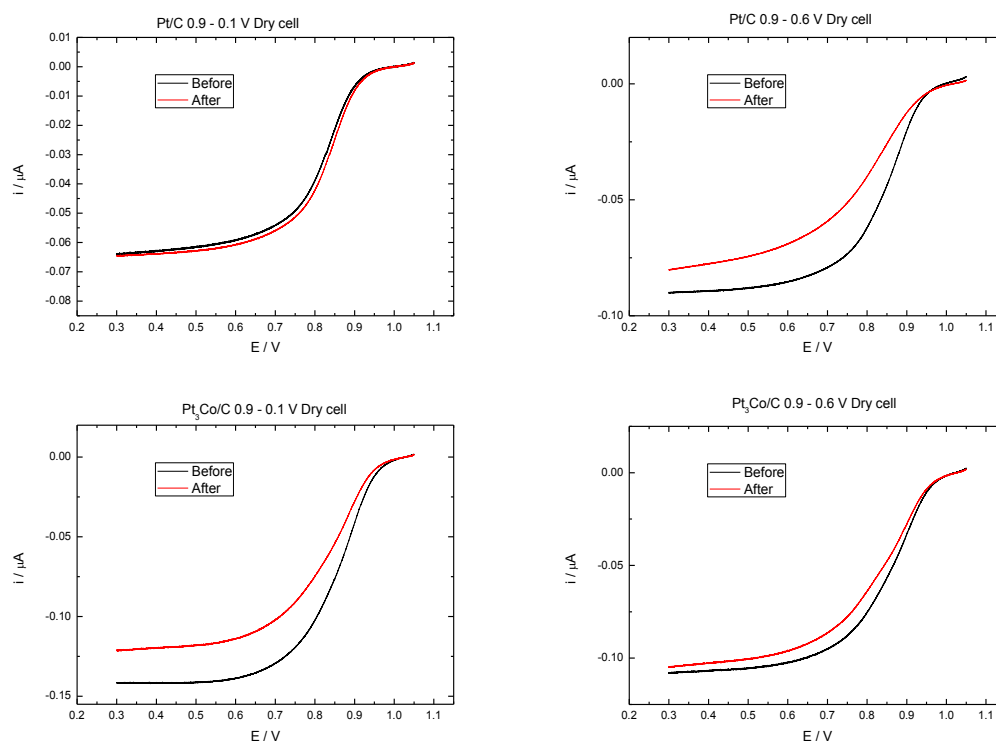


Figure R11: Voltampérommes de RRO mesurés en cellule sèche pour les catalyseurs Pt/C et Pt₃Co/C immobilisés dans une UMEC, avant et après vieillissement effectuée en cellule sèche : interface UMEC|Nafion 115, en absence d'électrolyte liquide durant le vieillissement et la caractérisation de RRO.

Des vieillissements identiques ont été réalisés en configuration ILTEM sur une membrane de Nafion[®] (figure R12). Les processus de dégradation qui avaient été mesurés en électrolyte liquide restent pertinents (coalescence, re-précipitation, migration et détachement de nanoparticules), mais la fréquence de chaque processus est différente en milieu électrolyte solide polymère. Par exemple, la perte de nanoparticules (par dissolution complète de l'alliage ou décrochement du substrat carbone) et la corrosion du carbone sont beaucoup moins intenses. En revanche, certains processus semblent plus intenses qu'en électrolyte liquide : le grossissement

des nanoparticules (quand la borne inférieure de potentiel appliquée le permet, *i.e.* 0,1 V vs. ERH) et la formation d'agglomérats sont des exemples pertinents. Il est possible de rendre compte de l'ensemble de ces effets par la baisse de la quantité d'eau présente dans le milieu (par rapport aux mesures en électrolyte liquide) : l'eau est nécessaire pour corroder le carbone, mais permet aussi de « diluer » les ions Pt^{z+} et de favoriser leur diffusion « loin » de l'interface Pt(Co)/C, rendant ainsi moins probable le redépôt en électrolyte liquide. En conséquence, les mécanismes de maturation d'Ostwald et de migration des cristallites deviennent réellement prépondérants en cellule sèche, et prennent le pas sur la corrosion du carbone et la dissolution des nanoparticules d'alliage.

Pour finir cette étude, des vieillissements similaires ont été appliqués à des cellules unitaires de PEMFC utilisant les mêmes catalyseurs (Pt/C et $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$). Les résultats obtenus s'accordent tout à fait avec les données ILTEM et électrochimiques obtenues en cellule sèche. Les données de CO stripping montrent par exemple que les processus mis en œuvre en vieillissement PEMFC concernent principalement le grossissement des particules par redéposition (également visualisé par ILTEM), les ions Pt^{z+} restant piégés dans les couches actives pendant une durée suffisante pour que la maturation d'Ostwald soit favorisée, en accord avec les observations de la littérature pour des vieillissements « réels » en PEMFC [20, 34]. Pour les deux protocoles de vieillissement, on note que la sphéricité après électrochimie est légèrement plus grande lorsqu'on la compare avec les résultats obtenus en électrolyte liquide, probablement en raison du manque d'eau qui ne favorise pas la corrosion du carbone. Enfin, les courbes de performance des piles à combustible (Figure R13) montrent que l'activité du Pt/C s'améliore après les vieillissements, probablement en raison (i) du grossissement des particules de platine, favorable à la RRO et (ii) de la

plus faible corrosion du carbone en milieu exempt d'eau liquide. Là encore, le Pt₃Co/C fait exception à la règle en raison de la dissolution irréversible et rédhibitoire du Co, qui contrebalance l'augmentation de taille moyenne des cristallites.

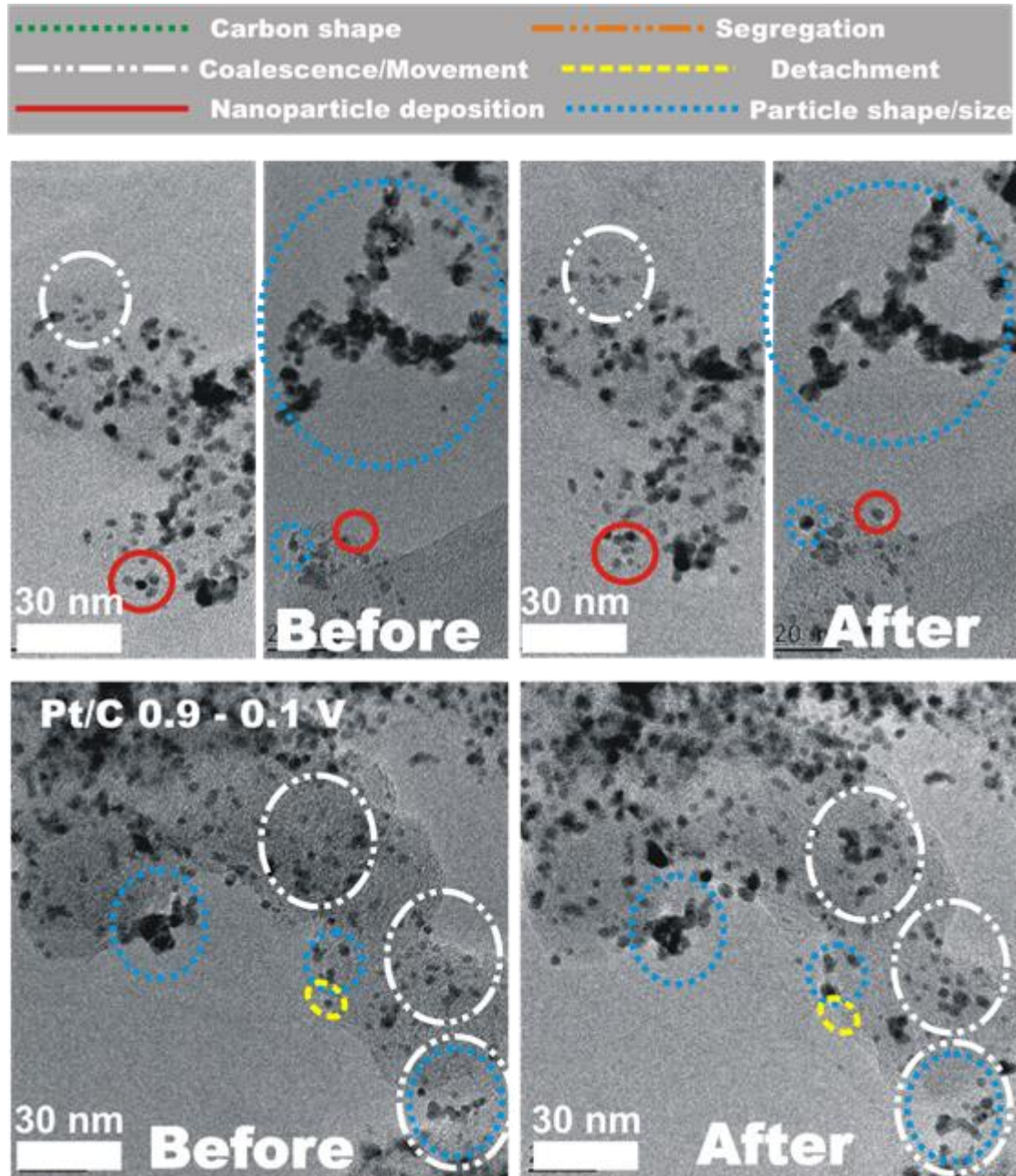


Figure R12 : Exemple de micrographies ILTEM obtenues pour Pt/C avant/après vieillissement 0,9 – 0,1 V vs. ERH mené en cellule sèche.

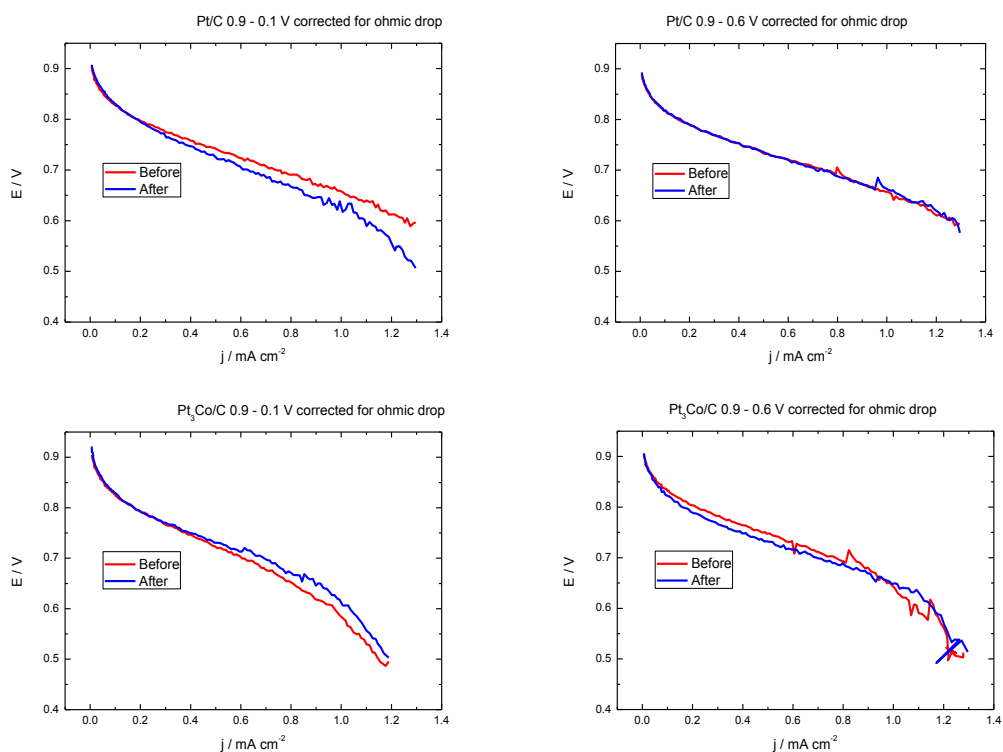


Figure R13: Courbes de polarisation obtenues pour des cellules unitaires de PEMFC avec des catalyseurs cathodiques Pt/C et Pt₃Co/C avant/après vieillissement 0,9 – 0,1 V et 0,9 – 0,6 V

5 – Conclusions

La présente étude montre clairement que les protocoles de vieillissement accéléré induit des modifications importantes de structures et de composition de nanoparticules d'électrocatalyseur Pt/C, PtCo/C et Pt₃Co/C. En particulier la taille, la forme et la composition des cristallites de Pt(Co) sont altérées, de même que le substrat carbone. La magnitude de ces dégradations dépend des bornes supérieures et inférieures appliquées pour le vieillissement, ainsi que du caractère « dynamique » de la procédure (en statique, les dégradations sont en général moindre). Sans surprise, les protocoles qui utilisent 1,05 V vs. ERH comme borne supérieure de vieillissement

sont plus agressifs que ceux où la borne supérieure est fixée à 0,9 V vs. ERH. On note aussi que la borne inférieure influe sur la nature des modifications morphologiques des catalyseurs, une limite fixée à 0,6 V vs. ERH étant plus à même de favoriser une corrosion « constante » du carbone et des nanoparticules de Pt(Co) (d'une réduction prononcée de la taille moyenne des nanoparticules de Pt(Co) et une activité intrinsèque de RRO amoindrie), tandis qu'à 0,1 V vs. ERH c'est la maturation d'Ostwald qui est très favorisée (re-dépôts des ions Pt^{2+}), conduisant à des nanoparticules de plus grande taille et une meilleure activité envers la RRO.

La comparaison des caractérisations par TEM et ILTEM des électrocatalyseurs Pt/C et Pt₃Co/C en interface électrolyte liquide ou membranes de Nafion® (électrolyte polymère) ont montré la grande influence de l'eau liquide sur les dégradations. Quand elle est présente, la dissolution irréversible des particules d'alliage et la corrosion du carbone sont favorisées. En son absence, l'électrolyte polymère « piège » les ions métalliques Pt^{2+} générés à haut potentiel, favorisant leur redépôt massif à bas potentiel, ce qui accroît beaucoup la taille des nanoparticules et améliore leur activité intrinsèque de RRO. Néanmoins, le Co ne bénéficie pas de cet avantage : il reste sous forme de Co^{2+} dans l'électrolyte, et sa perte est irrémédiablement rédhibitoire au fonctionnement des catalyseurs Pt-Co/C, que l'électrolyte soit solide ou liquide.

Lista de Figuras

Figura 1 - Possíveis formas de adsorção da molécula de oxigênio [51].	42
Figura 2 – Os dois modos básicos de operação de um microscópio eletrônico de transmissão, à esquerda o microscópio opera em modo de difração de elétrons e à direita em modo de formação de imagens [55].	47
Figura 3 – Mecanismos de degradação mostrando os processos de Ostwald ripening, coalescência, dissolução e reprecipitação e corrosão de carbono [31].	51
Figura 4– Mecanismos de degradação mostrando alguns processos de degradação e os potenciais nos quais eles ocorrem, extraído de [36] adaptado de [4].	51
Figura 5- Fotografias de microscopia e diagrama do ultra microeletrodo de cavidade (UMEC).	56
Figura 6 – Diagrama esquemático da célula seca extraído de [79].	57
Figura 7 – porta espécime de microscopia prestes a ser utilizado como eletrodo de trabalho.	61
Figura 8 – Padrão de difração dos catalisadores Pt/C e Pt ₃ Co/C.	65
Figura 9 – Micrografias dos eletrocatalisadores.	65
Figura 10– Histogramas da distribuição do tamanho de partículas obtidos a partir das micrografias de microscopia eletrônica de transmissão onde os insertos são os histogramas referentes a esfericidade das partículas.	66
Figura 11 – Voltamogramas cíclicos de Pt/C e Pt ₃ Co/C a 20 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ .	67
Figura 12 – CO stripping em ácido sulfúrico 1,0 mol L ⁻¹ , 20 mV s ⁻¹ e 25°C antes e depois da avaliação da ORR no mesmo eletrólito a 1mV s ⁻¹ .	68
Figura 13 – Curvas de polarização em estado quase estacionárias para Pt/C, onde a) 1 mV s ⁻¹ , varredura negativa em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ a diferentes rotações, b) 5 mV s ⁻¹ , nos dois sentidos de varredura em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ , c) comparação entre as duas velocidades de varredura e os dois sentidos de varredura e d) 1 mV s ⁻¹ , varredura negativa em Nafion [®] 115, utilizando um ultramicroeletrodo de cavidade.	70
Figura 14 – Espectros de XANES dos catalisadores polarizados em diferentes potenciais com e sem a presença de oxigênio.	72
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos da oxidação de uma monocamada de CO, para Pt/C, Pt ₃ Co/C e PtCo/C a 20 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ antes e depois do envelhecimento acelerado onde a) representa o protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH e b) representa o protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH.	74
Figura 16 – Micrografias dos catalisadores como recebidos e após envelhecimento acelerado.	78
Figura 17 – Histogramas obtidos por micrografias de TEM onde (a) Pt/C, (b) Pt ₃ Co/C e (c) PtCo/C antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos. As barras pretas são partículas não aglomeradas e as barras cinza correspondem às partículas aglomeradas e os insertos são a frequência da esfericidade das partículas, obtida de r_1/r_2 cujo r_1 é o maior diâmetro e r_2 o menor diâmetro da nanopartícula correspondente.	80
Figura 18 - Histogramas obtidos por micrografias de ILTEM onde (a) Pt/C, (b) Pt ₃ Co/C e antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos. Os insertos são a frequência da esfericidade das partículas, obtida de r_1/r_2 cujo r_1 é o maior diâmetro e r_2 o menor diâmetro da nanopartícula correspondente.	81
Figura 19 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH. (região 1 e 2)	85
Figura 20 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH (região 3)	86
Figura 21 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH.	87
Figura 22 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt ₃ Co/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH.	88
Figura 23 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt ₃ Co/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH.	89
Figura 24 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt ₃ Co/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH (maior magnificação)	90
Figura 25 – Espectros de XANES na borda L ₃ da Pt para eletrocatalisadores a 0,5 V vs ERH e 80°C antes e depois dos protocolos de envelhecimento, onde a) Pt/C e b) Pt ₃ Co/C	91
Figura 26 - Espectros de XANES na borda L ₃ da Pt para eletrocatalisadores a 0,9 V vs ERH e 80°C antes e depois dos protocolos de envelhecimento, onde a) Pt/C e b) Pt ₃ Co/C	92

Figura 27 – Curvas de polarização quase estacionárias para a redução de oxigênio antes e depois dos protocolos de envelhecimento em ácido sulfúrico 1,0 mol L ⁻¹ a 1 mV s ⁻¹ , onde a) 0,9 – 0,1 V e b) 0,9 – 0,6 V.	95
Figura 28– Curvas de polarização quase estacionárias para a reação de redução de oxigênio obtidos em ácido sulfúrico 1,0 mol L ⁻¹ a 1,0 mV s ⁻¹ .	96
Figura 29 – Histogramas obtidos por micrografias de TEM para Pt/C antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos. As barras pretas são partículas não aglomeradas e as barras cinza correspondem às partículas aglomeradas e os insertos são a frequência da esfericidade das partículas, obtida de r_1/r_2 cujo r_1 é o maior diâmetro e r_2 o menor diâmetro da nanopartícula correspondente.	100
Figura 30 – Histogramas obtidos por micrografias de TEM para Pt ₃ Co/C antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos. As barras pretas são partículas não aglomeradas e as barras cinza correspondem às partículas aglomeradas e os insertos são a frequência da esfericidade das partículas, obtida de r_1/r_2 cujo r_1 é o maior diâmetro e r_2 o menor diâmetro da nanopartícula correspondente.	101
Figura 31 – Histogramas obtidos por micrografias de TEM para PtCo/C antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos. As barras pretas são partículas não aglomeradas e as barras cinza correspondem às partículas aglomeradas e os insertos são a frequência da esfericidade das partículas, obtida de r_1/r_2 cujo r_1 é o maior diâmetro e r_2 o menor diâmetro da nanopartícula correspondente.	102
Figura 32 – Voltamogramas cíclicos da oxidação de uma monocamada de CO, para Pt/C, Pt ₃ Co/C e PtCo/C a 20 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ antes e depois do envelhecimento acelerado onde a coluna esquerda representa o protocolo de envelhecimento 1,05 – 0,10 V vs ERH e a coluna direita representa o protocolo de envelhecimento 1,05 – 0,65 V vs ERH.	106
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos da oxidação de uma monocamada de CO, para Pt/C, Pt ₃ Co/C e PtCo/C a 20 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ antes e depois dos envelhecimentos acelerado 0,9 V, 0,6 V e 0,1 V vs ERH.	107
Figura 34 – Espectros de XANES na borda L ₃ da Pt para eletrocatalisadores a 0,5 V vs ERH e 0,9 V vs ERH a 80°C antes e depois dos protocolos de envelhecimento utilizando saltos potencistáticos.	108
Figura 35 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt ₃ Co/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH na célula seca.	115
Figura 36 – CO stripping antes e depois o envelhecimento em célula seca a 20 mV s ⁻¹ .	117
Figura 37 – Curvas de polarização obtidas em Nafion [®] 115 utilizando UMEC a 1,0 mV s ⁻¹ .	118
Figura 38 – Histogramas antes e depois do envelhecimento em célula unitária..	120
Figura 39 – CO stripping antes e depois do envelhecimento em uma célula unitária tipo PEM. T = 25 °C.	122
Figura 40 – Curvas de polarização em célula unitária de célula combustível tipo PEM antes e depois dos envelhecimentos, obtidas com Nafion [®] 115 como membrana, a 80°C, utilizando-se O ₂ no cátodo e H ₂ no ânodo e a 1 atm.	123

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Partículas e seus respectivos comprimentos de onda	46
Tabela 2 – Análise composicional via X-EDS	66
Tabela 3 – Tamanho médio de cristalitos obtidos por 3 metodologias diferentes	68
Tabela 4 – Valores de atividade obtidos em diversos meios e parâmetros, a 25°C. Os valores de atividade foram obtidos a 0,85 V vsERH e apresentados em $\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$.	70
Tabela 5 – Composição do catalisador antes e depois do envelhecimento obtido por X-EDS.	76
Tabela 6 – Tamanho médio de partículas obtido por microscopia eletrônica de transmissão antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos	79
Tabela 7 – Atividade específica antes e depois do envelhecimento	97
Tabela 8 – Tamanho médio de partícula antes e depois dos envelhecimentos obtidos via TEM	103
Tabela 9 – Composição antes e depois dos envelhecimentos com saltos potencistáticos	104
Tabela 10 – Composição antes e depois dos envelhecimentos para os envelhecimentos utilizando potenciais fixos.	105
Tabela 11 – Atividade específica antes e depois dos envelhecimentos	109
Tabela 12 – Atividade específica antes e depois dos envelhecimentos	109
Tabela 13 – Atividade específica antes e depois do envelhecimento (UMEC)	119
Tabela 14 – Composição dos eletrocatalisadores antes e depois dos envelhecimentos obtidos via X-EDS	119
Tabela 15 – Tamanho médio de partículas obtidos antes e depois do envelhecimento em uma célula unitária tipo PEM	121

SUMÁRIO

Resumo	1
Abstract	2
Résumé étendu en français	3
Lista de Figuras	32
Lista de Tabelas	34
SUMÁRIO	35
1 – Introdução	37
1.1 – Células a combustível.....	37
1.2 – A reação de redução de oxigênio.....	40
1.3 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	44
1.4 – Mecanismos de degradação de nanopartículas baseadas em Pt suportadas em carbono de alta área superficial.....	49
2 – Objetivos	54
3 – Procedimento experimental	55
3.1 – Materiais utilizados.....	55
3.2 – Estudos eletroquímicos.....	55
3.3 – Procedimentos para realização dos envelhecimentos eletroquímicos acelerados.....	58
4 – Resultados e Discussão	63
4.1 – Caracterização e estudo da reação de redução de oxigênio nos materiais de Pt/C e ligas de Pt-Co/C como recebidos.....	64
4.1.1 – Caracterização dos materiais.....	64
4.1.2 – Estudos da reação de redução de oxigênio.....	69
4.2 – Estudos da estabilidade dos materiais, com acompanhamento via ILTEM....	73
4.2.1 – Efeitos dos saltos potencioestáticos na composição, na estrutura e na morfologia dos eletrocatalisadores.....	73
4.2.2 – Caracterização dos electrocatalisadores via espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	90
4.2.3 – Atividade frente à reação de redução de oxigênio.....	93
4.3 – Estudo da estabilidade dos materiais com protocolos de envelhecimento mais agressivos.....	98
4.3.1 – Efeitos morfológicos e composicionais.....	98
4.4 – Estudo por ILTEM da estabilidade dos materiais em eletrólito polimérico de Nafion®.....	111
4.4.1 – Efeitos dos saltos potencioestáticos na composição, estrutura e morfologia dos eletrocatalisadores em eletrólito polimérico.....	111
4.4.2 – Resultados Eletroquímicos.....	116
5. Observações finais	126
6. Referências Bibliográficas	128

1 – Introdução

1.1 – Células a combustível

Nas últimas décadas a demanda por energia elétrica vem crescendo graças às inovações tecnológicas e ao crescente uso dos dispositivos portáteis, tais como telefones celulares, computadores portáteis entre outros. Além disso, há uma preocupação crescente quanto ao uso desenfreado de combustíveis fósseis pelos prejuízos que podem causar ao meio ambiente. Neste contexto uma auspiciosa fonte de energia limpa e renovável vem sendo muito estudada atualmente, que é a chamada célula a combustível, cujo funcionamento é similar ao de uma célula galvânica (pilha), porém que pode ter seus reagentes continuamente alimentados. O seu princípio de funcionamento remonta desde a época de Grove, que no ano de 1839 [44] percebeu que ao utilizar Pt como eletrodos, a reação de eletrólise do ácido sulfúrico era revertida, ou seja, o cátodo em contato com oxigênio e o ânodo com hidrogênio produzia uma diferença de potencial. Assim como uma célula galvânica simples onde se oxida uma substância no ânodo e se reduz outra no cátodo, havia a geração de energia elétrica. Com o passar do tempo o avanço da tecnologia permitiu a criação de células com alto fluxo de corrente e densidade de energia, graças ao uso de nanopartículas de platina suportadas em carbono de alta área superficial na preparação

dos eletrodos. O uso do carbono de alta área superficial é justificado pelo fato de ser um bom condutor elétrico, possuir a capacidade de estabilizar as nanopartículas de platina e fazer com que estas também apresentem uma alta área superficial eletroativa, o que permite que se obtenha uma maior densidade de corrente por massa do catalisador.

Existem inúmeros tipos de células a combustível, que são classificadas de acordo com o combustível utilizado e o tipo de eletrólito. Dentre as células que utilizam hidrogênio como combustível, que será o foco deste trabalho, pode-se citar os seguintes exemplos[44, 45]:

- As células de eletrólito polimérico (PEMFC): Indicadas para o uso em dispositivos móveis-portáteis, apresentam baixa temperatura de operação e produzem alta densidade de corrente.

- As células alcalinas (AFC): estas operam em baixas temperaturas, utilizam eletrólito líquido ($\text{KOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$) e são aplicadas em dispositivos que requerem alta potência e mobilidade tais como veículos elétricos; seus eletrocatalisadores podem ser manufaturados a partir de materiais não nobres (mais baratos) tais como metais de transição 3d.

- As células de ácido fosfórico (PAFC): operam em temperaturas da ordem de 200°C e normalmente são utilizadas em aplicações estacionárias com consumo da ordem de 200 kW.

- As células de carbonato fundido (MCFC) e as de óxido sólido (SOFC): Operam em altas temperaturas ($\sim 600^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$) e são utilizadas em aplicações estacionárias de alto consumo da ordem de MW.

Apesar de terem um princípio de funcionamento semelhante, o mecanismo responsável pela geração de energia difere entre elas principalmente devido ao eletrólito utilizado. Por exemplo, as células que possuem como eletrólito um material essencialmente ácido (PEMFC ou PAFC), este servirá como substrato para o transporte de íons H^+ proveniente do ânodo até o cátodo formando água no cátodo, enquanto que as células alcalinas o íon transportado é o OH^- que circula no sentido oposto, sendo a água formada no ânodo. Já nas de óxido sólido o material transportado é o O^{2-} do cátodo ao ânodo, sendo a água formada no ânodo. Por fim as células de carbonato fundido são similares as de óxido sólido mas o íon transportado é CO_3^{2-} pois injeta-se no cátodo oxigênio e dióxido de carbono. O CO_3^{2-} no ânodo reage com H^+ formando água e regenerando o dióxido de carbono que é re-injetado no cátodo. Além disso, as células a combustível que trabalham em baixas temperaturas normalmente usam nanopartículas de Pt como catalisadores tanto no ânodo quanto no cátodo, pois estas apresentam alta área superficial ativa, além de elevada atividade catalítica. Entretanto, as células de temperaturas mais altas, que já são favorecidas termodinamicamente e cineticamente pela alta temperatura, normalmente não utilizam partículas muito pequenas, pois estas não são estáveis nestas condições.

Ainda que usem metais nobres para a confecção dos eletrodos, as células do tipo PEMFC são as mais indicadas para o uso em dispositivos portáteis e em veículos elétricos devido às suas características como baixa temperatura de operação, partida a frio e a alta eficiência/densidade de energia. Outra característica é o uso de eletrólito polimérico que minimiza problemas de vazamento e de cruzamento de gás, além do que a reduzida espessura da membrana (distância entre eletrodos) evita quedas ôhmicas elevadas [45].

1.2 – A reação de redução de oxigênio

O estudo de materiais eletródicos aplicados a cátodos para a redução de oxigênio é muito importante para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos capazes de gerar energia ou mesmo produtos químicos de importância econômica, tais como células a combustíveis, baterias metal-ar, eletrolisadores etc. Em geral, a fim de melhorar o desempenho dos dispositivos eletroquímicos, os eletrocatalisadores são utilizados de forma nanoestruturada, pois apresentam alta área e conseqüentemente alta atividade, suportados em materiais condutores elétricos, em geral, carbono de alta área superficial. Como o cátodo trabalha em altos potenciais, os metais nobres são os mais indicados para o uso como eletrocatalisador, pois possuem elevados potenciais de oxidação e normalmente apresentam atividade eletrocatalítica mais alta que os demais materiais. Entretanto a eletro-redução de oxigênio, que ocorre no cátodo das células a combustível, é muito lenta se comparada a outros processos eletroquímicos, tais como, a oxidação de hidrogênio que ocorre no ânodo.

Neste âmbito, a baixa cinética da redução de oxigênio faz com que novos materiais sejam desenvolvidos e estudados como catalisadores desta reação, além da Pt. Na maior parte das vezes as nanopartículas de Pt são modificadas com um metal de transição tais como Fe, Co, Ni, V e Cr [1, 7-15] formando ligas metálicas de modo que haja um efeito eletrônico que auxilie na eletrocatalise da redução de oxigênio. Apesar da melhora observada nestes catalisadores modificados a estabilidade destes materiais ainda é uma questão sob intensa investigação [16-23, 43, 46-49].

A reação de redução de oxigênio pode ocorrer segundo os mecanismos descritos abaixo[50-52].

Mecanismo direto:

Meio ácido:



Meio alcalino



Mecanismo peróxido:

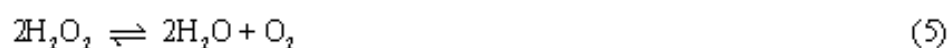
Meio ácido:



seguido por



ou por



Meio alcalino:



seguido por:



ou por:



Os potenciais apresentados correspondem aos valores no estado padrão vs. eletrodo de referência de hidrogênio a 25°C.

