UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

FELIPE IBANHI PIRES

*Estudo e desenvolvimento de catalisadores para células a
combustível visando ao aumento de escala e avaliação da
distribuição de corrente*

São Carlos - SP
2016

Felipe Ibanhi Pires

Estudo e desenvolvimento de catalisadores para células a combustível visando ao aumento de escala e avaliação da distribuição de corrente

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência na área de Físico-Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Joelma Perez

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos – SP

2016

Ficha catalográfica

Dedicatória

Á Deus, por permitir tudo ser possível e dar forças quando necessário. A Aline Steinberg Joaquim pelo seu incansável incentivo, carinho, companhia, amor e por tornar meus dias felizes. A minha mãe e meu irmão pelo carinho e pelos muitos esforços que fizeram durante meus anos de estudo.

Agradecimentos

Á Deus por permitir que todas as coisas se realizem, por dar forças e coragem quando necessário, pelo auxílio em todos os momentos de minha vida.

Em especial a *Aline Steinberg Joaquim* por toda força que me deu quando estive fraco, pelo imenso carinho, amor, por ser minha companheira em todas as horas e tornar meu mundo ainda mais feliz, por toda sua ajuda, apoio, paciência e dedicação.

A minha mãe Elaine, meu irmão Mateus, meus avós Luis e Darziza e a Vick pela confiança, carinho, apoio e incentivo durante minha jornada.

Aos amigos: Arleise Nisle de Alencar, Samir Kharfan, Thiago Larroca, Léo Cusomano, Thiagão Almeida, Igor Guzzy, Carol Bortolozzo, Vença, Leonardo Viveiros, Adriano Di Nardo, Katia Zutin, Anselmo Caffé, Leandro Tessari, Fábio Galvão, Graziely Cespedes, Samuca Chabara e Gabriel Zanardi pela lealdade, apoio e ajuda nos momentos de necessidade, quem tem amigos, tem tudo na vida!

Aos Colegas Patrícia Gon Corradini e Valdecir A. Paganin pela imensa ajuda, convivência e amizade ao longo desses anos.

Aos colegas de laboratório (Gabriel, Natalia, Jéssica e Ayaz), pela ajuda e convivência no dia a dia.

A Profa. Dra. Joelma Perez, pela orientação, pelos ensinamentos, pela amizade, pela atenção, dedicação e carinho durante todo o tempo, pela incrível personalidade e caráter, que admiro e tenho como espelho.

Ao Instituto de Química da USP de São Carlos.

Epígrafe

“(...)I wake up in the morning
And I raise my weary head
I've got an old coat for a pillow
And the earth was last night's bed
I don't know where I'm going
Only God knows where I've been
I'm a devil on the road
A six gun lover
A candle in the wind

When you're brought into this world
They say you're born in sin
Well at least they gave me something
I didn't have to steal or have to win
Well they tell me that I'm wanted
Yeah I'm a wanted man
I'm colt in your stable
I'm what Cain was to Abel
Mister catch me if you can

I'm going down in a blaze of glory
Take me now but know the truth
I'm going down in a blaze of glory
Lord I never drew first
But I drew first blood
I'm no ones son
Call me young gun (...)”

Blaze of Glory – Bon Jovi

Resumo

O trabalho visa o desenvolvimento do sistema para medidas de distribuição de corrente e ampliação de escala (50 cm^2) buscando aperfeiçoar as condições de preparação do conjunto eletrodo membrana (MEA) quanto às condições de operação da célula e avaliar a melhor geometria. Foram realizados estudos de síntese de catalisadores de Pt-M e avaliação do desempenho desses materiais e das rotas de síntese utilizadas com objetivo de aplicar estes materiais em sistemas de maior escala. A insuficiência do desempenho e estabilidade dos catalisadores são fatores que ainda inviabilizam o uso em larga escala das células a combustível de eletrólito polimérico sólido, destacando-se as perdas associadas ao desempenho do cátodo. Os catalisadores preparados foram nanopartículas bimetálicas PtM/C (M = Fe, Co e Ni) suportadas em carbono de elevada área superficial, por duas rotas sintéticas. Foram utilizadas as rotas: ácido fórmico e etilenoglicol modificado (EG). Em ambas as rotas se buscou catalisadores com alto grau de incorporação do segundo metal, tamanho de partícula pequeno e bom desempenho catalítico do cátodo. Observou-se que pela rota do ácido fórmico com modificações no processo de síntese é possível obter a incorporação nominal do segundo metal no catalisador, porém há desvantagem de o tamanho de partícula ser elevado. Pela rota do EG obteve-se catalisadores com pequeno tamanho de partícula, porém a incorporação do segundo metal mostrou-se ineficiente. Os estudos de ampliação de escala foram realizados em células de 50 cm^2 variando-se as condições de operação; i) diferentes placas de distribuição de gás, e ii) diferentes valores de fluxo dos gases reagentes. Foi observado que a baixos fluxos de gases a quantidade de reagente é insuficiente para ser difundida por todo eletrodo, o que ocasiona reação apenas na região de entrada de gases no sistema, ocasionando uma rápida limitação em obter-se densidades de corrente alta. Pode-se observar que a diferença de desempenho entre as placas é pequena, porém a placa serpentina 6 apresentou melhor desempenho. O desempenho dos cátodos preparados com catalisadores comerciais e os sintetizados no laboratório nas células de 50 cm^2 mostrou sofrer bastante influência das condições de operação comparada com as células de $4,6\text{ cm}^2$.

Palavras Chaves: Reação de redução de oxigênio, célula a combustível, eletrocatalisadores a base de Pt, ampliação de escala, distribuição de corrente.

Abstract

The work aims at the development of the system for current distribution measurements and scale (50 cm²) seeking to improve the conditions of preparation of the membrane electrode assembly (MEA) as the cell operating conditions and evaluate the best geometry. We were performed catalyst synthesis studies of Pt-M and performance evaluation of these materials and the synthetic routes used in order to apply these materials in larger-scale systems. The failure of the performance and stability of the catalysts are factors that make yet infeasible the scale up use for solid polymer electrolyte fuel cells, highlighting the losses associated with the performance of the cathode. The nanoparticles of bimetallic catalysts Pt-M/C (M = Fe, Co and Ni) supported on high surface area carbon were prepared by two different synthetic routes. The synthesis route utilized were formic acid and modified ethylene glycol (EG). In both route search catalysts with a high degree of incorporation of the second metal, small particle size and good catalytic performance. It was observed that the route of formic acid with modifications in the synthesis process it is possible to obtain the average incorporation of the second metal in the catalyst, but there is a disadvantage of the particle size is high. The route of EG modified was obtained catalysts with small particle size, but incorporation of the second metal was inefficient. The scale-up studies were performed in 50 cm² cell varying operating conditions: *i*) different gas distribution plates and *ii*) different values of flow of reactant gases. It was observed that at low gas flows the amount of reagent is insufficient to be spread throughout the electrode, causing reaction only in the region of entry of gases in the system, causing a fast limitation in obtain high current densities. It can be observed that the performance difference between the plates is small, but the plate serpentine 6 showed the best performance. The performance of the cathodes prepared with commercial catalysts and synthesized in the laboratory in 50 cm² cells showed considerable influence the operating conditions compared to cells 4,6 cm².

Keywords: oxygen reduction reaction, fuel cell, Pt-based electrocatalysts, scale up, current distribution.

Lista de ilustrações

Figura 1. Perspectiva de crescimento do consumo mundial por tipo de fonte. ¹	17
Figura 2. a) oferta mundial de eletricidade por combustível e b) as emissões de CO ₂ da geração de energia ¹	19
Figura 3. Oferta interna de Energia no Brasil – 2014 (%).....	21
Figura 4. Oferta interna de Energia Elétrica (OIEE) no Brasil – 2014 (%).....	22
Figura 5. Esquema de funcionamento de uma PEM ⁷	25
Figura 6. Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível H ₂ /O ₂ ⁴	27
Figura 7. Desenho esquemático da curva de polarização de E vs. j de uma célula a combustível mostrando as principais perdas de potencial ⁴	28
Figura 8. Esquema reacional para a RRO em meio ácido. E ₀ é o potencial padrão da reação em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a 25°C.....	29
Figura 9. Modelos de adsorção para O ₂ . ¹²	31
Figura 10. Difrátogramas de raios-X do catalisador de PtCo/C sintetizado e Pt/C. Os valores de 2θ são próximos a 40°, 46.3°, 67.9°, 81.4° e 86.7° correspondentes aos planos de difração (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura fcc da Pt (Ficha JCPDS 4-802).	57
Figura 11. Difrátogramas de raios-X dos catalisadores de PtCo/C sintetizados. Os valores de 2θ são próximos a 40°, 46.3°, 67.9° e 81.4° correspondentes aos planos de difração (111), (200), (220), (311) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt (Ficha JCPDS 4-802). Linha pontilhada representa a posição do pico de difração (220) da Pt.....	60
Figura 12. Microscopia Eletrônica de Transmissão dos Catalisadores de PtCo/C Sintetizados.....	61
Figura 13. Espectros dos orbitais 4f da Pt e 2p _{3/2} do Co para eletrocatalisadores de PtCo/C (Meio básico), preparados em atmosferas e tempo de síntese diferentes....	63
Figura 14. Voltamograma cíclico dos catalisadores de PtCo sintetizados.	66
Figura 15. Curvas de polarização e densidade de potência para os materiais sintetizados: (a) atmosfera de H ₂ /CO (b) atmosfera H ₂	67

Figura 16. Curvas de polarização e densidade de potência para os materiais sintetizados em meio básico e em diferentes atmosferas com tempo de síntese de 15 minutos.....	68
Figura 17. Difratoograma de raios-X dos catalisadores de PtCo/C sintetizado em diferentes tempo de síntese. Linha pontilhada representa a posição do pico de difração (220) da estrutura (fcc) da Pt.....	70
Figura 18. Curvas de polarização e densidade de potência para os materiais sintetizados em diferentes tempos de síntese.....	71
Figura 19. Comparação das densidades de corrente e densidade de potência a 0,7V para os catalisadores de PtCo/C sintetizados em meio ácido e básico em a) atmosfera de H ₂ e b) atmosfera de H ₂ /CO ambas com um tempo de síntese de 15 minutos.....	72
Figura 20. Comparação das densidades de corrente e densidade de potência a 0,7V para os catalisadores de PtCo/C sintetizados em meio básico em diferentes atmosferas.....	73
Figura 21. Comparação das densidades de corrente e densidade de potência a 0,7V para os catalisadores de PtCo/C sintetizados em atmosfera de H ₂ /CO em meios ácido e básico.	74
Figura 22. Difratoograma de raios-X dos catalisadores de PtFe/C e PtNi/C sintetizados em meio básico em atmosfera H ₂ /CO. Linha pontilhada representa a posição do pico de difração (220) da estrutura fcc da Pt.	75
Figura 23. Curvas de polarização e densidade de potência para uma PEM operando com H ₂ /O ₂ para diferentes materiais a 70°C e 1 atm.	77
Figura 24. Espectros dos orbitais 4f da Pt e 2p _{3/2} do Fe para o eletrocatalisador de PtFe/C preparado.....	78
Figura 25. Comparação das densidades de corrente e densidades de potência medidos a 0,7V para os catalisadores de PtCo/C, PtNi/C e PtFe/C sintetizados em meio básico em atmosfera de H ₂ /CO.	79
Figura 26. Difratoograma de raios-X dos catalisadores de PtM/C sintetizados. Linha pontilhada representa a posição do pico de difração (220) da estrutura fcc da Pt.	80
Figura 27. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores sintetizados pelo método do EG obtidas em célula unitária com velocidade de varredura de 50mV/s.	82

Figura 28. Curvas obtidas da subtração do 1 e 2 ciclo do stripping de CO para os catalisadores sintetizados. Velocidade de varredura: 10 mVs^{-1} , atmosfera de argônio.	83
Figura 29. Curvas de polarização e densidade de potência para os catalisadores sintetizados pelo método do Etilenoglicol.....	84
Figura 30. Curvas de polarização e densidade de potência para os catalisadores sintetizados pelo método do Etilenoglicol comparando o desempenho de Pt/C comercial e Pt/C sintetizado por ambos métodos (Ácido fórmico e Etilenoglicol).	85
Figura 31. Foto do equipamento de medida de distribuição de corrente.....	87
Figura 32. Foto do controlador de temperatura e dos transformadores acoplados ao sistema de medida de distribuição de corrente.	88
Figura 33. Imagem do sistema de distribuição de corrente completo e montado.....	89
Figura 34. Correlação dos eixos x e y dos gráficos de mapeamento de corrente com a posição na placa coletora de corrente.....	90
Figura 35. Curva de polarização para eletrodos com 30%Pt/C, $0,4 \text{ mgPt/cm}^2$, com 50 cm^2 de área. Temperatura da célula = 70°C e membrana de nafion-212, e pressão atmosférica.....	90
Figura 36. Mapas de distribuição em duas dimensões de corrente para Cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes valores de densidade de corrente sendo: (a) $0,00 \text{ A/cm}^2$ (b) $0,04 \text{ A/cm}^2$ (c) $0,08 \text{ A/cm}^2$ (d) $0,16 \text{ A/cm}^2$ (e) $0,20 \text{ A/cm}^2$ e (f) $0,50 \text{ A/cm}^2$	92
Figura 37. Mapas de distribuição em duas dimensões de corrente para Cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes valores de densidade de corrente sendo: (a) $0,00 \text{ A/cm}^2$ (b) $0,04 \text{ A/cm}^2$ (c) $0,08 \text{ A/cm}^2$ (d) $0,16 \text{ A/cm}^2$ (e) $0,20 \text{ A/cm}^2$ e (f) $0,50 \text{ A/cm}^2$	92
Figura 38. Mapas de distribuição em duas dimensões de corrente para cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes tempos do processo de ativação sendo: (a) 0 minutos (b) 30 minutos (c) 60 minutos (d) 90 minutos (e) 120 minutos.	94
Figura 39. Mapas de distribuição em duas dimensões de corrente para Cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes tempos do processo de ativação sendo: (a) 0 minutos (b) 30 minutos (c) 60 minutos (d) 90 minutos (e) 120 minutos.	94
Figura 40. Mapas de distribuição de temperatura para Cátodo de Pt/C 30% a 70°C sendo (a) em duas dimensões e (b) três dimensões.....	95

Figura 41. Curva de polarização para eletrodos com 30% Pt/C, 0,4 mgPtcm ⁻² , com 50 cm ² de área. Temperatura da célula = 70°C e membrana de Nafion-212, e pressão atmosférica antes e após a ativação.	96
Figura 42. Mapas de distribuição em duas dimensões de corrente para Cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes valores de densidade de corrente sendo: (a) 0,00 Acm ⁻² (b) 0,04 Acm ⁻² (c) 0,08 Acm ⁻² (d) 0,16 Acm ⁻² (e) 0,20 Acm ⁻² e (f) 0,40 Acm ⁻² (g) 0,60 Acm ⁻² (h) 0,80 Acm ⁻² e (i) 1,1 Acm ⁻²	97
Figura 43. Mapas de distribuição em três dimensões de corrente para Cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes valores de densidade de corrente sendo: (a) 0,00 Acm ⁻² (b) 0,04 Acm ⁻² (c) 0,08 Acm ⁻² (d) 0,16 Acm ⁻² (e) 0,20 Acm ⁻² e (f) 0,40 Acm ⁻² (g) 0,60 Acm ⁻² (h) 0,80 Acm ⁻² e (i) 1,1 Acm ⁻²	98
Figura 44. Geometria de placas de distribuição de gás.	99
Figura 45. Curvas de polarização realizadas a 70 °C e 1atm para a placa 1 nas diferentes condições de fluxo dos gases.....	101
Figura 46. Mapa tridimensional da distribuição de corrente coletados a 70 ° C usando uma geometria de placa de fluxo de gás de serpentina 2, com fluxo de gás mais baixo, correspondente ao tipo 1, mostrado na Tabela 12.	102
Figura 47. Mapa tridimensional da distribuição de corrente coletados a 70 ° C usando uma geometria de placa de fluxo de gás de serpentina 2, com fluxo de gás mais alto, correspondente ao tipo 4, mostrado na Tabela 12.	103
Figura 48. A comparação dos mapas da distribuição de corrente para a placa de serpentina 2 para o tipo de fluxo de gás 1 e 4 (Tabela 12). Mapas 3D da distribuição de corrente coletados a 70 °C e pressão de 1atm para os gases reagentes.	104
Figura 49. Curvas de polarização, realizada a 70 °C para todas as placas em diferentes condições de fluxo: superior e inferior, tipos 1 e 4 da Tabela 12.....	105
Figura 50. Comparação do perfil da distribuição de corrente na condição superior e inferior de fluxos de gás, tipos 1 e 4 da Tabela 12, para as outras geometrias de fluxo de gás.	106
Figura 51. Curvas de polarização, realizada a 70 ° C para todas as placas em condições ótimas de fluxo.	107
Figura 52. Curva de polarização para eletrodos com 30% Pt/C, 0,4mgPtcm ⁻² , com 50 cm ² de área. Temperatura da célula = 70°C e membrana de Nafion-212, e pressão atmosférica.....	109

Figura 53. Perfis de distribuição de corrente coletados a $0,01\text{A}/\text{cm}^2$ para os catalisadores de PtCo/C comercial (esquerda) e PtCo/C H ₂ /CO (direita).....	110
Figura 54. Perfis de distribuição de corrente coletados a $0,6\text{A}/\text{cm}^2$ para os catalisadores de PtCo/C comercial (esquerda) e PtCo/C H ₂ /CO (direita).....	110

Lista de tabelas

Tabela 1. Oferta Interna de Energia (OIE) do Brasil em 2013 e 2014. ³	20
Tabela 2. Resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores sintetizados.....	58
Tabela 3. Resultados obtidos da análise de DRX, EDX e TEM dos catalisadores de PtCo/C sintetizados.....	60
Tabela 4. Resultados dos histogramas obtidos das microscopias de transmissão eletrônica para os catalisadores preparados.....	62
Tabela 5. Dados obtidos por análise de medidas de energia dispersiva de raios-X. 62	
Tabela 6. Energia de ligação dos componentes dos orbitais 4f7/2 da Pt e 2p3/2 do Co para catalisadores de PtCo/C e porcentagem atômica para cada sinal.	65
Tabela 7. Resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores de PtCo/C sintetizados em diferentes tempos de síntese.....	70
Tabela 8. Resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores de PtFe/C e PtNi/C.....	76
Tabela 9. Energia de ligação dos componentes dos orbitais 4f7/2 da Pt e 2p3/2 do Co para catalisadores de PtFe/C e porcentagem atômica para cada sinal.....	78
Tabela 10. Resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores sintetizados...	81
Tabela 11. Carga e área obtida do stripping de CO para os materiais obtidos pela síntese do etilenoglicol.	84
Tabela 12. Condições de fluxo de gases utilizados.....	100

Sumário

1	CAPÍTULO I - Introdução	16
1.1	Células a combustível	22
1.2	Reação de Redução de Oxigênio (RRO)	29
1.3	Síntese de nanocatalisadores	32
1.4	Catalisadores de PtCo/C, PtFe/C e PtNi/C para cátodos de células a combustível.....	38
1.5	Ampliação de escala	44
1.5.1	Problemas associados à ampliação de escala	45
1.5.2	Medidas de distribuição de corrente	47
2	CAPÍTULO II - Objetivos	51
2.1	Objetivos específicos	51
3	CAPÍTULO III – Parte Experimental.....	52
3.1	Preparação dos eletrocatalisadores.....	52
3.2	Método do ácido fórmico	52
3.3	Método do etilenoglicol.....	53
3.4	Caracterização Física.....	53
3.4.1	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)	53
3.4.2	Difratometria de Raios-X (DRX).....	54
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão(TEM)	54
3.4.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	54
3.5	Caracterização Eletroquímica	55
3.5.1	Testes em camada ultrafina	55
3.5.2	Testes em Célula Unitária	55
3.5.3	Medidas de Distribuição de Corrente.....	56
4	CAPÍTULO IV - Resultados e Discussão	57
4.1.1	Catalisadores de PtCo/C	57

4.2	Comparação entre os catalisadores de PtCo/C	71
4.3	Catalisadores de PtFe/C e PtNi/C	74
4.4	Comparação entre os catalisadores de PtCo/C, PtFe/C e PtNi/C	79
4.5	Eletrocatalisadores obtidos pelo método Etilenoglicol modificado	80
4.6	Distribuição de corrente e mapeamento de eletrodos.	86
4.6.1	Testes em células unitárias.	86
4.7	Medidas de Distribuição de corrente.	86
4.7.1	Testes preliminares.	89
4.7.2	Estudo das placas de fluxo de gás e fluxo de gás da célula de 50 cm ²	99
5	Capítulo V - Conclusões.....	112
6	Referência Bibliográficas.....	114

1 CAPÍTULO I - Introdução

Dentre os diversos fatores que limitam o crescimento e o desenvolvimento de um país e sua sociedade, podemos destacar a produção de energia. Atualmente a eficiência na geração de energia é uma das grandes preocupações globais do mundo moderno.

Devido à grande evolução na área tecnológica e em outras áreas que o mundo vem passando com o decorrer dos anos, o consumo de energia tem aumentado cada vez mais. O grande crescimento industrial e populacional trazem como consequência a necessidade de expandir as fontes de geração de energia para atender a demanda crescente.

Estimativas mostram que de 2010 a 2040, a demanda mundial de energia deverá aumentar em cerca de 35%. Metade desse crescimento virá da China e da Índia. Estes dois são os países mais populosos do mundo e cada um deles vem realizando grandes ganhos na qualidade de vida.¹

Além da China e da Índia, os maiores aumentos na demanda de energia serão observados em 10 países-chave em crescimento: Brasil, Indonésia, Arábia Saudita, Irã, África do Sul, Nigéria, Tailândia, Egito, México e Turquia. Em 2040, esses países terão juntos uma demanda de energia próxima do nível da China. Embora o México e a Turquia sejam membros da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico), suas populações significativas, suas economias e o crescimento da demanda por energia se assemelham a dos países em crescimento.

Nos Estados Unidos e em outros países da OCDE, onde os padrões de vida e consumo de energia per capita já são relativamente altos, a maior eficiência energética e o menor crescimento populacional irão se combinar para manter a demanda global de energia essencialmente estável até 2040. Embora o petróleo vá continuar a ser o combustível ideal para o transporte, o gás natural está emergindo com força em outros setores. Metade do crescimento da demanda por gás natural tem sido impulsionada pela necessidade de energia elétrica em todo o mundo, com um aumento esperado de 90% no período 2010-2040. A energia nuclear e as denominadas renováveis também crescerão para atender às necessidades de energia.

Em 2010, o carvão era o combustível número 1 no mundo para geração de energia, sendo responsável por cerca de 45% da demanda de combustível. Em 2040, essa participação terá caído para cerca de 30 %, e o gás natural se aproximará do carvão como a principal fonte para a geração de energia no mundo. A demanda por gás natural no setor de geração de energia deverá aumentar em cerca de 80% durante o período de 2010-2014¹.

A Figura 1 apresenta uma perspectiva para a oferta global de energia entre 2010 e previsões para 2040.

Figura 1. Perspectiva de crescimento do consumo mundial por tipo de fonte.¹

Quadrilhões de BTUs

A oferta de energias renováveis, dentre as quais podemos destacar: biomassa tradicional, hidrelétrica, geotérmica, eólica, solar e os biocombustíveis, irá crescer até cerca de 60 % em razão do aumento na oferta das energias hidrelétrica,

eólica e solar. A energia eólica, a solar e os biocombustíveis provavelmente responderão por cerca de 4% da oferta de energia em 2040, contra 1% em 2010. Prevemos que as energias eólica e solar fornecerão cerca de 10% da energia elétrica gerada em 2040, em contraste com os cerca de 2% em 2010. A expansão energética exigirá trilhões de dólares em investimentos. A AIE (Agência Internacional de Energia) estima que, para satisfazer as necessidades energéticas mundiais, serão necessários gastos em infraestrutura de fornecimento de energia da ordem de aproximadamente US\$1,6 trilhão ao ano em média, até 2035. Cerca de metade dos investimentos está relacionado com as necessidades projetadas de petróleo e gás natural, ao passo que cerca de 45% relacionam-se com as exigências previstas para a geração de energia.

O estudo ainda prevê que em 2040, espera-se que o uso de energia nuclear seja aproximadamente o dobro, e o uso das energias renováveis aumente em cerca de 150%, liderado pela energia eólica e hidrelétrica.

Embora seja previsto um aumento na utilização das energias renováveis em 2040, o petróleo, carvão e o gás natural ainda serão os principais. Pelo fato destes combustíveis não serem renováveis, é impossível atender a demanda crescente de consumo, uma vez que essas fontes tendem a se esgotar futuramente.

Cabe ressaltar que, o uso desses combustíveis gera CO₂, sendo o responsável por diversos problemas ambientais, como o efeito estufa.² Outros gases gerados na combustão dos combustíveis fósseis, como óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x), também contribuem para a poluição ambiental, podendo causar o fenômeno chamado de chuva ácida. Outro gás bastante poluente e comum nos grandes centros urbanos é o monóxido de carbono (CO), proveniente da combustão incompleta de compostos carbonados, que é altamente tóxico.

Cada vez mais, as emissões desses gases, e principalmente CO₂ serão impulsionadas por países em desenvolvimento. As emissões de CO₂ de países não membros da OCDE devem subir cerca de 50%, com um crescimento de cerca de dois terços em suas demandas de energia. Durante o mesmo período (2010-2040), as emissões da OCDE tendem a diminuir cerca de 25% e se aproximar de uma participação de 25% das emissões globais, frente a aproximadamente 40% em 2010. Mesmo em 2040, as emissões em uma base per capita por países que não

fazem parte da OCDE continuarão a ser cerca de metade do nível dos países da OCDE¹.

A Figura 2 mostra a) oferta mundial de eletricidade por combustível e b) as emissões de CO₂ da geração de energia.

Figura 2. a) oferta mundial de eletricidade por combustível e b) as emissões de CO₂ da geração de energia¹.

O grande problema relacionado a este setor da sociedade é que se deseja que o ritmo de crescimento da produção, geração e transporte de energia cresçam no mesmo ritmo do aumento do consumo de energia; relacionados principalmente ao desenvolvimento industrial e crescimento populacional. Entretanto de acordo com as previsões este crescimento será acompanhado de um aumento da poluição ambiental, principalmente relacionado às emissões de CO₂.

Cada país dispõe de uma matriz energética baseada em fontes diferentes devido à disponibilidade e viabilidade de cada fonte geradora de energia disponível. Por exemplo, nos EUA a principal fonte de energia do país vem da queima de combustíveis fósseis. No Japão a principal fonte de energia vem das usinas

nucleares e no Brasil a maior parte da energia também vem da queima de combustíveis fósseis.

A Tabela 1 mostra a oferta de energia de 2013 e 2014 para o Brasil de acordo com a Resenha Energética Brasileira³, do Ministério de Minas e Energia, na qual se observa um pequeno decréscimo na participação de fontes renováveis. Conforme este relatório, a oferta interna de energia (OIE) atingiu um montante de 305,6 milhões de tep (tonelada equivalente de petróleo) em 2014, 3,1% superior ao de 2013 (4,5% em 2013) e equivalente a 2,2% da energia mundial.

Tabela 1. Oferta Interna de Energia (OIE) do Brasil em 2013 e 2014. ³

ESPECIFICAÇÃO	Mil tep*			Estrutura %	
	2013	2014	14/13 %	2013	2014
NÃO RENOVÁVEL	176.468	185.100	4,9	59,6	60,6
Petróleo e derivados	116.500	120.327	3,3	39,3	39,3
Gás Natural	37.792	41.373	9,5	12,8	13,5
Carvão Mineral e derivados	16.478	17.551	6,5	5,6	5,7
Urânio (U308) e derivados	4.107	4.036	-1,7	1,4	1,3
Outras (**)	1.592	1.814	13,9	0,5	0,6
RENOVÁVEL	119.833	120.489	0,5	40,4	39,4
Hidráulica e eletricidade	37.093	35.019	-5,6	12,5	11,5
Lenha e carvão vegetal	24.580	24.728	0,6	8,3	8,1
Derivados da cana de açúcar	47.601	48.128	1,1	16,1	15,7
outras	10.559	12.613	19,5	3,6	4,1
TOTAL	296.301	305.589	3,1	100,0	100,0
Dos quais fósseis	172.362	181.064	5,0	58,2	59,3

(*) A tonelada equivalente de petróleo (tep) é uma unidade de energia definida como o calor libertado na combustão de uma tonelada de petróleo cru, aproximadamente 42 gigajoules.

(**) Gás industrial de alto forno, aciaria, coqueria, enxofre e de refinaria.

A Figura 3 apresenta a OIE do Brasil em 2014, ilustrando 39,4% de fontes renováveis na matriz energética brasileira contra 9,8% nos países da OCDE e 13,8% na média mundial.

Figura 3. Oferta interna de Energia no Brasil – 2014 (%).

Adaptado da referência³

O Brasil merece destaque neste cenário devido à expressiva participação da energia hidrelétrica e o uso representativo de biomassa em sua matriz energética, proporcionando indicadores de emissões de CO₂ bem menores do que a média mundial e dos países desenvolvidos. No Brasil, em termos de tCO₂/tep de energia consumida, o indicador ficou em 1,59 em 2014, enquanto que nos países da OCDE esse indicador ficou em 2,31 e no mundo em 2,37, em 2012.³Adicionalmente, analisando a oferta interna de energia elétrica (OIEE) no Brasil, Figura 4, observam-se vantagens comparativas de 74,6% de fontes renováveis na matriz energética brasileira contra apenas 23,6% na média mundial, resultado da supremacia da geração hidráulica.

Figura 4. Oferta interna de Energia Elétrica (OIEE) no Brasil – 2014 (%).

1.1 Células a combustível

Em suma, com o intuito de resolver os problemas causados pelos combustíveis fósseis relacionados tanto quanto à sua escassez como à poluição gerada por eles, cada vez mais são realizadas pesquisas sobre a geração de energia utilizando fontes alternativas, renováveis e menos poluentes, tais como, biomassa, eólica, solar, geotérmica, e hídrica, entre outras. Dentre estas tecnologias, estão as células a combustível, que são capazes de converter energia química em energia elétrica com eficiência e de modo silencioso.

As células a combustível têm aplicações para usos estacionários e móveis, podem ser instaladas sem causar danos ao meio ambiente, em locais onde haja uma grande concentração populacional ou em locais remotos, evitando assim os elevados custos para transportar a energia elétrica para longas distâncias⁴⁻⁶.

Existem diversos tipos de células a combustível que podem ser classificadas quanto à temperatura de operação e ao eletrólito utilizado. Podemos dividir as células a combustível em células de alta temperatura de operação e baixa temperatura de operação. Dentre as células de alta temperatura de operação podemos citar as SOFC (do inglês, *Solid Oxide Fuel Cell*), que operam com hidrogênio e oxigênio, utilizando um óxido sólido como eletrólito, e operando a temperaturas entre 800-1000°C. Devido ao fato de operarem em altas temperaturas,

a utilização dessas células é limitada a usos específicos. As células de baixa temperatura de operação podem operar com diversos combustíveis e eletrólitos, por exemplo, as células de Ácido Fosfórico (PAFC, do inglês, *phosphoric acid fuel cell*) e as Células Alcalinas (AFC, do inglês, *alkaline fuel cell*). Ambas operam com hidrogênio como combustível, porém o eletrólito é uma solução de ácido fosfórico e hidróxido de potássio, respectivamente. Outros tipos de células de baixa temperatura de operação funcionam com eletrólitos de membranas poliméricas, podendo utilizar hidrogênio como combustível (PEMFC, do inglês, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) - ou um álcool de cadeia pequena no lugar de hidrogênio (DAFC, do inglês, *Direct Alcohol Fuel Cell*)⁴⁻⁶.

Dos diferentes tipos de célula a combustível existentes⁶, a PEMFC tem-se destacado em aplicações estacionárias e veiculares (automotivas e espaciais) em razão da elevada densidade de potência, combinada a temperatura de operação não muito elevada e peso reduzido⁶.

A tecnologia de célula a combustível já é uma realidade no mercado internacional, por exemplo, para veículos elétricos algumas montadoras já apresentam modelos disponíveis para o consumidor, dentre elas, a Toyota Mirai, Hyundai Tucson, utilizando PEMFC.

No Brasil, as pesquisas científicas nesta área vêm sendo desenvolvidas desde o final da década de 70, entretanto o governo iniciou ações mais concretas na área apenas em 2002, mas ainda de maneira modesta, e integra o IPHE (International Partnership for the Hydrogen Economy), que é uma iniciativa de colaboração internacional para acelerar o desenvolvimento e a implantação de tecnologias de hidrogênio e células a combustível.

Até o momento, nestas células, as mais eficientes são as que utilizam hidrogênio como combustível, isto é, oxidam hidrogênio no ânodo enquanto oxigênio (puro ou proveniente do ar) é reduzido no cátodo. Outros combustíveis podem ser utilizados para a alimentação das PEM. Pequenas moléculas orgânicas como metanol,^{7,8} etanol⁹⁻¹¹ e ácido fórmico¹² apresentam-se como alternativa frente aos problemas de disponibilidade, estoque e transporte apresentado pelo hidrogênio. A versatilidade com relação ao combustível utilizado é um atrativo para países como o Brasil, onde o etanol ocupa uma fatia importante da produção e consumo de

energia,¹³ contudo, as PEMFC operando com H₂ puro são as que apresentam os melhores desempenhos.

Apesar da célula a combustível operando com hidrogênio não produzir poluentes, o gás hidrogênio é obtido, principalmente, pela indústria petroquímica através da reforma catalítica do gás natural, gerando vários poluentes, e ainda esse gás muitas vezes vem acompanhado de contaminantes, como o monóxido de carbono, que diminuem o desempenho das células. Mas o hidrogênio puro poderia ser produzido da eletrólise da água, utilizando o excedente de energia das usinas hidrelétricas, por exemplo.

Uma célula a combustível é constituída basicamente de um ânodo, um cátodo e um eletrólito. No ânodo, polo negativo da célula, ocorre a reação de oxidação, por exemplo, de hidrogênio. Os elétrons gerados na oxidação do combustível são transportados através de um circuito externo. No cátodo ocorre a reação de redução de oxigênio. O oxigênio recebe elétrons do circuito externo e é reduzido formando o produto da célula a combustível. Finalmente, o eletrólito é o responsável pela condução iônica no interior da célula a combustível. Os eletrodos (ânodo e cátodo) contêm os materiais catalisadores e são expostos a um fluxo de gás (ou líquido) para suprir os reagentes (o combustível e o oxidante)⁴⁻⁶.

O metal mais ativo para estas reações é a platina, sendo, conseqüentemente, o componente principal dos eletrodos. Para minimizar a quantidade de metais utilizada, a platina ou suas ligas na forma de nanopartículas são ancoradas sobre material condutor, na maioria das vezes, carbono de alta área superficial. As células do tipo PEMFC utilizam eletrodos de difusão de gás impregnados com os catalisadores e, como eletrólito, uma membrana trocadora de prótons (em geral Nafion® da Du Pont).

A Figura 5 mostra de maneira esquemática o funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC.

Figura 5. Esquema de funcionamento de uma PEM⁷.

As reações que ocorrem na célula em meio ácido são:

Assim, a reação global da célula é:

Podemos relacionar a variação da energia de Gibbs da reação de oxirredução com a diferença de potencial através da equação:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad (4)$$

onde, n é o número de elétrons transferidos na reação, F a constante de Faraday e ΔE° o potencial termodinâmico de equilíbrio, ou seja, a diferença de potencial na

ausência da passagem de corrente para reagentes e produtos em seus estados padrão. Para a reação global da célula a combustível mostrada a 25°C, o $\Delta G^\circ = -237\text{kJ/mol}$. Dessa forma podemos calcular o potencial termodinâmico da reação:

$$\Delta E^\circ = -\Delta G^\circ/nF, \text{ sendo } \Delta E^\circ = 1,23\text{V} \quad (5)$$

Esse valor corresponde à diferença do potencial do cátodo e do potencial do ânodo. Em uma reação química representamos a energia total liberada pela reação através do seu ΔH , e relacionamos o trabalho máximo útil que pode ser realizado pela reação através do ΔG . Podemos calcular a eficiência de uma célula a combustível relacionando o máximo de energia que pode ser liberado para realizar trabalho de expansão/compressão, com o máximo de energia liberado. Relacionando o ΔH com o ΔG da reação obtém-se a eficiência teórica máxima de uma célula a combustível, dada por:

$$\xi (\%) = (\Delta G^\circ/\Delta H^\circ) \times 100 \quad (6)$$

Para uma célula a combustível operando com H_2/O_2 a 25°, considerando água líquida como produto, sabemos que o $\Delta H^\circ = -286\text{kJ/mol}$ e o $\Delta G^\circ = -237\text{kJ/mol}$. Aplicando a equação de eficiência temos:

$$\xi (\%) = (-237/-286) \times 100 \quad (7)$$

$$\xi (\%) = 86\% \text{ (considerando o potencial termodinâmico em } 1,23\text{V)} \quad (8)$$

A conversão da energia química de um combustível em energia elétrica pode ser feita tanto se utilizando uma célula a combustível quanto uma máquina térmica. No entanto, a conversão de energia por meio das células a combustível ocorre de forma direta e, por este motivo, oferece a oportunidade de um aproveitamento mais efetivo da energia, quando comparada com os sistemas térmicos convencionais que operam de forma indireta.

Na Figura 6 são apresentados os valores de η para a reação entre H_2 e O_2 segundo o processo eletroquímico em comparação ao ciclo de Carnot. A eficiência

teórica eletroquímica diminui de 86% a 70% na faixa de temperaturas de 100 a 1000°C. A eficiência de Carnot, por sua vez, eleva-se de 0 a 70% na mesma faixa e somente em temperaturas superiores a 1000°C é maior que a eficiência eletroquímica. Portanto, células a combustível a hidrogênio podem apresentar uma eficiência teórica significativamente maior que máquinas de Carnot, principalmente a baixas temperaturas. Enquanto a eficiência termodinâmica das células a combustível está próxima a 90%, nas máquinas térmicas esta eficiência não passa de 40%⁴, nas condições operacionais típicas de ambos os sistemas.

Figura 6. Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível H_2/O_2 ⁴.

Para a reação global de uma célula a combustível H_2/O_2 o potencial termodinâmico de equilíbrio está em torno de 1,23 V. Na prática, quando a corrente circula pelo circuito externo da célula, o potencial é menor que o de equilíbrio termodinâmico, devido à presença de sobrepotenciais na célula que reduzem o potencial de operação da mesma, acarretando perda de eficiência na conversão de energia. Em condições reais de operação uma célula a combustível atinge potenciais da ordem de 0,7V, o que acarreta uma eficiência de apenas 50%⁶.

Em termos gerais, isto acontece porque parte da energia é gasta dentro da célula para vencer várias resistências ao fluxo de corrente e de matéria. A Figura 7

mostra esquematicamente as características da curva de polarização, potencial vs. densidade de corrente, de uma célula a combustível.

Figura 7. Desenho esquemático da curva de polarização de E vs. j de uma célula a combustível mostrando as principais perdas de potencial⁴.

Os sobrepotenciais que causam a perda de desempenho nas células a combustível têm diversas origens, sendo que alguns são dependentes do tipo de célula usada. Dentre eles podemos citar: a baixa condutividade dos prótons na membrana polimérica, a limitação difusional dos gases na camada difusora dos eletrodos, e a lenta cinética da reação de redução de oxigênio no cátodo. Além disso, no compartimento anódico pode ocorrer envenenamento do catalisador de Pt por monóxido de carbono, devido a possibilidade deste estar presente como impureza no hidrogênio utilizado como combustível.

Em células do tipo PEM que funcionam com hidrogênio no ânodo, os maiores sobrepotenciais se dão pelas limitações do cátodo, uma vez que a oxidação de hidrogênio em platina é muito rápida e eficiente, exceto quando o hidrogênio possui alguma contaminação com CO. Nas células PEM, o cátodo é responsável por perdas de eficiência da ordem de 20% (sobrepotenciais que variam entre 0,3-0,4V) em condições normais de operação.

1.2 Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

Sabe-se da literatura que a reação de redução de oxigênio ocorre por dois caminhos distintos, um deles envolvendo a redução direta da molécula de oxigênio num mecanismo envolvendo uma etapa com transferência de 4 elétrons e outro caminho que ocorre via redução indireta, formando peróxido de hidrogênio, envolvendo uma etapa de transferência de 2 elétrons. No primeiro mecanismo, ocorrendo redução direta, o produto final da reação são moléculas de água.^{8,9}

Um esquema reacional mostrando estes mecanismos, bem como os potenciais termodinâmicos padrões associados com algumas das reações envolvidas esta representado na Figura 8.¹⁰

Figura 8. Esquema reacional para a RRO em meio ácido. E_0 é o potencial padrão da reação em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a 25°C.

Diferenciar o mecanismo de redução via 4 elétrons do mecanismo de 2 elétrons é complicado, pois o fato do peróxido sofrer dessorção ou ficar adsorvido na superfície do eletrodo depende de vários fatores tais como: potencial do eletrodo, impurezas no eletrólito e temperatura. Outro fator que complica a identificação dos mecanismos é que ambos podem ocorrer simultaneamente sobre uma mesma superfície, o que é conhecido como mecanismos paralelos.

Diversos trabalhos na literatura realizaram estudos sobre o mecanismo da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos de platina em meio ácido^{11,12}. Estes estudos demonstraram que a relação E vs. $\log i_k$ exibe duas regiões lineares. Na região de baixa densidade de corrente, o coeficiente de Tafel é da ordem de $-RT/F$, enquanto que na região de altas densidades de corrente o coeficiente catódico atinge valores próximos a $-2RT/F$. Porém, os mecanismos sugerem uma única etapa determinante da velocidade em ambas as regiões de corrente. De acordo com estes mecanismos a primeira transferência eletrônica é a etapa determinante da velocidade (edv), que é antecedida pela adsorção do oxigênio na superfície do catalisador^{8,12,13}.

Todos os mecanismos propostos envolvem o oxigênio adsorvido na superfície do eletrodo participando da etapa determinante da velocidade da reação.

A Figura 9 apresenta os possíveis modelos para adsorção de O_2 ¹⁴. De acordo com este esquema, há três formas pelas quais as moléculas de oxigênio podem se adsorver na superfície do eletrodo, sendo elas indicadas pelos modos de Griffith (I), Pauling (II) e ponte (III). Se a adsorção seguir os modelos de adsorção de Griffith e de ponte, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. Por outro lado, se a adsorção seguir o modelo de Pauling, eventualmente a redução dar-se-á segundo um mecanismo envolvendo 2 elétrons, resultando como produto H_2O_2 ¹⁵. Adicionalmente, estas etapas de adsorção poderão ocorrer simultaneamente e a preponderância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sítios ativos ou, em outras palavras, do material eletródico e/ou das condições experimentais empregadas.

Figura 9. Modelos de adsorção para O₂.¹²

Diversos materiais já foram estudados com o intuito de encontrar novos eletrocatalisadores seletivos para a RRO, como por exemplo, porfirinas de metais de transição^{16,17}, sulfetos de metais de transição¹⁸ e ligas de rutênio^{19,20}. Infelizmente, tanto as atividades catalíticas desses materiais para a RRO quanto a sua estabilidade nas condições de operação das células a combustível de eletrólito polimérico sólido são muito menores que para os catalisadores à base de Pt.

Com o intuito de diminuir o sobrepotencial da redução de oxigênio sobre a platina, catalisadores bimetálicos, tais como $PtMn^{21,22}$, $PtNi^{21-25}$, $PtCo^{21-28}$, $PtCr^{21-23,25}$, PtV^{25} , $PtFe^{21-25,27,29-33}$ e $PtCu^{23,29}$ têm sido investigados. Em muitos casos os catalisadores bimetálicos têm se mostrado mais ativos em relação a Pt para a RRO. Além disso, o metal de transição adicional diminui o custo do catalisador em comparação ao catalisador de Pt pura. De um modo geral as explicações mais comuns para a melhora na atividade catalítica são: *i*) distância interatômica Pt-Pt favorável; *ii*) diminuição da vacância na banda 5d da Pt e *iii*) a adsorção de grupos hidroxilas ocorreria preferencialmente em potenciais mais baixos, em relação a Pt, nos átomos do metal M presentes na superfície dos catalisadores bimetálicos, assim as interações laterais preveniriam a adsorção sobre os sítios de Pt tornando as ligas mais ativas para a RRO do que a Pt.

De uma maneira geral, tanto para os materiais desenvolvidos para o cátodo como para o ânodo, a análise e comparação dos resultados publicados na literatura indicam que as atividades eletrocatalíticas frente a RRO e a estabilidade de

nanopartículas de Pt e de ligas contendo Pt são fortemente dependentes tanto da composição quanto das condições de preparação³³⁻³⁵ o que resulta materiais com diferentes graus de liga, tamanho de partícula, quantidade de óxido, etc.

1.3 Síntese de nanocatalisadores

Durante as últimas décadas, pesquisas envolvendo nanomateriais têm ganhado a atenção de vários campos da ciência. Por conta do seu tamanho, as propriedades eletrônicas, ópticas, de transporte, fotoquímicas, magnéticas, eletroquímicas e catalíticas diferem daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido, possibilitando promissora aplicação em várias áreas tecnológicas.

A obtenção de partículas em escala nanométrica é um dos assuntos mais relevantes na área da eletrocatalise. O ganho na área superficial do catalisador aumenta o aproveitamento dos metais nobres utilizados, o que permite diminuir as quantidades dos metais usados nos eletrodos. Nesse sentido, um ponto de destaque na síntese de nanopartículas metálicas reside na busca por um controle adequado de forma, tamanho, dispersão e composição destas, pois todos esses fatores são refletidos no desempenho do catalisador, e estão intimamente ligados à metodologia de preparação.

Em geral, os métodos de deposição podem ser divididos em dois grupos principais: os métodos físicos e métodos químicos. As deposições de Pt por meio de evaporação de descarga elétrica e térmica são classificados como métodos físicos. A redução de íons a Pt metálica é classificado como um método químico.

O método mais utilizado para preparar nanopartículas bimetálicas suportadas sobre carbono do tipo Pt-M/C (onde M é um metal de transição) para catalisar a RRO consiste na deposição do precursor do metal M sobre Pt/C, seguida de tratamento térmico em altas temperaturas (geralmente acima de 700°C)^{23,24,28,31,36,37}. Porém, o tratamento térmico a altas temperaturas produz efeitos indesejados como a sinterização das nanopartículas e, conseqüentemente, o aumento do tamanho médio de partícula.

O método de impregnação é um dos métodos mais simples e fáceis para a preparação de electrocatalisadores para PEMFC; o método envolve a impregnação de carbono com precursores de sais dos metais, seguido de uma etapa de redução.

Devido à inatividade da superfície do carbono, a ativação e funcionalização também desempenham um papel fundamental neste método. Valiosos estudos sobre diferentes tratamentos de superfícies de carbono através de ácidos, o tratamento de calor, vapor de água, etc. foram publicados.

Mamat et al.³⁸ trataram o carbono de alta área superficial e nanofibras de carbono com ácido concentrado, seguido por um tratamento térmico e depositaram nanopartículas de Pt através de métodos de impregnação usando ácido hexacloroplatínico hidratado. Posteriormente utilizaram os materiais de carbono impregnados com Pt como electrocatalisadores em uma PEMFC. A sua caracterização subsequente revelou nanopartículas de Pt dispersa uniformemente com um tamanho médio de 6,9 nm e uma carga de 40% em massa com relação ao carbono. Além disso, os autores descobriram que este método de deposição de Pt levou a uma redução da concentração de oxigênio na superfície do carbono, o que afeta diretamente a estabilidade das nanopartículas de Pt através da redução da do caráter hidrofílico da superfície.