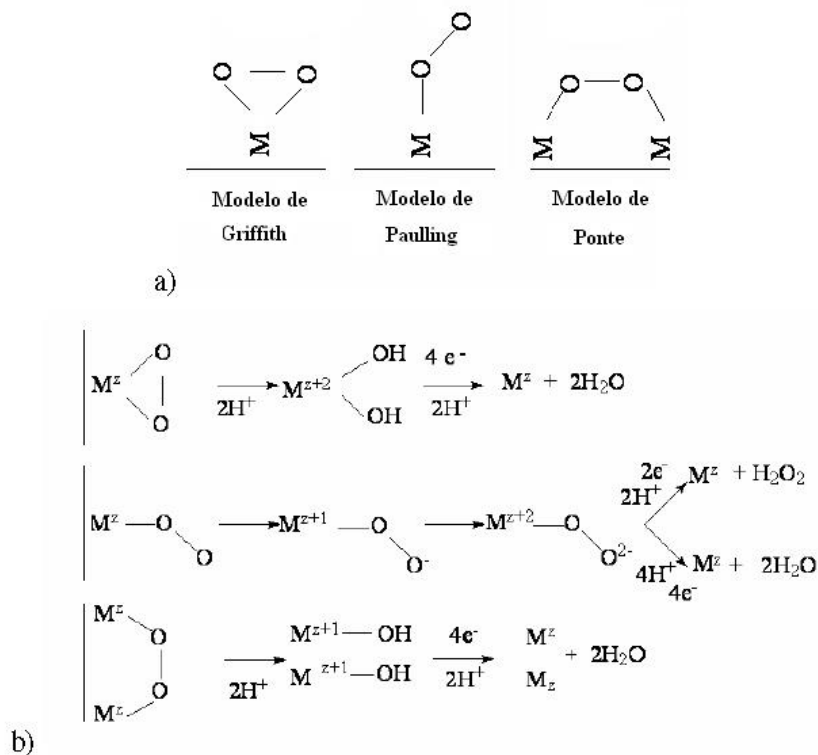


Figura 1 - Possíveis formas de adsorção da molécula de oxigênio [51].

A Figura 1 apresenta as possíveis rotas reacionais para a redução de oxigênio: a molécula de O_2 se adsorve por 3 formas distintas na superfície do metal catalisador, sendo descritas pelos modelos de Griffith, Pauling e Ponte [51]. Se a adsorção ocorrer via Griffith e Ponte o mecanismo de reação envolverá 4 elétrons, caso contrário, se seguir o modelo de Pauling, a reação poderá envolver 2 ou 4 elétrons, produzindo peróxido ou água, respectivamente, como produto de reação. Estas rotas podem ocorrer de forma simultânea, sendo que a dominância de uma ou mais etapas dependerá do material catalítico, das condições experimentais e também da disposição dos sítios ativos, ou seja, no caso das nanopartículas, do seu tamanho e geometria e no caso dos eletrodos lisos, dos defeitos e faces cristalográficas expostos.

A forma com que a molécula de oxigênio se adsorve tem um grande impacto na atividade catalítica o que implica que a atividade depende do material eletródico, sendo isto devido ao fato de que a adsorção de oxigênio depende da quantidade de

elétrons desemparelhados. Segundo Rao et al [53] quanto maior o número de elétrons desemparelhados, maior a quantidade de óxidos na superfície do metal, o que desfavorece a RRO.

Como se sabe, a adsorção é uma etapa determinante no processo catalítico e assim é importante que o catalisador seja apto a adsorver os intermediários de reação, mas por outro lado, a força de ligação do intermediário adsorvido não deve ser excessiva, de modo que o intermediário desorva facilmente. Em outras palavras, um metal com muitos elétrons desemparelhado resulta em uma boa adsorção e um bom recobrimento de moléculas de oxigênio, mas apresenta uma fraca desorção dos mesmos, enquanto que, um metal que apresente poucos elétrons desemparelhados apresenta um fraco recobrimento de oxigênio e a desorção é facilitada. Mukerjee *et al* [54] propuseram que ligas de Pt com outros metais de transição do terceiro período (Cr, Ni ou Co) alteram a eletronegatividade do metal catalisador alterando a força de adsorção das moléculas de oxigênio e também o grau de recobrimento por óxidos superficiais. Ao se formar a liga metálica, a eletronegatividade do metal catalisador aumenta, a diferença de eletronegatividade diminui e conseqüentemente a força de ligação adsorbato-catalisador também diminui. Além disso, o grau de cobertura por óxidos provenientes do eletrólito também diminui favorecendo a formação de mais sítios livres para a adsorção de O₂, explicando a melhor atividade de ligas de Pt quando comparadas a Pt pura.

Outro fator importante para a atividade frente redução de oxigênio é o tamanho de partícula; quanto maior a partícula maior a atividade específica, ou seja, gera-se mais corrente por área de material ativo, mas perde-se em densidade de corrente mássica. A atividade mássica por sua vez resulta em maiores desempenhos quando se tem maior densidade de área, ou seja, partículas com tamanho da ordem de

alguns nanômetros apresentam as maiores atividades, porém esta atividade volta a decrescer se a partícula apresentar diâmetros menores que 1 nanômetro, pois neste caso diminuem os números efetivos de sítios ativos para reação. Alguns pesquisadores [24-28] mostraram que a atividade catalítica de uma partícula está diretamente relacionada ao seu tamanho, pois ao aumentar a relação de átomos na superfície, há um aumento na vacância da banda d tornando os átomos catalisadores mais eletronegativos e como discutido anteriormente, aumentando a atividade do eletrocatalisador. Além disso, ao se variar o tamanho da partícula altera-se a geometria superficial, fazendo com que a fração de átomos do tipo (100) e (111) da platina também se altere de tal forma que a energia e a quantidade de sítios ativos são diferentes em cada tamanho de partícula.

1.3 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A curiosidade do ser humano em observar objetos cada vez menores, foi a força motriz para o desenvolvimento da área de microscopia. Juntamente com o crescente avanço na nanotecnologia e nanociência, houve uma grande melhoria na tecnologia referente ao microscópio eletrônico, de forma que hoje é possível observar o mundo nanoscópico em escalas subatômicas.

O funcionamento do microscópio eletrônico, apesar de parecer complicado, é muito próximo ao microscópio de luz visível, inclusive no que se refere à configuração das lentes. As grandes diferenças são entre outras, o uso de elétrons como fonte de radiação, o uso de lentes elétricas/magnéticas e o custo de fabricação e manutenção.

O uso de elétrons para formação de imagens de microscopia data da década de 1930 quando Knoll e Ruska desenvolveram um microscópio eletrônico primitivo e precário. Sua magnificação não era muito maior que se conseguia em um microscópio de luz visível, mas estava criado o predecessor dos equipamentos mais avançados em microscopia. Quando se trata da magnificação de objetos em escala nanométrica, o problema na construção de um microscópio reside na construção das lentes eletromagnéticas, porque elas naturalmente apresentam aberrações, desvios e distorções. Quando comparadas a boas lentes de vidro, as lentes magnéticas seriam como o fundo de uma garrafa de vidro [55]; apesar desta desvantagem, ao se utilizar elétrons, teoricamente consegue-se uma resolução muito maior do que quando se utiliza luz visível, como se pode verificar segundo o limite de resolução angular de Rayleigh:

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\mu \sin \beta} \quad (9)$$

onde λ é o comprimento de onda, β é o semi-ângulo de coleta da lente de magnificação, μ é o índice de refração do meio e δ é a menor distância distinguível entre dois pontos. E utilizando-se a Tabela 1, obtém-se que a resolução teórica para o microscópio de luz visível é da ordem de 300 nanômetros, porém para o valor do comprimento de onda do elétron e do próton são muito inferiores ao tamanho de um átomo. Entretanto esses valores são teóricos e como mencionado anteriormente o limitante desta tecnologia são as lentes magnéticas pois seria impossível construir lentes magnéticas perfeitas. Felizmente na atualidade existem corretores de aberrações que melhoram muito a qualidade de imagem obtida, chegando a resoluções da ordem

de poucos angstroms, alguns até mesmo menores que 1 Å. Por outro lado, ao se verificar o valor do comprimento de onda de prótons, percebe-se que é menor quando comparados a elétrons, mas o motivo de não se utilizar prótons como fonte de radiação é o fato dos prótons interagirem com a matéria muito mais violentamente que elétrons, fazendo com que o espécime se degrade muito rapidamente, não sendo viável para o uso em formação de imagens.

Tabela 1 – Partículas e seus respectivos comprimentos de onda

Partícula	Comprimento de onda (nm)
Fótons	~550 @ 2 eV
Elétrons	~0,004 @ 100 keV
Prótons	~0,0003 @ 10 keV

A grande vantagem em se utilizar lentes magnéticas é que se pode ajustar o ponto focal apenas alterando a corrente que passa pelos fios condutores sem ter que movê-las fisicamente. Sendo assim, a construção mecânica é mais simples e, além disso, pode-se fazer um estudo de difração de elétrons do material apenas ajustando o feixe alterando-se a corrente utilizada pelas lentes, como pode ser observado na Figura 2.

Além da difração de elétrons, que é uma técnica muito poderosa para análise estrutural do material, existem várias outras técnicas que podem ser utilizadas e/ou acopladas com o microscópio eletrônico de transmissão, como por exemplo, a microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura, que nada mais é do que utilizar o feixe de elétrons na forma de uma sonda que percorre toda a área em questão formando uma imagem de alto contraste. Esta técnica acoplada às técnicas

analíticas como espectroscopia de energia dispersiva de raios X ou espectroscopia de perda de energia de elétrons, por exemplo, permite formar imagens mapeando-se a distribuição dos elementos presentes na amostra.

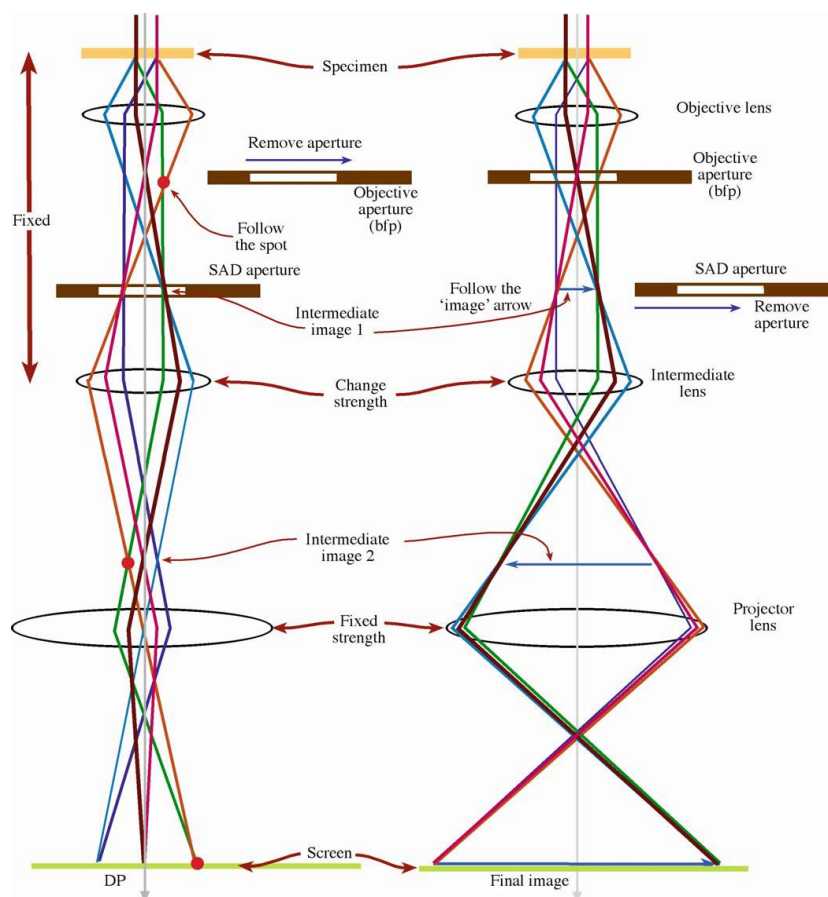


Figura 2 – Os dois modos básicos de operação de um microscópio eletrônico de transmissão, à esquerda o microscópio opera em modo de difração de elétrons e à direita em modo de formação de imagens [55].

Uma nova técnica desenvolvida por Mayrhofer et al. [37] fez com que definitivamente o estudo da microscopia eletrônica de transmissão e os estudos eletroquímicos de eletrocatalisadores suportados em carbono de alta área superficial fossem acoplados um ao outro em um nível onde é possível estudar uma mesma partícula antes e depois de ensaios eletroquímicos. Tal técnica conhecida como microscopia eletrônica de transmissão de localidade idêntica (ILTEM) é muito

poderosa pois permite a observação e análise do comportamento, e das transformações morfológicas, estruturais e composicionais das nanopartículas e seu suporte utilizados em eletrocatalise para células a combustível, auxiliando assim a compreensão, entre outros fenômenos, dos mecanismos de degradação do eletrocatalisador.

Até agora apenas alguns poucos trabalhos fizeram uso desta técnica para o estudo de eletrocatalisadores de ligas metálicas baseadas em platina observando principalmente o suporte de carbono e as partículas metálicas [56, 57], e a degradação de Pt/C em alta temperatura em condições de redução de oxigênio [41, 58]. Nestes trabalhos, a degradação dos catalisadores foi atribuída principalmente à corrosão do carbono e aos processos de dissolução e redeposição metálica. Mais recentemente, Dubau et al [36] realizaram um estudo de degradação do carbono e Yu et al [59] apresentaram imagens de tomografia eletrônica e imagens via espectroscopia de perda de energia de elétrons, antes e depois da ciclagem de eletrodos compostos por catalisadores de Pt₃Co/C entre 0,6 e 1,0 V vs ERH e entre 0,05 e 1,2 V vs ERH (30000 vezes, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$). Os efeitos mais significativos observados foram o crescimento das partículas por coalescência, o deslocamento das nanopartículas pelo suporte de carbono e também a formação de uma fina casca de platina sobre a nanopartícula formada por um núcleo de liga metálica. Schlögl et al [57] e Meier et al [60] mostraram resultados interessantes de microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (STEM) de localidade idêntica e também resultados de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de localidade idêntica, mostrando as transformações das nanopartículas de Pt₃Co/C após a degradação em ácido perclórico a 0,1 mol L⁻¹ via ciclagem de potencial entre 0,4 e 1,4 V vs ERH até 7200 ciclos a 1,0 V s⁻¹. Corrosão de carbono, aglomeração, crescimento, dissolução e coalescência foram os

fenômenos mais importantes ocorridos durante este teste de envelhecimento acelerado. No entanto estes trabalhos e alguns outros [2, 61-64] geralmente fazem os testes de envelhecimento em meio aquoso, este trabalho ilustrará algumas das diferenças encontradas entre os processos de degradação que ocorrem em meio aquoso e em meio polimérico.

1.4 – Mecanismos de degradação de nanopartículas baseadas em Pt suportadas em carbono de alta área superficial

Sabe-se que a atividade de eletrocatalisadores baseados em Pt varia de acordo com a estrutura, morfologia e tamanho de partícula, [2, 24, 25, 27-31] e que estes eletrocatalisadores sofrem severas modificações quando utilizadas em uma célula a combustível em condições operacionais [22, 32-35, 43].

Quando se analisa a degradação do desempenho de uma célula a combustível do tipo PEMFC deve-se sempre levar em consideração todo o conjunto, pois a degradação pode ocorrer no eletrólito, na camada ativa, na camada de difusão e no eletrocatalisador, onde pode ocorrer corrosão do suporte de carbono e das partículas de Pt [1-3, 5, 6] . No caso das nanopartículas verifica-se que ocorre basicamente um considerável aumento no seu tamanho médio que leva a uma menor área ativa e conseqüentemente uma menor atividade mássica. Pode-se citar, entre outras, as seguintes causas para este efeito: (1) o “Ostwald ripening” pelo qual as partículas menores se dissolvem e se re-depositam em partículas maiores, (2) re-precipitação, sendo que neste caso as partículas se dissolvem e seus íons migram para a fase ionomérica e se precipitam em um novo sítio formando novas partículas e (3) coalescência: aqui duas ou mais partículas se fundem ou se soldam umas às outras

para formar uma partícula maior, porém a simetria destas fica completamente afetada, mudando de forma esférica para formas ovaladas ou mesmo de aglomerado com formas dissimétricas, (4) dissolução irreversível de Pt, sendo que neste caso específico o tamanho da partícula não aumenta, pelo contrário, diminui pois os átomos de Pt na forma de íons são lixiviados para o ionômero e ficam distantes o suficiente de forma que não haja mais interação entre estes íons e o eletrodo e (5) partículas que se soltam do suporte de carbono devido à corrosão do suporte ou por algum processo mecânico. Cada mecanismo de degradação apresentado é caracterizado por elementos distintos na evolução do tamanho médio de partículas, por exemplo o mecanismo (1) é caracterizado pela diminuição da quantidade de pequenas partículas e aumento na quantidade de partículas maiores, levando a um deslocamento do histograma de distribuição de partículas. Para o caso do mecanismo (2) a distribuição de partículas se torna menos regular, perde a característica de um pico gaussiano, no entanto, aumenta a densidade de partículas. O caso (3) leva a uma diminuição da quantidade de partículas aumentando a densidade das partículas maiores. Finalmente, o caso (4) induz uma pequena redução da quantidade de partículas (pois as menores dissolvem). No entanto, deve-se levar em consideração que estes efeitos sempre ocorrem simultaneamente, porém alguns com mais intensidade que outros, dependendo do processo de envelhecimento eletroquímico envolvido [2, 3]. A Figura 3 e a Figura 4 ilustram estes fenômenos.

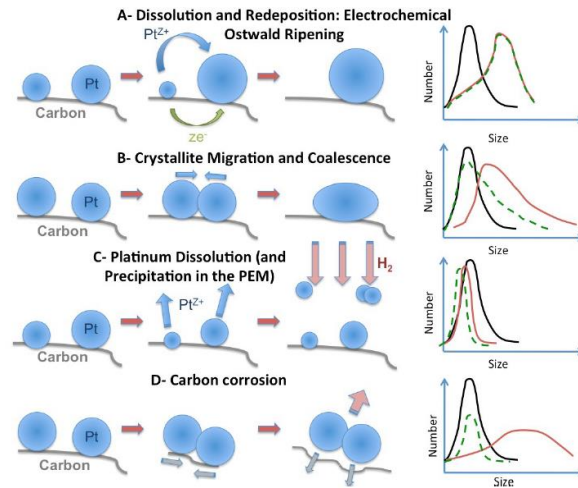


Figura 3 – Mecanismos de degradação mostrando os processos de Ostwald ripening, coalescência, dissolução e reprecipitação e corrosão de carbono [31].

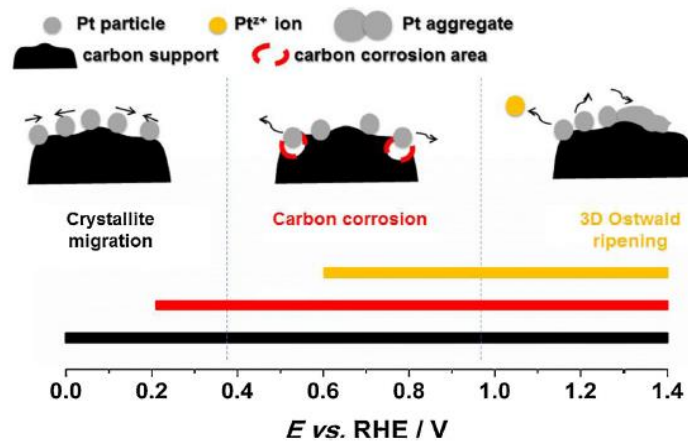
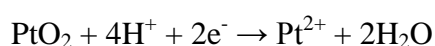


Figura 4– Mecanismos de degradação mostrando alguns processos de degradação e os potenciais nos quais eles ocorrem, extraído de [36] adaptado de [4].

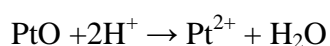
Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos no intuito de se estudar a estabilidade de células a combustível, sendo que na maior parte dos casos os estudos são feitos baseados em acelerar os mecanismos de degradação a partir de ensaios eletroquímicos. Há estudos teóricos de estabilidade [65], estudos que fizeram os testes de envelhecimento diretamente em células unitárias com membranas de Nafion[®] [1, 19, 21, 22, 35, 66], outros ainda os que utilizaram uma célula eletroquímica composta

por três eletrodos em eletrólito líquido; neste caso o eletrodo de trabalho consiste em eletrodos de disco com uma camada fina de catalisador [2, 67-69]. Sobre os procedimentos de envelhecimento acelerado pode-se destacar os que utilizam a ciclagem de potencial em diferentes perfis, como por exemplo, ondas quadradas [66, 70, 71] e ondas triangulares [1, 69]. Além do mais, os envelhecimentos têm sido feitos também sob atmosfera de oxigênio ou sob gás inerte, porém em ambos os casos os resultados indicam valores próximos de perda de área ativa, e assim sendo, por conveniência a maioria dos envelhecimentos eletroquímicos são feitos sob gás inerte [72].

No geral tem sido observado que a platina apresenta solubilidade em eletrólitos ácidos, o que facilita os processos de degradação do tipo, “Ostwald ripening” e dissolução das partículas. Os processos de dissolução da Pt dependem basicamente do valor de potencial aplicado; a dissolução aumenta conforme o potencial cresce até valores de potenciais próximos a 1,1 V vs ERH e acima disso volta a decrescer devido à formação de uma camada de óxido que protege o metal. [73]. Portanto para os casos em que se pretende fazer ciclagens do eletrodo a fim de se acelerar o processo de envelhecimento, a varredura a potenciais positivos deve partir de um valor situado abaixo do potencial de oxidação da Pt (algo em torno de 0,7 V vs ERH) e avançar até potenciais elevados (acima de 0,9 V). Dependendo da velocidade de varredura, a formação de óxidos de platina não é rápida o suficiente para evitar a rápida dissolução do metal; já a varredura no sentido inverso leva a dissolução de platina quando o óxido é parcialmente reduzido, [74-76] tanto pela rota eletroquímica:



quanto pela rota química:



Logo, é possível controlar a dissolução de Pt utilizando ondas simétricas ou assimétricas, alterando o perfil de onda e/ou alterando-se os potenciais limites dos testes de envelhecimento. Além do mais, de uma forma geral, os envelhecimentos utilizando ondas triangulares são promotores muito mais destacados da dissolução da platina. Estudos envolvendo a estabilidade de Pt/C encontram, comumente, valores de atividade específica maiores depois dos vários ciclos, mas com valores de atividade mássica menores, devido à perda de área ativa consequência do aumento do tamanho de partícula [2, 66, 71].

Outros estudos tem mostrado a maior estabilidade de ligas bimetálicas do tipo Pt-M/C com relação a Pt/C [66, 69, 71] , sendo esta maior estabilidade devida ao maior tamanho médio inicial das partículas encontradas nestas ligas metálicas [77], ou ainda ao papel protetor dos metais de transição nas ligas com a platina, servindo portanto como "ânodo" de sacrifício [19, 21, 22, 43]. Em catalisadores Pt-Co/C submetidos a potenciais de formação de óxidos, o cobalto se dissolve, difunde para a solução, resultando em uma composição final das partículas com muito pouco ou nada de cobalto. No entanto quando o potencial aplicado é baixo, forma-se uma camada fina, rica em Pt e o catalisador se mantém estável [21, 22], adquirindo estrutura tipo "core-shell".

2 – Objetivos

O objetivo deste trabalho é correlacionar as mudanças na atividade catalítica de eletrocatalisadores suportados em carbono de alta área superficial (Pt/C, Pt₃Co/C e PtCo/C) frente à reação de redução de oxigênio (RRO) com as mudanças morfológicas, estruturais e composicionais sofridas pelos mesmos em testes de envelhecimento eletroquímico acelerado. Os meios eletrolíticos utilizados foram ácido sulfúrico em várias concentrações e o ionômero/membrana de Nafion[®]. Os envelhecimentos se basearam em protocolos que consistiram na imposição ao eletrodo, de diferentes saltos potencioestáticos intermitentes ou em manter o seu potencial em um valor com constante. Os saltos potencioestáticos envolveram alternar o potencial do eletrodo a cada 1 minuto, variando entre os valores de 0,9 e 0,1 V *vs* ERH; 0,9 e 0,6 V *vs* ERH; 1,05 e 0,10 V *vs* ERH e 1,05 e 0,65 V *vs* ERH durante 15 horas. No envelhecimento por polarização fixa, o eletrodo foi mantido durante 15 horas, nos seguintes potenciais: 0,9; 0,6 e 0,1 V *vs* ERH. Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (X-EDS) foi utilizado para caracterizar os catalisadores novos e envelhecidos. Uma peculiaridade destas medidas foi o uso da técnica microscopia eletrônica de transmissão de localidade idêntica (ILTEM), em que o objetivo foi analisar uma mesma região ou partícula antes e depois do envelhecimento acelerado, de modo a acompanhar as evoluções morfológicas, estruturais e composicionais decorrentes do envelhecimento dos catalisadores.

3 – Procedimento experimental

3.1 – Materiais utilizados

Os eletrocatalisadores utilizados foram Pt/C, Pt₃Co/C e PtCo/C 20% em massa de metal, todos comercializados pela empresa E-tek (EUA). O suporte de carbono contido nestes materiais é o Vulcan XC-72R (Cabot, EUA) que apresenta área específica de 220 m²/g. Todas as soluções foram preparadas com água de alta pureza fornecida pelo sistema de purificação Milli-Q[®] e ácido sulfúrico também de alta pureza (99,99% J. T. Baker). A membrana de Nafion é o produto N115 e a solução de Nafion (Aldrich, 5%) comercializados pela DuPont (EUA).

3.2 – Estudos eletroquímicos

Todos os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma célula convencional de três eletrodos. No caso dos estudos da reação de redução de oxigênio, os eletrodos de trabalho utilizados formados por de carbono vítreo recoberto com uma fina camada de catalisador ou ultramicroeletrodo de ouro de cavidade (ver mais adiante) preenchido com o material catalítico (Pt/C, Pt₃Co/C e PtCo/C). A camada catalítica foi preparada a partir de uma suspensão contendo 2 mg de catalisador em 2 mL de álcool isopropílico e 25 µL de solução de Nafion[®] a 5%, Após

homogeneização em banho de ultrassom, toma-se uma alíquota suficiente para que uma carga de $20 \mu\text{g cm}^2$ de metal seja depositada sobre o disco de carbono vítreo, com área correspondente a $0,196 \text{ cm}^2$. O depósito é deixado ao ar para que se evapore o solvente e após a secagem uma fina camada catalítica se forma juntamente com um filme de Nafion[®] que irá assegurar o não desprendimento do catalisador da superfície do eletrodo. O eletrodo secundário utilizado foi uma grade de platina e como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado no mesmo eletrólito da célula em estudo. Neste trabalho todos os potenciais medidos foram convertidos para a escala do eletrodo reversível de hidrogênio (RHE, $E = \text{xxxx V vs Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$).

Para os estudos em Nafion[®] foi utilizado um ultramicroeletrodo de cavidade (UMEC) em uma célula seca [78, 79] como se pode ver nas Figura 5 e Figura 6. A escolha do UMEC em membranas de Nafion[®] se deu pelo fato deste conjunto permitir a caracterização da cinética da RRO em uma interface polimérica mimetizando perfeitamente uma célula a combustível operacional.

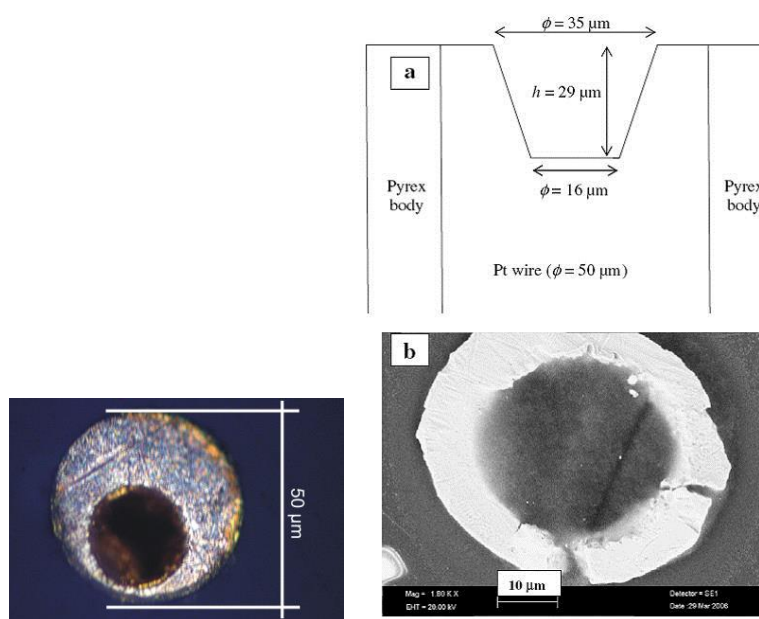


Figura 5- Fotografias de microscopia e diagrama do ultra microeletrodo de cavidade (UMEC).

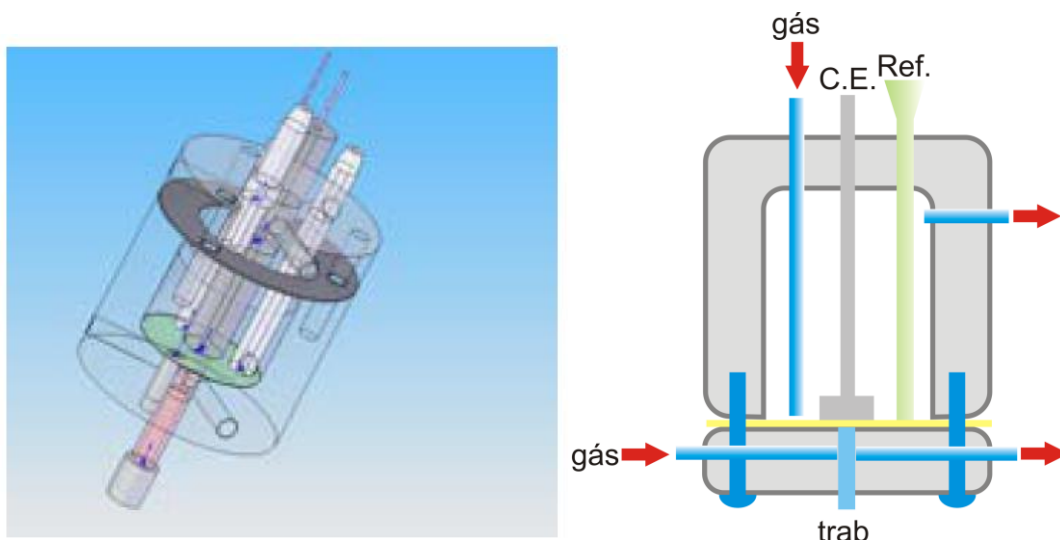


Figura 6 – Diagrama esquemático da célula seca extraído de [79].

Primeiramente as camadas catalíticas tiveram sua área ativa avaliada através do método de “stripping de CO” e em seguida investigou-se a atividade frente a reação de redução de oxigênio. Para os experimentos de "stripping de CO", o eletrodo em estudo foi polarizado em baixos potenciais e o monóxido de carbono foi borbulhado na solução durante 6 minutos; após este tempo a solução é purgada com argônio (25 minutos), restando apenas o monóxido de carbono adsorvido na superfície da platina. Dessa forma ao se realizar a eletro-oxidação desta monocamada de CO via voltametria cíclica, é possível estimar a área ativa de Pt, pois a carga necessária para oxidar uma monocamada completa é de $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [39].

A eletroatividade frente à reação de redução de oxigênio foi analisada em solução eletrolítica de H_2SO_4 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou Nafion[®] 115 saturada com oxigênio (air liquide – alta pureza). Quando em eletrólito líquido o eletrodo de trabalho foi rodado entre 400 rpm a 2500 rpm utilizando-se o eletrodo de disco rotatório proveniente da Tacussel. Em todos os eletrólitos os limites de potenciais utilizados foram 1,05 V e 0,3 V vs ERH.