Diversas metodologias para a redução de sais metálicos impregnados em carbono têm sido investigadas, como a redução em fluxo de hidrogênio³⁹, a redução por ácido fórmico⁴⁰ e a redução por alcoóis⁴¹. O método do ácido fórmico consiste na preparação de catalisadores via redução química. Eletrocatalisadores de Pt suportados em carbono preparados pelo método do ácido fórmico apresentaram alta atividade catalítica, tanto para a reação de oxidação de hidrogênio no ânodo, quanto para a reação de redução de oxigênio no cátodo⁴².

No entanto, como a formação das partículas ocorre pela redução dos precursores impregnados sobre o suporte, é possível que a morfologia deste afete a estrutura e tamanho das partículas. Embora as técnicas de impregnação permitam a preparação de materiais com tamanhos de partícula relativamente pequenos, a possibilidade de um maior controle do tamanho e faixa de distribuição de tamanho de partícula tem se mostrado difícil com este método.

Métodos alternativos têm-se mostrado viáveis para a preparação de catalisadores, entre eles, os métodos baseados na utilização de microemulsões⁵ e o chamado método do poliol⁴³, ambos ainda pouco explorados na obtenção de nanopartículas metálicas e bimetálicas para eletrocatalise^{26,35}. Estas metodologias são consideradas promissoras por permitirem a possibilidade de um maior controle

da faixa de distribuição de tamanho de partícula e da composição. O método coloidal requer o uso de agentes protetores, tais como agentes tensoativos, ou ligantes que afetam diretamente o tamanho das nanopartículas de Pt resultantes. Neste método, a produção dos colóides de Pt metálica envolve a redução química de colóides de um sal de platina, em um único passo. As principais desvantagens deste método são que os agentes de proteção degradam o desempenho catalítico frente a RRO e a preparação de dispersões uniformes de nanopartículas de Pt é difícil a menos que todos os parâmetros de síntese sejam otimizados.

No entanto, alguns estudos para melhorar estes métodos para aplicações em células a combustível têm sido relatados⁴⁴. Yoshitake et al.⁴⁵ preparou colóides de óxido de Pt utilizando peróxido de hidrogênio e bicarbonato de sódio, sem a utilização de um agente protetor. Este eletrocatalisador exibiu desempenho 20% melhor frente a RRO em uma célula a combustível em comparação com o desempenho de catalisador comercial Pt/C. Além disso, Sepeder e Kongkanand et al.^{46,47} em trabalhos separados, relataram resultados semelhantes. Bock et al.⁴⁸ conseguiu a deposição uniforme da Pt em nanoestruturas de carbono, utilizando etilenoglicol como um agente redutor.

Joo et al.⁴⁹ prepararam um eletrocatalisador de alto desempenho para o cátodo de uma PEMFC por controlar os parâmetros durante a deposição de Pt. Eles descobriram que o pH desempenhou um papel de extrema importância na deposição de Pt utilizando uma solução de etilenoglicol. A dispersão da Pt foi mais elevada para a redução utilizando NaBH_4 em uma solução de etilenoglicol a um pH relativamente elevado, devido à estabilização eletrostática entre o estabilizador e as nanopartículas de Pt.

Outras rotas sintéticas interessantes são as que envolvem a formação de materiais baseados no encapsulamento molecular, como por exemplo, as partículas *core-shell*. A síntese desse tipo de nanopartículas metálicas tira proveito de diversos atributos, incluindo a monodispersão e estabilidade em termos de propriedades como tamanho, forma, composição, de fase e propriedades de superfície, em comparação com as abordagens tradicionais⁵⁰. Na síntese de materiais do tipo *core-shell*, o núcleo e casca são de materiais diferentes com interação próxima, incluindo combinações inorgânicos/orgânicos e inorgânicos/inorgânicos^{51,52}. A síntese de nanopartículas de metal na presença de agentes de proteção orgânicos para formar

nanopartículas de metal encapsuladas demonstrou ser promissora para a preparação de nanocatalisadores^{51,52}.

Catalisadores core-shell suportados em carbono com núcleo Ag e casca de Pt foram sintetizados por um processo químico. Testes eletroquímicos em células PEM feitos com Ag@Pt, *core-shell*, como catalisadores em cátodos apresentaram desempenho comparável às células feitas usando catalisadores de PtCo comerciais. O estudo teórico sugere que os catalisadores Ag@Pt devem ser mais estáveis na PEMFC em comparação com catalisadores de platina monolíticos porque a “concha” de Pt na Ag exibe menor potencial químico do que em catalisadores de platina monolíticos, reduzindo assim a tendência para a dissolução e o *ripening de Ostwald*. O baixo potencial químico da Pt é atribuído ao parâmetro de rede maior da Ag em relação à Pt. Testes preliminares em célula mostraram catalisadores Ag@Pt estáveis em um ambiente contendo íons de platina.⁵³

O maior potencial químico do oxigênio no cátodo é uma das razões para esta taxa de degradação mais elevada, o que resulta na dissolução de Pt. Os três modos bem conhecidos da dissolução e degradação da Pt são: (a) “ripening” de Ostwald⁵⁴, (b) aglomeração/sinterização, e (c) dissolução no cátodo, transporte para a membrana, e precipitação na membrana⁵⁵. Todos esses fatores aumentam o potencial químico da Pt. No caso das ligas de PtCo o potencial químico da Pt é reduzido por meio da formação da liga e/ou formação de composto/liga intermetálica. Esta abordagem também reduz a carga líquida de Pt, portanto potencialmente reduz o custo. Outra abordagem para reduzir a carga de Pt é formar catalisadores *core-shell* em que o núcleo é constituído por um metal não nobre ou uma liga de um metal não-nobre (por exemplo, Cu ou Co) com Pt, e uma fina camada de Pt sobre o núcleo. Uma quantidade considerável de trabalhos tem sido relatada sobre a síntese de catalisadores *core-shell* e a sua atividade catalítica.⁵⁶⁻⁵⁹

Outra estratégia interessante é a combinação da síntese de partículas *core-shell* e de nanopartículas com tratamentos pós-síntese, pois, o tratamento termoquímico sob temperatura e atmosfera controladas demonstraram eficácia na preparação de nanocatalisadores quando comparado com outros métodos tais como a limpeza plasmática ou limpeza química⁶⁰. A estratégia de tratamento termoquímico não só é eficaz na remoção da encapsulação, mas também no aperfeiçoamento dos parâmetros nanoestruturais.⁶¹ A combinação da síntese baseada em

encapsulamento molecular e estratégias de processamento termoquímicos envolvem tipicamente uma sequência de passos para a preparação dos catalisadores: (1) síntese química dos núcleos de nanocristais de metal cobertos com ligantes, (2) montagem das nanopartículas encapsuladas em materiais de suporte (por exemplo, carbono, TiO_2 ou SiO_2), e (3) tratamento térmico das nanopartículas suportados⁶². Alguns exemplos de materiais preparados pelos métodos de síntese coloidal ou *core-shell* combinado com métodos de processamento termoquímicos são mostrados no Quadro 1.

A utilização de métodos que conferem maior controle na preparação permite, por exemplo, o estudo da variação do tamanho de partícula mantendo fixas outras propriedades das nanopartículas metálicas, podendo assim avaliar somente o efeito do tamanho de partícula frente uma reação eletroquímica^{33,80}, ou manter um tamanho de partícula fixo e estudar outras propriedades, tais como, grau de liga, quantidade de óxidos presentes³⁵.

Em síntese, em meio a toda essa adversidade, muitos esforços continuam voltados ao estudo e desenvolvimento de catalisadores eficientes para a redução de oxigênio. Todos com o objetivo comum de aumentar a eficiência das reações envolvidas e entender claramente o motivo das variações nas atividades catalíticas. Adicionalmente, estes catalisadores devem ter elevada estabilidade, mantendo sua eficiência de operação durante longos períodos de operação da célula. Não podemos deixar de citar as questões estratégicas, pois sendo os eletrocatalisadores componentes principais das células seria interessante para o país dominar estas tecnologias.

Quadro 1. Exemplos de ligas de nanopartículas e catalisadores preparados por métodos de síntese coloidal ou *core-shell* combinado com métodos de processamento termoquímicos.

Catalisadores	Método de síntese	Reações	Refs
<i>Nanoligas bimetálicas</i>			
PtNi NPs (2–8 nm)/C, TiO ₂ , ou SiO ₂	Precursor: Pt(acac) ₂ , Ni(acac) ₂ ; Agente protetor: oleic acid (OA), oleylamine (OAM); Agente Redutor: 1,2-hexadecanediol (HDD); Solvente: octyl ether (OE)	RRO, Oxidação de CO	63,64
PtCo NPs (2–8 nm)/C, TiO ₂ ou SiO ₂	Precursor: Pt(acac) ₂ , Co ₂ (CO) ₈ ; Agente protetor: oleic acid and oleylamine; Agente Redutor: 1,2-hexadecanediol; Solvente: octyl ether	RRO, Oxidação de CO	63,64
PtRu (5 nm)/C	Precursor: Pt(acac) ₂ , Ru(acac) ₂ ; Agente protetor: oleic acid and oleylamine; Agente Redutor: 1,2-hexadecanediol; Solvente: octyl ether	ROE, Oxidação de CO	65
AuCu (5 nm)/C, SiO ₂	Precursor: HAuCl ₄ , CuCl ₂ ; Agente protetor: 1-decanethiol (DT); Tetraoctylammonium bromide (TOABr); Agente redutor: NaBH ₄ ; Solvente: H ₂ O and Toluene	Oxidação de CO	66
AuCu (4–8 nm)/C	Precursor: Au NPs and Cu NPs; Agente protetor: 1-decanethiol (DT); Tetraoctylammonium bromide (TOABr); Método: Thermally aggregated growth	Oxidação de CO	66
PdNi (7–10 nm)/C	Precursor: Pd(acac) ₂ , Ni(acac) ₂ ; Agente protetor: oleic acid and oleylamine; Agente redutor: 1,2-hexadecanediol; Solvente: octyl ether or benzyl ether	RRO, Oxidação de CO	67
PdCu (7–10 nm)/C	Precursor: Pd(acac) ₂ , Cu(acac) ₂ ; Agente protetor: oleic acid and oleylamine; Agente redutor: 1,2-hexadecanediol; Solvente: octyl ether or benzyl ether	ROE, Oxidação de CO	67
AuPt (4–5 nm)/C	Precursor: HAuCl ₄ , HPtCl ₄ ; Agente protetor: DT, OAM/OA; Agente redutor: NaBH ₄ ; Solvente: H ₂ O and Toluene;	RRO	68-70

Quadro 1. Continuação.

Catalisadores	Método de síntese	Reações	Refs
<i>Nanoligas trimetálicas</i>			
PtNiCo (3–5 nm)/C, TiO ₂ , e SiO ₂	Precursor: Pt(acac) ₂ , Ni(acac) ₂ , Co(acac) ₃ ; Agente protetor: oleic acid and oleylamine; Agente redutor: 1,2-hexadecanediol; Solvente: octyl ether	RRO, Oxidação de CO	63,71,72
PtVCo (3–5 nm)/C	Precursor: Pt(acac) ₂ , VO(acac) ₂ , Co(acac) ₃ ; Agente protetor: oleic acid and oleylamine; Agente redutor: 1,2-hexadecanediol; Solvente: octyl ether	RRO, Oxidação de CO	73,74
PtNiFe (3–5 nm)/C	Precursor: Pt(acac) ₂ , Ni(acac) ₂ , Fe(CO) ₅ ; Agente protetor: oleic acid and oleylamine; Agente redutor: 1,2-hexadecanediol; Solvente: octyl ether	RRO, Oxidação de CO	75,76
PtIrCo (3–5 nm)/C	Precursor: Pt(acac) ₂ , Ir ₄ (CO) ₁₂ , Co(acac) ₂ ; Agente protetor: oleic acid and oleylamine; Agente redutor: 1,2-hexadecanediol; Solvente: octyl ether	RRO, Oxidação de CO	23,73,77
PtVFe (3–5 nm)/C	Precursor: Pt(acac) ₂ , VO(acac) ₂ , Fe(CO) ₅ ; Agente protetor: oleic acid and oleylamine; Agente redutor: 1,2-hexadecanediol; Solvente: octyl ether	RRO	78,79

1.4 Catalisadores de PtCo/C, PtFe/C e PtNi/C para cátodos de células a combustível

A preferência pelos materiais bimetálicos para a reação de redução de oxigênio no cátodo em relação à Pt/C é atribuída a diversos fatores, dentre eles, a rugosidade da superfície devido à remoção de alguns metais base, ao qual aumenta a área superficial da Pt⁸¹; a distância mais favorável da interação Pt-Pt⁸²; vacância dos orbitais d da Pt^{82,83} e distribuição de átomos sobre a superfície⁸⁴.

Resultados divergentes sobre a atividade catalítica^{82,85} e dissolução dos componentes menos nobres em PEMFC⁸¹ sugerem a possibilidade de diferentes propriedades eletroquímicas interferirem no desempenho do catalisador em materiais bimetálicos suportados⁸⁶. Assim, o aumento da atividade catalítica da RRO observado em eletrodos de difusão de gás para diferentes catalisadores baseados em ligas de Pt seria atribuído a fatores específicos, como tamanho de partícula do catalisador ou a fatores estruturais do eletrodo.

A forte correlação entre o tamanho, estrutura e atividade catalítica foi estudado em vários sistemas interessantes, por exemplo, PtNi, PtCo e AuPt^{63,64,68-70,87}. Nanoligas de AuPt têm se mostrado como um sistema intrigante em termos das propriedades sinérgicas únicas^{63,69,70}.

Mukerjee e col.⁸⁸ e Min e colaboradores³⁷ atribuíram o aumento da atividade catalítica da Pt, frente a RRO à combinação de efeitos eletrônicos (vacância da banda d da Pt) e geométricos (distância da ligação interatômica Pt-Pt). Min e colaboradores³⁷ investigaram o efeito do tamanho de partícula e da distância Pt-Pt na atividade catalítica. Os autores observaram uma menor atividade catalítica com o aumento do tamanho das partículas. Foi observada também uma maior atividade catalítica com uma menor distância interatômica Pt-Pt.

Catalisadores de PtCo, PtCr e PtNi suportados em carbono de alta área superficial foram preparados por Shukla e colaboradores⁸⁹ e Min e colaboradores³⁷. Shukla e col.⁸⁹ prepararam PtCo/C com composição nominal atômica 1:1 a partir de Pt/Vulcan XC-72 com 16% de metal disperso. Os autores observaram que os catalisadores constituídos por PtCo/C exibiram uma maior atividade catalítica para a RRO em comparação às demais ligas (Cr e Ni) e à Pt/C. Estes autores também notaram uma mudança na estrutura cristalográfica para as ligas de Pt em relação à Pt pura através de estudos de difração de raios-X (DRX). Uma estrutura com fase tetragonal de face centrada foi formada para os catalisadores PtCo/C e PtCoCr/C. Nestes estudos, os autores não discutiram o efeito do parâmetro de rede e nem da formação de liga.

Min e col.³⁷ prepararam catalisadores de PtCo/C a partir do catalisador comercial de Pt/C com 10% de Pt. Quantidade apropriada de solução de CoCl_2 foi adicionada lentamente à solução contendo Pt/C. A composição atômica obtida foi Pt:Co 3:1. Os catalisadores foram tratados termicamente entre 700 e 1100 °C por

2,5h em atmosfera redutora (10% de H_2 + 90% de N_2). Os autores observaram que com o aumento da temperatura do tratamento térmico aumenta o tamanho de partículas de 3,0 para 8,6 nm e o parâmetro de rede dos “clusters” de Pt decresce de 0,3923 para 0,3855 nm. Os autores observaram, em testes feitos para a RRO, que as ligas de catalisadores à base de Pt mostram melhoras significativas na atividade específica quando comparada a Pt sozinha como catalisador, mantendo a mesma área de superfície. De acordo com os autores a distância interatômica Pt-Pt é menor para as ligas, o que é favorável para a adsorção do oxigênio.

Xiong e col.³⁶ prepararam catalisadores de ligas bimetálicas PtCo, PtFe, Ni e Cu sobre carbono Vulcan XC-72R (20% em massa) pela redução da mistura dos sais precursores com formiato de sódio. O tamanho de partícula encontrado para os catalisadores foi da ordem de 3,6 nm e 4,5 nm, com e sem borohidreto de sódio, respectivamente. Dentre os vários catalisadores investigados, o catalisador de PtCo mostrou a melhor atividade catalítica. Enquanto os tratamentos térmicos suaves a temperaturas moderadas (200 °C), em atmosfera redutora, melhoraram a atividade catalítica devido a uma limpeza dos óxidos superficiais, o recozimento a temperaturas elevadas (900 °C) diminui a atividade devido ao aumento no tamanho de partícula.

Sakamoko et al.⁹⁰, para reduzir a carga de Pt em células, sintetizaram nanopartículas de PtNi octaédricas de face (111) suportados em carbono (PtNi NPs/C), utilizando um novo método químico, e avaliaram o efeito da redução da carga de Pt na durabilidade em células a combustível PEM. As caracterizações físicas mostraram que as partículas sintetizadas têm tamanho de 10-15 nm. A atividade mássica das nanopartículas octaédricas de PtNi NPs/C como cátodo em células a combustível foi cerca de 3,4 vezes maior do que a dos catalisadores Pt comerciais. Na avaliação da atividade da RRO das PtNi octaédrica a atividade e a atividade específica (atividade por área ativa) foram 6,0 e 17,9 vezes mais elevada do que aquelas do comercial de Pt/C, respectivamente. Isto corresponde a uma redução de 71% de Pt para o cátodo. Em ensaios cíclicos de potenciais, as nanopartículas sintetizadas também exibiram uma melhor durabilidade do que os catalisadores de Pt comerciais.

Em outro estudo, Chung et al.⁹¹ compararam dois tipos de nanopartículas com uma composição superficial diferente. As nanopartículas bimetálicas de Pt_1Fe_x com

uma superfície rica em Fe foram preparadas através de reações químicas usando etanol anidro e posterior adição de agente redutor NaBH_4 . Para desenvolver a superfície mista de Pt-Fe, um tratamento térmico em atmosfera redutora H_2 (5%)/Ar (95%) foi efetuado. Os autores sintetizaram catalisadores altamente dispersos Pt_1Fe_x suportado em carbono ($x = 1, 2, \text{ e } 3$) com a superfície rica em Fe (tamanho de partícula de aproximadamente 2nm), através de uma interação preferencial de um agente de proteção e o metal. As nanopartículas com superfície mista de Pt-Fe, preparadas mostraram uma clara dependência das características eletrônicas e eletroquímicas da quantidade de Pt e de Fe, possivelmente por causa da interação entre estes dois metais na superfície dos eletrocatalisadores. Comparada a Pt, as nanopartículas Pt_1Fe_2 com a superfície Pt-Fe mista mostraram o maior aumento na atividade para a RRO. Segundo os autores, isso é resultado do desenvolvimento de uma estrutura mais estável eletroquimicamente da superfície mista de Pt-Fe. Este estudo demonstrou que as propriedades das nanopartículas de Pt-Fe podem ser ajustadas usando a composição da superfície em vez de grandes quantidades da composição.

Sievers e colaboradores⁹² sintetizaram catalisadores mesoporosos com maior atividade para a RRO para células a combustível do tipo PEM por sputtering alternado de camadas de Pt e Co em camadas de difusão de gás. O Co foi utilizado como molde para a síntese de uma nanoestrutura Pt porosa. O Co depositado no limite da camada de Pt dissolve-se em condições ácidas, resultando num catalisador de Pt mesoporoso o que é vantajoso para os catalisadores de difusão de gás. Os parâmetros microestruturais e composicionais foram otimizadas de modo a obter uma elevada corrente cinética e um baixo sobrepotencial de início para a RRO. A atividade mais elevada de massa de Pt foi encontrada a uma espessura total da camada de 30,5 nm. Nos testes de meia célula foi mostrado que a melhor espessura da camada de Co foi a de 2 nm. Para resumir as conclusões dos autores, a corrente cinética encontrada apresentou um aumento num fator de 16 vezes e a corrente normalizada por massa na célula PEM apareceu aumentada por um fator de 7 vezes maior do que catalisador de Pt comercial.

Em outro trabalho, Cortes-Escobedo et al.⁹³ prepararam misturas de pós de platina com níquel ou cobalto a fim de obter ligas mecânicas de $\text{Ni}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ ou $\text{Co}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ por moagem de alta energia. Os resultados da estrutura cristalina,

morfologia e desempenho eletrocatalítico são apresentados para pós-ativados mecanicamente depois de 3 e 9h em moinho de bola. Após 9 horas de moagem com esferas, em ambos os casos, as soluções sólidas mostraram o aparecimento de NiO e de CoO ou ZrO associado com uma reação redox com o meio de moagem. A atividade eletrocatalítica foi determinada utilizando voltametria cíclica e varredura linear. A liga $\text{Co}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ moída durante 9h mostrou uma atividade eletroquímica mais elevada para a reação de redução de oxigênio (ORR), em comparação com as outras amostras, incluindo Pt comercial. O grau da atividade eletroquímica da RRO foi correlacionada com a presença de ZrO, o que poderia afetar a adsorção de oxigênio e melhorar a atividade catalítica durante a reação de redução do oxigênio.

Schenek e colaboradores⁹⁴ relataram que muitos dos catalisadores encontrados na literatura apresentam excelente desempenho em experimentos ex-situ. No entanto as trabalhosas rotas de síntese destes materiais não contribuem para uma produção eficiente e econômica do conjunto membrana-eletrodos (MEA). Os autores apresentam um método de preparação do catalisador de Pt-Co/C econômico, flexível apropriado para uma produção em larga escala do MEA. A carga de platina nos materiais foi de $1,00 \text{ mg cm}^{-2}$. A fim de se obter uma deposição barata e fácil dos catalisadores, os autores obtiveram os melhores resultados com uma solução de impregnação, tendo uma razão molar de Pt:Co de 1:5. A solução continha ácido hexacloroplatínico, nitrato de cobalto, etilenoglicol como agente redutor e 2-propanol/água ultrapura (1:1) como solvente, tensoativo não-iônico à solução precursora para evitar que as nanopartículas se aglomerassem durante a redução. A redução dos metais foi iniciada por um tratamento térmico suave a 240°C em atmosfera de nitrogênio. O catalisador de Pt-Co/C preparado pelos autores mostrou um desempenho igual ao disponível comercialmente durante 600 horas de funcionamento sob carga constante, apesar de o catalisador comercial ter uma carga significativamente mais elevada de Pt no cátodo.

Stassi e colaboradores⁹⁵ prepararam um catalisador de Pt-Co suportado em óxido de titânio dopado com Ta e estudaram seu desempenho para a RRO em uma PEM, operando entre 80 e 110°C com diferentes humidades relativas (100% e 33% de HR). As nanopartículas de Pt e Pt_3Co dispersos no óxido de Ti dopado com Ta apresentaram um tamanho de cristalito de 3,9 e 2,9 nm, respectivamente. Estes catalisadores foram testados na PEMFC contra um eletrodo Pt_3Co suportado em

carbono de tamanho de cristalito semelhante ($\text{Pt}_3\text{Co/C}$). Sob condições de funcionamento semelhantes às de automóveis, isto é, a temperaturas intermediárias (110°C), e na presença de uma humidade relativa baixa (33%), o PtCo suportado no óxido tem desempenho próximo ao catalisador Pt_3Co . O desempenho de PtCo/óxido foi melhor do que a de Pt/óxido sob todas as condições operacionais estudadas. O catalisador PtCo suportado no óxido mostrou uma área de superfície eletroquimicamente ativa inferior e maior resistência ôhmica quando comparado ao catalisador suportado em carbono. Segundo os autores, em testes de estabilidade o catalisador suportado no óxido mostrou-se promissor em termos de estabilidade eletroquímica e para aplicações automotivas.

Além de catalisadores bimetálicos, alguns autores têm estudado catalisadores formados por ligas ternárias, promissores para a RRO, como por exemplo, Knani et al.⁹⁶ prepararam catalisadores de Pt-Co-Sn suportados em carbono para estudar a atividade catalítica frente a RRO em meio ácido. O catalisador foi preparado pelo método de impregnação usando NaBH_4 como agente redutor. Usando a técnica de eletrodo de disco rotatório (EDR), a atividade eletrocatalítica do catalisador de Pt-Co-Sn/C quando comparado com Pt/C e os seus homólogos binários, fabricados com o mesmo método de síntese, mostraram a seguinte sequência de desempenho: $\text{Pt-Co-Sn/C} > \text{Pt-Sn/C} > \text{Pt/C} > \text{Pt-Co/C}$. Além disso, a redução de O_2 prossegue principalmente através da via de 4 elétrons em todos os eletrodos, e os autores concluíram que a incorporação de Sn no catalisador é baixa, porém melhora significativamente a atividade catalítica para a RRO em comparação com os catalisadores binários semelhantes, o que pode ser o resultado da modificação da afinidade por óxidos das nanopartículas de PtCoSn.

Em outro estudo, Tamaki e colaboradores⁹⁷ relataram que catalisadores intemetálicos de $\text{Pt}_2\text{FeCo/C}$ e $\text{Pt}_6\text{FeCo/C}$ apresentam tanto maior atividade quanto maior durabilidade como cátodo de um MEA, sob condições reais de operação em uma PEM, quando comparados com um comercial de Pt/C. A atividade por massa do $\text{Pt}_2\text{FeCo/C}$ é cerca de duas vezes mais elevada que a de um catalisador comercial de Pt/C, enquanto o catalisador de $\text{Pt}_6\text{FeCo/C}$ tem atividade ligeiramente maior do que um comercial de Pt/C. Durante o ciclo de ensaio de durabilidade de carga, a área de superfície eletroquímica ativa do catalisador de $\text{Pt}_2\text{FeCo/C}$ é constante, enquanto que de $\text{Pt}_6\text{FeCo/C}$ diminui, embora diminua menos do que a de

um comercial de Pt/C. Os autores concluíram que esses catalisadores intermetálicos são promissores como catalisadores catódicos de células PEM.

Além disso, muitos estudos vêm destacando o efeito do tamanho de partículas na atividade catalítica para a RRO. Alguns trabalhos^{98,99} mostram que a atividade diminui quando o tamanho de partículas aumenta enquanto que Kinoshita¹⁰⁰ argumenta que a atividade aumenta, passa por um máximo e então decresce com a diminuição do tamanho de partículas. Adicionalmente, a aglomeração de Pt causa um decréscimo no desempenho do catalisador devido ao decréscimo da área superficial da Pt por unidade de massa deste metal.

Contudo, as conclusões a respeito da atividade catalítica frente à RRO são contraditórias e na maioria dos casos as conclusões obtidas dos trabalhos fundamentais são difíceis de transportar para os sistemas tecnológicos. Por isso, é relevante nas condições operacionais de células a combustível unitárias, avaliar o desempenho dos catalisadores sob condições operacionais.

1.5 Ampliação de escala

O desenho básico de uma célula unitária consiste de dois eletrodos porosos que tem suas superfícies altamente catalíticas (os eletrocatalisadores) ligados (um de cada lado) a uma membrana de um polímero condutor de prótons, o eletrólito polimérico sólido. Por trás, os eletrodos de difusão de gás (EDG) estão em contato com placas que contém canais através dos quais um combustível gasoso é distribuído ao ânodo e um gás oxidante é distribuído ao cátodo. O contato elétrico é feito através destas placas de distribuição do fluxo de gases. O conjunto membrana eletrodos (MEA) é o centro eletroquímico do sistema. Os eletrodos são porosos e de elevada área superficial, sendo chamados eletrodos de difusão de gás, e normalmente construídos contendo duas camadas porosas conhecidas como camada difusora e camada catalisadora. A camada difusora cumpre as funções básicas de distribuir o gás reagente, facilitar a remoção dos produtos e conectar eletricamente a camada catalisadora aos circuitos elétricos externos. A camada difusora é geralmente composta de um papel ou tecido de grafite recoberto com carbono e Teflon® e atua como suporte mecânico do eletrodo.

Um dos principais objetivos das pesquisas na área de células a combustível é ampliação de escala visando ao desenvolvimento de módulos de PEMFC para

aplicações práticas, em sistemas portáteis como telefones celulares, lap-tops, etc, e em sistemas móveis como os veículos elétricos em geral. Para isto, é necessário que se iniciem os estudos com o desenvolvimento de sistemas operacionais de menor potência, mas que progridam para atender a alguma faixa de consumo de maior porte.

No plano fundamental da eletrocatalise das reações das células a combustível, as pesquisas visam principalmente ao desenvolvimento dos eletrocatalisadores e o conhecimento dos mecanismos das reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito.

No campo da aplicação prática, a necessidade de entendimento do processo catalítico total está acoplada com o conhecimento de como produzir as propriedades em escala desejada num sistema operacional.

1.5.1 Problemas associados à ampliação de escala

O trabalho de investigação, desenvolvimento e testes de sistemas de protótipos de células a combustível ainda não é uma tecnologia bem estabelecida. O desenvolvimento de metodologias que permitam que sejam construídos modelos a partir de um sistema de laboratório de pequena escala, necessitam ser incrementados e modificados, para serem utilizados em testes de sistemas de maior escala, uma vez que estes são mais complicados, e apresentam problemas associados ao aumento de escala da célula.

As células a combustível de membrana de troca de prótons têm muitas vantagens, tais como baixa temperatura operacional, alta densidade de potência e um bom desempenho dinâmico. Estas características tornam a PEMFC o candidato mais promissor e atraente para aplicações de transporte. No entanto, o custo de célula a combustível e o tempo de vida são os dois desafios mais importantes para a ampla utilização no transporte. Eletrocatalisadores de células a combustível ainda são um importante fator de custo, devido ao seu conteúdo de metal nobre. Avanços tecnológicos atuais sobre catalisadores são esperados para reduzir drasticamente o preço dos sistemas nos próximos anos. Sistemas de células a combustível automotivas têm por obrigação serem tão duráveis e confiáveis como motores automotivos atuais, ou seja, 5000 h. O desempenho dos sistemas atuais diminui

substancialmente após 1000 h. Assim, é necessário identificar os mecanismos de degradação dos componentes de células a combustível em condições operacionais para minimizar os seus efeitos e assim atingir as especificações de desempenho.

Células a combustível não são operadas por si só, mas requerem a ajuda de auxiliares, tais como compressores, conversores e inversores AC/DC. Um problema na célula a combustível (em que o hidrogênio e o oxigênio são convertidos em água, eletricidade e calor) pode ter consequências importantes no funcionamento do sistema de conversão de energia global: o desempenho pode ser reduzido, obrigando a operação a ser parada, com possíveis danos aos componentes da célula ou a um dos auxiliares.

A identificação dos problemas e compreensão dos processos físicos envolvidos é extremamente necessária para estabelecer o diagnóstico preciso da causa do desempenho reduzido.

A queda de desempenho de células a combustível pode ser causada pela degradação de um dos seus componentes, por exemplo, furos de vazamento na membrana, envelhecimento drástico dos catalisadores, a destruição parcial do eletrodo - por inundação significativa da célula - diminuição da aderência das camadas de eletrodo à membrana. Os problemas acima são geralmente observados por voltagem anormal da célula. Dependendo do significado da degradação física, a célula defeituosa pode comportar-se como um conversor de energia com desempenho muito inferior, ou, por exemplo, como um componente elétrico passivo de resistência ôhmica. Embora observadas pela maioria dos operadores de células a combustível, tais disfunções foram pouco investigadas até agora. A grande problemática reside no fato desses problemas se apresentarem com características e intensidades diferentes em sistemas de pequena e grande escala, e como agravante os sistemas de escala maior apresentam problemas operacionais que não podiam ser notados, ou considerados desprezíveis em sistemas de pequena escala. Essa combinação de fatos torna necessário o estudo de células a combustível em sistema de escala maior.

A primeira etapa para ampliação de escala envolve a otimização da estrutura da membrana e conjunto eletrodos-membrana (MEA). O MEA é o coração da célula PEMFC: sua estrutura e composição é de vital importância para minimizar todas as formas de perda de sobrepotencial e minimizar a carga de metal nobre (e, portanto o

custo por kW) no EDG, pela melhor utilização da área superficial das nanopartículas do eletrocatalisador. Para isto, diversos parâmetros devem ser considerados para o controle total do processo, como por exemplo, balanço de água para umidificar as membranas adequadamente, pressão e condições de pré-saturação dos gases reagentes, distribuição dos gases, controle da temperatura de operação, etc., visando, entre outras coisas, atingir maior tempo de vida das PEMFC para utilização na geração de energia. Portanto, o aumento deve ser feito passo a passo partindo, por exemplo, de células de 5 cm², passando por células de 50cm² e chegando a 200 cm², sendo que o primeiro passo a otimização dos MEA¹⁰¹.

Estes estudos experimentais podem basicamente ser conduzidos primeiro através da medida da célula completa, seguido da análise da distribuição de corrente dentro dos eletrodos de difusão a gás, tanto no cátodo como no ânodo.

1.5.2 Medidas de distribuição de corrente

O desempenho de uma PEM é afetado por muitos fatores, tais como a temperatura da célula, umidificação da membrana, as pressões parciais dos gases reagentes, a configuração de canais na placa bipolar, as características do MEA entre outros.

A gestão térmica e de água na célula PEM é essencial para o seu funcionamento adequado. A membrana polimérica deve estar em um estado altamente hidratado para facilitar o transporte de prótons. Se não houver água suficiente, a membrana desidrata e a sua resistência à condução de prótons aumenta abruptamente. Por outro lado, se há um excesso de água pode ocorrer inundação do eletrodo, resultando no preenchimento dos poros da camada difusora, bloqueando ou dificultando o transporte de reagente para o eletrodo. Na prática, a umidificação de combustíveis utilizados no ânodo e/ou na espécie oxidante no cátodo, fornece hidratação suficiente para a membrana. Entretanto, como há formação de água na camada de catalisador catódico e a água tende a migrar do lado do ânodo para o lado do cátodo, torna-se necessário evitar inundações no cátodo para obter um bom desempenho durante o funcionamento das células a combustível.

Durante o funcionamento da célula a combustível, uma não homogeneidade da concentração dos reagentes, bem como as outras influências (tais como a pressão de contato, a distribuição da temperatura, a gestão da água, etc) ao longo dos canais de fluxo de gás podem causar uma distribuição de corrente não uniforme sobre a área dos eletrodos.

A distribuição de corrente não uniforme, acompanhada pela da produção de água e produção de calor não uniforme no cátodo, têm impactos negativos significativos sobre a durabilidade e custo desses dispositivos, o que torna impraticável a sua utilização.

A distribuição local de corrente da célula a combustível pode ser consideravelmente afetada por condições de funcionamento da célula, tais como o tipo de canais para o percurso do gás, o fluxo de gás, os fatores que podem influenciar o transporte de massa dos reagentes, especialmente nas células grandes, podem ter um papel fundamental no desempenho da célula. Como um exemplo deste problema, podemos citar a depleção de reagente ao longo do canal de escoamento de gás, o que leva a uma alteração na corrente, comparando a corrente do canal de entrada e de saída de gás (portanto, há uma queda do desempenho da célula). Diferentes geometrias do fluxo de gás, em alguns casos, podem resultar em complexas distribuições de corrente sobre o MEA¹⁰²⁻¹⁰⁴.

Todas as heterogeneidades descritas podem causar a degradação do MEA, principalmente porque as variáveis não são as mesmas em toda a área do eletrodo e, conseqüentemente, as reações eletroquímicas não ocorrem da mesma forma em todos os pontos do MEA¹⁰⁵. Com isso a determinação da distribuição de corrente é fundamental para compreender os fenômenos-chave, incluindo a gestão da água, e os efeitos de distribuição de reagentes, dentre outros.

Assim, é muito importante ter uma ideia da influência dos diferentes parâmetros sobre o desempenho da célula a combustível. Isto pode ser conseguido por medidas de densidade de corrente no interior da célula a combustível em vez de medir a corrente integrada de todo o MEA da célula a combustível.

Várias técnicas para medidas de distribuição de corrente são apresentadas na literatura. Uma das primeiras técnicas para este tipo de medida foi desenvolvida por Clegborn et al.¹⁵, onde usaram uma placa de circuito impressa (PCI) segmentada, colocada no lado da placa de fluxo do cátodo da PEMFC de canal simples, para

assegurar potencial igual ao longo do canal. Uma carga eletrônica foi utilizada como sensor de diferença de potencial diretamente sobre o PCI.

A partir daí várias pesquisas experimentais têm sido publicadas relativas à distribuição local de corrente em PEMFC¹⁰⁶⁻¹¹⁶. Schneider¹⁷ e colaboradores discutiram vários métodos para medidas da distribuição de corrente em células a combustível, concluindo que técnicas não reativas são necessárias. O método de medida pode causar quedas de voltagem que influenciam a corrente. Os autores usaram um transdutor de corrente magnético. Entretanto, a desvantagem desta tecnologia é que ela é sensível à temperatura e não serve para frequências acima de 1 kHz.

Alguns trabalhos utilizam simulação numérica¹¹⁷⁻¹²¹. Porém, estudos confrontando resultados experimentais e numéricos são bastante escassos.

Evidências experimentais não somente confirmam os resultados calculados numericamente, mas também conduzem a um melhor entendimento da natureza das reações eletroquímicas ocorrendo dentro da célula. Portanto a distribuição de corrente local pela medida direta pode oferecer referência para o melhor desenho dessas células, módulos e até mesmo em sistemas de PEM.

Existem alguns trabalhos sobre otimização de geometria do canal de fluxo para células a combustível PEM convencionais^{102,105}. No entanto, as diferenças conhecidas entre operar à temperatura mais baixa ou mais alta do que o ponto de ebulição da água sugere que não é razoável extrapolar os resultados das células a combustível de alta temperatura e baixa temperatura. No trabalho realizado por Lobato e col.¹⁰⁵ concluiu-se que por meio dos mapas de distribuição de corrente, é possível determinar os pontos fracos de uma geometria específica ou o reagente que está a causar os problemas de transferência de massa. Esta técnica é uma boa ferramenta adicional para o progresso no projeto de célula a combustível e detectar possíveis falhas durante a operação.

Como descrito anteriormente, numerosos parâmetros influenciam o desempenho da célula a combustível, de modo que cada alteração do parâmetro afeta a eficiência da célula a combustível de uma maneira diferente. Para projetar células a combustível, é importante compreender o impacto das condições de operação e das propriedades dos materiais, tais como a GDL, CL e PEM. Estudos da distribuição de espécies não homogênea induzida pela geometria dos canais de

fluxo de gás são importantes para erradicar perdas de tensão para uma dada densidade da corrente.

O design dos canais de fluxo de uma célula tem uma grande influência na distribuição de reagentes, na gestão de água, perdas de potência, e, conseqüentemente, no desempenho da célula.

Para a PEM os parâmetros operacionais são muito importantes, portanto, é de extrema relevância estudar essas influências, e a técnica de distribuição de corrente tem-se mostrado uma ferramenta fundamental para isso, motivando assim seu uso e estudo neste trabalho.

2 CAPÍTULO II - Objetivos

Os objetivos gerais deste trabalho são: a) sintetizar eletrocatalisadores de Pt e ligas de Pt e realizar o respectivo estudo da atividade eletrocatalítica frente à reação de redução de oxigênio; b) desenvolver e montar o sistema para medidas de distribuição de corrente e ampliação de escala visando aperfeiçoar as condições de preparação do conjunto eletrodo membrana (MEA) quanto às condições de operação da célula e avaliar a melhor geometria.

2.1 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar eletrocatalisadores de Pt e ligas de Pt-M (M: Fe, Ni e Co) homogêneos em tamanho (monodispersos) e composição atômica.
- Avaliar e modificar as rotas de síntese utilizadas.
- Avaliar a atividade eletrocatalítica dos catalisadores para a reação de redução de oxigênio na célula a combustível unitária.
- Correlacionar as propriedades físicas e químicas (tamanho, composição, cristalinidade) com a atividade eletrocatalítica para a RRO na célula a combustível unitária.
- Avaliar comparativamente o desempenho eletrocatalítico destes materiais.
- Desenvolver e monitorar o sistema para medidas de distribuição de corrente e ampliação de escala.
- Aperfeiçoar as condições de preparação do conjunto eletrodo membrana (MEA) quanto às condições de operação da célula e avaliar a melhor geometria (I-Serpentina 6; II- Serpentina ininterrupta 2; III-Paralelo)
- Avaliar desempenho dos eletrocatalisadores (comerciais ou sintetizados) em células de 50 cm², visando identificar os problemas do aumento de escala.

3 CAPÍTULO III – Parte Experimental

3.1 Preparação dos eletrocatalisadores

A utilização destes catalisadores na forma de nanopartículas é importante para aumentar a área de superfície, o que permite diminuir a quantidade de metal nobre. As propriedades de nanopartículas dependem fortemente das condições de preparação e, no caso da eletrocatalise, é importante se obter elevada homogeneidade, tanto de forma quanto de tamanho, e também um adequado controle da dispersão e da composição, pois todos esses fatores determinam a atividade eletrocatalítica do material.

Para este trabalho foram utilizadas duas rotas de síntese: i) síntese do ácido fórmico; e ii) síntese do etilenoglicol modificada:

3.2 Método do ácido fórmico

A metodologia de preparação dos eletrocatalisadores de Pt-M/C (M=Co, Fe e Ni) consistiu em adicionar 50mL de $0,5\text{mol.L}^{-1}$ de solução aquosa de ácido fórmico (Sigma Aldrich® ; 98,0%) em carbono Vulcan®, variando se o pH entre ácido ou básico de acordo com a necessidade. A mistura foi aquecida a 80 °C, em atmosfera de ar, ou gases redutores, como por exemplo: gás hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) ou ainda mistura de 2% CO/ H_2 . Preparou-se uma solução contendo ácido hexacloroplatínico hexahidratado (Alfa Aesar®; 99,9%), cloreto de cobalto II (Sigma Aldrich®; 34,0% m/m Co), ou cloreto de ferro II, ou acetato de níquel II. A solução com os precursores foi adicionada lentamente. Esperou-se 10 minutos após a adição dos precursores. O material obtido foi filtrado com etanol e água, e posteriormente seco em estufa a 80 °C por 2 horas. Prepararam-se catalisadores com razão de 20% m/m de metal em carbono com razão atômica nominal de Pt:M de 70:30 para todos os catalisadores sintetizados.

Foram propostas três variações na rota sintética, com a finalidade de aumentar a incorporação de cobalto na platina: i) borbulhamento de diferentes gases

redutores no meio reacional e *ii*) variação do pH do meio reacional e *iii*) tempo de síntese.

3.3 Método do etilenoglicol

Uma modificação proposta baseada no trabalho de Zhao, J.; et. al.¹²², consistiu em adicionar a um balão de três bocas sob atmosfera ambiente e agitação magnética, carbono de elevada área superficial (Vulcan XC-72) e etilenoglicol, sendo aquecidos até 160°C. O sistema foi mantido nessa temperatura por 10 min. Nesse momento foram adicionadas ao sistema, solução dos precursores metálicos, ácido hexacloroplatínico hexahidratado, cloreto de cobalto II, ou cloreto de ferro II, ou acetato de níquel II e quantidades adequadas de acetato de sódio (utilizado como agente estabilizante). A mistura final foi mantida sob aquecimento por 10 minutos. Em seguida, a dispersão foi resfriada e o material obtido foi filtrado e seco nas mesmas condições utilizadas na síntese do ácido fórmico. Prepararam-se catalisadores com razão de 20% m/m de metal em carbono com razão atômica nominal de Pt:M de 70:30 para todos os catalisadores sintetizados.

3.4 Caracterização Física

A caracterização física dos materiais foi realizada por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), por difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão(TEM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

3.4.1 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

A técnica de EDX foi utilizada para obtenção da proporção mássica entre o carbono e os metais e também a proporção atômica entre a platina e o segundo metal. O equipamento usado foi um espectrômetro Zeiss-Leica/440 com detector de SiLi. As amostras enviadas para análise eram pastilhas de 1,6 mm de diâmetro, preparadas pela maceração do catalisador (aproximadamente 10 mg) com uma emulsão de Teflon® 0,5% e afixadas em um suporte com cola de prata. Foram

obtidos valores para 3 pontos da amostra, sendo utilizada uma média desses valores como resultado.

3.4.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

As características estruturais dos catalisadores foram analisadas por DRX, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) gerado a 40 kV e 20 mA em um difratômetro (RIGAKU – ULTIMA IV). Os experimentos foram realizados a uma velocidade de varredura de 1° min^{-1} para 2θ entre 10° a 100° . Os tamanhos médios de cristalito dos catalisadores foram determinados baseados no pico dos planos (220) da Pt.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão(TEM)

Para os estudos de composição, morfologia e distribuição de tamanho das nanopartículas utilizou-se um microscópio da Philips CM 120, operando a 120 keV. Para realizar a análise de TEM, as amostras foram dispersas em etanol sob ação de ultrassom e depois depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com carbono. A análise da distribuição dos tamanhos de partículas foi feita medindo-se no mínimo o diâmetro de 100 partículas.

3.4.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas na linha de luz síncrotron SXS dentro do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron do Brasil (LNLS)¹²³. Os espectros de XPS foram coletados usando uma energia de fótons incidentes (E_{ph}) de 1840 eV, provenientes de um monocromador de cristal duplo de InSb (111). O analisador de elétrons hemisférico (Specs – Phoibos 150) foi ajustado para uma *pass energy* de 20 eV com 0,2 eV de *step energy* e 200 ms/point como tempo de aquisição. A resolução global de energia alcançada foi de cerca de 0,2 eV a $E_{\text{ph}} = 1840 \text{ eV}$. A pressão de base da câmara de análise foi $1.3 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$. A calibração da energia dos fótons no monocromador foi

feita utilizando a borda K do Si (1839 eV). Uma calibração adicional do analisador de energia foi realizada utilizando um padrão de folha de ouro (Au 4f). Todas as medidas de XPS foram realizadas a temperatura ambiente usando um ângulo de inclinação de 45°. A contribuição inelástica dos espectros de nível eletrônico dos orbitais Pt 4f e Co 2p foram subtraídas utilizando método de Shirley. A composição da camada superficial foi determinada a partir da relação entre as áreas dos picos, corrigidos por fatores de sensibilidade dos elementos correspondentes. Os espectros foram ajustados sem colocar restrições, usando múltiplos perfis de Voigt para Pt e Co. A largura à meia altura (FWHM) variou entre 1,6 e 2,0 eV e a precisão das posições de pico foi de $\pm 0,2$ eV.¹²⁴

3.5 Caracterização Eletroquímica

3.5.1 Testes em camada ultrafina

Para avaliação eletroquímica dos catalisadores, preparou-se uma suspensão do material sintetizado, com álcool 2-propanol e solução de Nafion® 6%. Depositou-se uma camada fina, de 28 μg de metal/ cm^2 , sobre um eletrodo de carbono vítreo. A célula eletroquímica utilizada foi de três eletrodos: de trabalho (material em camada ultrafina); auxiliar de Pt; e de referência reversível a hidrogênio (ERH). Todos os experimentos foram realizados a 25 °C em atmosfera de argônio.

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}), a 50 mVs^{-1} , entre 0,05 e 0,8 V vs ERH e entre 0,05 a 1,0 V vs ERH.

3.5.2 Testes em Célula Unitária

Os eletrodos de difusão de gás são compostos de duas camadas, uma camada difusora e uma camada catalisadora. A camada difusora utilizada foi composta de tecido de carbono (PWB-3, Stackpole) recoberto por pó de carbono (Vulcan XC-72R) e Teflon®. Sobre a camada difusora foi depositada, uniformemente, a camada catalisadora composta de solução de Nafion® (6,0%, DuPont) e do catalisador de Pt (para o ânodo) e Pt-M (para cátodo). Os eletrodos (ânodos e cátodos) com uma carga de 0,4 mgPt.cm^{-2} . O ânodo foi mantido

constante, sendo produzido com catalisador de Pt/C comercial da E-TEK® (30%Pt/C). A membrana utilizada foi Nafion® 212, com 60µm de espessura, produzida pela DuPont. Os conjuntos eletrodos/membrana (MEA) foram preparados por prensagem a quente, 125 °C, 50 atm, por 120s.