3.3. – Procedimentos para realização dos envelhecimentos eletroquímicos acelerados

Depois dos experimentos de “stripping de CO” e dos estudos da atividade frente a reação de redução de oxigênio; as partículas de Pt/C e Pt_xCo/C foram avaliadas quanto a sua estabilidade submetendo-as a um processo de envelhecimento acelerado seguido de uma nova avaliação da área ativa e da atividade frente à RRO. Para se envelhecer o eletrocatalisador, este foi submetido a um processo eletroquímico em que foram feitos saltos potencioestáticos de 1 minuto cada em que os potenciais utilizados foram 0,9 – 0,1 V vs ERH, 0,9 – 0,1 V vs ERH, 1,05 – 0,65 V vs ERH e 1,05 – 0,65 V vs ERH em todos os eletrólitos utilizados a 60 °C. Os materiais foram também submetidos a protocolos de envelhecimento fixando-se os potenciais em 0,9 V, 0,6 V ou 0,1 V por 15 horas nas mesmas condições.

Os estudos em células PEMFC unitárias foram realizados com eletrodos de difusão de gás, contendo os catalisadores objeto da presente investigação no cátodo, e catalisadores de Pt/C no anodo. A camada difusora destes eletrodos foi preparada a partir de tecido de carbono tratado em ácido nítrico para aumentar a hidrofiliabilidade. Uma suspensão de carbono Vulcan XC-72 contendo 15% de politetrafluoretileno (PTFE – Teflon[®]: DuPont, 60%) em massa é filtrada sobre o tecido de carbono e com o auxílio de uma espátula o material é espalhado por toda a área do tecido e o procedimento é repetido para o outro lado sendo que o material é calculado previamente, para se obter no fim do procedimento, 8 mg cm⁻² da mistura de carbono e PTFE sobre o tecido. Este tecido de carbono foi submetido a um tratamento térmico de 280°C por 30 minutos, para evaporação dos solventes do PTFE, e posteriormente por mais 30 minutos à 330°C de forma a sinterizar o PTFE. Os eletrodos então são

confeccionados dispersando-se o material ativo sobre a camada difusora. Para isso calcula-se a quantidade de catalisador necessária para se obter uma carga de 0,4 mg cm⁻² de metal e essa quantidade de catalisador é adicionada em solução de Nafion[®] 5%, para que haja 35,5% de Nafion[®]; a esta suspensão é adicionado isopropanol para dispersão das partículas, e por fim a suspensão é depositada com o auxílio de um pincel sobre um quadrado de camada difusora de 2,15 cm de lado, e por fim o eletrodo é seco em uma estufa a 80°C por 1 hora. A membrana para preparação do MEA (“Membrane electrode assembly”) é tratada em peróxido de hidrogênio (3%, 85°C) durante 1 hora seguido de tratamento em ácido sulfúrico (0,5 mol L⁻¹, 85°C) por mais uma hora. A montagem do MEA é feita colocando-se a membrana de Nafion[®] tratada entre os dois eletrodos de difusão; esta montagem é prensada em uma prensa a 125°C a uma pressão de 2 toneladas por 2 minutos.

As células unitárias depois de montadas foram ativadas à 80°C por 2 horas e as curvas de polarização foram obtidas utilizando-se oxigênio no cátodo e hidrogênio no ânodo a uma pressão de 1 atm. Os envelhecimentos foram feitos logo em seguida a obtenção das curvas de polarização e foram conduzidos a 60°C, utilizando-se argônio no cátodo e hidrogênio no ânodo. As curvas de CO-stripping foram obtidas à 25°C polarizando-se o eletrodo de trabalho à 0,1 V vs ERH e passando monóxido de carbono durante 20 minutos; em seguida o eletrodo foi desaerado utilizando-se argônio durante 40 minutos e logo em seguida foi feita a voltametria cíclica através da qual foi possível observar a oxidação de CO.

3.4 - Caracterização dos materiais por difração de raio X e por microscopia eletrônica de transmissão

Os experimentos de difração de raios-X (DRX) foram realizados com a finalidade de se identificar as fases metálicas presentes nos materiais, além do que foi possível estimar o tamanho médio de cristalitos. As medidas foram realizadas em um difratômetro URD-6 Carl Zeiss-Jena, a uma velocidade de 1 grau por minuto, entre 2θ de 15 a 90 graus; a radiação incidente foi da banda $K\alpha\text{Cu}$, com comprimento de onda igual a 1,5406 angstroms. Os valores dos tamanhos de cristalito foram obtidos utilizando-se a equação de Scherrer [80]:

$$D = \frac{B\lambda}{w \cos \theta} \quad (10)$$

onde D é o diâmetro da partícula, B é uma constante que para partículas esféricas normalmente se utiliza 0,9, λ é o comprimento de onda, w é a largura a meia altura do pico em radianos e θ é o valor da posição do pico.

Para os experimentos de microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de transmissão em localidade idêntica (ILTEM) foi utilizado um microscópio JEOL 2100 equipado com um filamento LaB_6 operando a 200kV (resolução ponto a ponto 1,9 Å). Os porta espécimes utilizados em ILTEM foram grades de ouro recobertas com carbono lacey (EMS – 300 mesh), pois este é inerte na faixa de potencial analisada, além de ser condutor elétrico; o depósito das partículas foi feito da mesma forma para o eletrodo de disco rotatório, adicionando-se uma gota de suspensão contendo Nafion[®] sobre a grade de microscópio, com o intuito de formar um filme para prender o catalisador na grade. Nestas grades são feitas as

fotografias iniciais, em seguida o procedimento experimental eletroquímico de envelhecimento e finalmente novo exame microscópico para obter as fotos das mesmas regiões da amostra examinadas previamente.

Para se utilizar a grade de microscopia como um eletrodo de trabalho, é necessário o uso de uma pinça que seja delicada o suficiente para não danificar o porta espécime, que seja condutora elétrica e, além disso, química e eletroquimicamente inerte no intervalo de potencial utilizado. Logo foi utilizado o carbono vítreo como material para a confecção da pinça; esta pinça é formada por 2 pequenas placas que prendem a grade de microscopia pela extremidade e este conjunto é fixo com uma pequena garra jacaré, como mostra a Figura 7.

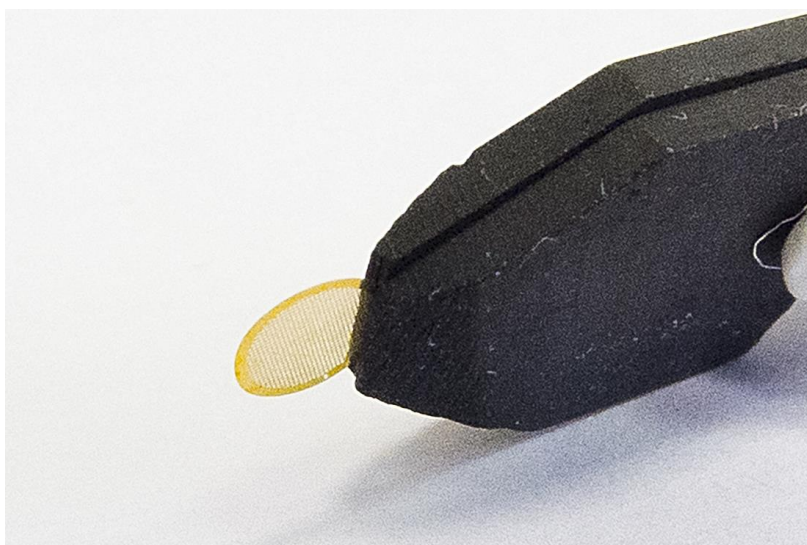


Figura 7 – porta espécime de microscopia prestes a ser utilizado como eletrodo de trabalho.

3.5 – Espectroscopia de Absorção de Raios X

Os eletrocatalisadores também foram analisados, antes e após os envelhecimentos e eletrólitos líquidos, por espectroscopia de absorção de raios X *in situ*, no modo de transmissão e na região de XANES (X-ray absorption near edge structure) da borda de absorção L₃ da platina. A célula foi projetada de modo a operar *in situ* utilizando-se o arranjo membrana de Nafion[®] e eletrodos de difusão de gás, de modo a se aproximar de um sistema aplicado. Os experimentos foram realizados em 25 °C e 80 °C. O eletrodo de trabalho foi preparado prensando-se o pó de catalisador, que foi previamente misturado à solução de Nafion[®] e deixado secar, em um eletrodo de 0,7 cm² contendo uma carga de 6 mg Pt cm²; o contra-eletrodo foi um eletrodo comum de difusão de gás com um furo que permite o feixe de raios X passar livremente. Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de XAFS 2 cujo sistema de aquisição de dados consiste em 3 câmaras ionizáveis (I₀ incidente, I_t transmitido e I_r referência) que agem como sensores. A câmara de referência é usada para calibrações utilizando-se uma folha de Pt. O programa de computador utilizado para a análise de XAS foi o WinXAS e a análise foi feita de acordo com o procedimento descrito na literatura [81].

4 – Resultados e Discussão

Os resultados obtidos neste trabalho serão discutidos em 4 seções, de acordo com o seguinte agrupamento. Na seção 4.1 serão apresentados os resultados do estudo sistemático dos eletrocatalisadores nanoestruturados dispersos em carbono, Pt/C, Pt₃Co e PtCo/C, como recebidos. Os materiais foram caracterizados eletroquimicamente frente a reação de redução de oxigênio e avaliados com relação a área ativa, caracterizando os materiais em diversos eletrólitos. Caracterizações físicas foram utilizadas a fim de estudar a morfologia, estrutura e composição destes materiais.

Na seção 2, são mostrados os resultados do estudo sistemático dos eletrocatalisadores nanoestruturados de Pt/C, PtCo/C e Pt₃Co/C frente à reação eletrocatalítica da redução de oxigênio, correlacionando-se estas propriedades com as mudanças morfológicas, estruturais e composicionais que ocorrem nos materiais após o envelhecimento acelerado promovido eletroquimicamente em solução de ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹. A técnica de ILTEM foi especificamente empregada nestes estudos. Já na seção 3 os mesmos materiais passaram por processos de envelhecimento mais agressivos quando comparados aos utilizados na seção anterior e também tiveram a atividade frente à reação de redução de oxigênio correlacionada às evoluções morfológicas, estruturais e composicionais medidas por TEM.

Finalmente, na seção 4 serão mostrados os resultados da redução de oxigênio e dos diferentes efeitos causados pela degradação, quando estes materiais são estudados

em meios poliméricos, ionômero/membrana de Nafion[®]. Os protocolos de envelhecimento são semelhantes aos empregados na seção 2 e a técnica de caracterização baseia-se fortemente em ILTEM.

4.1 – Caracterização e estudo da reação de redução de oxigênio nos materiais de Pt/C e ligas de Pt-Co/C como recebidos.

4.1.1 – Caracterização dos materiais

A Figura 8 mostra os difratogramas de raios X referentes aos catalisadores Pt/C e Pt₃Co/C como recebidos. Nota-se inicialmente que o perfil é típico da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da platina. Nestes difratogramas é possível perceber que os picos referentes ao catalisador Pt₃Co/C estão ligeiramente deslocados para maiores ângulos, resultado da formação de uma liga metálica, em que o Co exerce um efeito de contração do retículo cristalino. Nota-se que os picos do padrão de difração relativos ao eletrocatalisador Pt₃Co/C estão ligeiramente mais finos, o que sugere um tamanho de cristalito maior. Os picos apresentados, com exceção do pico a 2θ a 20 graus (pico do carbono de alta área superficial), são exclusivamente da platina, não sendo notados outros picos característicos como, por exemplo, do cobalto.

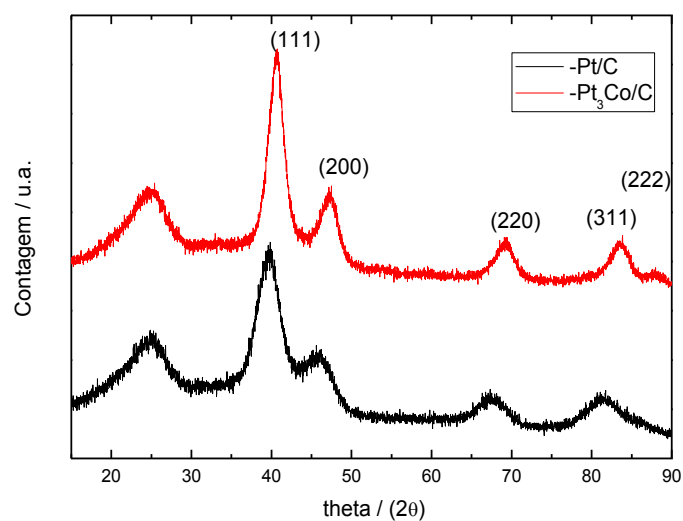


Figura 8 – Padrão de difração dos catalisadores Pt/C e Pt₃Co/C.

Na Figura 9 são mostradas algumas micrografias obtidas a partir da microscopia eletrônica de transmissão. Neste caso nota-se que as partículas são homogêneas quanto à forma e a distribuição do tamanho médio, fato que é comprovado a partir dos histogramas da Figura 10. Quanto à sua composição, as análises de X-EDS mostraram dados bastante homogêneos sendo os valores médios de composição apresentados na Tabela 2.

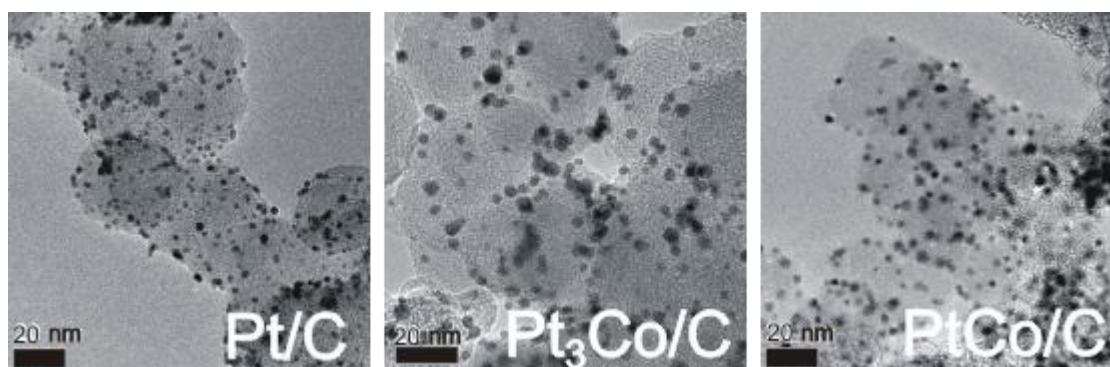


Figura 9 – Micrografias dos eletrocatalisadores.

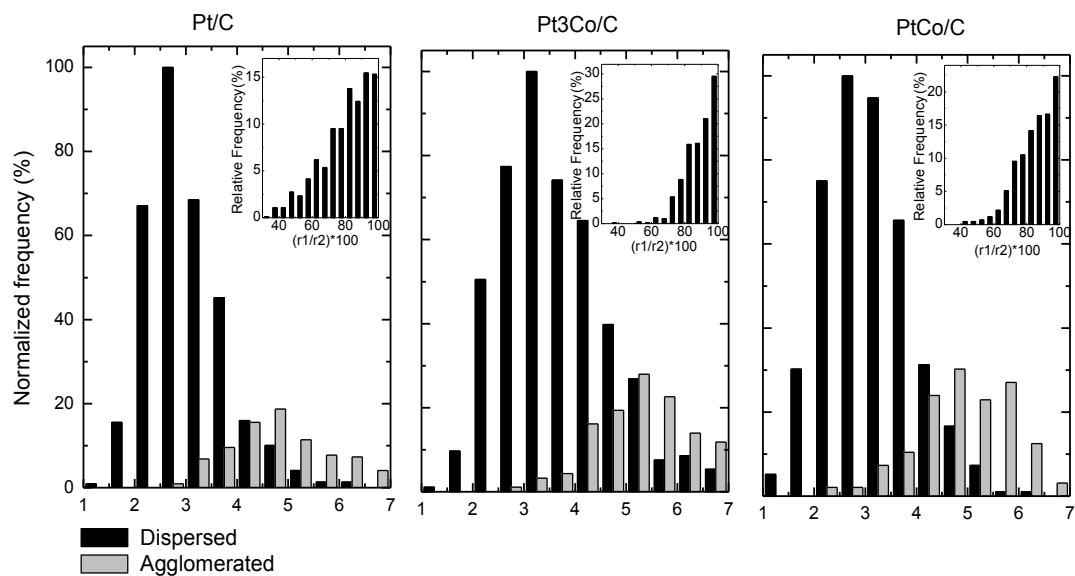


Figura 10– Histogramas da distribuição do tamanho de partículas obtidos a partir das microfografias de microscopia eletrônica de transmissão onde os inserts são os histogramas referentes a esfericidade das partículas.

Tabela 2 – Análise composicional via X-EDS

Amostra	Pt at. %	Co at. %
Pt ₃ Co/C	74	26
PtCo/C	53	47

A Figura 11 mostra os voltamogramas obtidos a 20 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ para os eletrocatalisadores Pt/C e Pt₃Co/C como recebidos. Ambos os voltamogramas são similares, porém as correntes referentes à adsorção/dessorção de hidrogênio e à formação de óxidos/hidróxidos na platina são menores para Pt₃Co/C, como esperado devido ao menor teor de Pt na liga e ao efeito eletrônico induzido pelo Co [43].

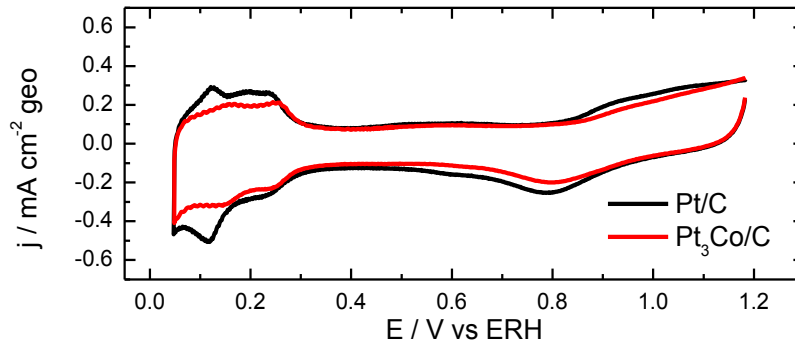


Figura 11 – Voltamogramas cíclicos de Pt/C e Pt₃Co/C a 20 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 1.0 mol L⁻¹.

Um exemplo correspondente à voltametria da oxidação de uma monocamada de CO (CO stripping) é mostrado na Figura 12. Experimentos de CO stripping foram feitos antes e depois de cada avaliação da atividade frente à reação de redução de oxigênio para assegurar que o catalisador em questão não sofreu nenhum problema relativo à perda de área ativa. O valor da área ativa será utilizado para avaliar a atividade específica, que é a corrente normalizada pela área ativa, além de ter sido utilizado para estimar o tamanho médio das partículas usando-se a seguinte equação:

$$\bar{D} = \frac{6}{\rho^* A} \quad (10)$$

onde D é o tamanho da partícula, ρ é a densidade do material e A é a área superficial expressa em m² g⁻¹.

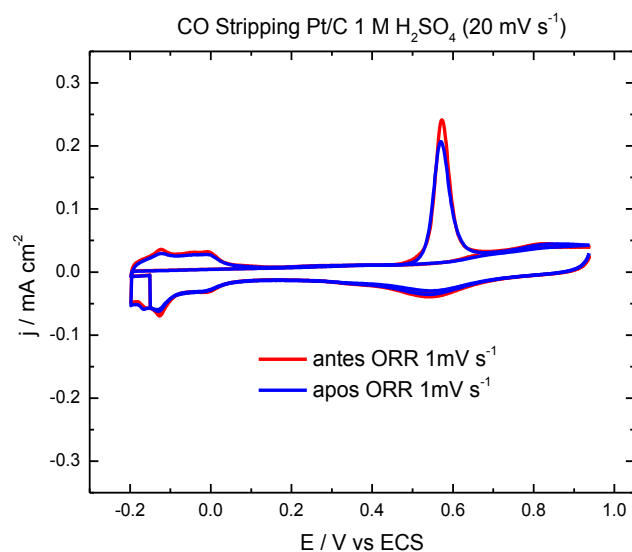


Figura 12 – CO stripping em ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹, 20 mV s⁻¹ e 25°C antes e depois da avaliação da ORR no mesmo eletrólito a 1mV s⁻¹.

Os tamanhos médios de cristalitos foram calculados pela equação de Scherrer utilizando-se os padrões de difração e considerando-se que as partículas são esféricas, enquanto que os tamanhos médios das partículas foram obtidos usando as fotografias de MET e através da área superficial obtida pelo CO stripping. Os valores encontram-se apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Tamanho médio de cristalitos obtidos por 3 metodologias diferentes

Amostra	Método		
	DRX	MET	CO stripping
Pt/C	2,7 nm	3,0 nm	4,1 nm
Pt ₃ Co/C	3,7 nm	3,6 nm	5,9 nm
PtCo/C	-	3,1 nm	4,4 nm

Levando-se em consideração cada método de obtenção do tamanho médio de partículas e que as técnicas de DRX e CO stripping fornecem uma média de todo o material utilizado em análise e que a MET “observa” apenas uma pequena porção do analito, pode-se afirmar que os resultados estão coerentes e de acordo com os

resultados obtidos por Schulenburg *et al* [39], onde é demonstrado que os diâmetros médios de partículas de Pt₃Co/C são mais confiáveis quando obtidos via MET. Todavia cada técnica possui suas próprias características e são úteis em diferentes tipos de análises, conforme será observado mais adiante. As partículas de Pt₃Co/C se mostram ligeiramente maiores e bastantes homogêneas quanto à composição, pois não foram observados outros picos além da Pt nos difratogramas.

4.1.2 – Estudos da reação de redução de oxigênio

Os estudos eletroquímicos da reação de redução de oxigênio foram feitos em ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹, ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹ e em eletrólito polimérico, Nafion[®]. Os parâmetros de varredura variaram entre 1 mV s⁻¹ e 5 mV s⁻¹. A Figura 13 mostra alguns exemplos das curvas de polarização em estado quase estacionário obtidas utilizando-se Pt/C como eletrocatalisador, de modo a se poder comparar as diferenças nas curvas introduzidas pelos diferentes parâmetros de análise e os diferentes meios eletrólíticos. Os valores de atividade específica (em 0,85 V vs ERH) dos materiais são apresentados na Tabela 4 em termos da densidade de corrente normalizada pela área ativa de Pt obtida por CO stripping.

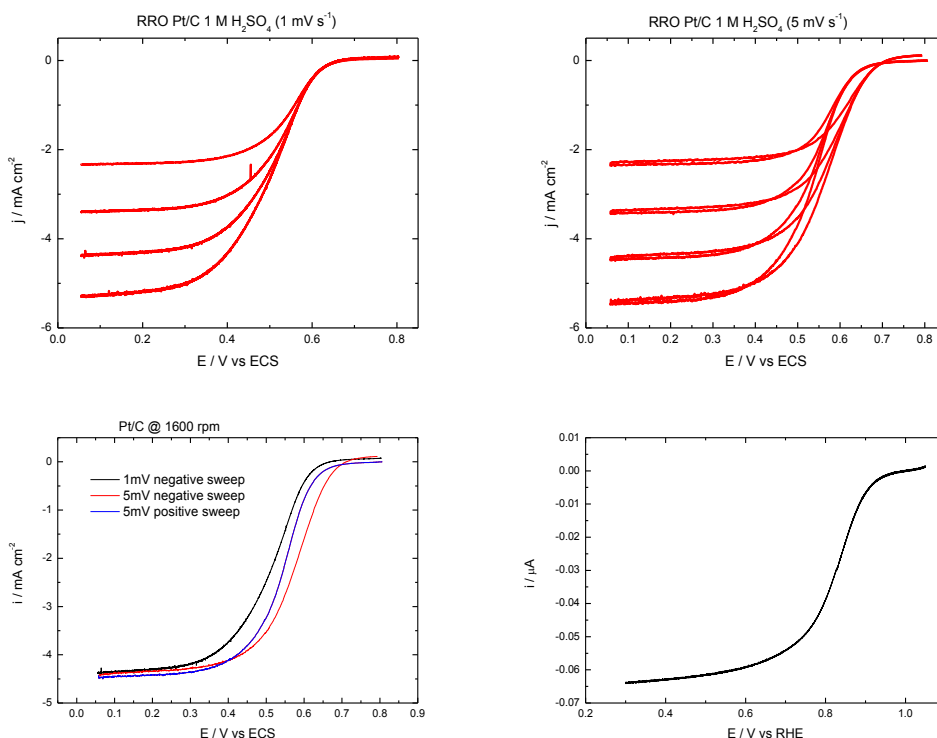


Figura 13 – Curvas de polarização em estado quase estacionárias para Pt/C, onde a) 1 mV s^{-1} , varredura negativa em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a diferentes rotações, b) 5 mV s^{-1} , nos dois sentidos de varredura em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, c) comparação entre as duas velocidades de varredura e os dois sentidos de varredura e d) 1 mV s^{-1} , varredura negativa em Nafion[®] 115, utilizando um ultramicroeletrodo de cavidade.

Tabela 4 – Valores de atividade obtidos em diversos meios e parâmetros, a 25°C . Os valores de atividade foram obtidos a $0,85 \text{ V vs ERH}$ e apresentados em $\mu\text{A/cm}^2_{\text{Pt}}$.

Amostra e sentido de varredura	Eletrólito e velocidade de varredura					
	H_2SO_4	H_2SO_4	H_2SO_4	H_2SO_4	HClO_4	Nafion [®]
	1M	0,1M	1M	0,1M	0,1M	115
	1mV/s	1mV/s	5mV/s	5mV/s	5mV	1mV/s
Pt/C negativa	24	29	46	56	96	27
Pt ₃ Co/C negativa	48	78	55	71	111	54
PtCo/C negativa	29	39	47	110	167	-
Pt/C positiva	-	-	135	140	194	-
Pt ₃ Co/C positiva	-	-	201	213	336	-
PtCo/C positiva	-	-	142	290	484	-

Nota-se pelos dados da Tabela 4 que as velocidades mais altas estes catalisadores apresentam valores maiores de atividade, ainda mais quando o sentido da velocidade de varredura é no sentido positivo. Em velocidades e sentidos idênticos, valores idênticos de atividade foram observados para os catalisadores nos eletrólitos mais diluídos. Os catalisadores contendo Co apresentam maiores atividades quando comparados à Pt, pois o cobalto ao formar a liga metálica passa a doar elétrons à Pt, tornando-a menos vacante, fazendo com que a formação de óxidos seja reduzida o que favorece a reação de redução de oxigênio. Dentre as ligas de Pt-Co o catalisador Pt₃Co/C se mostrou mais eficiente a 1 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ enquanto que o PtCo/C resultou mais ativo em soluções diluídas e a velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Outro fato interessante é observado para o eletrólito polimérico que apresentou valores de atividade similares aos obtidos em solução de ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹.

A Figura 14 apresenta os espectros XANES obtidos a 80°C em 500 mV e 1050 mV vs ERH na borda L₃ da Pt, que corresponde a transição do estado eletrônico 2p_{3/2}-5d, com e sem a presença de oxigênio. A magnitude da linha branca localizada em 11.572 eV (inseto na Figura 14) é reflexo da ocupação do estado eletrônico 5d, conforme o princípio de Pauli [54]. Nota-se que as magnitudes da linha branca para Pt/C e Pt₃Co/C em 500 mV são praticamente as mesmas, indicando que a ocupação da banda 5d da Pt são também parecidas. Assim, como esperado, o segundo metal não traz grande influência no estado eletrônico da Pt devido ao baixo teor de Co. Em 1050 mV a magnitude da linha branca aumenta nos dois casos, quando comparadas a 500 mV, mostrando que a banda 5d da Pt é mais vacante em 1050 mV [1], sendo os efeitos menores para o eletrocatalisador de Pt₃Co/C. Este aumento da linha branca em 1050 mV pode ser associado à oxidação dos átomos de Pt na superfície. O menor efeito para Pt₃Co/C pode ser consequência de dois fatores: (i) o menor conteúdo de Pt

na superfície e/ou (ii) um bloqueio à oxidação da Pt devido à presença de Co como reportado anteriormente por Mukerjee et al [54]. Quando o oxigênio está presente, em todos os casos, há um aumento da linha branca indicando uma maior vacância da banda d da Pt, ou seja, os átomos eletronegativos de oxigênio estão em maior quantidade na superfície, mostrando que a adsorção ocorre em ambos os potenciais, mas o efeito é mais visível em Pt/C pois neste caso o oxigênio se adsorve com mais intensidade, o que explicaria a maior atividade do eletrodo contendo cobalto para a redução de oxigênio.

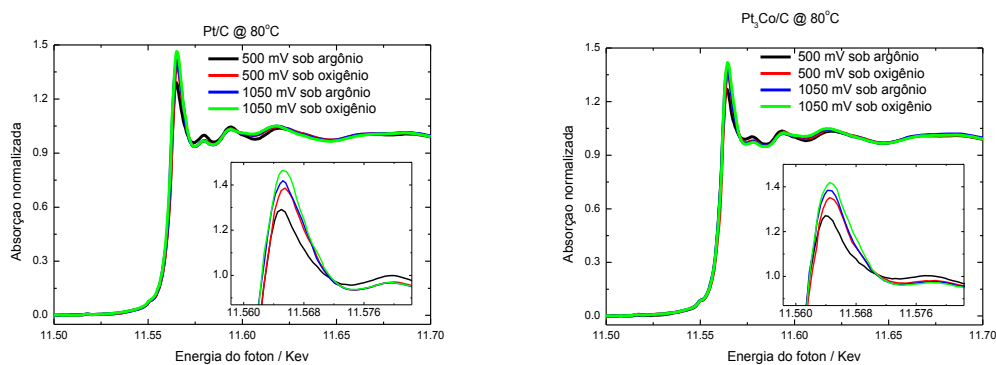


Figura 14 – Espectros de XANES dos catalisadores polarizados em diferentes potenciais com e sem a presença de oxigênio.

4.1.3 – Conclusões

Os catalisadores se mostraram homogêneos quanto à distribuição das partículas. Os valores obtidos para o tamanho médio de partículas, utilizando 3 técnicas diferentes, foram avaliados como sendo coerentes, sendo que a Pt/C apresenta o menor tamanho, seguida por PtCo/C e Pt₃Co/C. A atividade frente a reação de redução de oxigênio difere em catalisadores com diferentes composições,

em diferentes velocidades de varredura e sentido e também em diferentes meios eletrolíticos. Isto se deve às diferentes concentrações de oxigênio em diferentes eletrólitos, à corrente capacitiva que varia em função da velocidade de varredura e as interações iônicas nos diferentes tipos de eletrólitos. Os espectros de XANES mostraram que a adsorção de oxigênio molecular altera a intensidade da linha branca independentemente do potencial de polarização.

4.2 – Estudos da estabilidade dos materiais, com acompanhamento via ILTEM

4.2.1 – Efeitos dos saltos potencioestáticos na composição, na estrutura e na morfologia dos eletrocatalisadores

Na seção 2, são mostrados os resultados do estudo sistemático dos eletrocatalisadores nanoestruturados de Pt/C, PtCo/C e Pt₃Co/C, tendo como meta caracterizar os efeitos causados pelas ciclagens de potenciais nos domínios 0,0-0,1 V vs RHE e 0,9-0,1 V vs RHE. Os voltamogramas referentes à oxidação de uma monocamada de CO para determinação da área ativa de Pt são representados na Figura 15, sendo os resultados correspondentes ao envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH estão representados na Figura 15a enquanto que aqueles relativos ao tratamento 0,9 – 0,6 V vs ERH estão na Figura 15b. Os valores de área superficial estão incluídos nestas Figuras.