Na sequência, o MEA preparado foi estudado através do levantamento de curvas de polarização de estado estacionário, obtidas galvanostaticamente em células a combustível unitárias. Estas medidas foram realizadas em uma estação de teste, provida de controladores de temperatura, reguladores de pressão e fluxímetros, utilizando oxigênio no cátodo e hidrogênio no ânodo.

3.5.3 Medidas de Distribuição de Corrente

Os MEAs foram preparados, com uma área de 50 cm², para realização das medidas no sistema de distribuição de corrente. Assim como descrito na seção 3.5.2, foram confeccionados eletrodos de difusão de gás de Pt/C 30% E-TEK® para ânodo e para o cátodo com os catalisadores preparados e otimizados, de área 50cm².

As medidas de distribuição de corrente foram realizadas sobre temperatura de operação da célula constante e pressão dos gases (pressão atmosférica) constante em ambos os eletrodos, utilizando inicialmente a configuração utilizando Ar/O₂ no cátodo e hidrogênio no ânodo. O eletrodo foi mapeado em 12x12 segmentos perfazendo um total de 144 coletores de corrente. As medidas foram realizadas em um equipamento “*current shunt scan da S⁺⁺ Simulation Services*”.

4 CAPÍTULO IV - Resultados e Discussão

4.1.1 Catalisadores de PtCo/C

Inicialmente a metodologia de preparação dos eletrocatalisadores de Pt e PtCo/C foi realizada em meio ácido como descrito na seção 3.2. Prepararam-se catalisadores com razão de 20% m/m de metal em carbono na razão atômica de Pt:Co de 70:30.

Para o catalisador de PtCo/C observou-se que durante a filtragem e lavagem do catalisador, o filtrado apresentou coloração azul, fornecendo um indício que parte do Co adicionado na síntese não foi reduzido.

A análise por difratometria de raios-X dos catalisadores sintetizados é apresentada na Figura 10.

Figura 10. Difratogramas de raios-X do catalisador de PtCo/C sintetizado e Pt/C. Os valores de 2θ são próximos a 40° , 46.3° , 67.9° , 81.4° e 86.7° correspondentes aos planos de difração (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura fcc da Pt (Ficha JCPDS 4-802).

A partir da análise dos difratogramas de raios-X, foi determinada, como descrito anteriormente, a distância inter-atômica entre os átomos de platina na estrutura fcc (d_{fcc}) pela equação 7¹²⁵: O tamanho médio de cristalito dos catalisadores foi calculado através da Equação de Scherrer¹²⁵:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\omega \cos \theta} \quad (7)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X (1,5406 Å), ω é a largura a meia altura do pico de difração (em radianos), e θ é o ângulo correspondente à reflexão de Bragg.

Os resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores de Pt/C e PtCo/C estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores sintetizados.

Pt:Co (nominal)	D (nm)	a_{exp} (Å)	d_{fcc} (Å)
100:0	4,6	3,92	2,77
70:30	3,0	3,92	2,77

Como observado nos dados da Tabela 2, o catalisador de PtCo/C, apresenta o mesmo valor de parâmetro de rede e de distância Pt-Pt que o catalisador de Pt/C, indício de que não há formação de liga de PtCo, fato já esperado, pois não se observa deslocamento dos picos de difração na imagem de DRX e, também pelo fato do resíduo de filtração dar indícios que o Co não foi reduzido.

Dados da literatura não apresentam um consenso geral sobre os catalisadores de PtCo/C. Muitos estudos analisando a síntese, estrutura, atividade e estabilidade do material tem sido feitos^{42,126-132}, porém devido à diversidade de rotas sintéticas, as propriedades físicas, e a atividade eletrocatalítica apresentam características e tendências diversificadas. Propriedades como tamanho de partícula, grau de liga, presença de óxidos e hidróxidos na superfície do catalisador, são diretamente influenciados pela rota sintética. Com isso, apesar do grande número de trabalhos publicados referentes a catalisadores de PtCo/C, fazer qualquer comparação entre os trabalhos é complicado pois os materiais sintetizados por cada autor diferem quanto ao tamanho de partícula e grau de liga.

Salgado et.al.¹³³, sintetizaram PtCo/C por meio da redução dos precursores metálicos em solução aquosa com borohidreto de sódio, em meio ácido e básico. Os

autores observaram que a melhor resposta catalítica do PtCo/C frente a RRO se dava para o catalisador sintetizado em meio básico, fato justificado pela diminuição da distância interatômica da Pt, causado possivelmente pela maior incorporação de Co. Entretanto, o aumento da quantidade de Co causou um aumento no tamanho médio das partículas (cerca de 15-30 nm).

Grande parte dos estudos mostram que a incorporação de Co na rede cristalina da Pt não ocorre durante o processo de síntese, sendo necessários tratamentos térmicos posteriores para forçar a incorporação de parte Co na fase liga a Pt dos catalisadores^{28,42,134}.

Em geral, ligas de Pt-M/C sintetizadas pela rota do ácido fórmico apresentam uma pequena quantidade do segundo metal no catalisador, fato este justificado pela pequena quantidade do íon formiato no meio reacional, que é o agente responsável pela redução dos metais. Essa limitação da quantidade do íon formiato pode ser explicada pela baixa constante de ionização do ácido fórmico ($K_i = 1,8 \times 10^{-5}$). Para ligas de PtRu/C, Kim et.al.¹³⁵ propuseram uma modificação na rota de síntese: a alcalinização do meio, pois a elevação do pH através da adição de uma base forte converte todo o ácido fórmico não dissociado em íon formiato. Com base nos bons resultados obtidos por Kim et.al. no aumento da incorporação de Ru na fase liga de PtRu/C, foram propostas duas modificações na rota sintética, com a finalidade de aumentar a incorporação de cobalto na platina: *i*) borbulhamento de H₂ ou mistura de 2% CO/H₂ no meio reacional, *ii*) variação do pH do meio reacional e *iii*) tempo de síntese.

Foram então sintetizados catalisadores de PtCo/C na composição nominal de 70:30 (Pt:Co), combinando o uso dos gases com a variação do pH do meio reacional (como descrito na seção experimental). Essas combinações forneceram cinco catalisadores, descritos abaixo:

- a) PtCo/C H₂ Meio Ácido (A)
- b) PtCo/C H₂/CO Meio Ácido (A)
- c) PtCo/C H₂ Meio Básico (B)
- d) PtCo/C H₂/CO Meio Básico (B)
- e) PtCo/C CO Meio Básico (B)

A análise dos materiais, sintetizados pela nova rota sintética, por difratometria de raios-X, é mostrada na Figura 11.

Figura 11. Difratogramas de raios-X dos catalisadores de PtCo/C sintetizados. Os valores de 2θ são próximos a 40° , 46.3° , 67.9° e 81.4° correspondentes aos planos de difração (111), (200), (220), (311) da estrutura cubica de face centrada (fcc) da Pt (Ficha JCPDS 4-802). Linha pontilhada representa a posição do pico de difração (220) da Pt.

Para estes novos catalisadores, foram calculados os tamanhos de cristalito, distância interatômica Pt-Pt e tamanho de cristalito, sendo as informações resumidas na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos da análise de DRX, EDX e TEM dos catalisadores de PtCo/C sintetizados.

Pt:Co (70:30)	D (nm)	a_{exp} (nm)	d_{fcc} (nm)
PtCo H ₂ A	3,1	0,391	0,277
PtCo H ₂ CO A	3,0	0,391	0,277
PtCo H ₂ B	3,3	0,389	0,275
PtCo H ₂ CO B	4,9	0,390	0,276

Foram realizadas análises do tamanho médio de partícula dos materiais sintetizados através de imagens de TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão), como mostradas na Figura 12.

Figura 12. Microscopia Eletrônica de Transmissão dos Catalisadores de PtCo/C Sintetizados.

Mediante a análise das imagens e dos histogramas, temos o tamanho médio das partículas para cada material, mostrados na Tabela 4:

Tabela 4. Resultados dos histogramas obtidos das microscopias de transmissão eletrônica para os catalisadores preparados.

Pt:Co (70:30)	Tamanho médio de partícula (nm)
PtCo H ₂ A	3,5
PtCo H ₂ CO A	4,2
PtCo H ₂ B	3,7
PtCo H ₂ CO B	4,9

Como observado, independente da presença de CO ou não no meio reacional, as partículas sintetizadas em meio ácido apresentam tamanhos médios maiores quando comparadas às sintetizadas em meio básico.

A Tabela 5 resume os dados obtidos por análise de medidas de energia dispersiva de raios-X para os catalisadores sintetizados.

Tabela 5. Dados obtidos por análise de medidas de energia dispersiva de raios-X.

Pt:Co (70:30)	Composição Pt:Co
PtCo H ₂ A	97:3
PtCo H ₂ CO A	99:1
PtCo H ₂ B	73:27
PtCo H ₂ CO B	71:29

A análise dos resultados de DRX e EDX mostram que não há quantidade significativa de cobalto incorporado nos materiais sintetizados em meio ácido, entretanto nos catalisadores sintetizados em meio básico, o teor de cobalto presente no catalisador é de quase 30%, como esperado. Pode se concluir que reações em meio básico, independente da atmosfera, proporcionam uma mais fácil incorporação do cobalto no material sintetizado.

Para avaliar melhor o efeito da incorporação de cobalto, foram realizadas medidas de XPS, com a finalidade de quantificar os diferentes estados de oxidação do Co, sendo possível assim estabelecer uma relação entre as quantidades de Co

metálico e óxidos de Co presentes no catalisador. A Figura 13 mostra os espectros de XPS somente para os catalisadores de cobalto sintetizados em meio básico.

Figura 13. Espectros dos orbitais 4f da Pt e 2p_{3/2} do Co para eletrocatalisadores de PtCo/C (Meio básico), preparados em atmosferas e tempo de síntese diferentes.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é um método confiável para a investigação intensiva do estado de oxidação dos átomos em algumas camadas superficiais de átomos dos materiais com ligações de valência parcialmente cheias.¹³⁶ Análises de XPS foram utilizadas para determinar os estados de oxidação químico e composições da superfície de Pt e Co no catalisador PtCo/C, comercial e sintetizados pelo método de ácido fórmico. A Figura 13 mostra o espectro de XPS dos orbitais Pt 4f e Co 2p_{3/2} para todos os materiais. O espectro de Pt foi deconvoluído em três componentes, com as respectivas energias de ligação (BEs): 71,4 eV, atribuído a platina de valência zero, 72,5 eV, atribuído ao PtO; e 74,7 eV, atribuído ao PtO₂.¹³⁷ As energias de ligação e a quantidade relativa dos diferentes componentes em diferentes catalisadores são resumidas na Tabela 6. A quantidade relativa de Pt(0) foi constante para todos os catalisadores, sendo em torno de 60%.

Para o ajuste do espectro de XPS do Co 2p_{3/2}, três estados de oxidação foram encontrados: Co metálico, Co²⁺ e Co³⁺, a 778,4±0,3 eV; 789,9±0,2 eV e 785,3±0,3 eV, respectivamente.¹³⁸ Outro pico foi ajustado em 783,0±0,3 eV, que contém dois estados de oxidação Co(II) e Co(III), e foi atribuído a CoOOH.¹³⁶ Perto de 788 eV, observa-se um pico que é normalmente observada para os compostos de metais de transição 3d, e que tem sido relacionado como um acoplamento entre elétrons desemparelhados no átomo (*multiplet splitting*) ou uma excitação múltipla de elétrons (chamados *shakeup*),¹³⁸ sendo ajustado como satélite. A relação da quantidade de óxidos de metais e Co é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Energia de ligação dos componentes dos orbitais 4f_{7/2} da Pt e 2p_{3/2} do Co para catalisadores de PtCo/C e porcentagem atômica para cada sinal.

Materiais PtCo/C	Composição da superfície (%) por XPS	Pico Pt 4f_{7/2}	Atribuição	Pico Co 2p_{3/2}	Atribuição
Etek	67:36	71.4 (62)	Pt (0)	778.4 (13)	Co (0)
		72.6 (17)	Pt (II) – Pt(OH) ₂	780.9 (39)	Co(II) – Co(OH) ₂
		74.6 (21)	Pt (IV) – PtO ₂	783.3 (17)	Co(II/III) – CoOOH
			PtO ₂ .nH ₂ O	785.3 (17)	Co(III) – Co ₂ O ₃
				788.3 (13)	<i>Satellite</i>
H₂	70:30	71.4 (54)	Pt (0)	778.4 (11)	Co (0)
		72.5 (31)	Pt (II) – PtOH ₂	780.9 (38)	Co(II) – Co(OH) ₂
			Pt (IV) – PtO ₂	783.0 (20)	Co(II/III) – CoOOH
		74.7 (15)	PtO ₂ .nH ₂ O	785.3 (19)	Co(III) – Co ₂ O ₃
				788.1 (12)	<i>Satellite</i>
CO	47:53	71.3 (58)	Pt (0)	778.4 (5)	Co (0)
		72.4 (28)	Pt (II) – PtOH ₂	780.8 (36)	Co(II) – Co(OH) ₂
			Pt (IV) – PtO ₂	783.0 (23)	Co(II/III) – CoOOH
		74.7 (14)	PtO ₂ .nH ₂ O	785.6 (22)	Co(III) – Co ₂ O ₃
				788.2 (14)	<i>Satellite</i>
H₂/CO 15 min	70:30	71.4 (62)	Pt (0)	778.4 (12)	Co (0)
		72.5 (25)	Pt (II) – PtOH ₂	780.7 (36)	Co(II) – Co(OH) ₂
			Pt (IV) – PtO ₂	783.0 (21)	Co(II/III) – CoOOH
		74.7 (13)	PtO ₂ .nH ₂ O	785.3(14)	Co(III) – Co ₂ O ₃
				787.8 (14)	<i>Satellite</i>
H₂/CO 60 min	55:45	71.3 (61)	Pt (0)	778.7 (17)	Co (0)
		72.4 (25)	Pt (II) – PtOH ₂	780.7 (36)	Co(II) – Co(OH) ₂
			Pt (IV) – PtO ₂	783.0 (17)	Co(II/III) – CoOOH
		74.6 (14)	PtO ₂ .nH ₂ O	785.3 (17)	Co(III) – Co ₂ O ₃
				788.1 (12)	<i>Satellite</i>

As voltametrias cíclicas dos materiais sintetizados em meio básico apresentam valores de corrente na região de adsorção/dessorção de hidrogênio menores que os materiais sintetizados em meio ácido, fato que é consequência das diferentes quantidades de cobalto presentes na superfície dos materiais. Espera-se encontrar correntes de pico menores para catalisadores com mais cobalto na superfície. Novamente a presença de CO no meio reacional não causou grandes mudanças nos perfis voltamétricos. A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em célula convencional de três eletrodos utilizado H₂SO₄ como eletrólito de suporte, nos intervalos de potencial de (a) 0,05V-0,8V (b) 0,05V – 1,0V, todos obtidos com velocidade de varredura de 50mVs⁻¹.

Figura 14. Voltamograma cíclico dos catalisadores de PtCo sintetizados.

Com finalidade de avaliar e comparar o desempenho dos materiais em células unitárias foram levantadas as curvas de polarização e densidade de potência para todos os materiais, utilizando como ânodo no MEA um eletrodo de Pt/C 30% comercial, com 0,4mgPt/cm², e membrana de nafion-115.

A Figura 15 mostra as curvas de polarização e densidade de potência obtidas na temperatura de 70°C, sem pressurização dos gases.

Figura 15. Curvas de polarização e densidade de potência para os materiais sintetizados: (a) atmosfera de H_2/CO (b) atmosfera H_2 .

As curvas de polarização revelam que para ambas as atmosferas os catalisadores sintetizados em meio básico apresentam desempenho melhor que os catalisadores sintetizados em meio ácido. Este fato pode ser justificado com base nos dados de EDX e DRX, que comprovam que os catalisadores sintetizados em meio básico têm Co incorporado no catalisador, e como se conhece da literatura, a presença de Co no catalisador aumenta o desempenho dos materiais. Quando comparamos os catalisadores sintetizados em meio básico, porém com diferentes

atmosferas, podemos observar que o catalisador com mistura de H_2/CO apresenta um desempenho melhor. A Figura 16 mostra as curvas de polarização para os catalisadores sintetizados em meio básico com diferentes atmosferas.

Figura 16. Curvas de polarização e densidade de potência para os materiais sintetizados em meio básico e em diferentes atmosferas com tempo de síntese de 15 minutos.

Pode-se observar que a presença de CO na síntese em ambos os casos causou uma melhora de desempenho dos materiais quando comparados aos materiais sem a presença de CO, especialmente H_2/CO , fato justificado pelo enriquecimento de Pt na superfície do material causado pela presença de CO na síntese¹³⁹, como mostrado nos dados de XPS. Ciapina e Ticianelli¹³⁹, mostraram que devido à afinidade do CO pela platina, há uma migração de átomos de Pt para a superfície do catalisador, causando um efeito de “*Pt-skeleton*”, aumentando a rugosidade da superfície e consequentemente causando uma melhora na atividade dos catalisadores. Porém quando o catalisador é sintetizado em atmosfera pura de CO, o desempenho do material cai drasticamente, o que leva a crer que o H_2 é essencial para uma boa redução das partículas.

Analisando as informações obtidas através da análise dos dados de XPS apresentados na Tabela 6, observa-se que a composição da superfície de cada material tem uma influência direta sobre o desempenho do material. Observa-se nas curvas de polarização (Figura 16) a seguinte ordem de desempenho H_2 (2% de CO) > Etek = H_2 > H_2 (2% de CO 1h) = CO. A análise da composição de superfície por XPS revela que o catalisador de H_2 (2% CO) apresenta razão Pt:Co de 62:38, seguido de 54:46 para o Etek e H_2 , 39:61 H_2 (2% CO 1h) e 36:64 para o de CO. Pode-se ver claramente que quanto maior a quantidade de Pt na superfície, maior é o desempenho do material. Quando comparamos apenas os catalisadores Etek e H_2 , que têm tamanho de cristalito muito próximos, e mesma composição de superfície, ainda é possível observar uma ligeira superioridade do desempenho do catalisador de H_2 . Quando a deconvolução dos picos é observada para Pt e Co para estes materiais observa-se que a porcentagem de metal Pt e Co é maior metálico no catalisador comercial, mas o catalisador comercial exibe uma menor quantidade de CoOOH, e uma maior quantidade de $Co(OH)_2$ em relação ao catalisador sintetizado em H_2 . Ao se comparar apenas os catalisadores de H_2 (2% de CO) e Etek, observa-se que ambos têm a mesma porcentagem de Pt e Co metálico, no entanto, o catalisador comercial tem uma porcentagem muito menor de CoOOH e muito maior de $Co(OH)_2$ comparado ao catalisador H_2 (2% de CO), entretanto o catalisador de H_2 (2% de CO) tem um tamanho de cristalito maior (4,9nm contra o 3,5nm do catalisador comercial), porém mesmo assim o desempenho do catalisador de H_2 (2% de CO) é superior. Isso evidencia que quanto maior a razão CoOOH / $Co(OH)_2$, melhor desempenho terá o material, sugerindo que essa relação tem um papel positivo na reação de redução de oxigênio para os materiais de PtCo. Quando olhamos apenas para os catalisadores de (2% CO 1h) e CO podemos observar que para ambos a relação CoOOH / $Co(OH)_2$ é inferior a um, indicando uma maior porcentagem de Co (OH)₂ que CoOOH, combinado com o fato da baixa proporção de Pt sobre a superfície do catalisador, o desempenho destes materiais mostra-se afetado. Esses dados também corroboram com o fato de que o CoOOH tem um papel importante para promover a reação de redução de oxigênio em materiais PtCo.

Outro aspecto analisado foi o tempo de síntese. Foram preparados catalisadores em meio ácido e básico, porem aumentou-se o tempo de síntese de

15mim para 60mim. A Figura 17 mostra o difratograma de raios-X comparando os materiais sintetizados com tempo de 15mim e 60mim e a Tabela 7 mostra os dados dos cálculos dos tamanhos de cristalito, distância interatômica Pt-Pt e tamanho de partícula dos materiais.

Figura 17. Difratograma de raios-X dos catalisadores de PtCo/C sintetizado em diferentes tempo de síntese. Linha pontilhada representa a posição do pico de difração (220) da estrutura (fcc) da Pt.

Tabela 7. Resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores de PtCo/C sintetizados em diferentes tempos de síntese.

PtCo/C H ₂ /CO	a _{exp} (nm)	D _{Pt-Pt} (nm)	Tamanho (nm)	Pt:Co (EDX)
Ácido 15mim	0,392	0,277	2,5	97:3
Ácido 60mim	0,392	0,277	2,6	96:4
Básico 15mim	0,390	0,275	4,9	71:29
Básico 60mim	0,390	0,275	4,8	74:26

Os dados de difratometria de raios X mostram que as características físicas, como parâmetro de rede, tamanho de cristalito não se modificam com o aumento do tempo de síntese, a incorporação de Co nos catalisadores (medidos por EDX)

também não sofreu alteração. Na Figura 18 é mostrada as curvas de polarização para os mesmos materiais.

Figura 18. Curvas de polarização e densidade de potência para os materiais sintetizados em diferentes tempos de síntese.

As curvas de polarização mostram que há uma melhora de desempenho para o catalisador sintetizado em meio ácido durante um tempo maior de síntese, e uma perda de desempenho quando o catalisador é sintetizado em meio básico durante um tempo maior de síntese, sendo que o catalisador sintetizado em meio básico com tempo de 15mim ainda é o que apresenta o melhor desempenho dentre todos os materiais sintetizados. O fato da piora do desempenho do material com o aumento de tempo na síntese em meio básico pode ser atribuído ao fato das partículas aglomerarem muito facilmente nesta faixa de pH.

4.2 Comparação entre os catalisadores de PtCo/C

Para resumir o desempenho dos catalisadores de PtCo/C sintetizados, a Figura 19 mostra uma comparação das densidades de corrente e densidade de

potência a 0,7V para os catalisadores sintetizados em a) atmosfera de H_2 e b) atmosfera de H_2/CO ambos com tempo de síntese de 15 minutos.

Figura 19. Comparação das densidades de corrente e densidade de potência a 0,7V para os catalisadores de PtCo/C sintetizados em meio ácido e básico em a) atmosfera de H_2 e b) atmosfera de H_2/CO ambas com um tempo de síntese de 15 minutos.

Como já discutido anteriormente para ambas atmosferas, os catalisadores sintetizados em meio básico apresentaram desempenho melhor em relação aos catalisadores sintetizados em meio ácido, sendo que o catalisador de PtCo/C sintetizado em meio básico com atmosfera de mistura de 2% de CO em H_2 apresentou o melhor desempenho.

Sabendo que o meio de síntese básico é melhor para os catalisadores de PtCo/C a Figura 20 mostra uma comparação da densidade de corrente e densidade de potência para os catalisadores de PtCo/C sintetizados em meio básico, porém em diferentes atmosferas.

Figura 20. Comparação das densidades de corrente e densidade de potência a 0,7V para os catalisadores de PtCo/C sintetizados em meio básico em diferentes atmosferas.

Como já observado e discutido anteriormente, o catalisador de PtCo/C que apresentou melhor desempenho, sendo que o seu desempenho é semelhante ao catalisador de PtCo/C comercial, é o catalisador sintetizado em meio básico em atmosfera de H₂/CO. O Catalisador sintetizado em atmosfera de H₂ apresentou um desempenho melhor que o catalisador sintetizado em atmosfera de CO.

Em relação a variação do tempo síntese a Figura 21 mostra uma comparação das densidades de corrente e densidade de potência a 0,7V para os catalisadores de PtCo/C sintetizados em atmosfera de H₂/CO em meio ácido e básico.