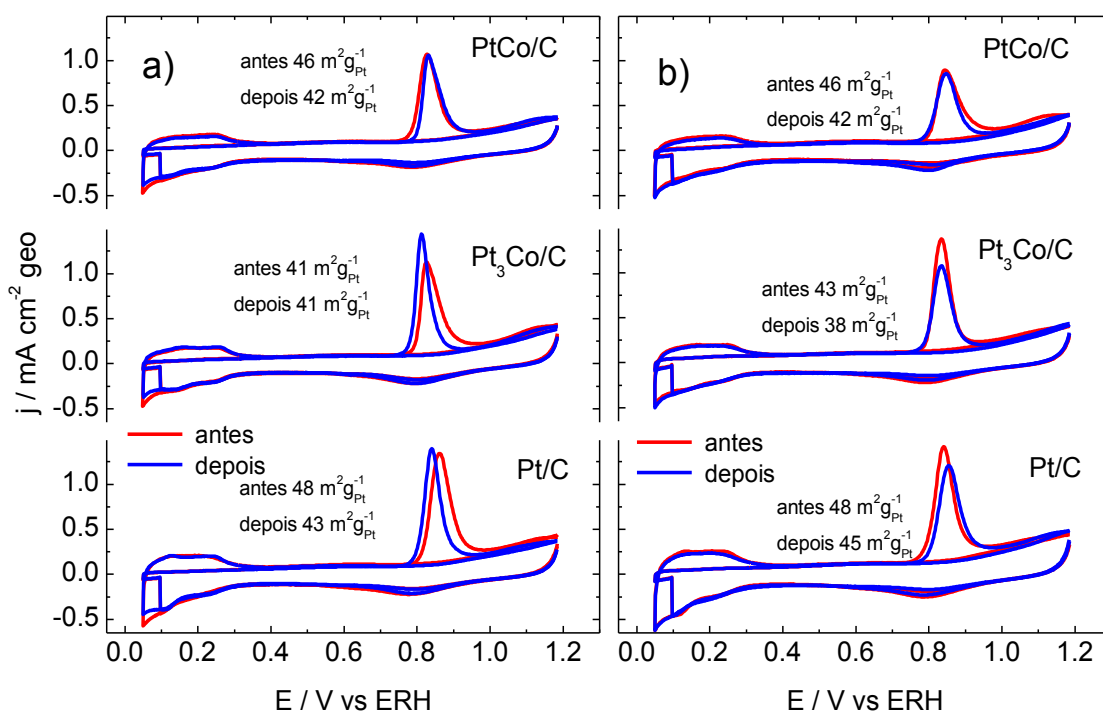


Figura 15 – Voltamogramas cíclicos da oxidação de uma monocamada de CO, para Pt/C, Pt₃Co/C e PtCo/C a 20 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ antes e depois do envelhecimento acelerado onde a) representa o protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH e b) representa o protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH.

Os resultados apresentados na Figura 15a indicam um comportamento similar dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt₃Co/C, observando-se um deslocamento negativo no potencial do pico da oxidação da monocamada de CO e uma pequena perda da área após o envelhecimento, em particular para Pt₃Co/C. Este deslocamento do potencial do pico pode ser consequência do deslocamento para valores mais negativos do potencial de pico de formação de óxidos que indiretamente pode ser atribuído ao aumento do tamanho de partículas causado pelo envelhecimento [39, 40]. A diminuição da área ativa do eletrocatalisador é simplesmente relacionada ao aumento do tamanho de partícula ou mesmo a dissolução do eletrocatalisador em algum grau.

Os voltamogramas da oxidação da monocamada de CO após o envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH mostram que apenas Pt/C apresenta um deslocamento significativo do potencial, acompanhado da diminuição da área ativa, sendo isto devido ao fato de que o potencial é alternado em uma região mais anódica fazendo com que a redeposição de íons Pt^{z+} , formado em potenciais mais altos, não seja tão significativo em 0,6 V vs ERH quanto em 0,1 V vs ERH. Neste caso, a quantidade de Pt superficial, a qual é ativa para a reação, diminui por simples diluição levando também a diminuição do diâmetro médio das partículas. Já o comportamento de PtCo/C difere um pouco de Pt/C e Pt₃Co/C, sendo observada uma perda relativamente baixa de área ativa, porém não havendo deslocamento no pico de oxidação e tampouco mudança em sua forma.

A Tabela 5 mostra a composição obtida por X-EDS antes e depois dos envelhecimentos. A coluna especificada como “em suspensão” mostra os resultados da análise do catalisador coletado da suspensão em álcool isopropílico e Nafion[®], a mesma utilizada para preparar a camada ultrafina porosa (TPC) no eletrodo de carbono vítreo, que foi depositada diretamente no porta espécime. Os resultados mostram que o eletrocatalisador Pt₃Co/C como recebido e em suspensão apresentam resultados similares, o que indica que o material não altera suas características durante o preparo do eletrodo. Entretanto para o caso do PtCo/C, o material novo apresenta a composição esperada enquanto que o material em suspensão apresenta uma composição similar a Pt₃Co/C, ou seja, há uma grande lixiviação de cobalto durante a preparação do eletrodo, o que explica o comportamento mais estável quando se analisa a oxidação da monocamada de CO (Figura 15). No entanto, ao se analisar as composições das ligas metálicas após os envelhecimentos eletroquímicos, independente da composição inicial, verifica-se que a composição se estabiliza em uma proporção de Pt:Co de 87-90:14-10 at%.

Tabela 5 – Composição do catalisador antes e depois do envelhecimento obtido por X-EDS.

Amostra	Antes				Depois			
	Novo		Em suspensão		0.9 V - 0.1 V		0.9 V - 0.6 V	
	Pt at.%	Co at.%	Pt at.%	Co at.%	Pt at.%	Co at.%	Pt at.%	Co at.%
Pt ₃ Co/C	74	26	73	27	87	13	86	14
PtCo/C	53	47	76	24	89	11	90	10

As imagens obtidas por TEM para o catalisador novo e envelhecido são mostradas na Figura 16. Antes do envelhecimento acelerado todos os catalisadores se apresentam bastante homogêneos em termos do tamanho de partícula e sua distribuição. Ambos os protocolos de envelhecimento (que não são muito drásticos) não modificaram dramaticamente a morfologia das partículas. Entretanto uma discussão mais detalhada desta observação será feita a partir dos resultados referentes à técnica ILTEM.

Os histogramas obtidos para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt₃Co/C e PtCo/C antes e depois dos envelhecimentos acelerados são mostrados na Figura 17. PtCo/C e Pt₃Co/C apresentam resultados similares, o que não é surpreendente visto que os materiais são morfologicamente similares e apresentam composição também similares quando em suspensão. Os histogramas marcados como isolados correspondem a contagem de aproximadamente 700 partículas individuais distribuídas pelas micrografias de TEM, enquanto que os histogramas indicados como aglomerados foram obtidos contando-se e medindo-se o diâmetro médio de grupos de duas ou mais partículas que não podiam ser diferenciadas separadamente entre si. Estes são dados de suma importância, pois como descrito por Meier et al [60] e Vion Dury et al [31],

as aglomerações de partículas desempenham um papel importante no processo de degradação da eletroatividade, sendo resultado da coalescência ou fusão das partículas do eletrocatalisador.

Os histogramas (Figura 17) evidenciam um aumento do tamanho médio das partículas após o protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH para todos os catalisadores, o que não é bem o caso para 0,9 – 0,6V vs ERH. Ou seja, estas evidências estão de acordo com os resultados das caracterizações eletroquímicas, pois os íons formados da dissolução da platina (Pt^{Z+}) que ocorre no potencial de 0,9 V vs ERH somente sofre redução e redeposição nas próprias nanopartículas em potenciais mais baixos como 0,1 V vs ERH. Em ambos os casos há um alargamento no histograma de distribuição das partículas e isto quer dizer que os tamanhos de partículas são menos homogêneos quando comparados ao catalisador antes do envelhecimento. Estes resultados também mostram um aumento no número de aglomerados nas amostras submetidas à ciclagem usando o protocolo 0,9 – 0,6 V vs ERH. Em resumo, as partículas dos catalisadores que sofreram o envelhecimento 0,9 – 0,1 V podem apresentar uma dominância nos processos de envelhecimento de “Ostwald ripening” e o protocolo de envelhecimento 0,9 V – 0,6 V apresenta indícios de dissolução seguidas ou não de redeposição (mais detalhes serão apresentados a partir dos resultados de ILTEM).

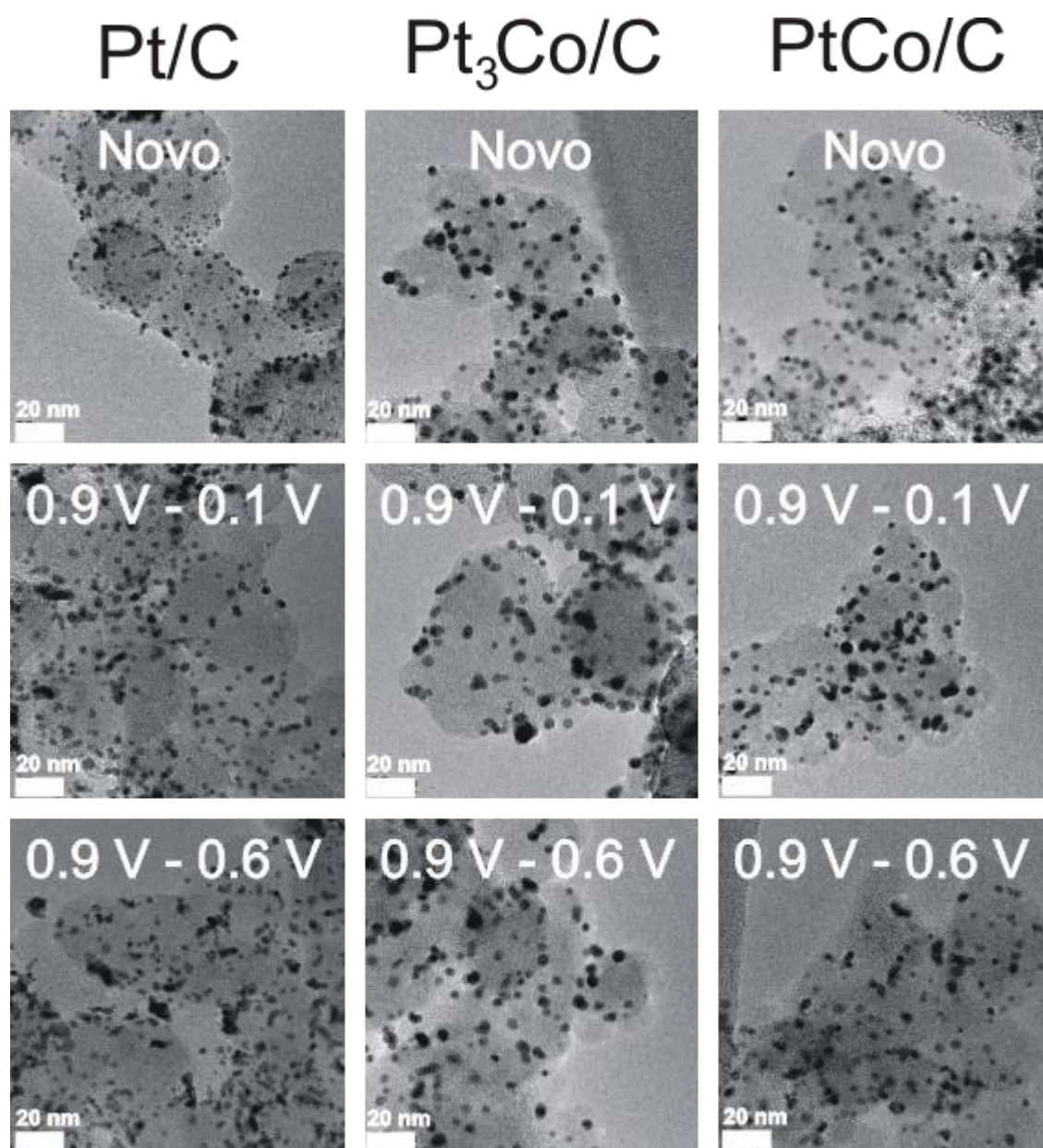


Figura 16 – Micrografias dos catalisadores como recebidos e após envelhecimento acelerado.

Tabela 6 – Tamanho médio de partículas obtido por microscopia eletrônica de transmissão antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos

amostra	Tamanho médio de partícula			
	0.9 – 0.1 V vs. ERH		0.9 – 0.6 V vs. ERH	
	Antes	Depois	Antes	Depois
TEM Pt/C	3.0	3.6	3.0	3.1
TEM Pt ₃ Co/C	3.6	4.4	3.6	3.7
TEM PtCo/C	3.1	3.6	3.1	3.3
ILTEM Pt/C	3.2	3.9	3.0	3.3
ILTEM Pt ₃ Co/C	4.0	4.3	4.0	4.4

A Figura 18 apresenta os histogramas obtidos via ILTEM para os catalisadores Pt/C e Pt₃Co/C antes e depois do processo de envelhecimento, sendo os tamanhos médios de partículas apresentados na Tabela 6. Para todos os eletrocatalisadores as distribuições de tamanho de partícula obtidas por este método são bastante similares quando comparadas às obtidas por TEM convencional confirmando a eficácia da técnica.

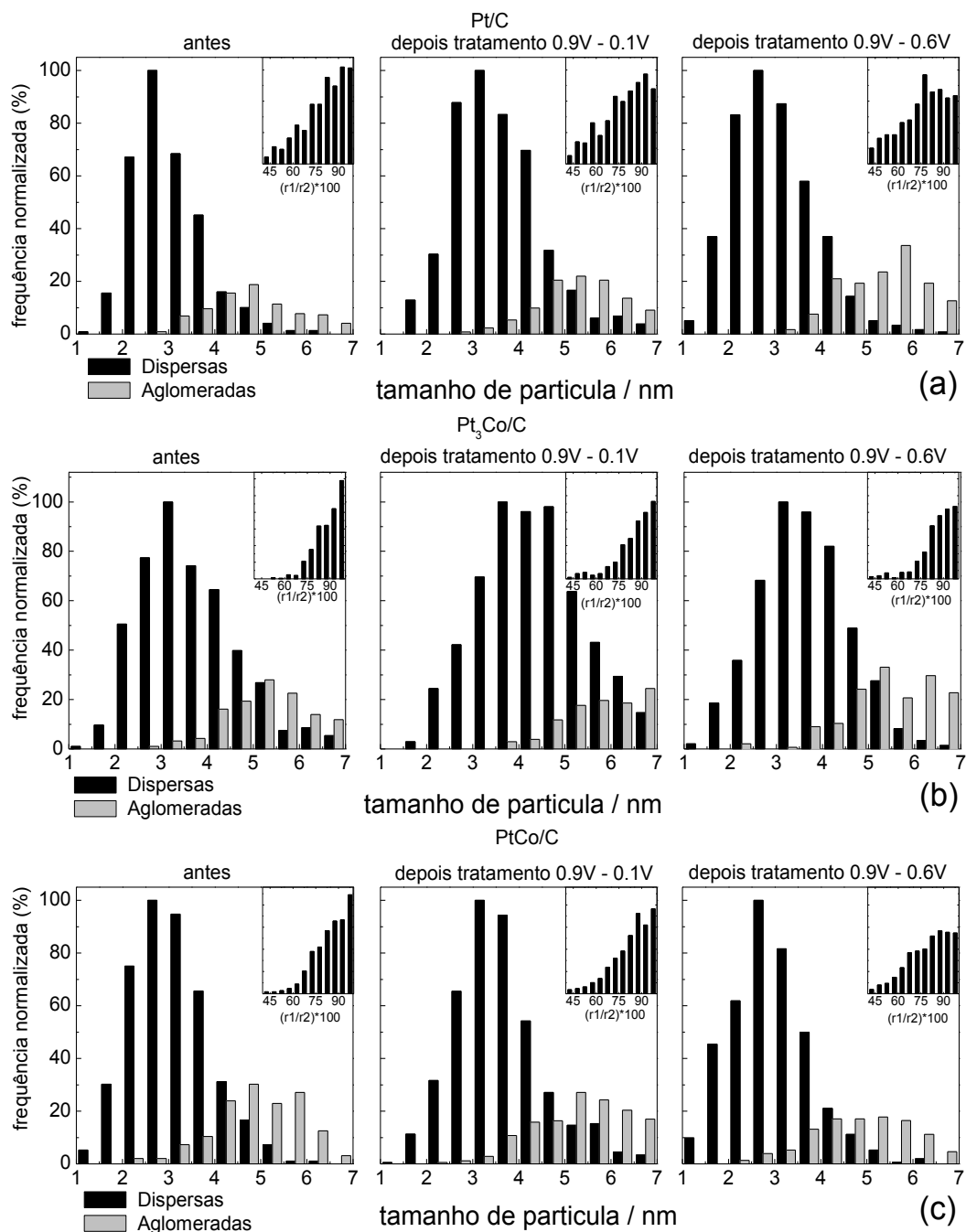


Figura 17 – Histogramas obtidos por micrografias de TEM onde (a) Pt/C, (b) Pt₃Co/C e (c) PtCo/C antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos. As barras pretas são partículas não aglomeradas e as barras cinza correspondem às partículas aglomeradas e os inserts são a frequência da esfericidade das partículas, obtida de r_1/r_2 cujo r_1 é o maior diâmetro e r_2 o menor diâmetro da nanopartícula correspondente.

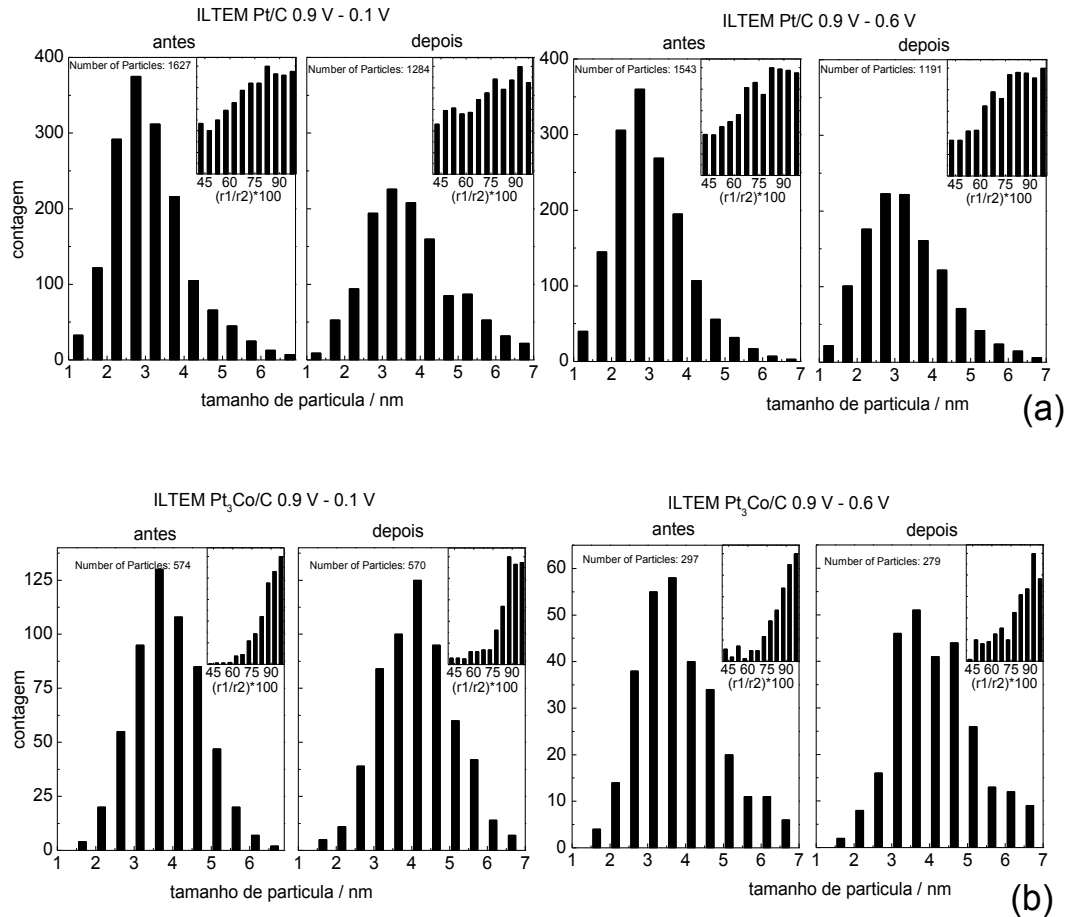


Figura 18 - Histogramas obtidos por micrografias de ILTEM onde (a) Pt/C, (b) Pt₃Co/C e antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos. Os inserts são a frequência da esfericidade das partículas, obtida de r_1/r_2 cujo r_1 é o maior diâmetro e r_2 o menor diâmetro da nanopartícula correspondente.

Os inserts da Figura 17 e da Figura 18 mostram gráficos da frequência relativa em função da razão entre o maior (r_2) e o menor diâmetro (r_1) de uma mesma partícula de modo que quando $r_1 = r_2$ a partícula é aproximadamente esférica, independente do seu tamanho. Os resultados mostraram que as distribuições são similares em todos os casos e indicam que as partículas se tornam menos esféricas após os envelhecimentos eletroquímicos. Este fenômeno pode ser atribuído à coalescência e a fusão de duas ou mais partículas, sendo que a nova partícula é maior, e apresenta uma geometria muito mais alongada que quaisquer das partículas de origem. Este efeito não é muito pronunciado para Pt₃Co/C, ou seja, a esfericidade das

partículas permanece essencialmente constante indicando que estes materiais são mais estáveis frente a degradação por coalescência nestas condições de envelhecimento.

As Figura 19 à Figura 24 representam as micrografias de ILTEM obtidas antes e depois dos dois processos de envelhecimento para Pt/C e Pt₃Co/C. Os resultados permitem em primeiro lugar quantificar a perda de partículas de Pt nos grãos de carbono, pois o fotograma representa a mesma área antes e depois do envelhecimento, o que é muito útil para uma análise quantitativa da degradação do eletrocatalisador [31]. As micrografias também mostram se as partículas analisadas sofrem de alguma modificação de composição ou mesmo morfológica. As degradações estruturais observadas nos resultados (Figura 19 à Figura 24) são várias: partículas de carbono que mudam de forma e/ou sofrem corrosão (linha verde); perda de partículas de Pt ou Pt₃Co (pontilhado amarelo); e eventuais formações de aglomerados por coalescências (linhas brancas tracejadas). Este último efeito é certamente o maior responsável pelo aumento do tamanho médio das partículas e a redução de sua esfericidade como visto nas Figura 17 e Figura 18.

Em específico o eletrocatalisador de Pt/C após os envelhecimentos apresenta uma considerável perda de partículas (21% para 0,9 – 0,1 V vs ERH e 23% para 0,9 – 0,6 V vs ERH) resultando em uma menor densidade de partícula no substrato de carbono (Figura 19, Figura 20 e Figura 21). Para o protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH as partículas sofrem uma severa aglomeração/coalescência de partículas, juntamente com uma severa perda de partícula na superfície do carbono (Figura 19) e um significativo aumento no tamanho médio de partícula (de 3,0 para 3,6 nm, Tabela 6), o que torna compreensível o motivo da perda de esfericidade (Figura 18). Estes fatos reforçam a idéia da migração das nanopartículas e do efeito de

“Ostwald ripening”, sendo que este ganha mais importância devido ao fato de que a redeposição de íons Pt^{z+} é facilitado em potenciais mais baixos como 0,1 V vs ERH.

Já para o outro caso, protocolo 0,9 – 0,6 V vs ERH, a pronunciada perda de partículas provém principalmente da dissolução irreversível da platina nas partículas (íons Pt^{z+} , não se redepõem facilmente em potenciais acima 0,6 V vs ERH) ou mesmo do desprendimento das mesmas do substrato de carbono devido a sua corrosão. Como consequência, aglomerados são formados (Figura 21) mas sem o crescimento do tamanho médio de partículas, (pequeno aumento de 3,0 nm para 3,1 nm, Tabela 6). Destes fatos tem-se que notadamente o potencial inferior igual a 0,1 V vs ERH favorece a redeposição dos íons Pt^{z+} e também a coalescência (recristalização) das partículas. No caso do limite inferior ser 0,6 V vs ERH verifica-se a corrosão permanente do carbono e da platina [41, 42]. No entanto, a esfericidade das partículas não é severamente afetada por este processo de envelhecimento (Figura 21).

Ao observar os dados referentes a Pt_3Co/C , nota-se primeiramente que o número de partículas em carbono permanece praticamente inalterado, perdendo apenas 0,7% para 0,1 e 6% para 0,6 V vs ERH como potenciais inferiores limites, respectivamente (Figura 18). Também nota-se que as degradações referentes às nanopartículas de Pt_3Co se mostraram muito menos pronunciadas quando comparadas à degradação de Pt/C qualquer que seja o procedimento de envelhecimento (Figura 22 e Figura 23). Deste prospecto, verifica-se que aparentemente o eletrocatalisador Pt_3Co/C é fisicamente mais estável que Pt/C nestes processos de envelhecimento acelerado. Como o tratamento 0,9 – 0,1 V vs ERH favorece maior corrosão de carbono [31] (para os eletrocatalisadores Pt/C), o presente resultado parece mostrar que o material de Pt_3Co/C é menos sujeito aos mecanismos de corrosão nestas

condições. Neste caso o cobalto aparentemente desempenha o papel do “ânodo de sacrifício” [19, 21, 22, 43] ou há uma estabilidade maior do substrato de carbono em contato com as nanopartículas de Pt₃Co/C, o que levaria uma oxidação menos pronunciada. Já no que diz respeito ao envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH, a diminuição no número de partículas não tão pronunciada pode ser atribuída à completa dissolução da liga e também ao desprendimento de partículas devido a corrosão de carbono, entretanto em proporção muito menor que para Pt/C. No caso de Pt₃Co/C, envelhecido via protocolo 0,9 – 0,6 V vs ERH, foram encontradas áreas com redeposição de Pt metálica na forma de partículas muito pequenas, provavelmente em contato com Nafion[®] (círculos vermelhos), contribuindo para um decréscimo da atividade específica da reação de redução de oxigênio [29]. Além disso, foram encontradas partículas que apresentaram mudanças na sua forma geométrica (círculo/hexágono azul pontilhado) evidenciando formação de facetas, o que também pode afetar a atividade específica da ORR (ver seção 4.2.3).

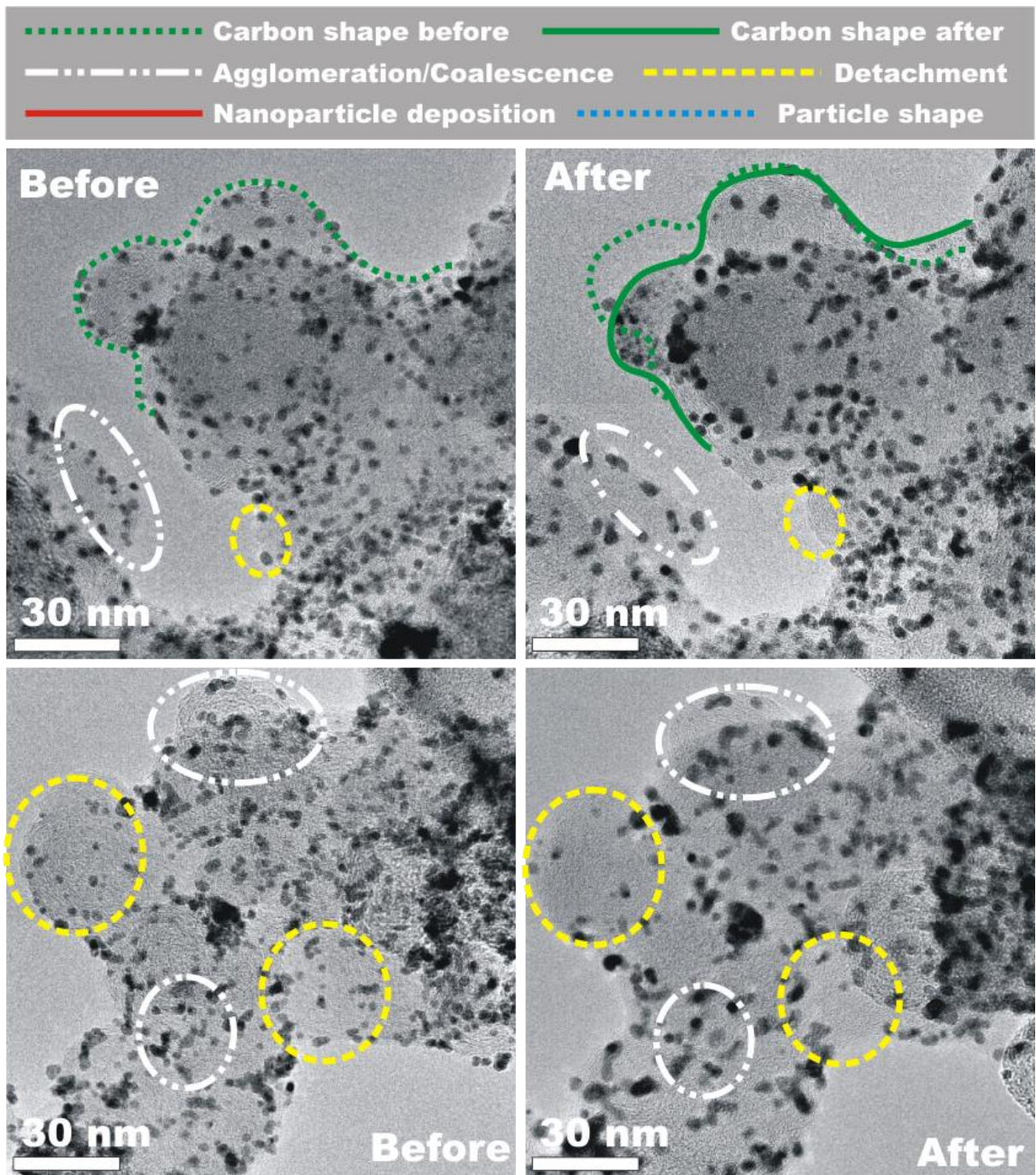


Figura 19 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH. (região 1 e 2)

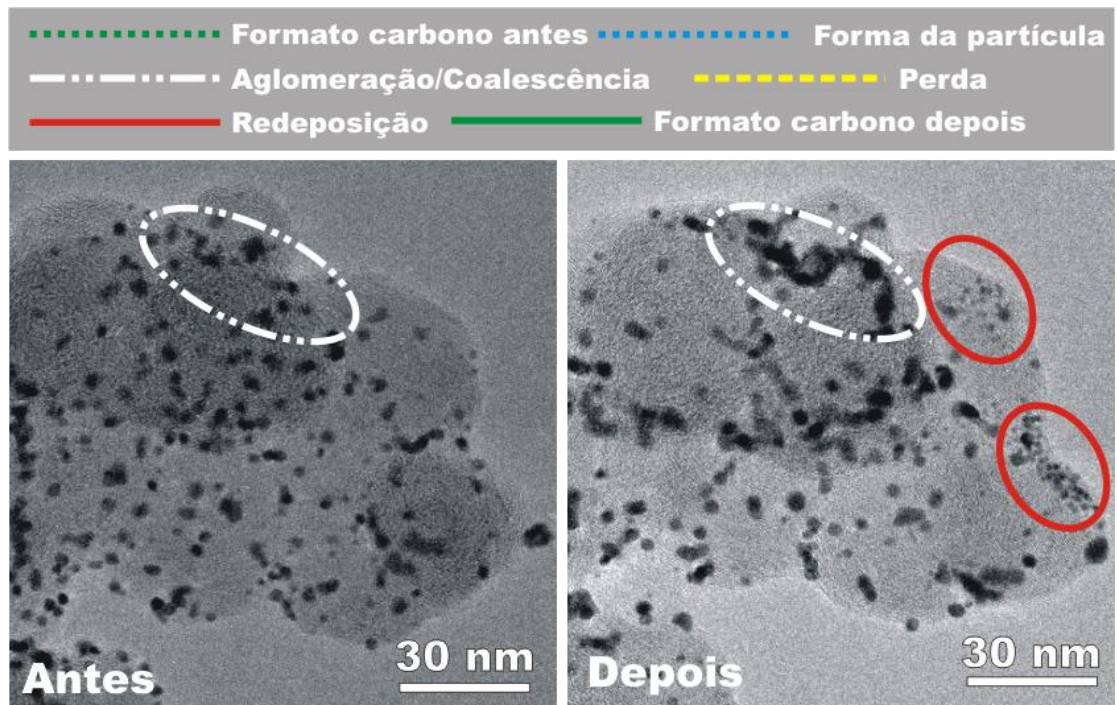


Figura 20 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH (região 3)

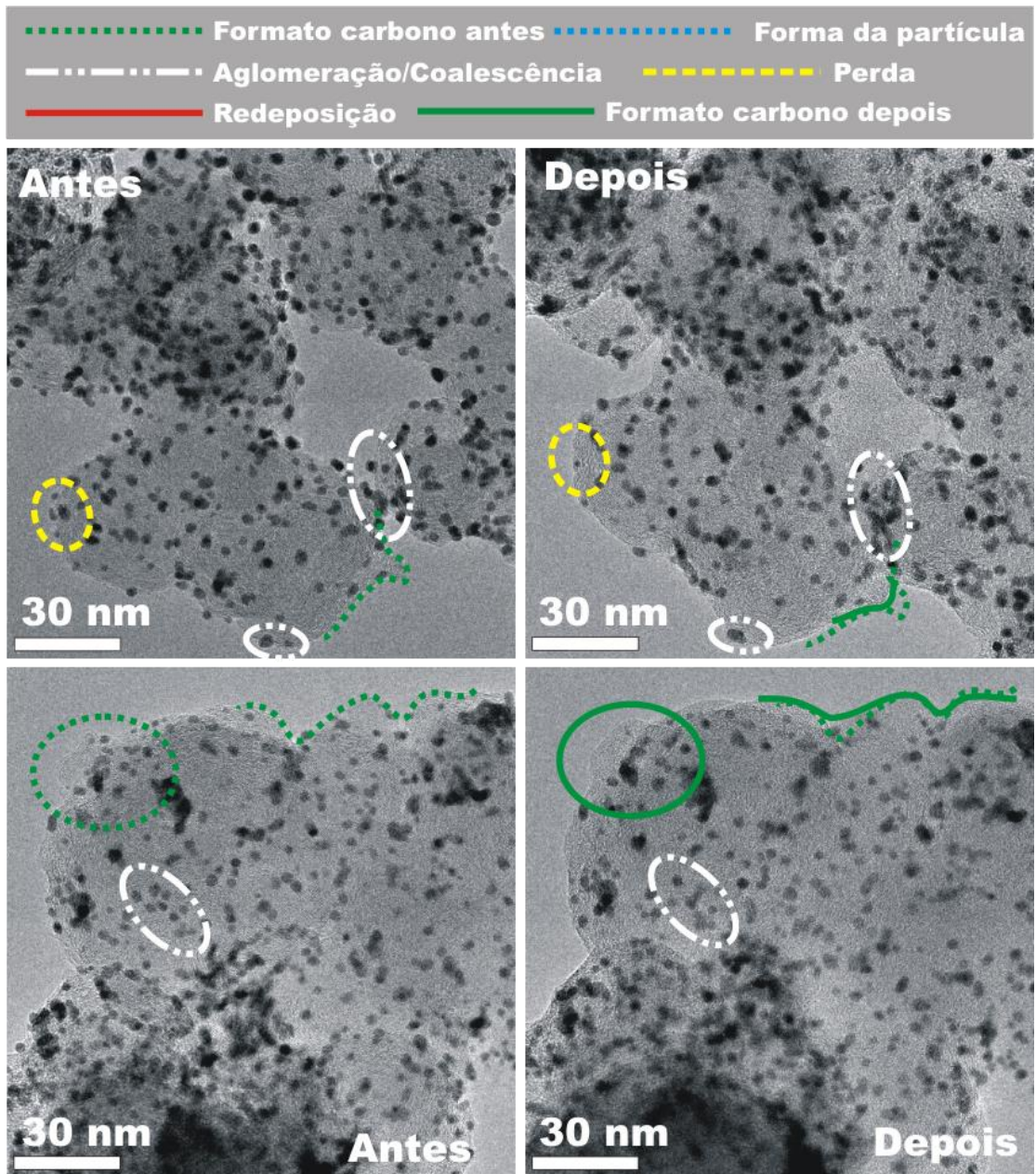


Figura 21 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH.

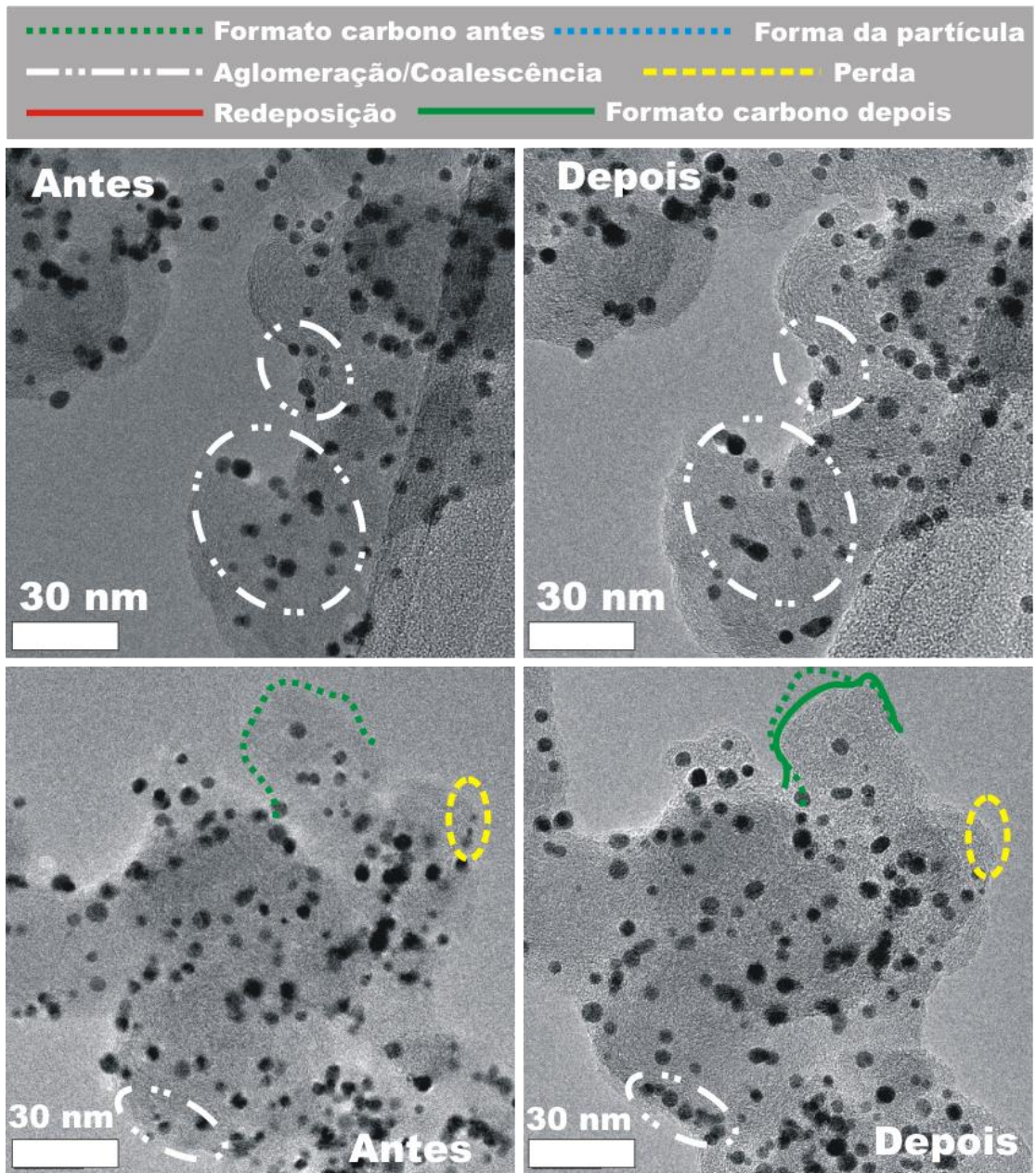


Figura 22 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt₃Co/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH.

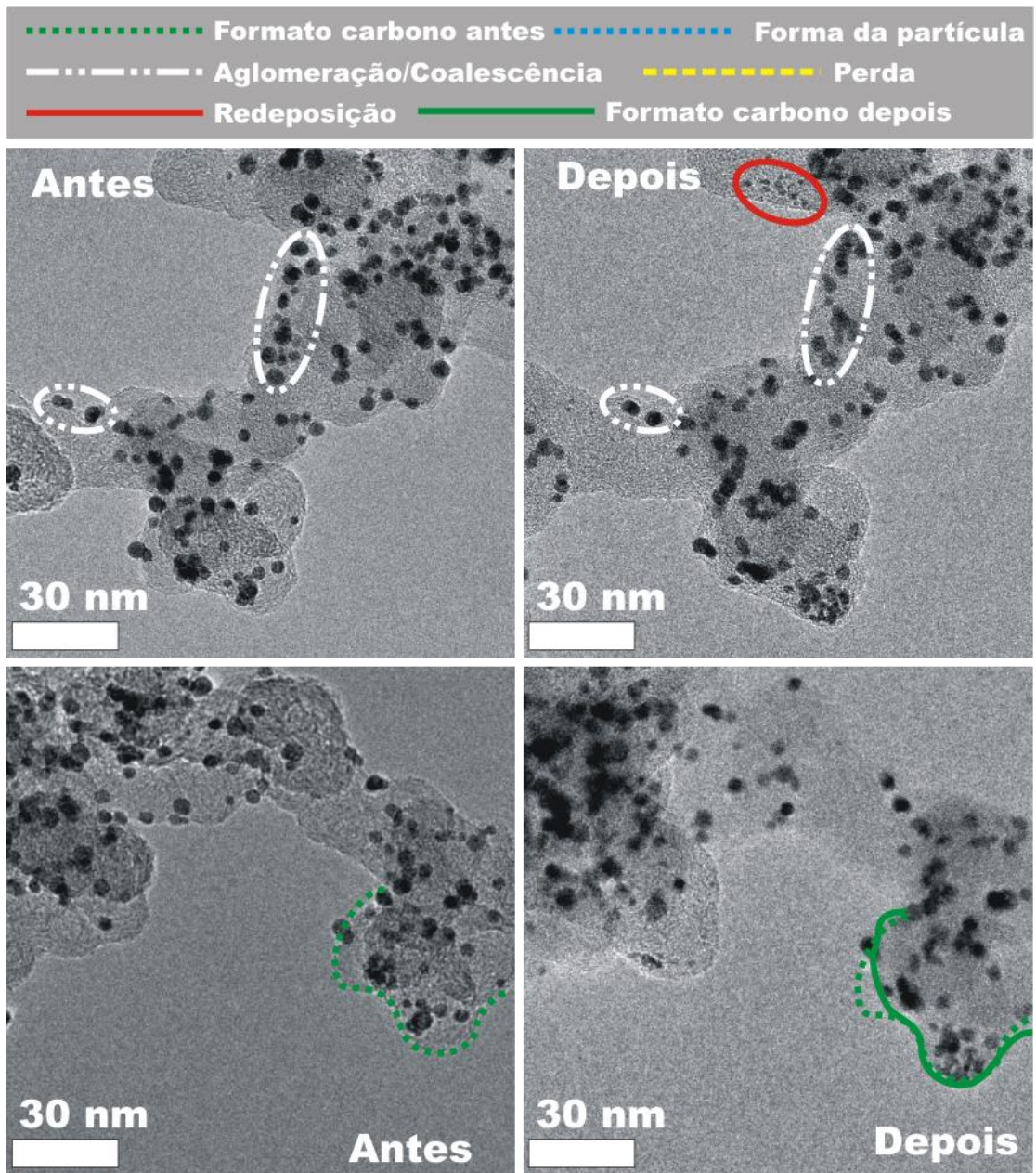


Figura 23 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt₃Co/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH.

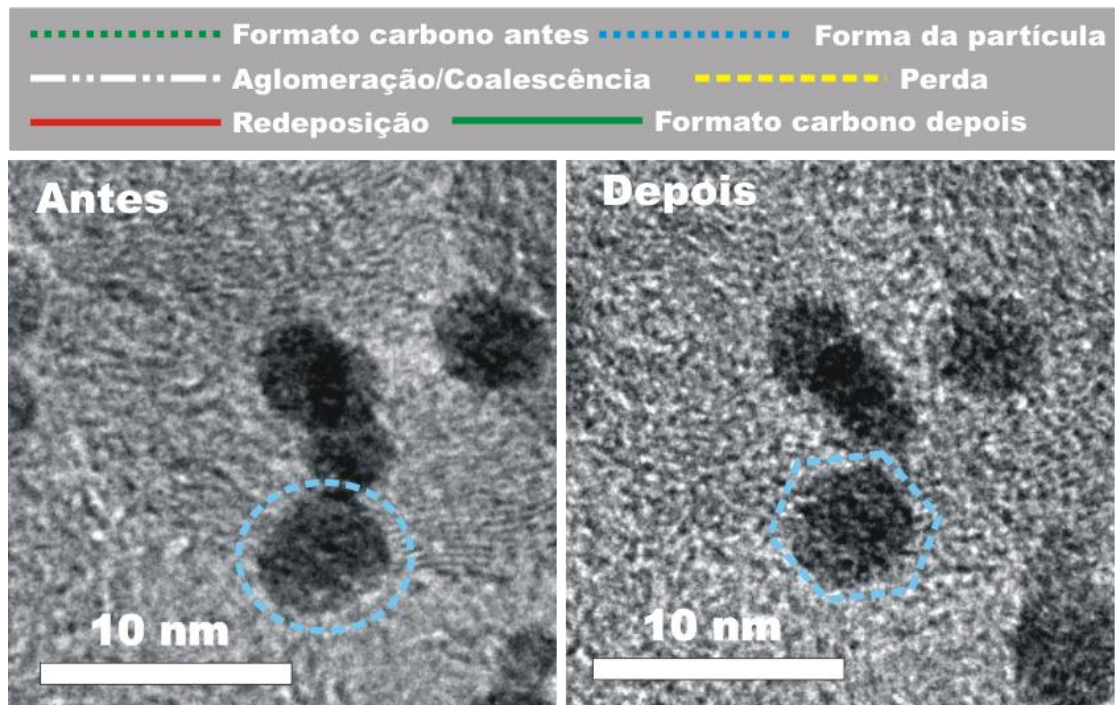


Figura 24 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH (maior magnificação)

4.2.2 – Caracterização dos electrocatalisadores via espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

As Figura 25 e Figura 26 mostram os espectros XANES (80°C , 500 mV e 900 mV vs ERH) obtidos na borda L_3 da Pt que corresponde a transição do estado eletrônico $2p_{3/2}-5d$. A magnitude da linha branca localizada em 11.572 eV (insertos Figura 25 e Figura 26) é reflexo da ocupação do estado eletrônico 5d, conforme o princípio de Pauli [54]. Nota-se que as magnitudes da linha branca para Pt/C e $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ em 500 mV (Figura 25 a e b) são praticamente as mesmas, indicando que a ocupação da banda 5d da Pt são também parecidas. Assim como esperado, o segundo metal não traz grandes influências no estado eletrônico da Pt devido ao baixo teor de Co. Em 900 mV a magnitude da linha branca aumenta nos dois casos, quando comparado a 500 mV, mostrando que a banda 5d da Pt é mais vacante em 900 mV

[1], sendo os efeitos menores para o eletrocatalisador de Pt₃Co/C. Este aumento da linha branca em 900 mV pode ser associado à oxidação dos átomos de Pt na superfície. O menor efeito para Pt₃Co/C pode ser consequência de dois fatores: (i) ao menor conteúdo de Pt na superfície e/ou (ii) a um bloqueio à oxidação da Pt devido à presença de Co como reportado anteriormente por Mukerjee et al [54].

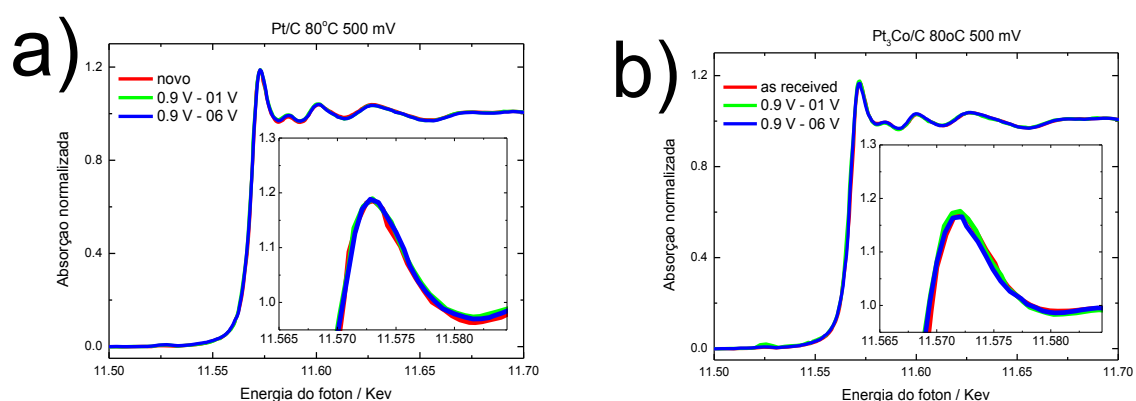


Figura 25 – Espectros de XANES na borda L₃ da Pt para eletrocatalisadores a 0,5 V vs ERH e 80°C antes e depois dos protocolos de envelhecimento, onde a) Pt/C e b) Pt₃Co/C

Não são notadas grandes diferenças entre os catalisadores novos e os envelhecidos quando o potencial dos eletrodos é mantido em 500 mV, confirmando a pequena influência do segundo metal nas propriedades dos estados eletrônicos 5d da platina em baixos potenciais. Mas este não é o caso quando se polariza o eletrodo a 900 mV: em todos os casos nota-se que há uma diminuição da magnitude da linha branca ou uma diminuição da oxidação dos átomos da superfície das nanopartículas, cuja consequência será a promoção de um aumento de velocidade de redução do oxigênio (ver seção 4.3.2). Neste caso o maior efeito deverá ser observado para o eletrocatalisador Pt₃Co/C após sofrer o envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH.

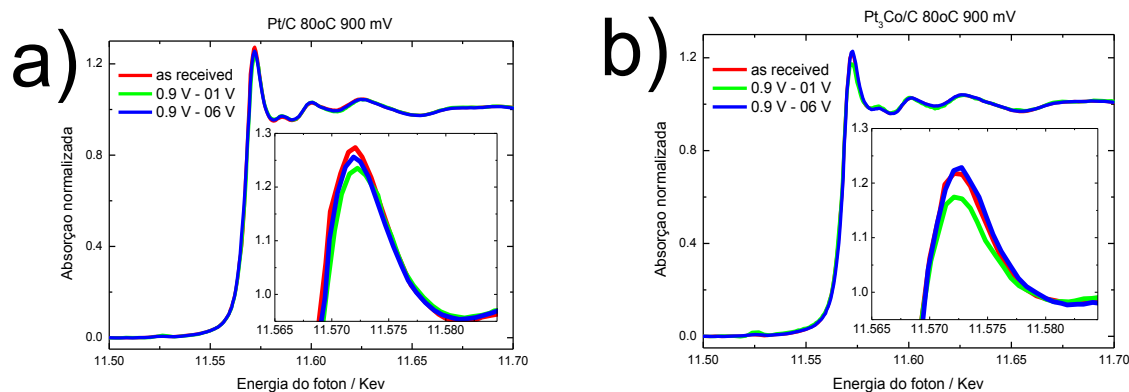


Figura 26 - Espectros de XANES na borda L_3 da Pt para eletrocatalisadores a 0,9 V vs ERH e 80°C antes e depois dos protocolos de envelhecimento, onde a) Pt/C e b) $\text{Pt}_3\text{Co/C}$

Para Pt/C, os efeitos observados nos experimentos de XAS devem ser causados pela diferença nos tamanhos médios de partículas (e indiretamente pela área ativa superficial). Quanto maior a partícula, menos intensa é a linha branca e melhor será a atividade frente à reação de redução de oxigênio. Como esperado, a linha mais intensa foi medida para o eletrocatalisador novo, seguida dos envelhecidos via protocolo 0,9 – 0,6 V vs ERH e finalmente por aquele envelhecido via 0,9 – 0,1 V vs ERH. Tal efeito apresentará influência não negligenciável na atividade dos materiais frente a reação de redução de oxigênio (ver seção 4.2.3 e Tabela 6) [27].

Assim como para a Pt/C, os resultados de XAS conduzidos para $\text{Pt}_3\text{Co/C}$ a 0,9 V vs ERH evidenciaram uma menor formação de óxidos de platina para os materiais que foram envelhecidos via o protocolo 0,9 – 0,1 V vs ERH. Isto é consistente com o limite inferior de potencial de 0,1 V vs ERH, que por sua vez é compatível com a maior redução da platina oxidada (Pt^{Z+} e Pt_xO_y), além do fato desta amostra apresentar partículas maiores, resultante da redeposição da platina. Entretanto este não é o eletrocatalisador que apresentou a maior perda de área ativa (Figura 15), sendo isto devido ao tratamento eletroquímico que favorece a redeposição de íons Pt^{Z+} ,

indiretamente levando à formação de partículas com menor teor de Co na superfície. Este fato é comprovado pelos voltamogramas da Figura 15, no qual é possível observar que após o protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH, a região de absorção de hidrogênio se torna mais definida ganhando um caráter mais parecido com o da platina. No que diz respeito aos resultados dos catalisadores novos e após os envelhecimentos via ciclagem entre 0,9 – 0,6 V ERH, os resultados de XAS são coerentes as mudanças da área ativa e das atividades frente a oxidação da redução de oxigênio (ver seção 4.3.2).

4.2.3 – Atividade frente à reação de redução de oxigênio

As Figura 27 e Figura 28 mostram as curvas de polarização para reação de redução de oxigênio em solução de H_2SO_4 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtidas via varredura linear a 1 mV s^{-1} e 25°C para todos os eletrocatalisadores antes e depois do protocolo de envelhecimento. As curvas de polarização obtidas em função das velocidades de rotação apresentam os perfis típicos para este tipo de eletrodos, tanto antes como depois dos procedimentos de envelhecimento. A Tabela 7 resume estes resultados em termos das atividades específicas dos materiais a 0,85 V e 0,9 V (corrente cinética corrigida pelo transporte de massa dividida pelas áreas superficiais obtidas pela oxidação de uma monocamada de CO). O eletrocatalisador de Pt/C, após o procedimento de envelhecimento 0,9 V – 0,1 V, apresenta uma pequena melhora na atividade para a reação de redução de oxigênio (assim como um aumento significativo no tamanho de partícula, Figura 17, Figura 18 e Tabela 6), o que pode ser explicado pelo já bem conhecido efeito do aumento do tamanho da partícula de platina [24, 28] e pela diminuição do recobrimento por óxidos sobre a superfície das partículas (seção

2.3.2). Para ambos os catalisadores de Pt-Co/C a atividade permanece essencialmente constante, apesar de que todos os efeitos estruturais mencionados anteriormente estão presentes após o envelhecimento via protocolo 0,9 – 0,1 V vs ERH. Entretanto neste caso a dissolução do metal não nobre (Co) introduz um efeito negativo (perda de efeito geométrico ou de tensão induzido pelo Co) e desta forma a atividade frente à redução de oxigênio permanece próxima à encontrada antes do procedimento de envelhecimento, conforme pode ser visto na Tabela 7[19].

Já, após o outro procedimento (0,9 V – 0,6 V vs ERH), a atividade do eletrocatalisador de Pt/C aumenta levemente consistentemente com o leve aumento do tamanho de partícula, Figura 20 e Tabela 7. Para os eletrocatalisadores compostos pelas ligas metálicas claramente nota-se atividade reduzida. Neste caso o efeito da dissolução de cobalto (o cobalto é muito mais facilmente dissolvido em 0,6 V vs ERH do que em 0,1V vs ERH) e a baixa redeposição de Pt resulta em: (i) lixiviação do cobalto (Tabela 5), (ii) presença de nanopartículas menores (ou no máximo do mesmo tamanho, Tabela 6), (iii) Maior formação de óxidos de Pt em 0,9 V vs ERH (Figura 26); todos estes efeitos são negativos e levam a uma menor atividade do catalisador frente à reação de redução de oxigênio.

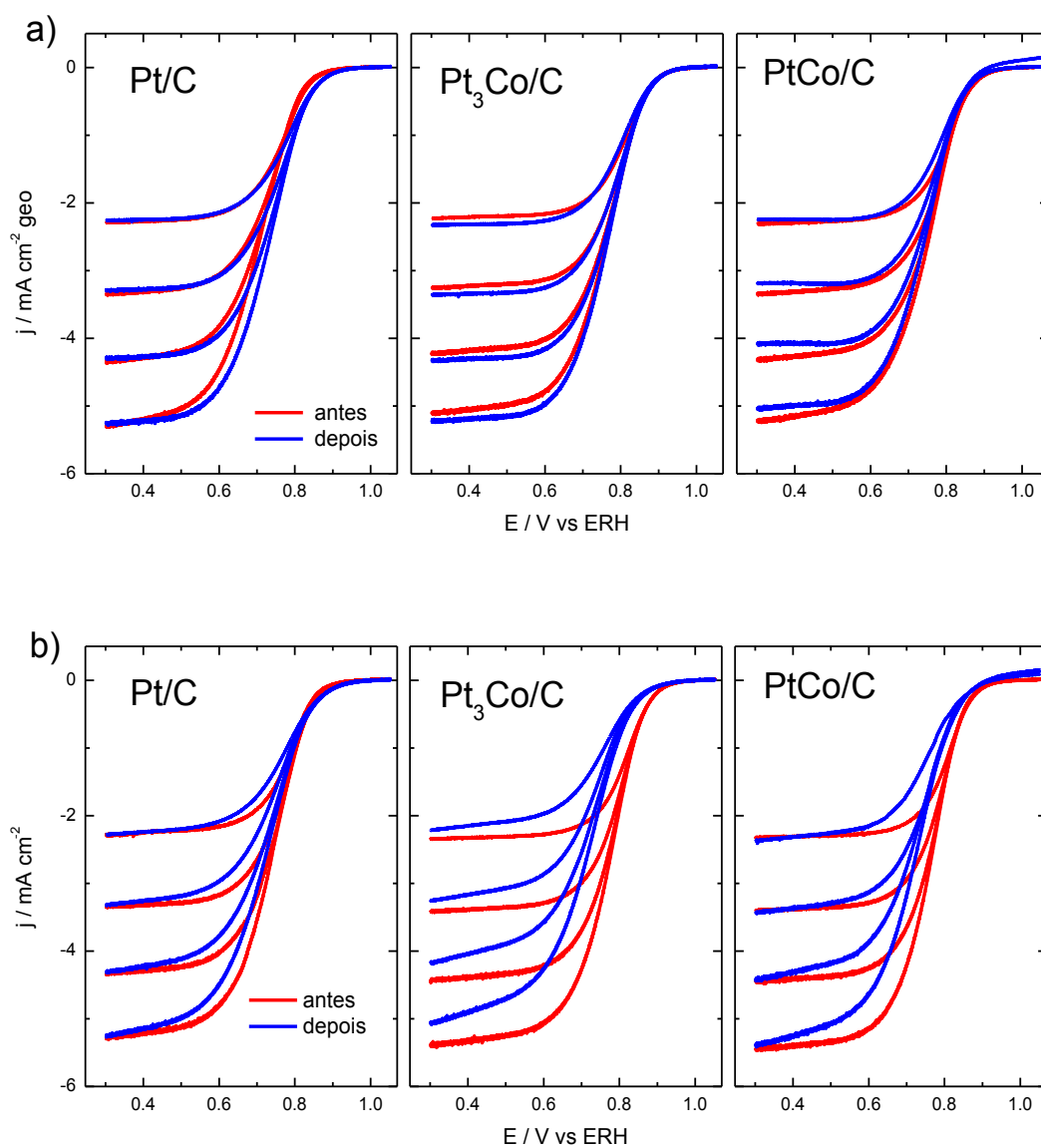


Figura 27 – Curvas de polarização quase estacionárias para a redução de oxigênio antes e depois dos protocolos de envelhecimento em ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 1 mV s^{-1} , onde a) $0,9 - 0,1 \text{ V}$ e b) $0,9 - 0,6 \text{ V}$.