Figura 21. Comparação das densidades de corrente e densidade de potência a 0,7V para os catalisadores de PtCo/C sintetizados em atmosfera de H_2/CO em meios ácido e básico.

Como já analisado anteriormente, o aumento no tempo de síntese não resultou em melhora significativa para o catalisador em meio ácido, e ocasionou uma perda de desempenho para o catalisador sintetizado em meio básico, que pode ser justificado pela aglomeração das partículas.

4.3 Catalisadores de PtFe/C e PtNi/C

Os catalisadores de PtCo/C sintetizados em meio ácido apresentaram uma distribuição mais uniforme sobre o suporte de carbono, os catalisadores sintetizados em meio básico apresentam melhor desempenho na célula, sendo este fato possivelmente atribuído a maior incorporação de cobalto no material. Pode-se observar também que a presença de CO em ambos os casos causou uma melhora no desempenho dos materiais quando comparados aos materiais sem a presença de CO, fato justificado pelo enriquecimento de Pt na superfície do material causado pela presença de CO na síntese¹³⁹. Ciapina e Ticianelli¹³⁹, mostraram que devido a

afinidade do CO pela platina, há uma migração de átomos de Pt para a superfície do catalisador, causando um efeito de "*Pt-skeleton*", aumentando a rugosidade da superfície e consequentemente causando uma melhora na atividade dos catalisadores. O estudo realizado nos catalisadores de PtCo, mostraram que os melhores resultados foram obtidos para catalisadores sintetizado em meio básico com atmosfera de mistura de 2% CO/H₂ no meio reacional com tempo de síntese de 15 minutos. Utilizando esses parâmetros de síntese foram preparados catalisadores de PtFe/C e PtNi/C, sendo estes comparados aos catalisadores de PtCo/C.

A Figura 22 mostra o difratograma de raios-X para os catalisadores de PtFe/C e PtNi/C sintetizado, e a Tabela 8 mostra os dados dos cálculos dos tamanhos de cristalito, distância interatômica Pt-Pt e tamanho de partícula dos catalisadores.

Figura 22. Difratograma de raios-X dos catalisadores de PtFe/C e PtNi/C sintetizados em meio básico em atmosfera H₂/CO. Linha pontilhada representa a posição do pico de difração (220) da estrutura fcc da Pt.

Tabela 8. Resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores de PtFe/C e PtNi/C.

Pt-M/C H ₂ /CO	EDX Pt:M	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito por DRX (nm)
PtFe H ₂ /CO	71:29	0.390	2,7
PtNi H ₂ /CO	72:28	0.390	6,2

Os dados de DRX e EDX mostram que o método de síntese de melhor resultado para PtCo também é satisfatório para sintetizar catalisadores de PtFe/C e PtNi/C com a incorporação do segundo metal no catalisador, sendo ainda necessário quantificar as quantidades de Fe e Ni metálico presentes na liga e a presença de óxidos no catalisador. De modo geral o método consegue superar a dificuldade inicial de incorporação do segundo metal, porém apresenta ainda o mesmo problema que os catalisadores de cobalto em relação ao tamanho dos cristalitos. Apesar do tamanho do catalisador de PtFe/C H₂/CO estar satisfatório, ainda é necessário diminuir o tamanho dos materiais de PtCo e PtNi.

Os resultados das análises de DRX e EDX mostram que a melhor rota de síntese utilizada para sintetizar catalisadores de PtCo é também satisfatória para sintetizar catalisadores de PtFe/C and PtNi/C com incorporação do segundo metal no catalisador, ainda que o pequeno desvio nos picos de difração indiquem que há uma pequena quantidade de Fe e Ni metálico na fase liga, e que a maioria do segundo metal está presente na forma de óxidos no catalisador, assim como para os catalisadores de PtCo/C. Em geral, o método consegue superar a dificuldade inicial de incorporar o segundo metal no catalisador, mas ainda tem os mesmos problemas que os catalisadores de cobalto em relação ao tamanho dos cristalitos. Embora o tamanho de cristalito do catalisador de PtFe/C seja satisfatório, ainda é necessário diminuir o tamanho de cristalito para os materiais de PtCo/C e principalmente PtNi/C, uma vez que o desempenho dos materiais para a RRO é muito dependente deste fator.

A fim de comparar o desempenho de materiais em células unitárias foram levantadas as curvas de polarização e densidade de potência para todos os materiais sintetizados na melhor condição de síntese. A Figura 23 mostra as curvas

de polarização e de densidade de potência realizada a 70 ° C, e pressão dos gases de 1atm.

Figura 23. Curvas de polarização e densidade de potência para uma PEM operando com H_2/O_2 para diferentes materiais a 70°C e 1atm.

Os dados apresentados nas curvas de polarização mostram que o desempenho de ambos os catalisadores de PtNi/C e PtFe/C são menores do que o catalisador PtCo. Comparando-se os catalisadores sintetizados, o catalisador PtNi tem o pior desempenho de todos, provavelmente devido ao tamanho de cristalito do catalisador PtNi que apresentou o maior valor entre os materiais sintetizados. No caso de o catalisador de PtFe, apesar de um tamanho de cristalito favorável, o fato da maior parte do Fe provavelmente estar incorporada na forma de óxido, pode justificar a perda de desempenho quando comparado com o catalisador de PtCo.

Para tentar entender e justificar o menor desempenho do catalisador de PtFe comparado ao catalisador de PtCo, foram realizados experimentos de XPS, nas mesmas condições que foram realizadas as medidas de XPS dos catalisadores de PtCo, para determinar a relação de Fe metálico e Fe nas fases de óxidos, na tentativa de elucidar parte do papel da participação dos óxidos dos elementos no desempenho dos catalisadores.

A Figura 24 mostra o espectro de XPS para os orbitais 4f da Platina e 2p do Ferro, e a Tabela 9 mostra as energias de ligação e a quantidade relativa dos diferentes componentes dos elementos analisados.

Figura 24. Espectros dos orbitais 4f da Pt e 2p_{3/2} do Fe para o eletrocatalisador de PtFe/C preparado.

Tabela 9. Energia de ligação dos componentes dos orbitais 4f_{7/2} da Pt e 2p_{3/2} do Co para catalisadores de PtFe/C e porcentagem atômica para cada sinal.

Materiais Pt-M/C	Composição da superfície (%) por XPS	Pico Pt 4f _{7/2}	Atribuição	Pico M 2p _{3/2}	Atribuição
Fe	95:5	71.5 (62)	Pt (0)	707.9 (15)	Fe (0)
		72.5 (28)	Pt (II) – Pt(OH) ₂	710.0 (13)	Fe(II)
		74.8 (10)	Pt (IV) – PtO ₂	712.3 (24)	Fe(III)
			PtO ₂ .nH ₂ O	715.4 (16)	Satellite
				717.8 (15)	Satellite (+2)
				732.0 (4)	Satellite (+3)
				728.3 (13)	Surface Peak

A análise da composição da superfície revelou que há uma pequena quantidade de Fe metálico na superfície, sendo que a maior parte do Fe está nas fases de óxidos, ao contrário do que aconteceu para o catalisador de Co, a distribuição do Fe nos diferentes tipos de óxidos apresentados não favorece o desempenho do catalisador. Neste caso não é possível fazer alguma afirmação sobre a influência das diferentes fases de óxidos de Fe pois não há dados de outros catalisadores sintetizados de maneiras diferente que permitam tirar alguma

correlação. O fato principal é que a baixa quantidade de Fe metálico na superfície desfavorece o desempenho do catalisador, mesmo este tendo um tamanho de partícula mais favorável.

4.4 Comparação entre os catalisadores de PtCo/C, PtFe/C e PtNi/C

Do mesmo modo que foi feito para os catalisadores de PtCo/C um resumo dos desempenhos dos eletrocatalisadores sintetizados em diferentes condições, a Figura 25 mostra um gráfico comparativos das densidades de corrente e densidades de potencia medidos a 0,7V para os catalisadores de PtCo/C, PtNi/C e PtFe/C sintetizados em meio básico em atmosfera de H_2/CO .

Figura 25. Comparação das densidades de corrente e densidades de potência medidos a 0,7V para os catalisadores de PtCo/C, PtNi/C e PtFe/C sintetizados em meio básico em atmosfera de H_2/CO .

Como já mencionado nas discussões anteriormente, o catalisador de PtCo/C foi o que apresentou o desempenho mais promissor de todos os catalisadores sintetizados, o que corrobora com muitos trabalhos da literatura. Outra rota de

síntese foi proposta neste trabalho para validar as propriedades físico-químicas dos materiais e validar seu desempenho.

4.5 Eletrocatalisadores obtidos pelo método Etilenoglicol modificado

Por este método, inicialmente foram sintetizados catalisadores de Pt, PtCo/C, PtFe/C e PtNi/C todos na composição nominal de 70:30 (Pt:M) e com carga de 20% de metal sobre carbono, ambos nas mesmas condições reacionais. Para facilitar o estudo e estes catalisadores foram nomeados da seguinte forma:

Catalisador	Nome
Pt/C	Pt/C EG
PtCo/C	PtCo/C EG
PtFe/C	PtFe/C EG
PtNi/C	PtNi/C EG

A análise dos materiais por difratometria de raios-X, dos materiais sintetizados pela nova rota sintética são mostrados na Figura 26.

Figura 26. Difratograma de raios-X dos catalisadores de PtM/C sintetizados. Linha pontilhada representa a posição do pico de difração (220) da estrutura fcc da Pt.

A partir da análise dos difratogramas de raios-X, foi determinado, como descrito anteriormente, a distância inter-atômica entre dois átomos de platina na estrutura fcc (d_{fcc}), o tamanho médio de cristalito dos sendo os resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores estão resumidos na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores sintetizados.

Pt-M/C EG	aexp (nm)	DPt-Pt (nm)	Tamanho Cristalito (nm)	Composição Pt:M (EDX)	Composição Metal:Carbono (EDX)
Pt/C EG	0,393	0,278	2,7	100:0	20:80
PtFe/C EG	0,392	0,277	3,3	98:2	20:80
PtCo/C EG	0,393	0,278	2,6	99.5:0.5	19:81
PtNi/C EG	0,393	0,278	2,5	99.5:0.5	20:80

Como observado na Tabela 10, não há uma mudança na posição dos picos para valores maiores de 2θ que indica que não houve contração de rede cristalina e, portanto, que não há formação de solução de sólida, o que evidencia que o segundo metal não foi incorporado na estrutura fcc da Pt. Pode também ser observado que não há alteração no valor de distância interatômica Pt-Pt. Em contra partida, todos os catalisadores sintetizados apresentaram tamanho médio de cristalito na faixa de 2.5 – 3.5 nm, efeito esse desejado pelos outros métodos de síntese que não tinha sido obtido.

Foram feitas análises de medidas de energia dispersiva de raios-X para os catalisadores, com a finalidade de saber se o segundo metal poderia estar presente na forma de óxidos amorfos, pois estes devido à falta de estrutura cristalina não aparecem nas difratometrias de raios-X. A Tabela 10 resume os dados obtidos por análise de medidas de energia dispersiva de raios-X para os catalisadores sintetizados.

Fica evidenciado então que o método não foi satisfatório para a redução do segundo metal, apenas o catalisador de PtFe, apresentou pequena quantidade de Fe, o que justifica a ligeira diferença nos dados obtidos pelas difratometrias de raios-X, no caso dos demais catalisadores, o segundo metal não é encontrado, sendo que os valores encontrados na análise, são inferiores ao erro experimental do equipamento.

Foram realizadas medidas eletroquímicas realizadas em célula unitária. A Figura 27 mostra as curvas de voltametria cíclica dos materiais sintetizados em atmosfera de H_2 no ânodo e Ar no cátodo com velocidade de varredura de 50mV/s.

Figura 27. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores sintetizados pelo método do EG obtidas em célula unitária com velocidade de varredura de 50mV/s.

(a) 0,05 V a 0,8V

(b) 0,05V a 1.2V

Pode-se observar pelas voltametrias, que independente do potencial superior da varredura, a área da região de adsorção/dessorção de hidrogênio é diferente para os materiais sintetizados, o que reflete diretamente na área eletroquímica de Pt disponível para as reações que ocorrem nas células a combustível, estas que tem seu desempenho afetado diretamente pela quantidade de área disponível para a reação. Baseado nisso foram realizados stripping de CO. Essa técnica é utilizada para determinação de área de Pt em catalisadores suportados e para avaliar a tolerância deste a oxidação de CO.^{29, 30} Considera-se que uma monocamada de CO se adsorve na superfície do catalisador e, durante a varredura de potencial, todo ele seja oxidado.

A Figura 28 representa a subtração do primeiro ciclo e segundo ciclo obtido nas medidas de stripping de CO. Todos os materiais apresentaram pico de oxidação de CO em menores potenciais do que a Pt.

Figura 28. Curvas obtidas da subtração do 1 e 2 ciclo do stripping de CO para os catalisadores sintetizados. Velocidade de varredura: 10 mVs^{-1} , atmosfera de argônio.

Todos os catalisadores apresentam os picos da oxidação do CO muito próximos, e todos apresentam diversos ombros e picos na varredura. Picos múltiplos ou surgimento de ombros podem ser relacionados a vários fatores, que incluem: estrutura de superfície, tamanho distribuição, agregação de nanopartículas e fatores eletrônicos.¹⁴⁰ A principal diferença observada nas curvas está relacionada a área de Pt, que está diretamente relacionada com a intensidade dos picos de oxidação de CO.

A área ativa dos materiais pode ser determinada pela integração da área abaixo da Figura 28 e utilizou-se a relação de que a oxidação de CO adsorvido em 1 cm^2 de Pt envolve a transferência de $420 \mu\text{C}$.¹⁴¹ Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 11. A área ativa de platina obtida apresentou valores bem diferentes para cada catalisador sintetizado, como esperado.

Tabela 11. Carga e área obtida do stripping de CO para os materiais obtidos pela síntese do etilenoglicol.

Material	Área ativaPt / m ²
Pt/C EG	1,32
PtFe/C EG	0,53
PtCo/C EG	1,25
PtNi/C EG	1,05

As curvas de polarização da Figura 29a mostram o desempenho dos materiais. em células unitárias, para as quais foram levantadas as curvas de polarização e densidade de potência utilizado como ânodo no MEA um eletrodo de Pt/C 30% comercial com 0,4mgPt/cm² e membrana de nafion-115, e a Figura 29b mostra as curvas de polarização e densidade de potência foram normalizadas por área de Pt.

Figura 29. Curvas de polarização e densidade de potência para os catalisadores sintetizados pelo método do Etilenoglicol.

Como se pode observar, quando normalizado pela área de Pt, os materiais tem desempenho muito semelhante, com exceção do PtFe que apresenta desempenho ligeiramente melhor. Para finalizar o estudo prévio destes matérias foi comparado o desempenho em célula unitária de catalisadores de Pt/C comercial e Pt/C sintetizado por ambos métodos (Ácido fórmico e Etilenoglico), o resultado da comparação é mostrado na Figura 30.

Figura 30. Curvas de polarização e densidade de potência para os catalisadores sintetizados pelo método do Etilenoglicol comparando o desempenho de Pt/C comercial e Pt/C sintetizado por ambos métodos (Ácido fórmico e Etilenoglicol).

Para catalisadores de Pt/C, o catalisador sintetizado pelo método do etilenoglicol apresentou desempenho muito similar ao da Pt/C comercial e superior ao catalisador de Pt/C sintetizado pelo método do ácido fórmico, mostrando que a rota de síntese do etilenoglicol é promissora, entretanto ainda não foi possível encontrar as alterações adequadas na rota sintética para conseguir a incorporação do segundo metal. O tamanho de cristalito pequeno para todos os catalisadores é o ponto forte deste método de síntese, porém ainda são necessários estudos e modificações, assim como para a outra rota de síntese, que foram bem sucedidas, com a finalidade de sintetizar catalisadores combinando o pequeno tamanho de partícula deste método, com a alta incorporação de segundo metal do método anterior. Como o segundo metal não foi incorporado ao catalisador, e os dados de EDX mostram que a proporção metal carbono é a mesma em ambos catalisadores, podemos usar esta parte do estudo para analisar o efeito do tamanho de partícula nos catalisadores sintetizados. Podemos observar que para a Pt e ligas de PtCo, PtNi, o tamanho de partícula é próximo de 2,5nm, e quando normalizadas pelas áreas ativas o desempenho dos eletrocatalisadores é praticamente o mesmo. A liga de PtFe por ser a única que apresenta tamanho de partícula um pouco maior

(3,3nm) apresentou desempenho melhora na célula, indicando que partículas muito pequenas não são tão promissoras para utilização como cátodo de células a combustível.

4.6 Distribuição de corrente e mapeamento de eletrodos.

4.6.1 Testes em células unitárias.

Os MEA foram preparados, agora com uma área de 50 cm² para realização das medidas no sistema de distribuição de corrente. Com o intuito de testar todas as funções do equipamento.

Assim como descrito anteriormente foram confeccionados eletrodos de difusão de gás de Pt/C 30% E-Tek, de área 50cm², com carga de 0,4mgPt/cm², sendo os eletrodos constituídos de uma camada difusora (composta usualmente de tecido de carbono (PWB-3, Stackpole) recoberto por pó de carbono (Vulcan XC-72R) e Te-flon®) e uma camada catalítica. A camada catalítica foi feita depositando uniformemente uma suspensão composta de solução de Nafion® (6,0 %, DuPont) e do catalisador de Pt. A membrana de utilizada foi Nafion® 212, produzida pela DuPont.

4.7 Medidas de Distribuição de corrente.

Inicialmente as medidas foram realizadas sobre temperatura de operação da célula constante e pressão dos gases constante em ambos os eletrodos, utilizando inicialmente a configuração utilizando Ar/O₂ no cátodo e H₂ no ânodo. O eletrodo que foi mapeado em 12x12 segmentos perfazendo um total de 144 coletores de corrente. As medidas foram realizadas em um equipamento “current shunt scan da S++ Simulation Services”

De acordo com as instruções do fabricante, algumas medidas de segurança devem ser tomadas referentes ao uso adequado do equipamento, com a finalidade de evitar que a parte eletrônica da placa que coleta os pontos individuais de corrente seja danificada.

Para que o equipamento opere em condições adequadas o fabricante recomenda uma série de restrições técnicas aos equipamentos que foram acoplados ao sistema de medida de distribuição de corrente, uma vez que esses periféricos não acompanham o sistema. A Figura 31 mostra uma foto do equipamento de medida de distribuição de corrente.

Figura 31. Foto do equipamento de medida de distribuição de corrente.

Na imagem temos indicada as partes constituídas do sistema de medida, onde:

- 1) Placa de distribuição de corrente 12x12 com 144 pontos de medida de corrente.
- 2) Sistema de aquecimento do ânodo
- 3) Sistema de aquecimento do cátodo
- 4) Placa coletora de corrente do ânodo
- 5) Placa coletora de corrente do cátodo
- 6) Placa de distribuição de gás do ânodo
- 7) Placa de distribuição de gás do cátodo
- 8) Cabos de ligação ao controlador de temperatura

Como visto na Figura 31 o sistema tem a necessidade de se acoplar dois controladores de temperatura, para que o aquecimento e o controle térmico sejam feitos individualmente em cada lado da célula. De acordo com as especificações do equipamento, essas placas devem ser conectadas a aquecedores com saída de

potência limitada, sendo que cada lado da célula deve receber uma potência máxima de 58W, sendo assim foi necessário a compra de aquecedores com controlador de temperatura com transformadores com limite de saída de 24V, tensão máxima permitida para que a potência fornecida a cada lado da célula para que esta não ultrapasse 58W.

A Figura 32 mostra uma foto do controlador de temperatura e dos transformadores acoplados ao sistema de medida de distribuição de corrente.

Figura 32. Foto do controlador de temperatura e dos transformadores acoplados ao sistema de medida de distribuição de corrente.

1) Dois controladores de temperatura.

2) Transformadores com limitação de saída para 24V/58W

Adicionalmente ao sistema de aquecimento e controle de temperatura, fez-se necessário, dois termopares, do tipo PT-100, adequados ao intervalo de operação do equipamento de distribuição de corrente, que opera com limite máximo de temperatura de 180°C. Os termopares foram confeccionados separadamente e em dimensões especiais para que pudesse ser acoplado com máxima eficiência ao sistema.

O equipamento montado, com todos os periféricos adicionais, é mostrado na Figura 33.

Figura 33. Imagem do sistema de distribuição de corrente completo e montado.

- 1) Entrada do gás lado ânodo.
- 2) Saída do gás lado ânodo.
- 3) Cabos de leitura de potencial
- 4) Cabos de Corrente
- 5) Cabos de aquecimento
- 6) Placas coletoras de corrente
- 7) Placa de coleta de distribuição de corrente
- 8) Placa de aquecimento da célula
- 9) Garrafas umidificadoras de gases
- 10) Termopares

4.7.1 Testes preliminares.

Com o intuito de testar todas as funções do equipamento, foram confeccionados dois eletrodos de difusão de gás de Pt/C 30% E-Tek, de área 50cm^2 , com carga de $0,4\text{mgPt}/\text{cm}^2$. O MEA preparado foi estudado através do levantamento de curvas de polarização de estado estacionário, obtidas galvanostaticamente em células a combustível unitárias, acompanhado de medidas *on-line* de distribuição de corrente. As medidas em célula foram realizadas a 70°C e pressão dos gases constantes (1 atm), utilizando oxigênio no cátodo e hidrogênio no ânodo.

Os mapas de duas e três dimensões apresentam os eixos x e y, que representam a posição dos canais na horizontal e na vertical da placa de coletora de corrente do equipamento de distribuição de corrente. A Figura 34 mostra a correlação dos eixos x e y dos gráficos de mapeamento de corrente com a posição na placa coletora de corrente.

Figura 34. Correlação dos eixos x e y dos gráficos de mapeamento de corrente com a posição na placa coletora de corrente.

A Figura 35, mostra a curva de polarização no estado estacionário a 70°C para os dois eletrodos de Pt/C 30%.

Figura 35. Curva de polarização para eletrodos com 30%Pt/C, 0,4mgPt/cm², com 50cm² de área. Temperatura da célula = 70°C e membrana de nafion-212, e pressão atmosférica.

Em cada ponto da medida da curva de polarização foram coletados mapas de distribuição de corrente em duas dimensões e três dimensões, com a finalidade de avaliar o perfil do eletrodo durante os diferentes valores de corrente e potencial da

curva de polarização. No total foram registrados 27 mapas para a curva de polarização, sendo que serão mostrados apenas alguns que representam as mudanças significativas no perfil do eletrodo.

A Figura 36 mostra os mapas de distribuição de corrente em duas dimensões para as densidades de corrente de $0,00 \text{ Acm}^{-2}$, $0,04 \text{ Acm}^{-2}$, $0,08 \text{ Acm}^{-2}$, $0,16 \text{ Acm}^{-2}$, $0,20 \text{ Acm}^{-2}$, $0,50 \text{ Acm}^{-2}$, e a Figura 37, os mapas correspondentes as mesmas densidades de corrente, em três dimensões.

Figura 36. Mapas de distribuição em duas dimensões de corrente para Cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes valores de densidade de corrente sendo: (a) $0,00\text{A}/\text{cm}^2$ (b) $0,04\text{A}/\text{cm}^2$ (c) $0,08\text{A}/\text{cm}^2$ (d) $0,16\text{A}/\text{cm}^2$ (e) $0,20\text{A}/\text{cm}^2$ e (f) $0,50\text{A}/\text{cm}^2$

Figura 37. Mapas de distribuição em duas dimensões de corrente para Cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes valores de densidade de corrente sendo: (a) $0,00\text{A}/\text{cm}^2$ (b) $0,04\text{A}/\text{cm}^2$ (c) $0,08\text{A}/\text{cm}^2$ (d) $0,16\text{A}/\text{cm}^2$ (e) $0,20\text{A}/\text{cm}^2$ e (f) $0,50\text{A}/\text{cm}^2$

Como observado nas Figuras 36 e 37, a baixos valores de densidade de corrente, o perfil de distribuição de corrente do eletrodo tem caráter mais homogêneo, a medida que passamos para valores de densidade de corrente maiores, uma maior heterogeneidade no perfil é observada.