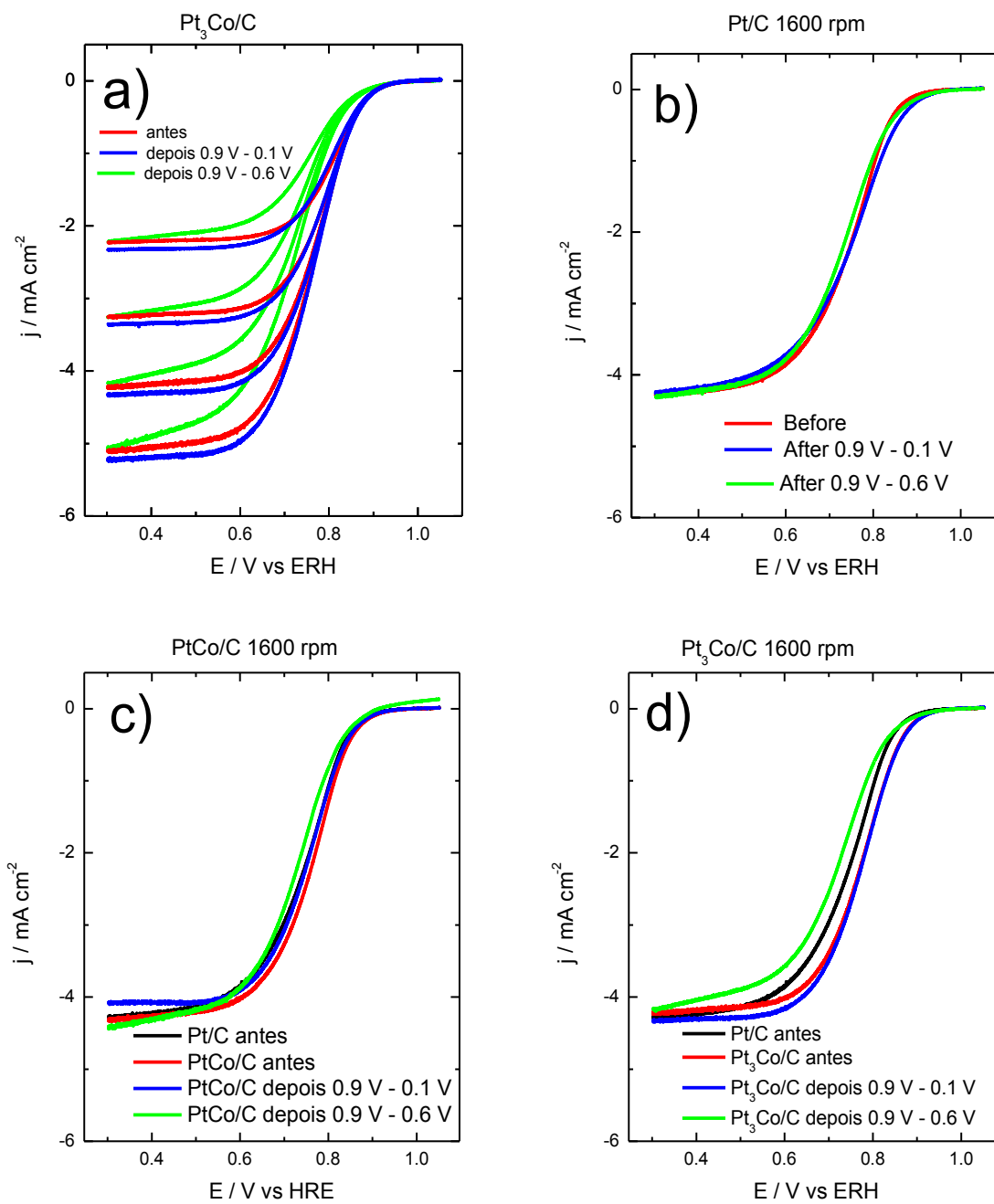


Figura 28– Curvas de polarização quase estacionárias para a reação de redução de oxigênio obtidos em ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 7 – Atividade específica antes e depois do envelhecimento

amostra	Atividade específica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$) @ 0.90 V				Atividade específica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$) @ 0.85 V			
	0.9 - 0.1 V vs. RHE		0.9 - 0.6 V vs. RHE		0.9 - 0.1 V vs. RHE		0.9 - 0.6 V vs. RHE	
	antes	depois	Antes	Depois	antes	depois	antes	depois
Pt/C	6	14	8	14	27	48	34	43
Pt ₃ Co/C	20	20	22	13	84	83	92	42
PtCo/C	14	14	16	10	60	56	73	41

4.2.4 - Conclusões

Neste estudo as caracterizações por TEM e ILTEM de eletrocatalisadores de Pt/C, PtCo/C e Pt₃Co/C mostraram que suas estruturas e composições mudam após o envelhecimento, principalmente no que se refere ao tamanho e geometria das partículas, e a dissolução de cobalto. O protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH é mais agressivo para a atividade da reação de redução de oxigênio, sendo isto relacionado à corrosão de carbono e à redução do tamanho médio das partículas. Em oposição, o protocolo 0,9 – 0,1 V vs ERH apresenta menores perdas da atividade para a ORR (ou até mesmo aumentando a atividade para a Pt/C) principalmente devido a redeposição dos íons Pt^{Z+} que é facilitada a potenciais mais baixos como 0,1 V vs ERH, que favorece a manutenção do tamanho médio das partículas. No caso do Pt/C o aumento da atividade deve ser causado pelo aumento do tamanho médio das partículas, reconstrução superficial e menor formação de óxidos superficiais, fatores que potencialmente induzem um aumento da atividade frente à reação da redução de oxigênio. Por outro lado, Pt₃Co/C é submetido a uma grande dissolução de cobalto e isto pode contrabalançar os efeitos positivos do aumento de tamanho médio das partículas. Além disso, a degradação da Pt/C está fortemente relacionada à

coalescência das partículas e, de um modo geral para o protocolo 0,9 – 0,1 V, aos efeitos de crescimento do tamanho médio de partículas pelo mecanismo “Ostwald ripening”, enquanto que para o protocolo 0,9 – 0,6 V à coalescência e dissolução irreversível da Pt. Deve-se ressaltar que mesmo que haja um ganho de atividade do Pt/C e perda de atividade do Pt-Co/C no caso do protocolo 0,9 – 0,6 V e não havendo mudanças de atividade para o outro protocolo, a atividade do Pt-Co/C é maior após os envelhecimentos ou no máximo apresenta-se próximo a atividade da Pt/C, demonstrando ser um catalisador mais estável e eficiente frente a RRO.

4.3 – Estudo da estabilidade dos materiais com protocolos de envelhecimento mais agressivos

4.3.1 – Efeitos morfológicos e composicionais

Os histogramas mostrados nas Figura 29, Figura 30 e Figura 31 foram obtidos a partir das fotografias de microscopia eletrônica de transmissão, sendo que os procedimentos utilizados para obter os histogramas foram os mesmos do capítulo anterior. Os protocolos de envelhecimento referem-se às ciclagens entre 1,05 – 0,1 V vs. ERH e 1,05 – a 0,6 V vs ERH e aos casos em potencial foi mantido constante em 0,9 V, 0,6 V e 0,1 V vs ERH. Estes histogramas mostram a distribuição dos tamanhos médios de partículas antes e depois de cada um dos protocolos de envelhecimento para cada material. Nota-se que para os envelhecimentos do tipo 1,05 – 0,10 V há fortes indícios de coalescência das partículas para todos os catalisadores, pois as contagens de partículas maiores aumentam após o envelhecimento, ao mesmo tempo em que a esfericidade destas decresce acentuadamente. Outro efeito que pode estar

ocorrendo, contribuindo para um certo aumento da contagem de partículas pequenas com tamanho ao redor de 2 nm, é a reprecipitação de metais (Pt e/ou Co) no substrato de carbono. Isto é justificado levando em conta que o limite superior de potencial é 1,05 V é suficientemente elevado para causar alta dissolução de Pt e/ou Co, ao mesmo tempo em que 0,10 V é um potencial baixo o suficiente para que haja a redução de Pt e/ou Co, da mesma forma que o observado observada no protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V na seção anterior. Com relação aos histogramas referentes ao envelhecimento 1,05 – 0,65 V vs ERH nota-se que, assim como para 1,05 – 0,10 V, há um aumento no tamanho de partícula para os catalisadores Pt-Co/C, conforme pode ser visto na Tabela 8, o que também é o caso da Pt/C e as ligas Pt-Co/C. No caso das ligas Pt-Co/C a degradação é mais intensa e as partículas são maiores com relação ao protocolo 1,05 – 0,10 V vs ERH, mas apesar disso, as esfericidades das partículas são mais preservadas em todos os casos. Isto leva a crer que neste caso o processo de degradação “Ostwald ripening” se sobressai aos outros processos, e assim causando um alargamento do histograma pico de distribuição do tamanho de partículas ao mesmo tempo em que se preserva a esfericidade. Concomitantemente é possível que haja dissolução permanente destas partículas pois a faixa de potencial submetida ao eletrocatalisador, no caso, o potencial inferior de ciclagem (0,65 V), não favorece a redução dos íons metálicos. Verifica-se também que neste ocorre maior degradação dos catalisadores contendo metais não nobres, como são os casos dos catalisadores de Pt-Co/C, fato que é confirmado pela dissolução dos metais de transição, como se pode verificar pelos resultados da Tabela 9. É importante levar em consideração que o maior crescimento da Pt/C em relação aos Pt-Co/C, após os envelhecimentos 1,05 – 0,10 V vs ERH pode ser devido ao fato de que a presença de Co deve retardar um pouco o processo de Ostwald ripening, fato que é confirmado pelo baixo grau de

esfericidade observado para os catalisadores contendo Co. Ao contrário do que ocorre para Pt pura, o cobalto presente na superfície do material é menos eletronegativo que a Pt e apresenta um estado de oxidação parcialmente positivo, exercendo assim forças repulsivas sobre cátions metálicos que virtualmente poderiam se redepositar nas partículas.

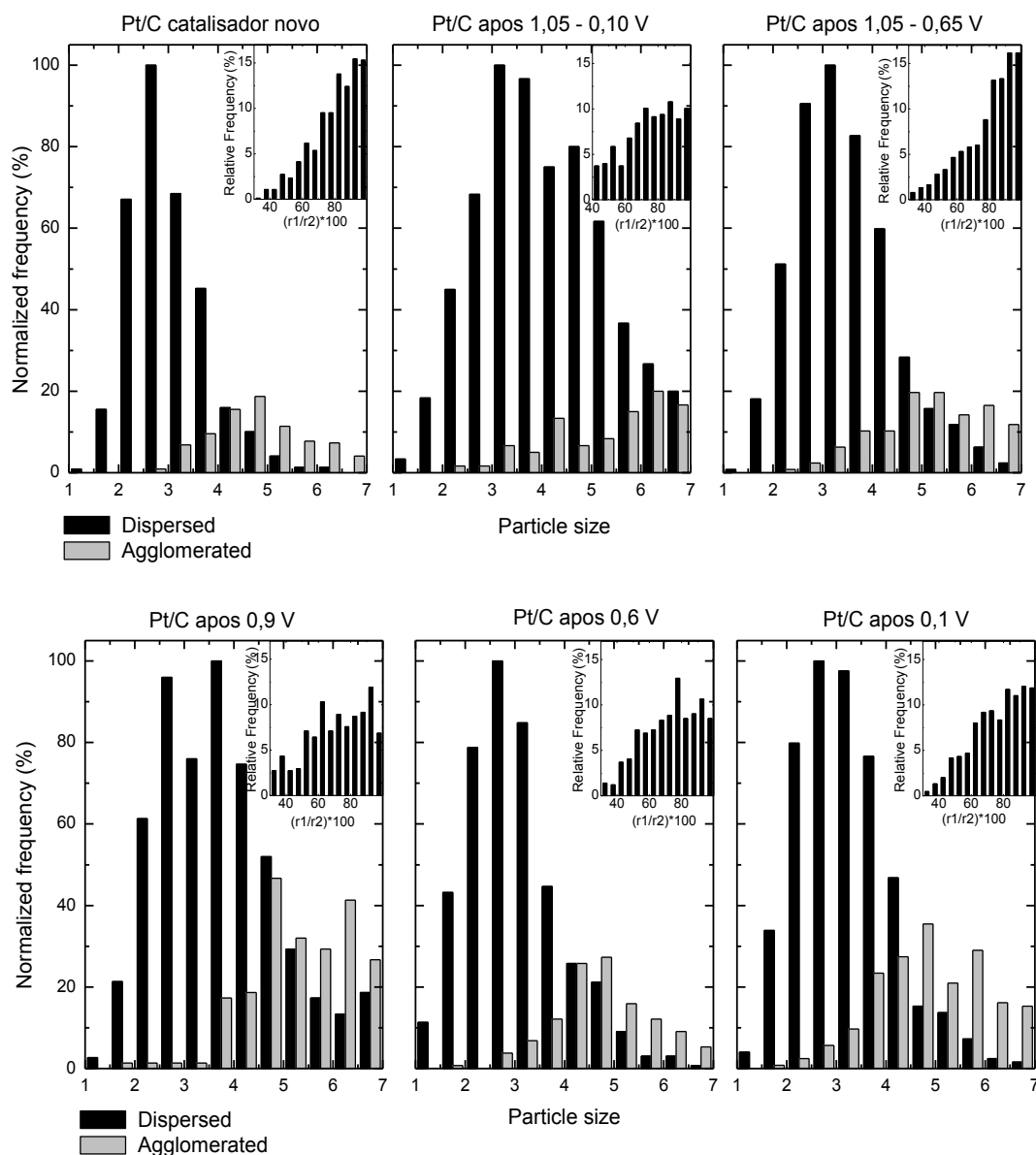


Figura 29 – Histogramas obtidos por micrografias de TEM para Pt/C antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos. As barras pretas são partículas não

aglomeradas e as barras cinza correspondem às partículas aglomeradas e os insertos são a frequência da esfericidade das partículas, obtida de r_1/r_2 cujo r_1 é o maior diâmetro e r_2 o menor diâmetro da nanopartícula correspondente.

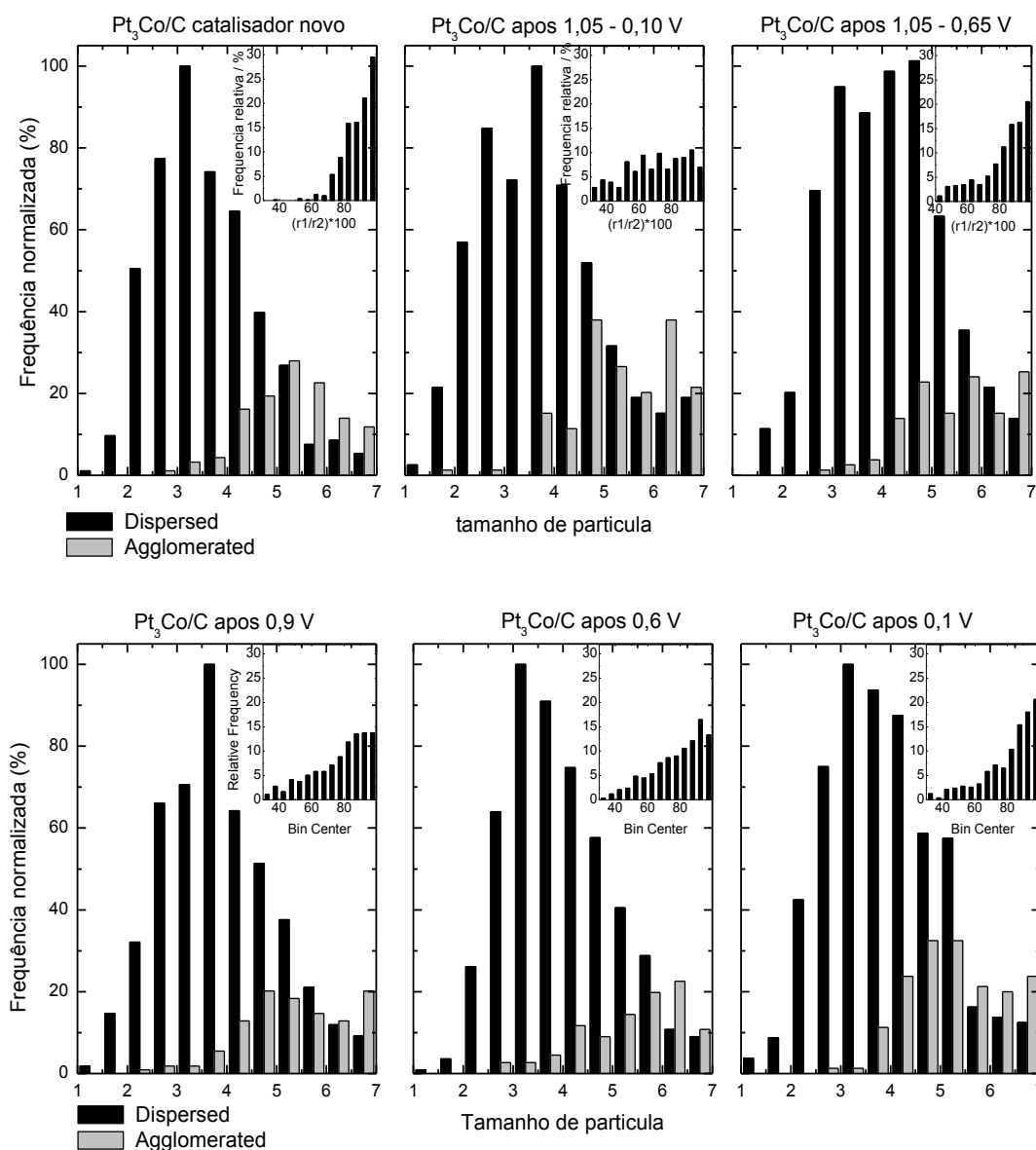


Figura 30 – Histogramas obtidos por micrografias de TEM para Pt₃Co/C antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos. As barras pretas são partículas não aglomeradas e as barras cinza correspondem às partículas aglomeradas e os insertos são a frequência da esfericidade das partículas, obtida de r_1/r_2 cujo r_1 é o maior diâmetro e r_2 o menor diâmetro da nanopartícula correspondente.

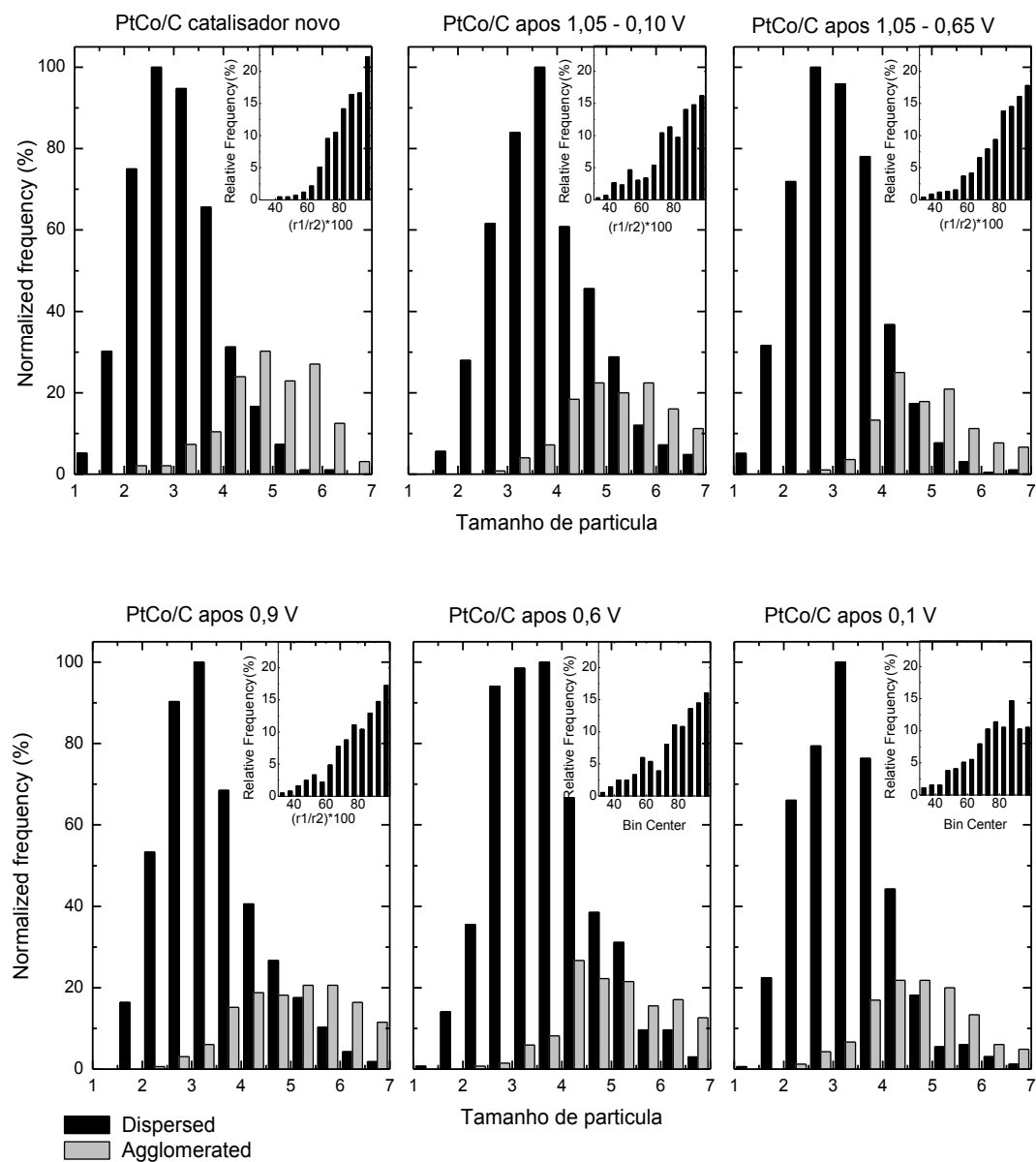


Figura 31 – Histogramas obtidos por micrografias de TEM para PtCo/C antes e depois dos envelhecimentos eletroquímicos. As barras pretas são partículas não aglomeradas e as barras cinza correspondem às partículas aglomeradas e os insertos são a frequência da esfericidade das partículas, obtida de r_1/r_2 cujo r_1 é o maior diâmetro e r_2 o menor diâmetro da nanopartícula correspondente.

Com relação aos processos de envelhecimento envolvendo potenciais fixos, fenômenos de reprecipitação ou redeposição não são prováveis de ocorrer em potenciais elevados. No caso do catalisador contendo apenas platina, os histogramas indicam que a 0,9 V (Figura 129) há um aumento no tamanho de partícula e uma maior heterogeneidade na distribuição do tamanho médio. A causa provável deve relacionar-se à corrosão de carbono que neste potencial é mais acentuada, fazendo com que haja um aumento da mobilidade das partículas sobre a superfície do carbono. Como resultado obtém-se um maior grau de contribuição de coalescência e de justaposição das partículas.

Tabela 8 – Tamanho médio de partícula antes e depois dos envelhecimentos obtidos via TEM

Amostra	Antes		Depois			
		1,05 – 0,10 V	1,05 – 0,65 V	0,9 V vs. RHE	0,6 V vs. RHE	0,1 V vs RHE
Pt/C	3,0	4,6	3,5	3,9	3,0	3,2
Pt ₃ Co/C	3,6	4,0	4,5	4,0	4,0	3,9
PtCo/C	3,1	3,1	3,8	3,5	3,7	3,3

Quando o potencial fixo é de 0,6 V para Pt/C, o processo não transcorre com alto índice de corrosão do carbono, o que faz com que o pico do histograma não se desloque, apenas havendo um aumentando na contagem de partículas pequenas e grandes. Em suma, a distribuição apenas se alarga, porque neste caso a degradação pode ser atribuída a reprecipitação de partículas e Ostwald ripening, sendo este último com menor contribuição, pois as partículas se mostraram menos esféricas. Por outro lado, ao se aplicar 0,1 V no catalisador, a esfericidade destas partículas é preservada, ao passo que há um deslocamento do centro de distribuição do histograma

para maiores valores de tamanho indicando que o catalisador está majoritariamente sofrendo aumento de tamanho de partícula via “Ostwald ripening”.

Os efeitos observados para Pt₃Co/C são semelhantes aos observados para Pt/C, porém Pt₃Co/C parece ser mais estável uma vez que os centros dos histogramas são mais próximos ao do catalisador novo. Estes efeitos não se confirmam para PtCo/C, provavelmente devido ao alto teor de cobalto, que como já discutido no capítulo anterior, age como um ânodo de sacrifício no caso de potenciais corrosivos. Assim sendo em 0,9 V e 0,6 V vs ERH não se verificam grandes diminuições no grau de esfericidade, ao passo que em 0,1 V, isso ocorre. Como mencionado anteriormente o Co pode interferir no processo de redeposição de cátions sobre as partículas, o que resulta em coalescência das mesmas, mesmo que em baixo grau. Neste caso o número de partículas maiores não se altera demais, mas este efeito terá influência sobre a atividade da reação de redução de oxigênio como será observado mais adiante.

Tabela 9 – Composição antes e depois dos envelhecimentos com saltos potencistáticos

	Antes				Depois			
	Novo		Em suspensão		1,05 - 0.1 V vs. RHE		1,05 - 0.65 V vs. RHE	
Amostra	Pt at. %	Co at. %	Pt at. %	Co at. %	Pt at. %	Co at. %	Pt at. %	Co at. %
Pt ₃ Co/C	74	26	73	27	97	3	87	13
PtCo/C	53	47	76	24	89	11	88	12

Tabela 10 – Composição antes e depois dos envelhecimentos para os envelhecimentos utilizando potenciais fixos.

Sample	Before				After					
	As-received		As-suspension		0,9 V vs. RHE		0,6 V vs. RHE		0,1 V vs. RHE	
	Pt at. %	Co at. %	Pt at. %	Co at. %	Pt at. %	Co at. %	Pt at. %	Co at. %	Pt at. %	Co at. %
Pt ₃ Co/C	74	26	73	27	71	29	84	16	84	16
PtCo/C	53	47	76	24	77	23	82	18	90	10

Quando se compara a composição dos catalisadores antes e depois dos envelhecimentos acelerados (Tabela 10), com as composições obtidas no capítulo anterior, nota-se que os teores de Co são muito inferiores, indicando uma lixiviação do Co de forma muito mais drástica exceto para o envelhecimento a 0,9 V que apresentou composição final entre 23 e 29 % de Co.

4.3.2 – Resultados Voltamétricos

As Figura 32 e Figura 33 mostram as curvas de CO stripping antes e depois de todos os envelhecimentos eletroquímicos. A platina em Pt/C apresenta um ligeiro deslocamento do pico de oxidação de CO para valores mais negativos para o envelhecimento 1,05 – 0,10 V, e um deslocamento para valores mais positivos para 1,05 – 0,65 V, ambos apresentando significativa perda de área ativa. Estas ocorrências estão de acordo com as observadas após os protocolos do capítulo anterior, visto que neste caso os fenômenos intrínsecos e mais importantes dos envelhecimentos são a dissolução de Pt em altos potenciais - o que neste caso é ainda maior (1,05 – 0,65 V vs

ERH) - e a redeposição em baixos potenciais (1,05 – 0,10 V vs ERH), que leva a tamanho de partículas maiores para ambos os protocolos.

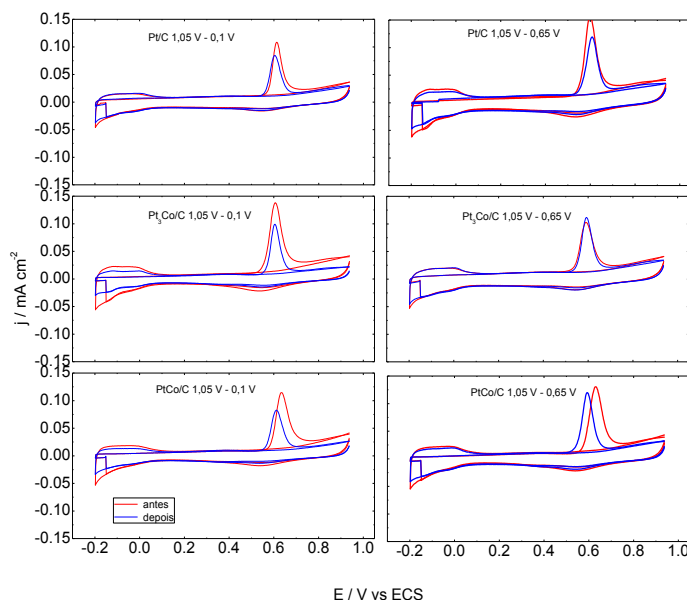


Figura 32 – Voltamogramas cíclicos da oxidação de uma monocamada de CO, para Pt/C, Pt₃Co/C e PtCo/C a 20 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ antes e depois do envelhecimento acelerado onde a coluna esquerda representa o protocolo de envelhecimento 1,05 – 0,10 V vs ERH e a coluna direita representa o protocolo de envelhecimento 1,05 – 0,65 V vs ERH.

Por outro lado os catalisadores formados por ligas de Pt-Co/C apresentaram um comportamento diferente em relação aos histogramas, e por consequência apresentaram um comportamento diferente em relação aos resultados de CO stripping. No caso do PtCo/C, ao se utilizar o protocolo 1,05 – 0,10 V, houve uma drástica perda de área e um deslocamento do pico de oxidação de CO para menores valores de potenciais, condizentes com o aumento do tamanho médio de partículas. No caso do protocolo de envelhecimento 1,05 – 0,65 V vs ERH os mesmos efeitos são observados, mas em uma menor escala. Para o catalisador Pt₃Co/C nota-se redução de área ativa apenas após a ciclagem 1,05 – 0,1 V vs ERH, porém nenhum deslocamento de potencial é observado, o que certamente é resultante da alta heterogeneidade da distribuição de tamanho de partículas neste material.

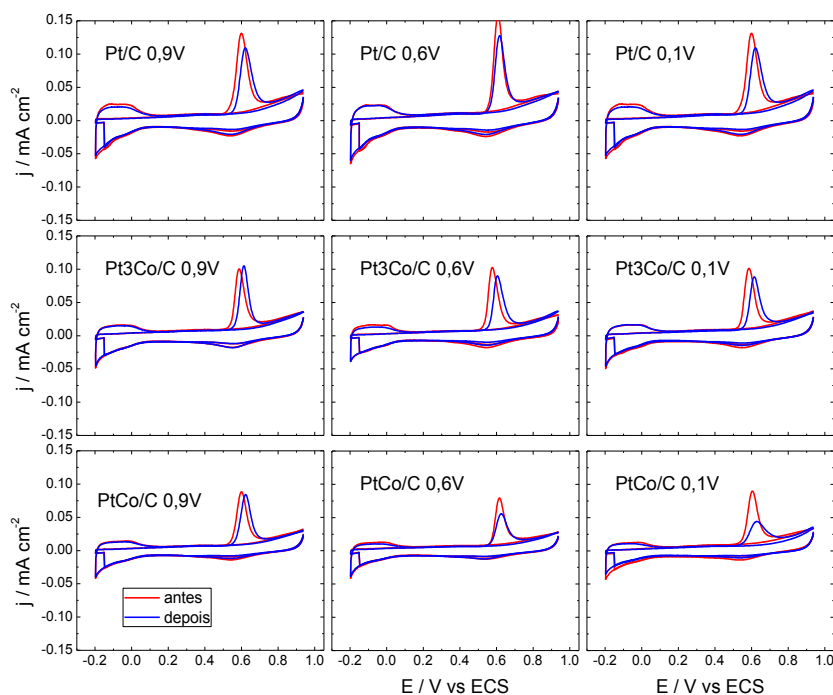


Figura 33 – Voltamogramas cíclicos da oxidação de uma monocamada de CO, para Pt/C, Pt₃Co/C e PtCo/C a 20 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ antes e depois dos envelhecimentos acelerado 0,9 V, 0,6 V e 0,1 V vs ERH.

A Figura 33 mostra os voltamogramas de CO stripping obtidos antes e após os envelhecimentos nos quais os potenciais foram mantidos fixos por 15 horas no mesmo tipo de eletrólito e condições experimentais. Nota-se que para a Pt/C o comportamento é semelhante em todos os potenciais, havendo perda de área e um pequeno deslocamento do pico de CO-stripping para maiores potenciais. Isto ocorre apesar dos histogramas evidenciarem um crescimento das partículas, o que indica que não há o rearranjo superficial gerando facetas mais ativas, conforme observado por Kinoshita et al [82]. Este efeito é também observado para os outros dois catalisadores, e assim também nestes casos não haveria reconstrução cristalina superficial. Neste caso é possível que os processos levem à formação de partículas arredondadas, justificando o efeito do deslocamento a potenciais de maior valor. A maior perda de área ativa em 0,1 V para o catalisador PtCo/C é explicado pela maior precipitação de

Co sobre a superfície das partículas em relação às outras formas de degradação atuantes nestes experimentos.

4.3.3 – Espectroscopia de absorção de Raios X.

A Figura 34 mostra espectros XANES (obtidos a 80°C, nos potenciais de 500 mV e 900 mV vs ERH), antes e após os protocolos de envelhecimento correspondentes às ciclagens entre 1,05 – 0,10 V vs ERH e 1,05 – 0,65 V para os catalisadores de Pt/C e Pt₃Co/C.

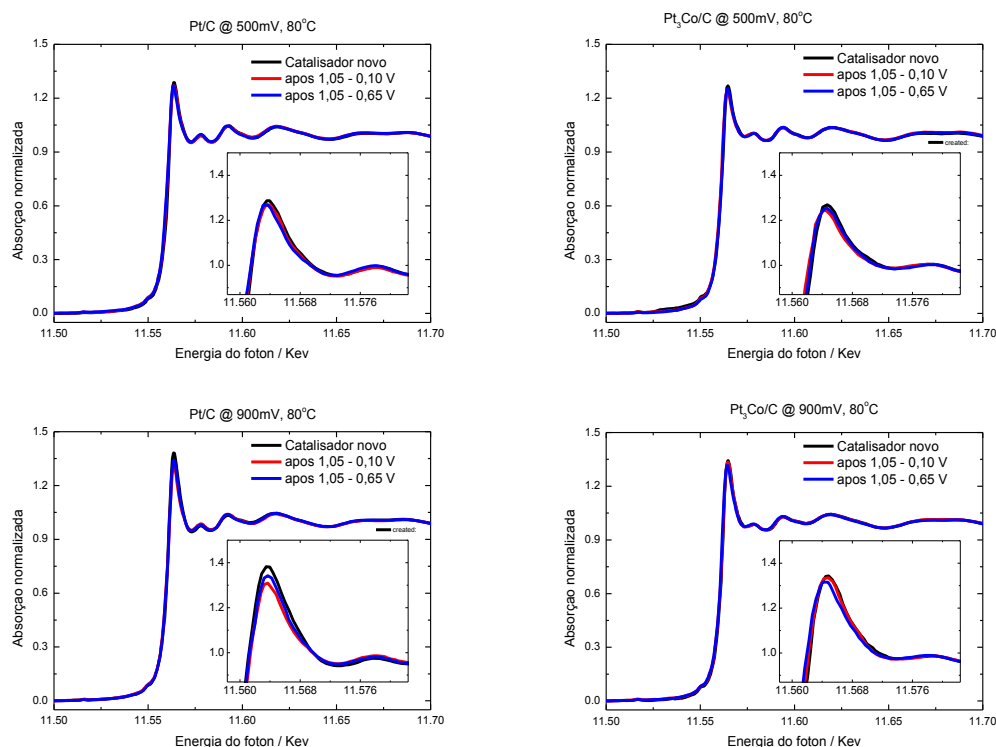


Figura 34 – Espectros de XANES na borda L₃ da Pt para eletrocatalisadores a 0,5 V vs ERH e 0,9 V vs ERH a 80°C antes e depois dos protocolos de envelhecimento utilizando saltos potencistáticos.

Os resultados apresentados na Figura 34 para platina se aproximam bastante dos resultados apresentados na seção anterior (Figura 25 e Figura 26), como esperado,

uma vez que os efeitos dos envelhecimentos para platina pura são semelhantes, exceto pelo fato do tamanho médio de partículas ser maior neste caso. Entretanto, para o catalisador Pt₃Co/C, os materiais envelhecidos e o catalisador novo mostraram as linhas brancas com as mesmas intensidades em ambos os potenciais. Isto pode ser consequência da ocorrência de dois efeitos concorrentes. Se por um lado a dissolução do cobalto leva a um aumento da linha branca, pois a ocupação da banda 5d da platina diminui, por outro lado o grande aumento do tamanho médio de partículas faz com que haja um aumento da ocupação. No final, acaba por se atingir um equilíbrio entre estes dois fenômenos opostos.

Tabela 11 – Atividade específica antes e depois dos envelhecimentos

amostra	Atividade específica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$) @ 0.85 V			
	1,05 - 0.10 V vs. RHE		1,05 - 0.65 V vs. RHE	
	Antes	depois	antes	depois
Pt/C	34	42	39	17
Pt ₃ Co/C	75	28	79	32
PtCo/C	36	16	30	30

Tabela 12 – Atividade específica antes e depois dos envelhecimentos

Amostra	Atividade específica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$) @ 0.85 V					
	0,9 V vs ERH		0,6 V vs ERH		0,1 V vs ERH	
	antes	depois	antes	depois	Antes	depois
Pt/C	35	14	43	29	25	20
Pt ₃ Co/C	47	47	48	48	76	42
PtCo/C	25	25	50	27	25	27

4.3.4 – Reação de Redução de oxigênio

Nas Tabela 11 e Tabela 12, são apresentados os valores da atividade específica obtidos em um potencial de 0,85 V vs ERH, correspondente à corrente de redução de

oxigênio medida neste potencial normalizada pela área ativa obtida por CO stripping. Nota-se que o catalisador de platina pura, assim como no capítulo anterior, após a ciclagem entre 1,05 – 0,10 V *vs* ERH, apresentou uma atividade superior quando comparada à do catalisador novo. Já para o envelhecimento 1,05 – 0,65 V *vs* ERH este catalisador apresentou uma queda na atividade. Para os catalisadores contendo cobalto, a atividade se mostrou mais baixa após os envelhecimentos, pois neste caso o efeito positivo do aumento do tamanho de partículas não compensa o efeito negativo da dissolução do cobalto. Quando o envelhecimento 1,05 – 0,65 V *vs* ERH é analisado para PtCo/C verifica-se que para este caso específico, a atividade se manteve constante, provavelmente devido ao fato de que o alto teor de Co pode ter protegido o catalisador, principalmente as partículas de carbono, de eventuais processos de corrosão.

Para o caso dos protocolos de envelhecimento fazendo uso de potenciais fixos, a atividade decresceu em todos os casos para a platina, pois como mencionado anteriormente, não há reestruturação da superfície e as facetas inicialmente presentes provavelmente foram perdidas, como mostram os picos de adsorção de hidrogênio nos voltamogramas cíclicos. Para o caso dos catalisadores de Pt₃Co/C a atividade permanece constante em todos os potenciais, provavelmente devido a algum efeito protetor do cobalto. Ainda assim a atividade mássica decresce em todos os casos, mesmo para Pt pura.

4.3.5 – Conclusões

Os protocolos de envelhecimento utilizados aqui são mais agressivos e levaram a um maior aumento no tamanho médio das partículas em todos os

protocolos de envelhecimento, quando comparado aos casos da seção anterior. Este estudo demonstrou que mesmo em potenciais mais agressivos como 1,05 V vs ERH, o comportamento com relação à platina é muito semelhante quando comparado aos protocolos que possuem limite de potencial superior a 0,9 V vs ERH. Alguns protocolos evidenciaram certos processos de degradação para catalisadores de platina pura, entretanto o mesmo protocolo aplicado a catalisadores de Pt-Co/C mostrou evidências de que os processos de degradação dominantes em Pt/C são inibidos.

Processos de envelhecimento envolvendo aplicação de potencial fixo ao catalisador sugerem que as partículas diminuem seus sítios ativos de forma a desfavorecer a oxidação de CO e a RRO, em particular para Pt/C.

4.4 – Estudo por ILTEM da estabilidade dos materiais em eletrólito polimérico de Nafion[®].

4.4.1 – Efeitos dos saltos potencioestáticos na composição, estrutura e morfologia dos eletrocatalisadores em eletrólito polimérico.

As Figura 35 à Figura 38 mostram fotografias de ILTEM obtidas antes e após os envelhecimentos, utilizando-se eletrodos (porta espécime de microscopia) em contato com a membrana de Nafion[®], antes e após as ciclagens nos potenciais 0,9 – 0,1 V vs ERH e 0,9 – 0,6 V vs ERH. Vários dos fenômenos de degradação observados em eletrólito líquido foram também observados neste caso. Isto inclui coalescência, reprecipitação, movimento de partículas e descolamento das mesmas, porém a frequência destes fenômenos não coincidiu. Por exemplo, a quantidade de material

reprecipitado foi muito superior e a movimentação de partículas foi menos intensa. Além disso, pode-se observar outros efeitos que não foram notados nos experimentos em eletrólito líquido, tais como, um aumento de tamanho acentuado em algumas partículas isoladas, assim como dos aglomerados. A corrosão de carbono foi muito pouco notada ou mesmo inexistente na maioria das amostras e a coalescência apresentou uma frequência reduzida se comparada à do eletrólito líquido. A menor corrosão do carbono é explicada, devida à baixa quantidade de água na interface e o aumento do tamanho das partículas e dos aglomerados é possivelmente devido a menor mobilidade dos íons e das partículas, o que certamente favoreceu a ocorrência de efeitos de redeposição e/ou Ostwald ripening. Outra observação relevante é com relação aos aglomerados já existentes previamente às ciclagens, sendo que estes, independentemente do protocolo, se mostraram mais maciços e compactos após as ciclagens, como pode ser observado na Figura 35.

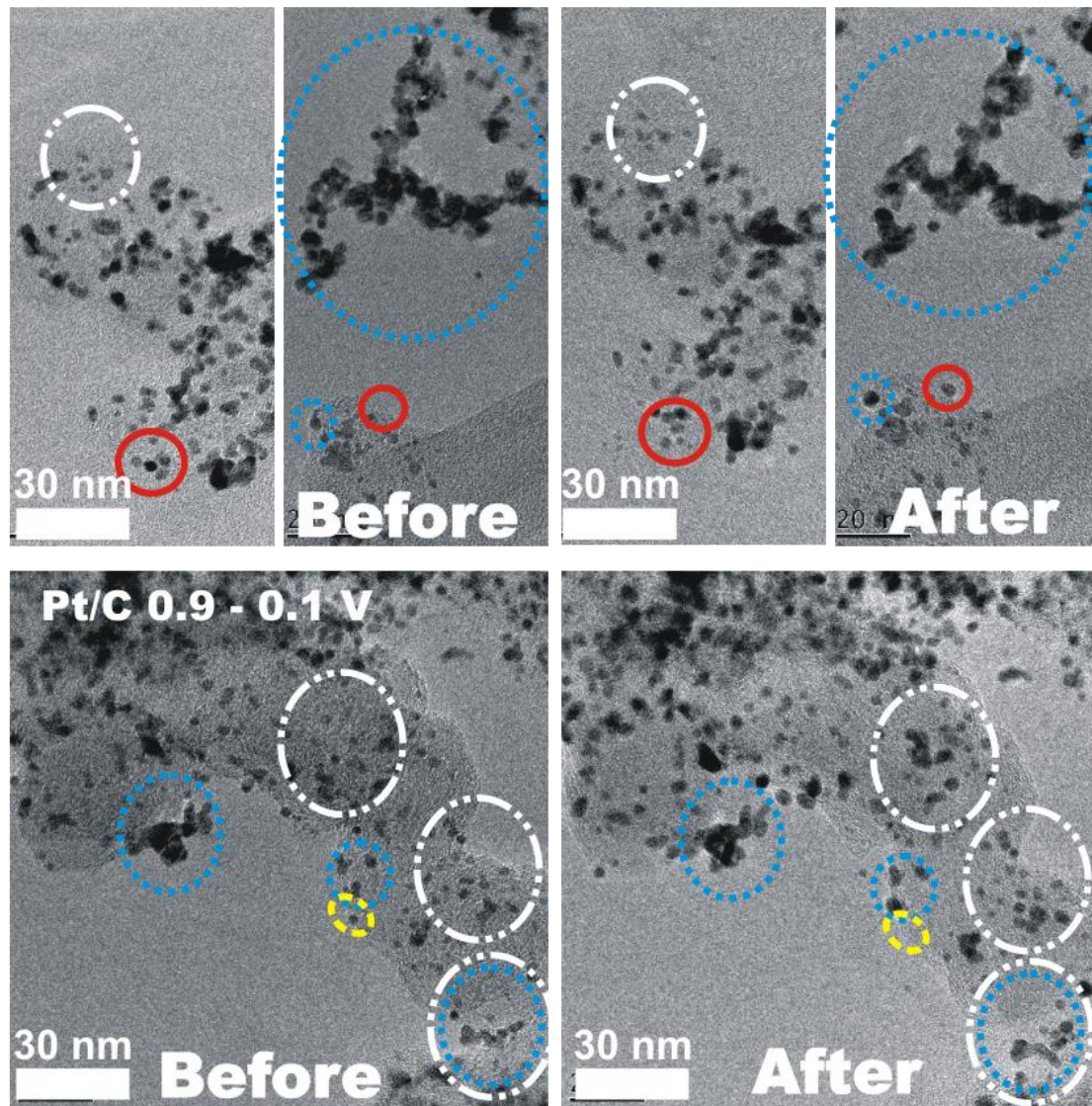


Figura 35 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH na célula seca.

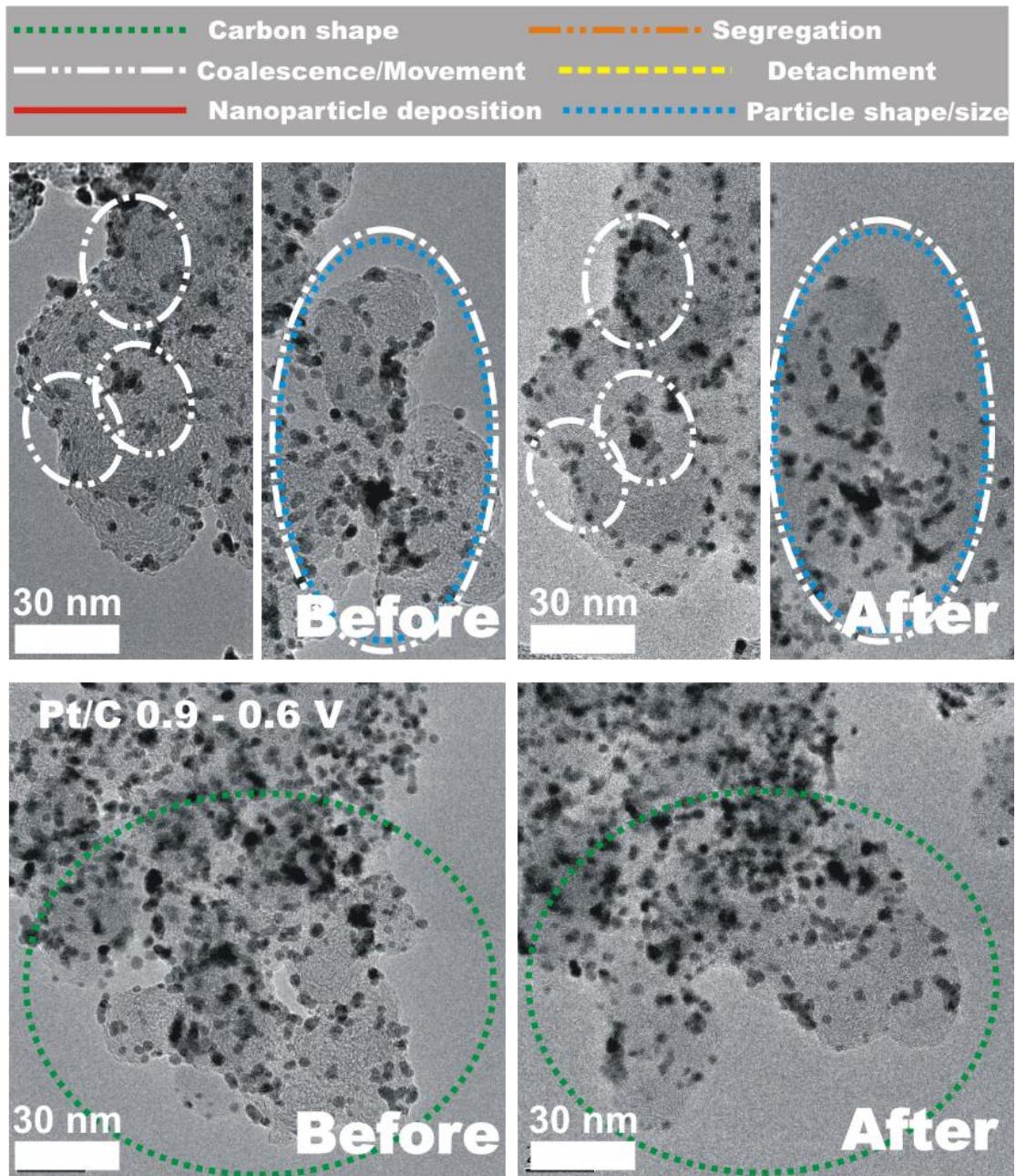


Figura 36 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH na célula seca.

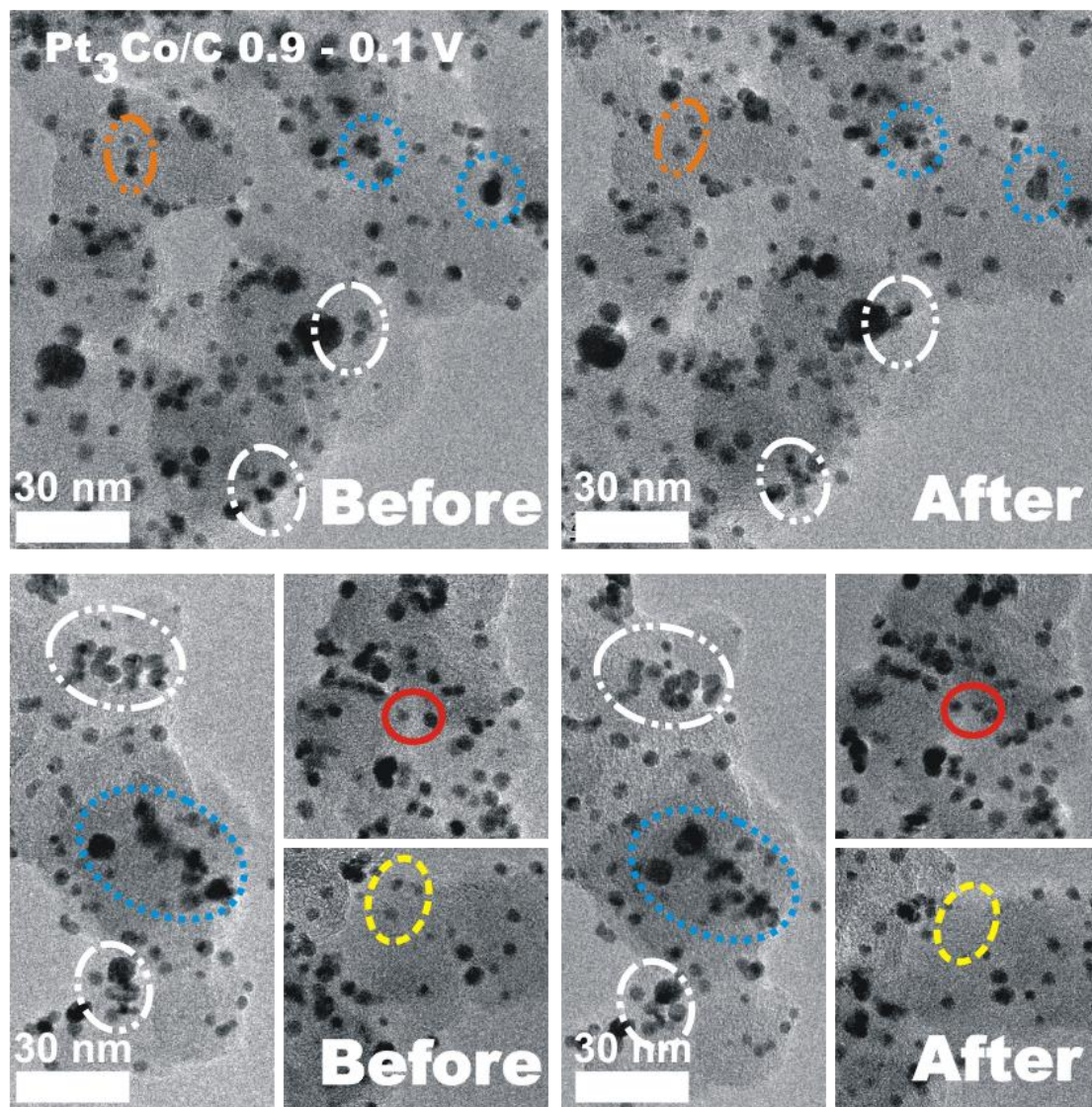


Figura 35 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de $\text{Pt}_3\text{Co/C}$ antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH na célula seca.

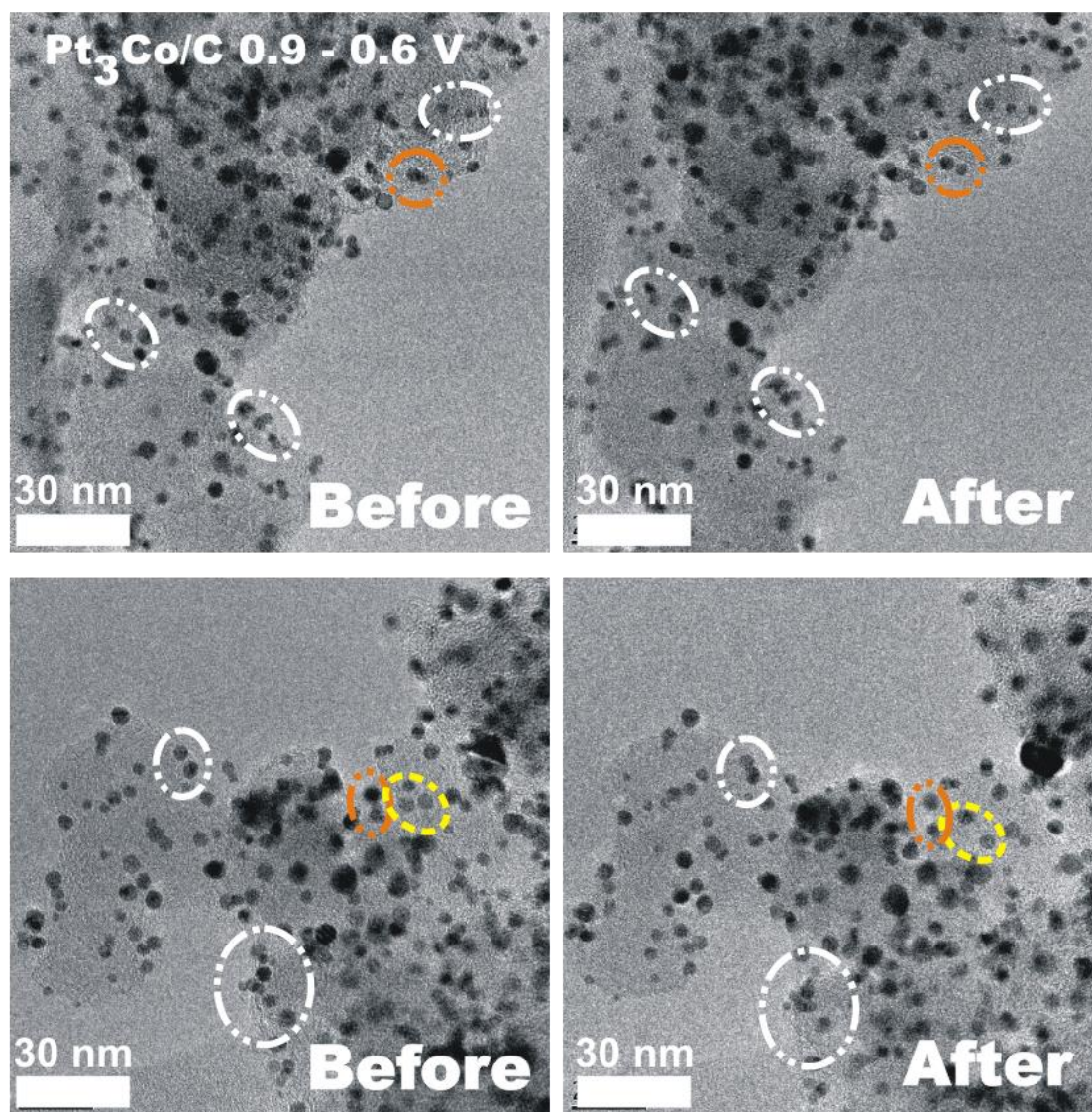


Figura 38 – Micrografias obtidas pela técnica de ILTEM para a mesma região de Pt₃Co/C antes e depois do protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH na célula seca.

4.4.2 – Resultados Eletroquímicos.

Os resultados de CO stripping para o UMEC em membrana de Nafion[®] são apresentados na Figura 39 para os catalisadores de Pt/C e Pt₃Co/C antes e após as ciclagens. O eletrodo de Pt/C apresentou um comportamento muito semelhante ao

obtido para o eletrodo de camada ultrafina em disco, mostrando que além da perda de área, há um deslocamento para menores potenciais do pico referente à oxidação de CO no protocolo de envelhecimento 09 – 0,1 V vs ERH, devido ao aumento do tamanho médio de partículas via coalescência e aglomeração [40]. No entanto, o deslocamento do pico após a ciclagem 0,9 – 0,6 V vs ERH ocorre no sentido inverso, sendo este fenômeno acompanhado por uma perda na definição dos picos referentes à adsorção de hidrogênio. No caso de Pt₃Co/C o comportamento é bastante estável, o que não ocorreu para o eletrodo de camada ultrafina. A principal diferença com relação aos experimentos da seção anterior é a menor exposição à água, e como este catalisador é mais estável frente aos processos de degradação, seja pela presença de cobalto, seja pelo maior tamanho médio de partículas [19, 21, 22, 40, 43], obtém-se como resultado final, a invariança do pico de oxidação de CO.

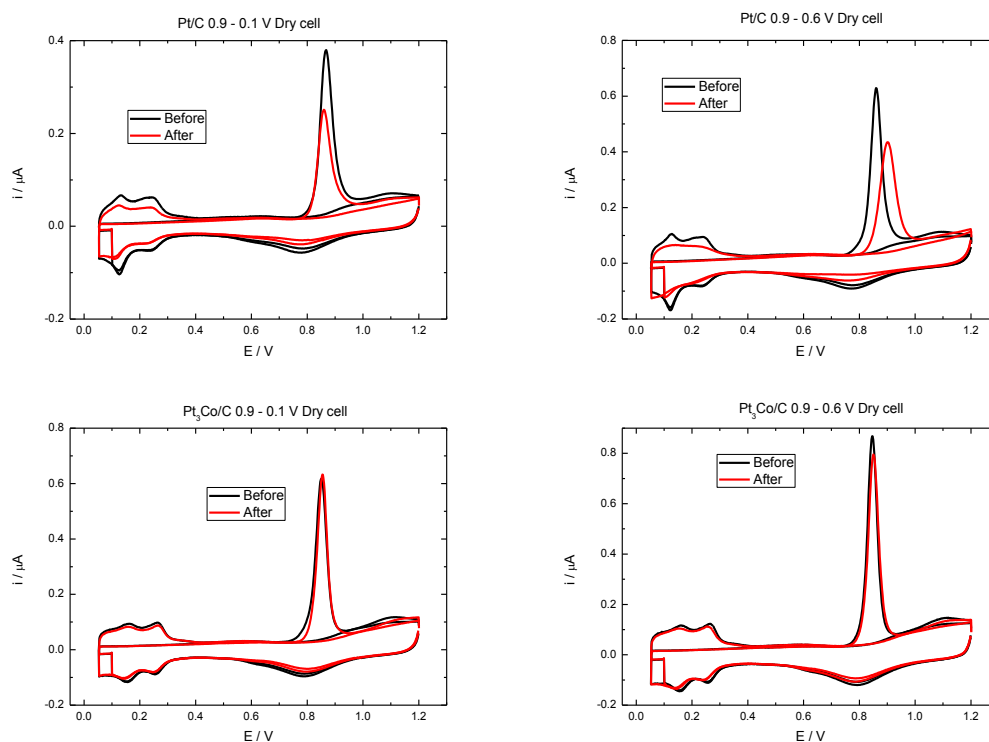


Figura 36 – CO stripping antes e depois o envelhecimento em célula seca a 20 mV s⁻¹.

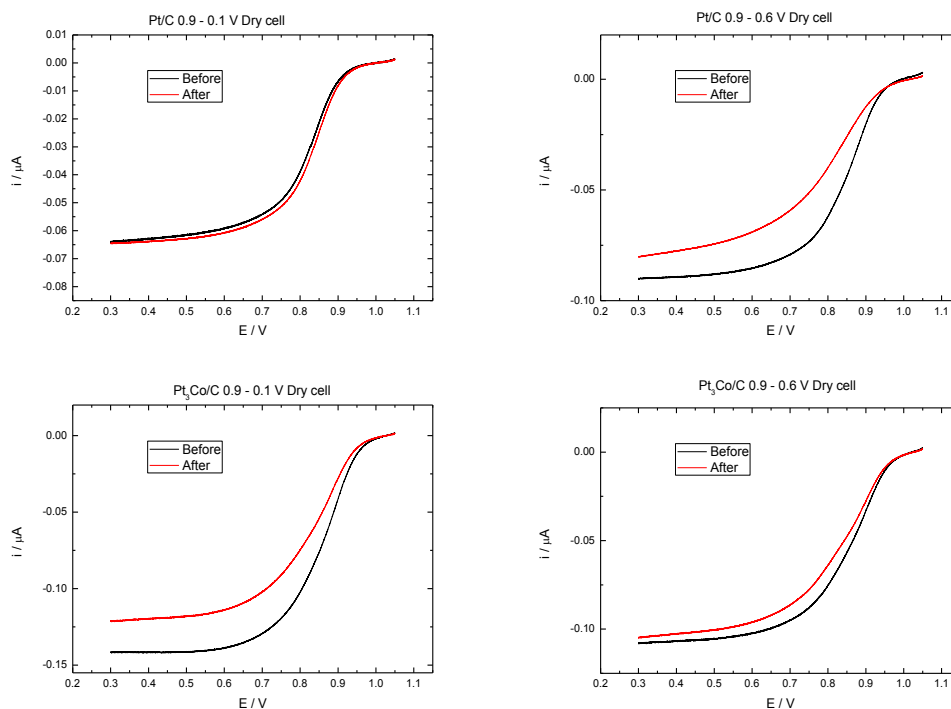


Figura 37 – Curvas de polarização obtidas em Nafion[®] 115 utilizando UMEC a $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

As curvas de polarização para a reação de redução de oxigênio nos eletrodos UMEC são mostradas na Figura 40, enquanto que as atividades específicas relativas aos catalisadores antes e depois dos processos de degradação são apresentadas na Tabela 13 para os potenciais de 0,90 V e 0,85 V *vs* ERH. Na Tabela 14 são apresentados resultados correspondentes das análises composicionais por X-EDS. Assim como em eletrólito líquido, nota-se que a Pt/C apresentou um ganho em atividade após a ciclagem 0,9 – 0,1 V *vs* ERH, entretanto após o outro protocolo houve perda de atividade (Figura 40, Tabela 13). No caso do Pt₃Co/C, apesar do mesmo apresentar estabilidade em relação oxidação de CO, após os envelhecimentos este catalisador mostrou atividades inferiores frente à RRO. Embora a composição final medida via X-EDS seja muito semelhante à encontrada para eletrólito líquido (Tabela 14). O comportamento frente à atividade não foi coincidente, ou seja, no caso

em que se utiliza um eletrólito polimérico como o Nafion[®] a mobilidade de íons e de partículas é muito menor, fazendo com que os processos de degradação sejam diferentes. Para o catalisador Pt₃Co/C é possível que íons de cobalto permaneçam nas proximidades da partícula facilitando sua redeposição e prejudicando a catálise global frente à RRO.

Tabela 13 – Atividade específica antes e depois do envelhecimento (UMEC)

Amostra	Atividade específica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$) @ 0.90 V				Atividade específica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$) @ 0.85 V			
	0.9 - 0.1 V vs. RHE		0.9 - 0.6 V vs. RHE		0.9 - 0.1 V vs. RHE		0.9 - 0.6 V vs. RHE	
	Antes	depois	Antes	Depois	antes	Depois	Antes	depois
Pt/C	3	5	6	4	13	24	27	12
Pt ₃ Co/C	15	10	10	7	54	32	30	25

Tabela 14 – Composição dos eletrocatalisadores antes e depois dos envelhecimentos obtidos via X-EDS

Sample	Before				After			
	As-received		As-suspension		0.9 - 0.1 V vs. RHE		0.9 - 0.6 V vs. RHE	
	Pt at. %	Co at. %	Pt at. %	Co at. %	Pt at. %	Co at. %	Pt at. %	Co at. %
Pt ₃ Co/C	74	26	73	27	87	13	86	14
Pt ₃ Co/C - MEA	74	26	73	27	87	13	86	14

4.4.3 – Experimentos em células PEMFC

A Figura 38 apresenta os histogramas de tamanho de partículas dos catalisadores, antes e após ambos os envelhecimentos conduzidos em células PEMFC unitárias a 60 °C, nos potenciais 0,9 – 0,1 V vs ERH e 0,9 – 0,6 V vs ERH. Os valores dos tamanhos médios das partículas são mostrados na Tabela 15. Primeiramente nota-

se na Figura 38 esfericidades ligeiramente maiores quando comparadas às das obtidas em eletrólito líquido. Há, em ambos os casos, o crescimento das partículas, sendo que para 0,9 – 0,6 V vs ERH observa-se uma menor esfericidade destas partículas (Tabela 15) em relação ao material não ciclado, ao passo que o crescimento das partículas é pequeno. Isto indica que há mais coalescência neste caso em específico, provavelmente devido a redeposição do Co, que prejudica a redeposição de íons de platina, conforme discutido no seção 3. Finalmente, deve se enfatizar que as partículas apresentaram um maior crescimento, no caso destes experimentos com MEA, conforme observado por TEM. De fato estes efeitos são similares aos encontrados para o sistema UMEC em Nafion[®].