Essas medidas atenderam bem a finalidade de checar todas as funções do equipamento e periférico e serviu como amostragem para a detecção de outros problemas operacionais presentes apenas quando o equipamento está funcionando, como o vazamento de gases pelo MEA, e possíveis perdas de contato elétrico entre a placa de grafite distribuidora de gases e a placa de distribuição de corrente.

Feito os ajustes necessários e o equipamento devidamente calibrado, um novo MEA contendo outros dois novos eletrodos de 50 cm², ambos confeccionados da mesma forma dos anteriores, e também contendo catalisador de Pt/C 30% E-Tek, de carga de 0,4mPt/cm², foi prensado e estudado.

Este novo MEA sofreu um processo de ativação que consistiu de manter o sistema polarizado a 0,7 V por duas horas com a finalidade promover um melhor desempenho dos catalisadores. Durante o período de ativação foram coletados mapas de distribuição de corrente em duas e três dimensões com a finalidade de avaliar o perfil do eletrodo durante o processo de ativação. As medidas de distribuição de corrente foram coletadas em intervalos de 5 minutos durante toda a ativação, totalizando um numero de 24 mapas de distribuição de corrente. A Figura 38 mostra um conjunto de alguns mapas obtidos a cada meia hora do processo de ativação e a Figura 39 os mapas em três dimensões para os tempos correspondentes.

Figura 38. Mapas de distribuição em duas dimensões de corrente para cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes tempos do processo de ativação sendo: (a) 0 minutos (b) 30 minutos (c) 60 minutos (d) 90 minutos (e) 120 minutos.

Figura 39. Mapas de distribuição em duas dimensões de corrente para Cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes tempos do processo de ativação sendo: (a) 0 minutos (b) 30 minutos (c) 60 minutos (d) 90 minutos (e) 120 minutos.

A análise das imagens das Figuras 38 e 39 mostram que durante o início da ativação o perfil do eletrodo apresenta-se de forma bem heterogênea, sendo as piores densidades de corrente situadas nas bordas do eletrodo. No início da ativação o valor da corrente total que circulava pelo eletrodo, quando polarizado a 0,7 V, era de 13,4 A. Após as duas horas de ativação o valor total da corrente passou a ser 15,3 A o que representa uma melhora significativa na atividade dos processos que ocorrem na célula. Apesar de o sistema ter ficado duas horas sob ativação, o perfil final do eletrodo ainda apresenta bastante heterogeneidade na distribuição das densidades de corrente, fato que mostra que um tempo maior de ativação é necessário.

Após a ativação do MEA, foi realizado um mapeamento de temperatura do eletrodo, e foram levantadas curvas de polarização, com mapeamento de distribuição de densidade de corrente *on-line*.

O mapeamento de temperatura foi realizado a temperatura fixa de 70°C, mantendo o conjunto do MEA em estado de circuito aberto, pois a passagem de corrente durante o mapeamento de temperatura, pode interferir na medida e causar danos ao equipamento.

A Figura 40 mostra os mapas de temperatura em duas e três dimensões antes do levantamento das curvas de polarização e do estudo de mapeamento de corrente.

Figura 40. Mapas de distribuição de temperatura para Cátodo de Pt/C 30% a 70°C sendo (a) em duas dimensões e (b) três dimensões.

De modo geral a distribuição de temperatura se apresenta de forma bastante homogênea com uma pequena diferença na região de entrada e saída do oxigênio do compartimento catódico.

Após a realização das medidas de distribuição de temperatura, o MEA preparado foi estudado através do levantamento de curvas de polarização de estado estacionário, obtidas galvanostaticamente em células a combustível unitárias, acompanhado de medidas *on-line* de distribuição de corrente. As medidas em célula foram realizadas a 70°C e pressão dos gases constantes (1atm), utilizando oxigênio no cátodo e hidrogênio no ânodo.

A Figura 41 mostra a curva de polarização no estado estacionário a 70°C para os dois eletrodos de Pt/C 30%.

Figura 41. Curva de polarização para eletrodos com 30% Pt/C, 0,4 mgPtcm⁻², com 50 cm² de área. Temperatura da célula = 70°C e membrana de Nafion-212, e pressão atmosférica antes e após a ativação.

Em cada ponto da medida da curva de polarização foram coletados mapas de distribuição de corrente em duas dimensões e três dimensões, com a finalidade de avaliar o perfil do eletrodo durante os diferentes valores de corrente e potencial da curva de polarização. No total foram registrados 27 mapas para a curva de polarização, sendo que serão mostrados apenas alguns que representam as mudanças significativas no perfil do eletrodo.

A Figura 42 mostra os mapas de distribuição de corrente em duas dimensões para as densidades de corrente de 0,00 A/cm², 0,04 A/cm², 0,08 A/cm², 0,16 A/cm², 0,20 A/cm², 0,50 A/cm², e a Figura 43, mostra os mapas correspondentes às mesmas densidades de corrente, em três dimensões

Figura 42. Mapas de distribuição em duas dimensões de corrente para Cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes valores de densidade de corrente sendo: (a) 0,00 Acm⁻² (b) 0,04 Acm⁻² (c) 0,08 Acm⁻² (d) 0,16 Acm⁻² (e) 0,20 Acm⁻² e (f) 0,40 Acm⁻² (g) 0,60 Acm⁻² (h) 0,80 Acm⁻² e (i) 1,1 Acm⁻².

Figura 43. Mapas de distribuição em três dimensões de corrente para Cátodo de Pt/C 30% E-Tek em diferentes valores de densidade de corrente sendo: (a) 0,00 Acm^{-2} (b) 0,04 Acm^{-2} (c) 0,08 Acm^{-2} (d) 0,16 Acm^{-2} (e) 0,20 Acm^{-2} e (f) 0,40 Acm^{-2} (g) 0,60 Acm^{-2} (h) 0,80 Acm^{-2} e (i) 1,1 Acm^{-2} .

A baixos valores de densidade de corrente, o perfil de distribuição de corrente do eletrodo tem caráter homogêneo, à medida que passamos para valores de densidade de corrente maiores, uma maior heterogeneidade no perfil é observada. Neste caso, observa-se que, em valores intermediários de corrente os menores valores de densidade de corrente situam-se nas bordas do eletrodo e a elevados valores de densidade de corrente, além das bordas, valores baixos de densidade de corrente aparecem nas regiões centrais do eletrodo. Em geral, observa-se que a região onde o oxigênio entra tem valores de corrente maiores quando comparada com a região de saída do oxigênio, fato justificado pelo fato que ao chegar próximo a saída do gás parte do gás já reagiu e a quantidade disponível para reação é menor.

Dando continuidade no estudo, o próximo passo foi de analisar se os perfis apresentados têm estas características por influência das propriedades intrínsecas dos materiais, ou apenas reflexo do sistema operacional das células unitárias, como por exemplo, o sistema de distribuição de gás, fluxo de gases e etc.

4.7.2 Estudo das placas de fluxo de gás e fluxo de gás da célula de 50 cm²

Estudamos três geometrias distintas dos canais (Figura 44) com diferentes fluxos dos gases em uma célula a combustível PEM de 50 cm², utilizando um catalisador de Pt/C comercial. Medidas de distribuição de corrente, utilizando uma placa com 144 canais (12x12) de coleta de corrente, foram realizadas para avaliar a influência desses parâmetros no perfil da distribuição de corrente com o intuito de aperfeiçoar as condições de operação da célula.

Figura 44. Geometria de placas de distribuição de gás.

Além disso, os experimentos foram realizados em quatro condições de fluxo dos gases, sendo estes:

Tabela 12. Condições de fluxo de gases utilizados.

Fluxos	Fluxo de H ₂ (NmL/mim)	Fluxo de O ₂ (NmL/mim)
Condição 1	50	250
Condição 2	100	500
Condição 3	150	750
Condição 4	200	1000

Os canais de fluxo de gás têm como importante função o fornecimento de gases reagentes para toda a área do eletrodo, bem como remover os produtos formados nas reações, e garantir uma boa condutividade elétrica e térmica. Mas se o fluxo de gás é muito baixo, podem começar a aparecer problemas de limitação no transporte de massa em certas regiões do eletrodo, com base nisso é necessário conhecer para este sistema, visando a sua otimização, a resposta e o perfil de distribuição de corrente para os eletrodos, em função da variação do fluxo de gás com a finalidade de determinar uma condição mínima que assegura o transporte de massa sem prejuízos para todo o eletrodo. Com base nisso, foram coletados curvas de polarização, densidade de potência e mapas de distribuição de corrente para diferentes tipos de fluxo de gás (Tabela 12) para as três geometrias de canais de fluxo estudados neste trabalho.

O mesmo MEA foi utilizado para obter os dados em diferentes fluxos, sendo trocado por um novo somente quando uma nova placa com caminhos de fluxos de gás era estudada, nessas condições podemos assumir que para um dado valor de corrente, a ativação sobrepotencial deve ser muito semelhante em todas as experiências, uma vez que esta depende apenas características do catalisador, e além do fato do MEA não ter sido utilizado durante um longo período de tempo. A queda ôhmica também pode ser considerada a mesma em todos os casos, uma vez que para um dado valor de corrente que flui no mesmo sistema, compreendendo sempre placas feitas a partir do mesmo material, as diferenças de condutividade pode ser negligenciadas.

Foi então levantadas curvas de polarização e mapeamento dos eletrodos nas quatro condições de fluxo, para as três geometrias de distribuição de gás. Os resultados são apresentados a seguir. A Figura 45 mostra as curvas de polarização para a Placa 1, para as diferentes condições de fluxo dos gases.

Figura 45. Curvas de polarização realizadas a 70°C e 1atm para a placa 1 nas diferentes condições de fluxo dos gases.

Podemos ver ao comparar as situações de extremos altos e baixos de fluxos de gás estudados, que existe uma pequena diferença de desempenho quando comparadas as curvas de polarização, mas é evidente que a fluxos baixos, o sistema não pode fornecer elevadas densidades de corrente, sendo que o eletrodo perde atividade depois de 0,2 A/cm², enquanto que em situações de alto fluxo pode-se chegar a até 0,8 A/cm². A Figura 46 mostra o perfil do mapa de distribuição de corrente para o menor fluxo de gás (Condição 1 da Tabela 12) e a Figura 47 mostra o perfil do mapa de distribuição de corrente para o maior fluxo de gás (Condição 4 da Tabela 12), enquanto que a Figura 48, fornece uma comparação entre os dois perfis, onde se pode observar que na condição de baixo fluxo, o eletrodo tem uma quantidade maior de regiões de baixas densidades de corrente, devido ao fato de que o transporte de massa ser limitado e, conseqüentemente, não existe reagente suficiente nestas regiões do eletrodo. Quando analisamos a distribuição de corrente em fluxos superiores observa-se claramente que a maioria das regiões de baixa densidade de corrente do caso anterior desaparecer, um indício de que o transporte de massa agora é suficiente para atender a demanda de todo o eletrodo. Podemos observar também que, independentemente do fluxo de gás utilizado o perfil atual da

distribuição de corrente tem forma heterogênea para este tipo de geometria de canal de fluxo de gás.

Figura 46. Mapa tridimensional da distribuição de corrente coletados a 70° C usando uma geometria de placa de fluxo de gás de serpentina 2, com fluxo de gás mais baixo, correspondente ao tipo 1, mostrado na Tabela 12.

Figura 47. Mapa tridimensional da distribuição de corrente coletados a 70° C usando uma geometria de placa de fluxo de gás de serpentina 2, com fluxo de gás mais alto, correspondente ao tipo 4, mostrado na Tabela 12.

Figura 48. A comparação dos mapas da distribuição de corrente para a placa de serpentina 2 para o tipo de fluxo de gás 1 e 4 (Tabela 12). Mapas 3D da distribuição de corrente coletados a 70°C e pressão de 1atm para os gases reagentes.

O uso de diferentes tipos de geometrias de fluxo de gás modifica o percurso dos gases e das regiões de densidade de corrente alta e baixa por causa da forma do percurso do gás da entrada para a saída do sistema.

Em todos os três tipos de placa, para as quatro condições de fluxo de gás nos experimentos que foram realizados, a análise dos dados revela que para os fluxos de gás baixo, a geometria do canal de gás tem uma influência significativa sobre o desempenho da célula, mas este efeito é menos importante sob condições de fluxo alto de gás. Em todas as placas pode ser observado que o desempenho do catalisador aumenta com o aumento do fluxo de gás.

Todos os perfis de distribuição de corrente são influenciados pelo consumo de oxigênio e a consequente formação de água, e a forma como eles se comportam é muito similar a como os gases percorrem os canais da placa de fluxo de gás para uma célula unitária.

Entretanto, as variações são menos pronunciadas nos casos de geometrias de serpentina a baixas quantidades de reagentes. Com a intenção de descartar que as diferenças observadas entre as três geometrias foram causadas pela degradação MEA, a primeira experiência foi repetida depois de terminar todas as outras mencionadas anteriormente. Os resultados foram praticamente idênticos, de modo que as alterações observadas poderiam ser atribuídas à diferente distribuição do fluxo, e não a nenhuma melhoria ou degradação no desempenho do MEA.

Do mesmo modo foi realizado o mesmo estudo para as demais placas, as curvas comparativas são mostradas na Figura 49, e o comparativo do perfil de distribuição de corrente entre o mais alto fluxo de gás e o mais baixo fluxo de gás para os outros tipos de geometria de fluxo de gás são mostrados na figura 50.

Figura 49. Curvas de polarização, realizada a 70°C para todas as placas em diferentes condições de fluxo: superior e inferior, tipos 1 e 4 da Tabela 12.

Figura 50. Comparação do perfil da distribuição de corrente na condição superior e inferior de fluxos de gás, tipos 1 e 4 da Tabela 12, para as outras geometrias de fluxo de gás.

Placa 2

Placa 3

Podem-se observar diversos pontos de cumes e vales de corrente através da região do eletrodo, a região das bordas mostrou sempre regiões de vale sendo as densidades de corrente mais baixa perto da saída O_2 , enquanto que as regiões de densidade de corrente que são localizados perto da entrada O_2 tem os maiores valores de densidades de corrente. Para fluxos de gás baixo o que se observa é que a densidade de corrente atinge um valor de $0,3A / cm^2$, todo O_2 é consumido na região de entrada do eletrodo, a região do meio e a zona de saída não recebem gás suficiente para a reação ocorrer, resultando em densidades de correntes próximas de zero, rapidamente essas regiões causaria uma queda brusca de desempenho do eletrodo causando a queda do potencial da célula para zero.

Após este estudo, que foi realizado com os três tipos da placa de distribuição de gás, foi possível determinar qual tipo de placa fornece melhor resultado, e uma condição de fluxo de gás e condições operacionais experimentais que permitem um desempenho otimizado dos catalisadores em células de $50cm^2$.

A Figura 51 mostra as curvas de polarização para os três tipos de placas de distribuição de gás, na melhor condição de fluxo de gases reagentes (Condição 4 da Tabela 12).

Figura 51. Curvas de polarização, realizada a $70^\circ C$ para todas as placas em condições ótimas de fluxo.

As regiões de baixa densidade de corrente que podem ser observadas são causadas por uma baixa concentração de oxigênio em sítios catalíticos localizados em determinadas áreas, isso faz com que nestas regiões o sobrepotencial de

transporte de massa seja elevado e conseqüentemente há um menor desempenho da célula.

Em relação aos canais de fluxo paralelos, a existência de caminhos através dos quais os gases fluem preferencialmente é responsável pelo desenvolvimento de uma zona central onde o oxigênio é mais empobrecido. Reagentes fluem a uma taxa mais elevada por meio de canais periféricos, enquanto quantidades menores circulam através dos canais centrais. Portanto, o oxigênio esgota muito rapidamente em canais com baixas taxas de oxigênio e, em seguida, a concentração de vapor d'água cresce rapidamente. Portanto com a concentração de oxigênio menor nos sítios ativos do catalisador a difusão de oxigênio fica mais difícil devido à presença de água, e esta distribuição desigual provoca uma utilização ineficaz da área do eletrodo.

Com base nas experiências realizadas, pode-se concluir que a placa de serpentina contínua 6 mostra os melhores resultados com relação ao desempenho do catalisador. Canais de fluxo de serpentina são uma boa escolha, pois mostra os melhores resultados quando comparados com a outra geometria. Pode-se observar que os canais de fluxo paralelos não devem ser usados de acordo com as condições operacionais testados por causa da existência de áreas estagnadas e mau uso da área do eletrodo.

Dando continuidade ao trabalho, utilizou-se a melhor condição determinadas pelo estudo de distribuição de corrente em eletrodos de catalisadores binários (Pt-M) sintetizados neste trabalho.

MEAs de 50 cm² de catalisadores binários de PtCo/C comercial e catalisador de PtCo/C H₂/CO sintetizado em escala ampliada, foram submetidos a testes eletroquímicos para avaliar o seu desempenho e comparar com os dados obtidos para células de menor tamanho estudados e apresentados previamente. Adicionalmente foram feitos estudos de distribuição de corrente para estes MEAs, para tentar entender os efeitos do aumentos de escala para estes materiais bimetálicos.

A Figura 52 mostra as curvas de polarização e densidade de potência para os materiais estudados.

Figura 52. Curva de polarização para eletrodos com 30% Pt/C, $0,4\text{mgPtcm}^{-2}$, com 50 cm^2 de área. Temperatura da célula = 70°C e membrana de Nafion-212, e pressão atmosférica.

Diferentemente do que observado para os estudos com PtCo/C para eletrodos de tamanho pequeno ($4,62\text{ cm}^2$ de área) observamos que o desempenho do material sintetizado é inferior aos catalisadores comerciais de Pt e PtCo. Ao promover o aumento de escala foram observados “defeitos” no perfil de distribuição de corrente do catalisador de PtCo/C H_2CO , como mostrado na Figura 53 onde são comparados os perfis de distribuição de corrente dos catalisadores de PtCo comercial e PtCo sintetizados, coletados a uma densidade de corrente de $0,01\text{ A/cm}^2$. Podemos observar que o catalisador sintetizado, após processo de ativação, apresentou mais regiões de baixa corrente (regiões amarelas) que o catalisador comercial.

Figura 53. Perfis de distribuição de corrente coletados a $0,01\text{A}/\text{cm}^2$ para os catalisadores de PtCo/C comercial (esquerda) e PtCo/C H₂/CO (direita).

À medida que a curva de polarização é realizada e os pontos coletados, foi realizado o acompanhamento com medidas de distribuição de corrente, quando submetidos a densidades de corrente maior, podemos observar que a evolução do perfil de distribuição se torna mais desvantajoso para o catalisador sintetizado, onde ficam mais evidentes as regiões de baixa corrente, principalmente na região de saída de gás. Em contrapartida o catalisador comercial apresenta perfil mais regular com poucas regiões de baixa corrente, sendo este efeito observado apenas nas bordas, como mostrado pela Figura 54, onde os perfis foram coletados a $0,6\text{A}/\text{cm}^2$.

Figura 54. Perfis de distribuição de corrente coletados a $0,6\text{A}/\text{cm}^2$ para os catalisadores de PtCo/C comercial (esquerda) e PtCo/C H₂/CO (direita).

Para entender melhor os efeitos causados no eletrodo maior, com a finalidade de entender o comportamento das diferentes regiões do eletrodo após o uso contínuo do MEA em operação, são necessários realizar estudos de desempenho

onde as variáveis possam ser melhor controladas. As diferentes regiões do eletrodo são afetadas por diversos fatores que se modificam ao longo do eletrodo, como distribuição de temperatura, umidificação dos gases, fluxo e sua distribuição ao longo do eletrodo pelas diferentes geometrias de placas, além do fato da distribuição de tamanho, forma e dispersão sobre o suporte não ser homogênea por toda extensão do catalisador e consequentemente por toda extensão do eletrodo, para os diferentes materiais sintetizados. A não homogeneidade dos catalisadores, das camadas difusoras, bem como do processo de preparação do MEA, traz uma dificuldade em se preparar eletrodos de diferentes materiais, de modo que a comparação entre eles traga garantia que não há outros fatores que predominam mais no desempenho do catalisador do que as suas próprias características catalíticas, o que torna difícil a comparação para análise desses materiais em células de 50 cm². É necessário otimizar tanto a preparação dos catalisadores, quando a preparação das camadas difusoras e do MEA para que possa se obter dados comparativos de diferentes materiais em células grandes que permitam a comparação e correlação com os dados obtidos em células de escala menor.

5 Capítulo V - Conclusões

O estudo do desenvolvimento de eletrocatalisadores de Pt-M/C utilizando a rota do ácido fórmico demonstrou a não incorporação do segundo metal, quando o pH da síntese é ácido. A Alternativa de modificar o pH da síntese para um meio básico mostrou-se bastante eficiente na melhora da incorporação do segundo metal, entretanto ocorreu o aumento dos tamanhos médios de partícula, o que em geral causa um pior desempenho dos eletrocatalisadores para a reação de redução de oxigênio. O uso de diferentes atmosferas redutoras durante a síntese, como H₂, CO e mistura H₂/CO não proporcionaram uma diminuição no tamanho de cristalito, porém a presença de CO na mistura melhorou a atividade catalítica, possivelmente devido ao enriquecimento de Pt na superfície (*platinum skin*). O tempo de síntese não provocou nenhuma alteração benéfica nos catalisadores em meio básico, sendo que sínteses mais longas provocaram o aumento do tamanho das partículas, diminuindo o desempenho eletrocatalítico na célula unitária.

Os catalisadores sintetizados pela rota do etileno glicol não apresentaram incorporação do segundo metal. Entretanto, o tamanho de partícula dos catalisadores obtidos foi menor que aqueles obtidos pelo método do ácido fórmico e o desempenho na célula a combustível unitária foi similar a catalisadores comerciais de Pt/C e superiores aqueles obtidos pelos materiais sintetizados pela rota do ácido fórmico. Porém, infelizmente mesmo fazendo várias alterações ainda ocorre a dificuldade de incorporar segundo metal.

A montagem do sistema e periféricos para o mapeamento dos eletrodos de 50 cm² foi desenvolvido e avaliado. As medidas de distribuição de corrente para eletrodos fornecem uma ampla gama de informações a serem exploradas.

A avaliação dos eletrocatalisadores de Pt/C mostrou que o desempenho dos catalisadores em células grande é muito dependente das condições de operação das células. As condições de fluxo, e geometria das placas de distribuição de gás utilizadas foram as otimizadas, evitando assim perda de desempenho dos materiais por deficiência no transporte de massa.

Dentre as placas de distribuição de gás a placa de serpentina contínua 6 canais mostrou os melhores resultados com relação ao desempenho do catalisador. Canais de fluxo de serpentina são uma boa escolha, pois mostra resultados mais

homogêneos de distribuição de corrente quando comparados com as outras geometrias, paralelo e serpentina com 2 canais. Pode-se observar que os canais de fluxo paralelos não devem ser usados de acordo com as condições operacionais testados por causa da existência de áreas estagnadas e mau uso da área ativa do eletrodo.

Pode-se observar que de maneira geral os perfis de distribuição de corrente são bem heterogêneos, principalmente em altas densidades de corrente, pois nessas condições, fatores como distribuição de temperatura, umidificação da membrana, entre outros passam a ter peso significativo no desempenho da célula a combustível. Outros fatores como o método de preparação dos MEA, confecção da camada difusora, podem contribuir para a heterogeneidade dos perfis de distribuição de corrente, tendo como consequência, um desempenho menor do que o esperado para a célula, podendo levar também a uma degradação acelerada do catalisador.

As diferentes regiões do eletrodo são afetadas por diversos fatores que se modificam ao longo do eletrodo, como distribuição de temperatura, umidificação dos gases, fluxo e sua distribuição ao longo do eletrodo pelas diferentes geometrias de placas, além do fato da distribuição de tamanho, forma e dispersão sobre o suporte não ser homogênea por toda extensão do catalisador e consequentemente por toda extensão do eletrodo, para os diferentes materiais sintetizados. A não homogeneidade dos catalisadores, das camadas difusoras, bem como do processo de preparação do MEA, traz uma dificuldade em se preparar eletrodos de diferentes materiais, de modo que a comparação entre eles traga garantia que não há outros fatores que predominam mais no desempenho do catalisador do que as suas próprias características catalíticas.