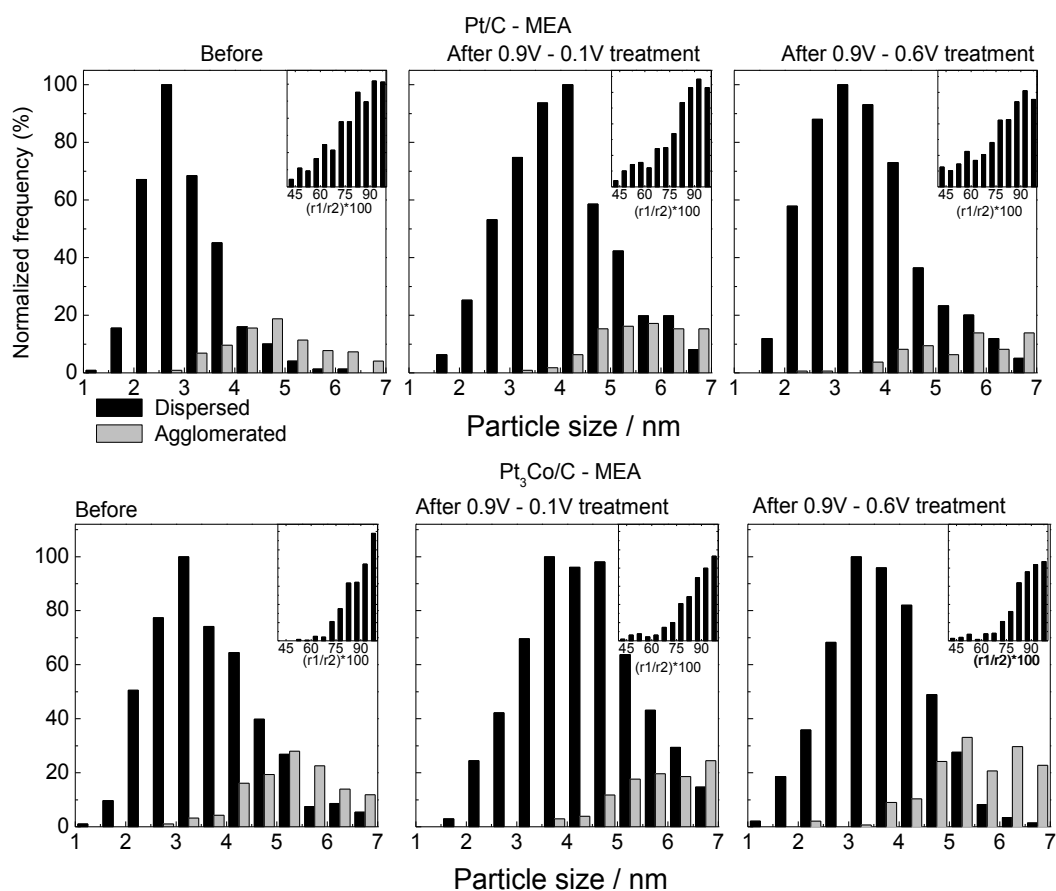


Figura 38 – Histogramas antes e depois do envelhecimento em célula unitária..

Tabela 15 – Tamanho médio de partículas obtidos antes e depois do envelhecimento em uma célula unitária tipo PEM

Sample	Mean particle size			
	0.9 – 0.1 V vs. RHE		0.9 – 0.6 V vs. RHE	
	Before	After	Before	After
Pt/C	3.0	3.6	3.0	3.1
Pt ₃ Co/C	3.6	4.4	3.6	3.7
PtCo/C	3.1	3.6	3.1	3.3
Pt/C – MEA	3.0	4.3	3.0	3.7
Pt ₃ Co/C – MEA	3.6	4.2	3.6	4.3

A Figura 39 mostra os voltamogramas de CO stripping obtidos em experimentos realizados no ânodo da célula unitária PEMFC a 25 °C. O comportamento observado neste caso é um pouco diferente dos anteriores, pois se observa dois picos de oxidação de CO. A quantidade de catalisador é muito maior nestes casos, o que leva naturalmente a uma maior heterogeneidade e o fato de haver dois picos de oxidação de CO, pode ser devido às formas de ligação do CO que pode-se apresentar na forma linear ou ponte, que apresentam diferentes energias de adsorção e consequentemente diferentes energias de oxidação. A maior quantidade de catalisador também pode ajudar a tornar mais visível este efeito. O envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH pode levar a mudanças nas proporções das formas de adsorção, o que altera a relação da altura dos picos, conforme mostram os voltamogramas da Figura 39. Outra possibilidade é a presença de algum elemento na superfície, por exemplo, o sulfeto [83] que pode ser proveniente de contaminação oriunda da membrana ou do carbono que faz parte do catalisador e da camada difusora do eletrodo.

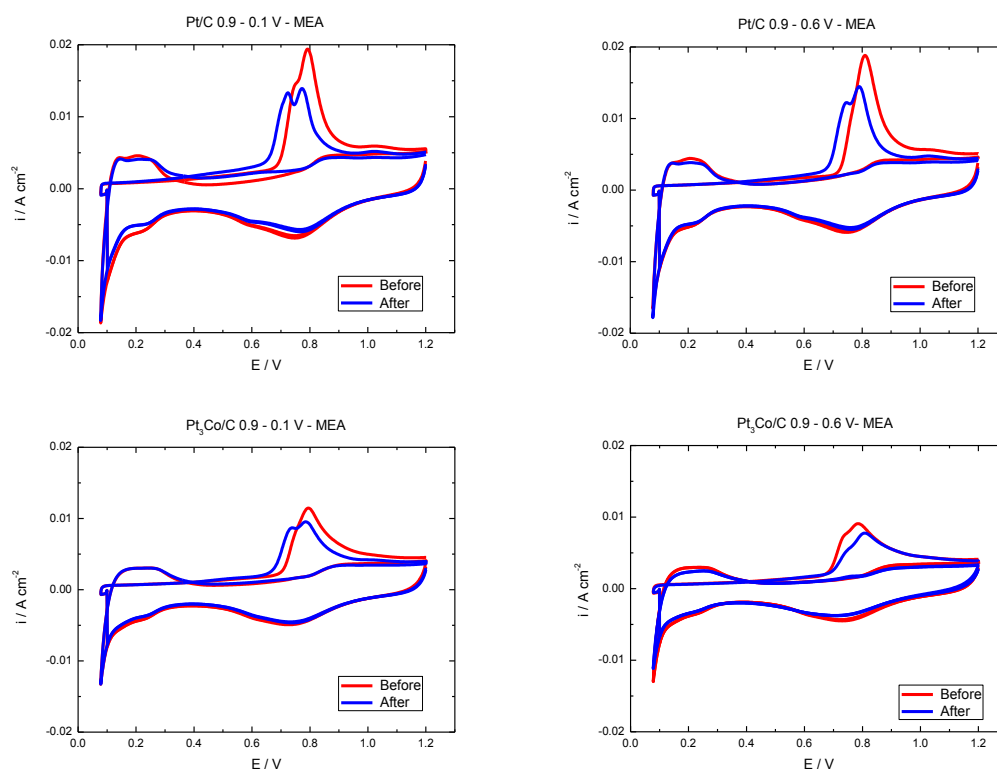


Figura 39 – CO stripping antes e depois do envelhecimento em uma célula unitária tipo PEM. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ao analisar os picos de oxidação de CO após o protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,1 V vs ERH para ambos os catalisadores, observa-se um notável deslocamento do potencial para valores mais baixos, o que é compatível com os fenômenos de redeposição verificado em 0,1 V, sendo isto claramente visualizado nos experimentos de ILTEM. Por outro lado, após os ciclos entre 0,9 – 0,6 V vs ERH o pico de CO-stripping em Pt/C se desloca para potenciais maiores, enquanto que o oposto é observado para Pt₃Co/C. Talvez este protocolo para este catalisador leve a partículas com superfícies menos facetadas, o que é compatível com as características da região de hidrogênio para este catalisador, a qual mostra picos menos definidos.

A Figura 40 contém as curvas de polarização em estado estacionário obtidas a 80°C, para uma célula tipo PEM alimentada com H₂/O₂, utilizando no ânodo Pt/C e no cátodo os catalisadores Pt/C e Pt₃Co/C, antes e depois dos processos de

envelhecimento. As curvas tracejadas estão graficadas com o eixo X em escala logarítmica (com os valores de potenciais corrigidos por queda ôhmica) para facilitar a comparação dos efeitos catalíticos. Após o envelhecimento em 0,9 – 0,1 V vs ERH a Pt/C apresenta uma pequena melhora na atividade frente à redução de oxigênio, devido ao aumento do tamanho de partícula, mas em regiões onde aparece o controle por transporte de massa o desempenho decai sendo isto provavelmente devido à redução da área ativa. Já para o Pt₃Co/C, o desempenho se mostra maior para toda a curva, pois neste caso o ganho trazido pelo aumento do tamanho médio de partículas compensa o efeito de redução da área ativa. Por outro lado, com relação ao outro protocolo de envelhecimento, não se observa nenhuma influência sobre o desempenho

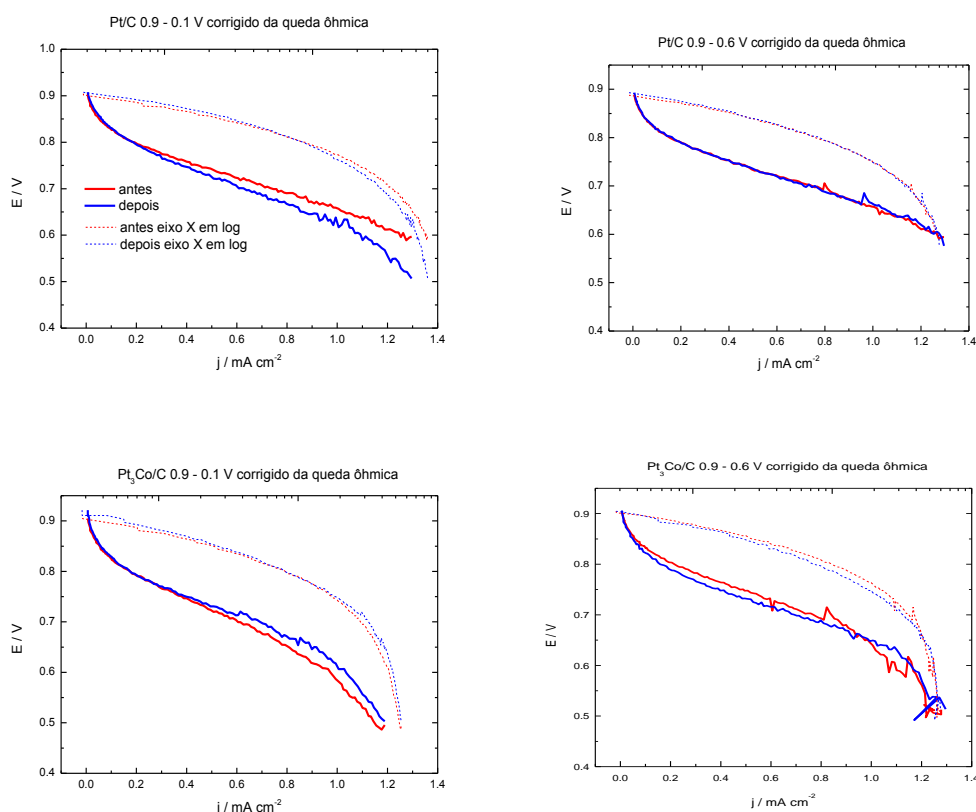


Figura 40 – Curvas de polarização em célula unitária de célula combustível tipo PEM antes e depois dos envelhecimentos, obtidas com Nafion[®] 115 como membrana, a 80°C, utilizando-se O₂ no cátodo e H₂ no ânodo e a 1 atm.

do catalisador de Pt/C. Já o Pt₃Co/C demonstrou perda da atividade em toda a extensão da curva de polarização, sendo este fato provavelmente devido à dissolução de metais: a dissolução/reprecipitação de Co leva a uma piora na atividade da Pt, enquanto que a dissolução/reprecipitação de Pt leva a um aumento do conteúdo superficial de Pt nas partículas com consequente aumento da atividade. O maior tamanho médio de partículas encontrado por TEM deve ser causado pelo aumento de coalescências e aglomerações de partículas.

4.4.2 – Conclusões

Neste estudo, as caracterizações por TEM e ILTEM de eletrocatalisadores de Pt/C, PtCo/C e Pt₃Co/C em contato direto com Nafion[®] (eletrólito polimérico), mostraram que há mudanças estruturais e morfológicas após os envelhecimentos, com algumas diferenças quando comparadas às observadas em eletrólito líquido. Neste caso verifica-se menos corrosão do suporte de carbono, menor incidência de coalescência, maior teor de reprecipitação de partículas e uma menor movimentação de partículas devido à menor corrosão de carbono.

O protocolo de envelhecimento 0,9 – 0,6 V vs ERH é mais agressivo para a atividade da reação de redução de oxigênio para Pt/C, sendo isto relacionado ao aumento no número de partículas menores ou ao alisamento da superfície das partículas envelhecidas. Em oposição, a platina quando envelhecida com o protocolo 0,9 – 0,1 V vs ERH apresenta ganho da atividade para a ORR principalmente devido à redeposição dos íons Pt^{Z+} que é facilitada a potenciais mais baixos como 0,1 V vs ERH. Este efeito é coincidente ao observado na seção anterior. Já o Pt₃Co/C apresenta um comportamento bastante diferente, provavelmente devido aos íons de cobalto e Pt

se comportar diferentemente em um eletrólito polimérico que apresenta menor mobilidade dos cátions gerados por corrosão.

Neste caso, assim como observado para o estudo dos catalisadores em meio aquoso, apesar do Pt/C apresentar um ganho em atividade específica e o catalisador de Pt₃Co/C apresentar perda de atividade, este demonstra ser mais ativo frente à RRO mesmo depois de envelhecido eletroquimicamente nas condições apresentadas.

5. Observações finais

Neste trabalho foi realizado um estudo detalhado dos processos de degradação de catalisadores dispersos em carbono de Pt/C e Pt-Co/c após serem submetidos a diversos tipos de envelhecimentos acelerados. Nestes estudos as caracterizações da morfologia e do tamanho das partículas antes após os envelhecimentos foram realizados por TEM, ILTEM e voltametria de stripping de CO. Os resultados mostraram claramente que as estruturas e composições das partículas mudam após o envelhecimento, principalmente no que se refere ao tamanho e geometria, além de haver dissolução do cobalto e corrosão do suporte de carbono. No caso das nanopartículas verificou-se a ocorrência de uma considerável mudança no seu tamanho médio, com uma conseqüente mudança da área ativa. Foram mencionadas as seguintes causas para estes efeitos: (1) a ocorrência do chamado “Ostwald ripening” pelo qual as partículas menores se dissolvem e se re-depositam em partículas maiores; (2) a re-precipitação, sendo que neste caso as partículas dissolvem e se precipitam em um novo sítio formando novas partículas; (3) a coalescência de duas ou mais partículas que se juntam para formar uma partícula maior, adquirindo formas ovaladas ou de aglomerados dissimétricos; (4) dissolução irreversível da Pt, com diminuição do tamanho das partículas; (5) desprendimento das partículas do suporte de carbono devido à corrosão do mesmo ou por algum processo mecânico.

Este complexo conjunto de fenômenos leva a um não menos complexo conjunto de efeitos sobre a eletrocatalise da RRO, tanto para Pt/C como para os

catalisadores de Pt-Co/C. Surpreendentemente, o efeito mais comum resultante dos diversos protocolos de envelhecimento no caso da Pt/C foi um aumento da atividade específica, causado pelo aumento do tamanho das partículas e o refacetamento superficial da mesmas. Por outro lado, para os catalisadores de Pt-Co/C, não foi possível estabelecer nenhuma tendência geral, tendo sido observados tantos efeitos positivos como negativos. Ocorrências como a dissolução do Co, enriquecimento superficial por Pt ou por Co foram fatores importantes mencionados para explicar estes efeitos sobre a atividade eletrocatalítica frente à RRO.

6. Referências Bibliográficas

1. Fernandes, A.C., V.A. Paganin, and E.A. Ticianelli, *Degradation study of Pt-based alloy catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010. 648(2): p. 156-162.
2. Nikkuni, F., et al., *Identical-Location Transmission Electron Microscopy Study of Pt/C and Pt-Co/C Nanostructured Electrocatalyst Aging: Effects of Morphological and Compositional Changes on the Oxygen Reduction Reaction Activity*. *Electrocatalysis*, 2013. 4(2): p. 104-116.
3. Borup, R., et al., *Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation*. *Chemical Reviews*, 2007. 107(10): p. 3904-3951.
4. Shao-Horn, Y., et al., *Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells*. *Topics in Catalysis*, 2007. 46(3-4): p. 285-305.
5. Takeuchi, N. and T.F. Fuller, *Investigation of Carbon Loss on the Cathode during PEMFC Operation*. *ECS Transactions*, 2008. 16(2): p. 1563-1571.
6. Xie, J., et al., *Durability of PEFCs at High Humidity Conditions*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. 152(1): p. A104-A113.
7. Santos, L.G.R.A., K.S. Freitas, and E.A. Ticianelli, *Heat treatment effect of Pt-V/C and Pt/C on the kinetics of the oxygen reduction reaction in acid media*. *Electrochimica Acta*, 2009. 54(22): p. 5246-5251.
8. Garcia, A.C., et al., *Carbon-supported nickel-doped manganese oxides as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in the presence of sodium borohydride*. *Journal of Power Sources*, 2013. 222(0): p. 305-312.
9. Narayanamoorthy, B., K.K.R. Datta, and S. Balaji, *Kinetics and mechanism of electrochemical oxygen reduction using Platinum/clay/Nafion catalyst layer for polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012. 387(1): p. 213-220.
10. Castro Luna, A.M., et al., *Investigation of a Pt-Fe/C catalyst for oxygen reduction reaction in direct ethanol fuel cells*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010. 12(1): p. 357-365.
11. Trongchuankij, W., K. Pruksathorn, and M. Hunsom, *Preparation of a high performance Pt-Co/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell via a combined process of impregnation and seeding*. *Applied Energy*, 2011. 88(3): p. 974-980.
12. Lima, F.H.B., et al., *Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in H2SO4 and H2SO4/CH3OH electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2006. 52(2): p. 385-393.

13. Koh, S., M.F. Toney, and P. Strasser, *Activity–stability relationships of ordered and disordered alloy phases of Pt₃Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR)*. *Electrochimica Acta*, 2007. 52(8): p. 2765-2774.
14. Santos, L.G.R.A., et al., *Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt–Ni/C prepared by a microemulsion method*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006. 596(2): p. 141-148.
15. Jeon, M.K., Y. Zhang, and P.J. McGinn, *A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction*. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(19): p. 5318-5325.
16. Ferreira, P.J., et al., *Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Mechanistic Investigation*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. 152(11): p. A2256-A2271.
17. Gasteiger, H.A., et al., *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. 56(1–2): p. 9-35.
18. Guilminot, E., et al., *Detection of Pt ²⁺ Ions and Pt Nanoparticles Inside the Membrane of a Used PEMFC*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(1): p. B96-B105.
19. Dubau, L., et al., *Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt₃Co/C nanoparticles during proton-exchange membrane fuel cell operation*. *Electrochimica Acta*, 2010. 56(2): p. 776-783.
20. Dubau, L., et al., *Durability of Pt₃Co/C Cathodes in a 16 Cell PEMFC Stack: Macro/Microstructural Changes and Degradation Mechanisms*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010. 157(12): p. B1887-B1895.
21. Dubau, L., et al., *Further insights into the durability of Pt₃Co/C electrocatalysts: Formation of “hollow” Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect*. *Electrochimica Acta*, 2011. 56(28): p. 10658-10667.
22. Maillard, F., et al., *Durability of Pt₃Co/C nanoparticles in a proton-exchange membrane fuel cell: Direct evidence of bulk Co segregation to the surface*. *Electrochemistry Communications*, 2010. 12(9): p. 1161-1164.
23. Carlton, C.E., et al., *Sub-Nanometer-Resolution Elemental Mapping of “Pt₃Co” Nanoparticle Catalyst Degradation in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011. 3(2): p. 161-166.
24. Antoine, O., et al., *Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC: Particle size and spatial discrete distribution effects*. *Electrochimica Acta*, 1998. 43(24): p. 3681-3691.
25. Giordano, N., et al., *Analysis of platinum particle size and oxygen reduction in phosphoric acid*. *Electrochimica Acta*, 1991. 36(13): p. 1979-1984.
26. Mukerjee, S., *Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1990. 20(4): p. 537-548.
27. Mukerjee, S. and J. McBreen, *Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998. 448(2): p. 163-171.
28. Takasu, Y., et al., *Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen*. *Electrochimica Acta*, 1996. 41(16): p. 2595-2600.
29. Jayasayee, K., et al., *Oxygen reduction reaction (ORR) activity and durability of carbon supported PtM (Co, Ni, Cu) alloys: Influence of particle*

- size and non-noble metals*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. 111–112(0): p. 515-526.
30. Kinoshita, K., *Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1990. 137(3): p. 845-848.
 31. Vion-Dury, B., et al., *Determination of Aging Markers and their Use as a Tool to Characterize Pt/C Nanoparticles Degradation Mechanism in Model PEMFC Cathode Environment*. *ECS Transactions*, 2011. 41(1): p. 697-708.
 32. Chatenet, M., et al., *Pt Redistribution within PEMFC MEAs and its Consequence on their Performances*. *ECS Transactions*, 2007. 11(1): p. 1203-1214.
 33. Guilminot, E., et al., *Comparing the thin-film rotating disk electrode and the ultramicroelectrode with cavity techniques to study carbon-supported platinum for proton exchange membrane fuel cell applications*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007. 599(1): p. 111-120.
 34. Guilminot, E., et al., *Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation: I. Platinum Dissolution and Redistribution within the MEA*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(11): p. B1106-B1114.
 35. Dubau, L., et al., *Influence of PEMFC Operating Conditions on the Durability of Pt₃Co/C Electrocatalysts*. *ECS Transactions*, 2010. 33(1): p. 399-405.
 36. Dubau, L., et al., *An identical-location transmission electron microscopy study on the degradation of Pt/C nanoparticles under oxidizing, reducing and neutral atmosphere*. *Electrochimica Acta*, (0).
 37. Mayrhofer, K.J.J., et al., *Non-destructive transmission electron microscopy study of catalyst degradation under electrochemical treatment*. *Journal of Power Sources*, 2008. 185(2): p. 734-739.
 38. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: fundamentals and applications*. 2 ed. Vol. 1. 1944: John Wiley & Sons, Inc. 833.
 39. Schulenburg, H., et al., *Real surface area measurements of Pt₃Co/C catalysts*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010. 642(1): p. 52-60.
 40. Maillard, F., et al., *Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility*. *Faraday Discussions*, 2004. 125(0): p. 357-377.
 41. Perez-Alonso, F.J., et al., *Identical locations transmission electron microscopy study of Pt/C electrocatalyst degradation during oxygen reduction reaction*. *Journal of Power Sources*, 2011. 196(15): p. 6085-6091.
 42. Mayrhofer, K.J.J., et al., *Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale*. *Electrochemistry Communications*, 2008. 10(8): p. 1144-1147.
 43. Dubau, L., et al., *Durability of Pt₃Co/C Cathodes in a 16 Cells PEMFC Stack: Degradation Mechanisms and Modification of the ORR Electrocatalytic Activity*. *ECS Transactions*, 2010. 33(1): p. 407-417.
 44. Wendt, H., M. Götz, and M. Linardi, *Tecnologia de células a combustível*. *Química Nova*, 2000. 23: p. 538-546.
 45. Wielstich, W., A. Lamm, and H.A. Gasteiger, *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications*. Vol. 2. 2013, Chichester: Wiley.
 46. Hasché, F., M. Oezaslan, and P. Strasser, *Activity, Stability, and Degradation Mechanisms of Dealloyed PtCu₃ and PtCo₃ Nanoparticle Fuel Cell Catalysts*. *ChemCatChem*, 2011. 3(11): p. 1805-1813.

47. Oezaslan, M., F. Hasché, and P. Strasser, *Oxygen Electroreduction on PtCo₃, PtCo and Pt₃Co Alloy Nanoparticles for Alkaline and Acidic PEM Fuel Cells*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012. 159(4): p. B394-B405.
48. Oezaslan, M. and P. Strasser, *Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2011. 196(12): p. 5240-5249.
49. Oezaslan, M., M. Heggen, and P. Strasser, *Size-Dependent Morphology of Dealloyed Bimetallic Catalysts: Linking the Nano to the Macro Scale*. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. 134(1): p. 514-524.
50. Yeager, E., *Electrocatalysts for O₂ reduction*. *Electrochimica Acta*, 1984. 29(11): p. 1527-1537.
51. Conway, B.E., et al., *Comprehensive treatise of electrochemistry*. Vol. 7. 1983, New York: Plenum Press. 301.
52. Lima, F.H.B., *Desenvolvimento de eletrocatalisadores dispersos para o cátodo de células a combustível alcalinas*, in *IQSC-USP*. 2006, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 127.
53. Rao, M.L.B., A. Damjanovic, and J.O.M. Bockris, *OXYGEN ADSORPTION RELATED TO THE UNPAIRED d-ELECTRONS IN TRANSITION METALS*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1963. 67(11): p. 2508-2509.
54. Mukerjee, S., et al., *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 The Electrochemical Society*, 1995. 142(5): p. 1409-1422.
55. Williams, D.B. and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A textbook for Materials Science*. 2 ed. 2009, Huntsville, Al, USA. 760.
56. Hartl, K., M. Hanzlik, and M. Arenz, *IL-TEM investigations on the degradation mechanism of Pt/C electrocatalysts with different carbon supports*. *Energy & Environmental Science*, 2011. 4(1): p. 234-238.
57. Schlögl, K., M. Hanzlik, and M. Arenz, *Comparative IL-TEM Study Concerning the Degradation of Carbon Supported Pt-Based Electrocatalysts*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012. 159(6): p. B677-B682.
58. Schlögl, K., et al., *Identical-location TEM investigations of Pt/C electrocatalyst degradation at elevated temperatures*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011. 662(2): p. 355-360.
59. Yu, Y., et al., *Three-Dimensional Tracking and Visualization of Hundreds of Pt-Co Fuel Cell Nanocatalysts During Electrochemical Aging*. *Nano Letters*, 2011. 12(9): p. 4417-4423.
60. Meier, J.C., et al., *Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale*. *Energy & Environmental Science*, 2012. 5(11): p. 9319-9330.
61. Colón-Mercado, H.R., H. Kim, and B.N. Popov, *Durability study of Pt₃Ni catalysts as cathode in PEM fuel cells*. *Electrochemistry Communications*, 2004. 6(8): p. 795-799.
62. Colón-Mercado, H.R. and B.N. Popov, *Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2006. 155(2): p. 253-263.

63. Zignani, S.C., E. Antolini, and E.R. Gonzalez, *Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt–Co/C catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2008. 182(1): p. 83-90.
64. Siroma, Z., et al., *Electrochemical Corrosion of Carbon Materials in an Aqueous Acid Solution*. *Electrochemistry*, 2007. 75(2): p. 258-260.
65. Seo, J.K., et al., *First-principles thermodynamic study of the electrochemical stability of Pt nanoparticles in fuel cell applications*. *Journal of Power Sources*, 2013. 238(0): p. 137-143.
66. Yu, P., M. Pemberton, and P. Plasse, *PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs*. *Journal of Power Sources*, 2005. 144(1): p. 11-20.
67. Neyerlin, K.C., et al., *Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt–Cu and Pt–Cu–Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR)*. *Journal of Power Sources*, 2009. 186(2): p. 261-267.
68. Hodnik, N., et al., *Severe accelerated degradation of PEMFC platinum catalyst: A thin film IL-SEM study*. *Electrochemistry Communications*, 2013. 30(0): p. 75-78.
69. Ball, S.C., et al., *Mechanisms of Activity Loss in PtCo Alloy Systems*. *ECS Transactions*, 2007. 11(1): p. 1247-1257.
70. Zana, A., et al., *Probing Degradation by IL-TEM: The Influence of Stress Test Conditions on the Degradation Mechanism*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013. 160(6): p. F608-F615.
71. Ball, S.C., et al., *PtCo, a Durable Catalyst for Automotive PEMFC?* *ECS Transactions*, 2007. 11(1): p. 1267-1278.
72. Uchimura, M., et al., *Electrocatalyst Durability under Simulated Automotive Drive Cycles*. *ECS Transactions*, 2008. 16(2): p. 225-234.
73. Dam, V.A.T. and F.A. de Bruijn, *The Stability of PEMFC Electrodes: Platinum Dissolution vs Potential and Temperature Investigated by Quartz Crystal Microbalance*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(5): p. B494-B499.
74. Kawahara, S., et al., *Deterioration of Pt Catalyst Under Potential Cycling*. *ECS Transactions*, 2006. 3(1): p. 625-631.
75. Johnson, D.C., D.T. Napp, and S. Bruckenstein, *A ring-disk electrode study of the current/potential behaviour of platinum in 1.0 M sulphuric and 0.1 M perchloric acids*. *Electrochimica Acta*, 1970. 15(9): p. 1493-1509.
76. Darling, R.M. and J.P. Meyers, *Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. 150(11): p. A1523-A1527.
77. Makharia, R., et al., *Durable PEM Fuel Cell Electrode Materials: Requirements and Benchmarking Methodologies*. *ECS Transactions*, 2006. 1(8): p. 3-18.
78. Durst, J., M. Chatenet, and F. Maillard, *Impact of metal cations on the electrocatalytic properties of Pt/C nanoparticles at multiple phase interfaces*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012. 14(37): p. 13000-13009.
79. Vion-Dury, B., M. Chatenet, and V. Vivier, *Presentation of an Electrochemical Dry Cell Based on Nafion for Kinetic Studies of Pt/C Nanoparticles for PEMFC*. *Meeting Abstracts*, 2011. MA2011-02(16): p. 949.
80. Scherer, P., *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. *Nachrichten von der Gesellschaft*

- der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1918. 1918: p. 98-100.
81. Oliveira Neto, A., et al., *The Electro-oxidation of Ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo Particles Supported on High-Surface-Area Carbon*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. 149(3): p. A272-A279.
 82. Kinoshita, K., J.T. Lundquist, and P. Stonehart, *Potential cycling effects on platinum electrocatalyst surfaces*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1973. 48(2): p. 157-166.
 83. Park, I.-S., et al., *Enhanced CO monolayer electro-oxidation reaction on sulfide-adsorbed Pt nanoparticles: A combined electrochemical and in situ ATR-SEIRAS spectroscopic study*. *Catalysis Today*, 2013. 202(0): p. 175-182.