É necessário otimizar tanto a preparação dos catalisadores, quando a preparação das camadas difusoras e do MEA para que possa se obter dados comparativos de diferentes materiais em células grandes que permitam a comparação e correlação com os dados obtidos em células de escala menor. Além disso, desenvolvimento de modelos matemáticos para avaliação dos resultados são extremamente necessários.

homogêneos de distribuição de corrente quando comparados com as outras geometrias, paralelo e serpentina com 2 canais. Pode-se observar que os canais de fluxo paralelos não devem ser usados de acordo com as condições operacionais testados por causa da existência de áreas estagnadas e mau uso da área ativa do eletrodo.

Pode-se observar que de maneira geral os perfis de distribuição de corrente são bem heterogêneos, principalmente em altas densidades de corrente, pois nessas condições, fatores como distribuição de temperatura, umidificação da membrana, entre outros passam a ter peso significativo no desempenho da célula a combustível. Outros fatores como o método de preparação dos MEA, confecção da camada difusora, podem contribuir para a heterogeneidade dos perfis de distribuição de corrente, tendo como consequência, um desempenho menor do que o esperado para a célula, podendo levar também a uma degradação acelerada do catalisador.

As diferentes regiões do eletrodo são afetadas por diversos fatores que se modificam ao longo do eletrodo, como distribuição de temperatura, umidificação dos gases, fluxo e sua distribuição ao longo do eletrodo pelas diferentes geometrias de placas, além do fato da distribuição de tamanho, forma e dispersão em cima do suporte não ser homogênea por toda extensão do catalisador e consequentemente por toda extensão do eletrodo, para os diferentes materiais sintetizados. A não homogeneidade dos catalisadores, das camadas difusoras, bem como do processo de preparação do MEA, traz uma dificuldade em se preparar eletrodos de diferentes materiais, de modo que a comparação entre eles traga garantia que não há outros fatores que predominam mais no desempenho do catalisador do que as suas próprias características catalíticas.

É necessário otimizar tanto a preparação dos catalisadores, quando a preparação das camadas difusoras e do MEA para que possa se obter dados comparativos de diferentes materiais em células grandes que permitam a comparação e correlação com os dados obtidos em células de escala menor. Além disso, desenvolvimento de modelos matemáticos para avaliação dos resultados são extremamente necessários.

6 Referências Bibliográficas

1 EXXONMOBIL. **The outlook for energy**: a view to 2040. 2014. Disponível em <http://www.exxonmobil.com/Corporate/energy_o_view.aspx>. Acesso em: 30 nov. 2015.

2 FUNDAÇÃO ARMANDO ALVARES PENTEADO. **Desenvolvimento sustentável**. São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.fAAP.br/faculdades/economia/ciencias_economicas/semana_2007.asp>. Acesso em: 20 jul. 2013

3 MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha energética do Brasil**: Exercício de 2014. Edição de junho de 2015. Brasília, 2015. 29p.

4 VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of fuel cells** : fundamentals, technology, and applications. Chichester: Wiley, 2003. 3826 p.

5 CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. **Chemphyschem**, v. 1, n. 4, p. 162-193, 2000.

6 SRINIVASAN, S. **Fuel cells** : from fundamentals to applications. New York: Springer, 2006. 691 p.

7 BORUP, R.; MEYERS, J.; PIVOVAR, B.; KIM, Y. S.; MUKUNDAN, R.; GARLAND, N.; MYERS, D.; WILSON, M.; GARZON, F.; WOOD, D.; ZELENAY, P.; MORE, K.; STROH, K.; ZAWODZINSKI, T.; BONCELLA, J.; MCGRATH, J. E.; INABA, M.; MIYATAKE, K.; HORI, M.; OTA, K.; OGUMI, Z.; MIYATA, S.; NISHIKATA, A.; SIROMA, Z.; UCHIMOTO, Y.; YASUDA, K.; KIMIJIMA, K. I.; IWASHITA, N. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 3904-3951, 2007.

8 CONWAY, B. E. B.; BOCKRIS, J.O'M.; YEAGER, E.; KHAN, S. U. M.; WHITE, R. E. **Comprehensive treatise in electrochemistry**. New York: Plenum, 1983. p. 806.

9 YEAGER, E. Electrocatalysts for o-2 reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1527-1537. 1984.

10 APPLEBY, A. J.; SAVY, M.; CARO, P. The role of transition element multiple spin crossover in oxygen-transport and electroreduction in porphyrin and phthalocyanine structures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 111, n. 1, p. 91-96. 1980.

11 ZHANG, T.; ANDERSON, A. B. Oxygen reduction on platinum electrodes in base: Theoretical study. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 982-989, 2007.

12 YEAGER, E.; SCHERSON, D.; SIMICGLAVASKI, B. Mechanistic aspects of oxygen electrochemistry. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 3, p. C123-C123. 1983.

13 DAMJANOVIC A.; GENSHAW, M. A. Dependence of kinetics of o₂ dissolution at pt on conditions for adsorption of reaction intermediates. **Electrochimica Acta**, v. 15, p. 1281,1970.

14 MUSTAIN, W. E; PRAKASH, J. Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt–palladium electrocatalysts in acid media. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 28–37. 2007.

15 YEAGER, E.; KOZAWA, A. The electrochemical reduction of oxygen. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 111, n. 8, p. C178-C178. 1964.

16 FOURNIER, J.; LALANDE, G.; COTE, R.; GUAY, D.; DODELET, J. P. Activation of various fe-based precursors on carbon black and graphite supports to obtain catalysts for the reduction of oxygen in fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 1, p. 218-226, 1997.

17 GOJKOVIC, S. L.; GUPTA, S.; SAVINELL, R. F. Heat-treated iron(iii) tetramethoxyphenyl porphyrin supported on high-area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction - i. Characterization of the electrocatalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 10, p. 3493-3499, 1998.

18 REEVE, R. W.; CHRISTENSEN, P. A.; DICKINSON, A. J.; HAMNETT, A.; SCOTT, K. Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 25-26, p. 4237-4250. 2000.

19 SCHMIDT, T. J.; PAULUS, U. A.; GASTEIGER, H. A.; ALONSO-VANTE, N.; BEHM, R. J. Oxygen reduction on ru_{1.92}mo_{0.08}seo₄, ru/carbon, and pt/carbon in pure and methanol-containing electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 7, p. 2620-2624, 2000.

20 VANTE, N. A.; TRIBUTSCH, H. Energy-conversion catalysis using semiconducting transition-metal cluster compounds. **Nature**, v. 323, p. 431-432, 1986.

21 MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P.; MCBREEN, J. Role of structural and electronic-properties of pt and pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction - an in-situ xanes and exafs investigation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1409-1422, 1995.

22 ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported ptm alloys for low temperature fuel cells: A review. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 3, p. 563-573, 2003.

23 XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported ptm (m = fe, co, ni, and cu) alloys for oxygen reduction in pemfcs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 4, p. A697-A703, 2005.

24 TELISKA, M.; MURTHI, V. S.; MUKERJEE, S.; RAMAKER, D. E. Correlation of water activation, surface properties, and oxygen reduction reactivity of supported pt-m/c bimetallic electrocatalysts using xas. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 11, p. A2159-A2169, 2005.

25 YANO, H.; KATAOKA, M.; YAMASHITA, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Oxygen reduction activity of carbon-supported pt-m (m = v, ni, cr, co, and fe) alloys prepared by nanocapsule method. **Langmuir**, v. 23, n. 11, p. 6438-6445, 2007.

26 SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported pt-co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for pem fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 3146-3151, 2007.

27 MURTHI, V. S.; URIAN, R. C.; MUKERJEE, S. Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment: Correlation of water activation and surface properties in supported pt and pt alloy electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 30, p. 11011-11023, 2004.

28 XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Nanostructured pt-m/c (m = fe and co) catalysts prepared by a microemulsion method for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 11, p. 2323-2329, 2005.

29 STASSI, A.; D'URSO, C.; BAGLIO, V.; DI BLASI, A.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A. S.; LUNA, A. M. C.; BONESI, A.; TRIACA, W. E. Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic pt-m supported catalysts. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 10, p. 1143-1149, 2006.

30 LI, W. Z.; ZHOU, W. J.; LI, H. Q.; ZHOU, Z. H.; ZHOU, B.; SUN, G. Q.; XIN, Q. Nano-structured pt-fe/c as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 7, p. 1045-1055, 2004.

31 SHUKLA, A. K.; RAMAN, R. K.; CHOUDHURY, N. A.; PRIOLKAR, K. R.; SARODE, P. R.; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. Carbon-supported pt-fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 2, p. 181-190, 2004.

32 MALHEIRO, A. R.; VARANDA, L. C.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. The aerosol of plus n-butanol plus n-heptane plus water system: Phase behavior, structure characterization, and application to pt₇₀fe₃₀ nanoparticle synthesis. **Langmuir**, v. 23, n. 22, p. 11015-11020, 2007.

33 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Well-alloyed ptfe/c nanocatalysts of controlled composition and same particle size: Oxygen reduction and methanol tolerance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 1, p. B51-B58. 2009.

34 ANTOLINI, E.; LOPES, T.; GONZALEZ, E. R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461, n. 1-2, p. 253-262, 2008.

35 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of pt-ru/c nanocatalysts of the same particle size. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 8518-8525. 2009.

- 36 XIONG, L.; KANNAN, A. M.; MANTHIRAM, A. Pt-m (m = fe, co, ni and cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 11, p. 898-903, 2002.
- 37 MIN, M. K.; CHO, J. H.; CHO, K. W.; KIM, H. Particle size and alloying effects of pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 25-26, p. 4211-4217, 2000.
- 38 MAMAT, M. S.; GRIGORIEV, S. A.; DZHUS, K. A.; GRANT, D. M.; WALKER, G. S. The performance and degradation of pt electrocatalysts on novel carbon carriers for pemfc applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 14, p. 7580-7587, 2010.
- 39 KERRES, J. A. Development of ionomer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 185, n. 1, p. 3-27, 2001.
- 40 PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA-NETO, A.; DE SOUZA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2003.
- 41 TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179-1201, 1998.
- 42 SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported pt70co30 electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 1, p. 13-18, 2005.
- 43 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; BLIN, B.; BEAUDOIN, B.; FIGLARZ, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub-micron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32-3, p. 198-205, 1989.
- 44 LI, X.; HSING, I. M. The effect of the pt deposition method and the support on pt dispersion on carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 25, p. 5250-5258, 2006.

- 45 YOSHITAKE, T.; SHIMAKAWA, Y.; KUROSHIMA, S.; KIMURA, H.; ICHIHASHI, T.; KUBO, Y.; KASUYA, D.; TAKAHASHI, K.; KOKAI, F.; YUDASAKA, M.; IIJIMA, S. Preparation of fine platinum catalyst supported on single-wall carbon nanohorns for fuel cell application. **Physica B: Condensed Matter**, v. 323, n. 1-4, p. 124-126, 2002.
- 46 KONGKANAND, A.; VINODGOPAL, K.; KUWABATA, S.; KAMAT, P. V. Highly dispersed pt catalysts on single-walled carbon nanotubes and their role in methanol oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16185-16188, 2006.
- 47 SPEDER, J.; ALTMANN, L.; ROEFZAAD, M.; BAUMER, M.; KIRKENSGAARD, J. J. K.; MORTENSEN, K.; ARENZ, M. Pt based pemfc catalysts prepared from colloidal particle suspensions - a toolbox for model studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 10, p. 3602-3608, 2013.
- 48 BOCK, C.; PAQUET, C.; COUILLARD, M.; BOTTON, G. A.; MACDOUGALL, B. R. Size-selected synthesis of pt nano-catalysts: Reaction and size control mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 25, p. 8028-8037, 2004.
- 49 JOO, J.; KIM, P.; KIM, W.; KIM, Y.; YI, J. Effect of the preparation conditions of carbon-supported pt catalyst on pemfc performance. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 1, p. 135-140, 2009.
- 50 GALOW, T. H.; DRECHSLER, U.; HANSON, J. A.; ROTELLO, V. M. Highly reactive heterogeneous heck and hydrogenation catalysts constructed through 'bottom-up' nanoparticle self-assembly. **Chemical Communications**, n. 10, p. 1076-1077, 2002.
- 51 SHAO, M.; SHOEMAKER, K.; PELES, A.; KANEKO, K.; PROTSAILO, L. Pt monolayer on porous pd-cu alloys as oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 27, p. 9253-9255, 2010.
- 52 SCHADT, M. J.; CHEUNG, W.; LUO, J.; ZHONG, C.-J. Molecularly tuned size selectivity in thermal processing of gold nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 22, p. 5147-5149, 2006.

53 KOH, J. H.; ABBARAJU, R.; PARTHASARATHY, P.; VIRKAR, A. V. Design and synthesis of degradation-resistant core shell catalysts for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 261, p. 271-277, 2014.

54 XIE, J.; WOOD, D. L.; MORE, K. L.; ATANASSOV, P.; BORUP, R. L. Microstructural changes of membrane electrode assemblies during pefc durability testing at high humidity conditions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 5, p. A1011-A1020, 2005.

55 BI, W.; GRAY, G. E.; FULLER, T. F. Pem fuel cell pt/c dissolution and deposition in nafion electrolyte. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 10, n. 5, p. B101-B104, 2007.

56 ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; HANSON, J.; ADZIC, R. R. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for o-2 reduction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 48, p. 22701-22704, 2005.

57 ZHOU, W.; LEE, J. Y. Highly active core-shell au@pd catalyst for formic acid electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 7, p. 1725-1729, 2007.

58 MA, Y.; BALBUENA, P. B. Role of iridium in pt-based alloy catalysts for the orr: Surface adsorption and stabilization studies. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 6, p. B959-B963, 2010.

59 KOH, S.; LEISCH, J.; TONEY, M. F.; STRASSER, P. Structure-activity-stability relationships of pt-co alloy electrocatalysts in gas-diffusion electrode layers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 9, p. 3744-3752, 2007.

60 ZHOU, Y.; WANG, Z.; LIU, C. Perspective on co oxidation over pd-based catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 1, p. 69-81, 2015.

61 SHAN, S.; WU, J.; KANG, N.; CRONK, H.; ZHAO, Y.; ZHAO, W.; SKEETE, Z.; JOSEPH, P.; TRIMM, B.; LUO, J.; ZHONG, C.-J. Nanoscale alloying in electrocatalysts. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1465-1478, 2015.

62 YANG, L.; SHAN, S.; LOUKRAKPAM, R.; PETKOV, V.; REN, Y.; WANJALA, B. N.; ENGELHARD, M. H.; LUO, J.; YIN, J.; CHEN, Y.; ZHONG, C.-J. Role of support–nanoalloy interactions in the atomic-scale structural and chemical ordering for tuning catalytic sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 36, p. 15048-15060, 2012.

63 YANG, L.; SHAN, S.; LOUKRAKPAM, R.; PETKOV, V.; REN, Y.; WANJALA, B. N.; ENGELHARD, M. H.; LUO, J.; YIN, J.; CHEN, Y.; ZHONG, C.-J. Role of support-nanoalloy interactions in the atomic-scale structural and chemical ordering for tuning catalytic sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 36, p. 15048-15060, 2012.

64 LOUKRAKPAM, R.; LUO, J.; HE, T.; CHEN, Y.; XU, Z.; NJOKI, P. N.; WANJALA, B. N.; FANG, B.; MOTT, D.; YIN, J.; KLAR, J.; POWELL, B.; ZHONG, C.-J. Nanoengineered ptco and ptni catalysts for oxygen reduction reaction: An assessment of the structural and electrocatalytic properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1682-1694, 2011.

65 PRASAI, B.; REN, Y.; SHAN, S.; ZHAO, Y.; CRONK, H.; LUO, J.; ZHONG, C. J.; PETKOV, V. Synthesis-atomic structure-properties relationships in metallic nanoparticles by total scattering experiments and 3d computer simulations: Case of pt-ru nanoalloy catalysts (vol 7, pg 8122, 2015). **Nanoscale**, v. 7, n. 22, p. 10279-10279, 2015.

66 YIN, J.; SHAN, S.; YANG, L.; MOTT, D.; MALIS, O.; PETKOV, V.; CAI, F.; NG, M. S.; LUO, J.; CHEN, B. H.; ENGELHARD, M.; ZHONG, C.-J. Gold-copper nanoparticles: Nanostructural evolution and bifunctional catalytic sites. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 24, p. 4662-4674, 2012.

67 SHAN, S.; PETKOV, V.; YANG, L.; LUO, J.; JOSEPH, P.; MAYZEL, D.; PRASAI, B.; WANG, L.; ENGELHARD, M.; ZHONG, C.-J. Atomic-structural synergy for catalytic co oxidation over palladium-nickel nanoalloys. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 19, p. 7140-7151, 2014.

68 PETKOV, V.; WANJALA, B. N.; LOUKRAKPAM, R.; LUO, J.; YANG, L.; ZHONG, C.-J.; SHASTRI, S. Pt-au alloying at the nanoscale. **Nano Letters**, v. 12, n. 8, p. 4289-4299, 2012.

69 WANJALA, B. N.; LUO, J.; LOUKRAKPAM, R.; FANG, B.; MOTT, D.; NJOKI, P. N.; ENGELHARD, M.; NASLUND, H. R.; WU, J. K.; WANG, L.; MALIS, O.; ZHONG, C.-J. Nanoscale alloying, phase-segregation, and core-shell evolution of gold-platinum nanoparticles and their electrocatalytic effect on oxygen reduction reaction. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 14, p. 4282-4294, 2010.

70 LUO, J.; WANG, L.; MOTT, D.; NJOKI, P. N.; LIN, Y.; HE, T.; XU, Z.; WANJANA, B. N.; LIM, I. I. S.; ZHONG, C.-J. Core/shell nanoparticles as electrocatalysts for fuel cell reactions. **Advanced Materials**, v. 20, n. 22, p. 4342-4347, 2008.

71 WANJALA, B. N.; LOUKRAKPAM, R.; LUO, J.; NJOKI, P. N.; MOTT, D.; ZHONG, C.-J.; SHAO, M.; PROTSILO, L.; KAWAMURA, T. Thermal treatment of ptnico electrocatalysts: Effects of nanoscale strain and structure on the activity and stability for the oxygen reduction reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 41, p. 17580-17590, 2010.

72 WANJALA, B. N.; FANG, B.; LOUKRAKPAM, R.; CHEN, Y.; ENGELHARD, M.; LUO, J.; YIN, J.; YANG, L.; SHAN, S.; ZHONG, C.-J. Role of metal coordination structures in enhancement of electrocatalytic activity of ternary nanoalloys for oxygen reduction reaction. **Acs Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 795-806, 2012.

73 SHAN, S.; PETKOV, V.; YANG, L.; MOTT, D.; WANJALA, B. N.; CAI, F.; CHEN, B. H.; LUO, J.; ZHONG, C.-J. Oxophilicity and structural integrity in maneuvering surface oxygenated species on nanoalloys for co oxidation. **Acs Catalysis**, v. 3, n. 12, p. 3075-3085, 2013.

74 WANJALA, B. N.; FANG, B.; SHAN, S.; PETKOV, V.; ZHU, P.; LOUKRAKPAM, R.; CHEN, Y.; LUO, J.; YIN, J.; YANG, L.; SHAO, M.; ZHONG, C.-J. Design of ternary nanoalloy catalysts: Effect of nanoscale alloying and structural perfection on electrocatalytic enhancement. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 22, p. 4283-4293, 2012.

75 WANJALA, B. N.; FANG, B.; LUO, J.; CHEN, Y.; YIN, J.; ENGEHARD, M. H.; LOUKRAKPAM, R.; ZHONG, C.-J. Correlation between atomic coordination structure and enhanced electrocatalytic activity for trimetallic alloy catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 32, p. 12714-12727, 2011.

- 76 CHEN, G.; ZHAO, Y.; FU, G.; DUCHESNE, P. N.; GU, L.; ZHENG, Y.; WENG, X.; CHEN, M.; ZHANG, P.; PAO, C.-W.; LEE, J.-F.; ZHENG, N. Interfacial effects in iron-nickel hydroxide-platinum nanoparticles enhance catalytic oxidation. **Science**, v. 344, n. 6183, p. 495-499, 2014.
- 77 LOUKRAKPAM, R.; WANJALA, B. N.; YIN, J.; FANG, B.; LUO, J.; SHAO, M.; PROTSAILO, L.; KAWAMURA, T.; CHEN, Y.; PETKOV, V.; ZHONG, C.-J. Structural and electrocatalytic properties of nanoengineered ptirco catalysts for oxygen reduction reaction (vol 1, pg 562, 2011). **Acs Catalysis**, v. 2, n. 7, p. 1461-1461, 2012.
- 78 LUO, J.; HAN, L.; KARIUKI, N. N.; WANG, L. Y.; MOTT, D.; ZHONG, C. J.; HE, T. Synthesis and characterization of monolayer-capped ptvfe nanoparticles with controllable sizes and composition. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 21, p. 5282-5290, 2005.
- 79 LUO, J.; KARIUKI, N.; HAN, L.; WANG, L.; ZHONG, C.-J.; HE, T. Preparation and characterization of carbon-supported ptvfe electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 23, p. 4821-4827, 2006.
- 80 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Influence of particle size on the properties of pt-ru/c catalysts prepared by a microemulsion method. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 5, p. B474-B479. 2007.
- 81 JALAN, V.; TAYLOR, E. J. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric-acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 11, p. 2299-2301. 1983.
- 82 CONVERT, P.; COUTANCEAU, C.; CROUIGNEAU, P.; GLOAGUEN, F.; LAMY, C. Electrodes modified by electrodeposition of cotaa complexes as selective oxygen cathodes in a direct methanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 9, p. 945-952, 2001.
- 83 TAMIZHMANI, G.; DODELET, J. P.; GUAY, D.; DIGNARD-BAILEY, L. A rapid half-cell technique for the pre-screening of polymer fuel cell catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, n. 1, p. 121-125, 1998.
- 84 GOTTESFELD, S.; PAFFETT, M. T.; REDONDO, A. The ellipsometric characterization of pt+cr alloy surfaces in acid-solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 205, n. 1-2, p. 163-184, 1986.

- 85 TODA, T.; IGARASHI, H.; WATANABE, M. Enhancement of the electrocatalytic o-2 reduction on pt-fe alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 460, n. 1-2, p. 258-262, 1999.
- 86 CAMBANIS, G.; CHADWICK, D. Platinum-vanadium carbon supported catalysts for fuel-cell applications. **Applied Catalysis**, v. 25, n. 1-2, p. 191-198, 1986.
- 87 SARKAR, A.; MANTHIRAM, A. Synthesis of pt@cu core-shell nanoparticles by galvanic displacement of cu by pt4+ ions and their application as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 10, p. 4725-4732, 2010.
- 88 MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P.; MCBREEN, J. Effect of preparation conditions of pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction-xrd, xas, and electrochemical studies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 13, p. 4577-4589, 1995.
- 89 SHUKLA, A. K.; NEERGAT, M.; BERA, P.; JAYARAM, V.; HEGDE, M. S. An xps study on binary and ternary alloys of transition metals with platinized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 504, n. 1, p. 111-119, 2001.
- 90 SAKAMOTO, R.; OMICHI, K.; FURUTA, T.; ICHIKAWA, M. Effect of high oxygen reduction reaction activity of octahedral pt₃ni nanoparticle electrocatalysts on proton exchange membrane fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 117-123, 2014.
- 91 CHUNG, Y. H.; CHUNG, D. Y.; JUNG, N.; PARK, H. Y.; SUNG, Y. E.; YOO, S. J. Effect of surface composition of pt-fe nanoparticles for oxygen reduction reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 27, p. 14751-14759, 2014.
- 92 SIEVERS, G.; MUELLER, S.; QUADE, A.; STEFFEN, F.; JAKUBITH, S.; KRUTH, A.; BRUESER, V. Mesoporous pt-co oxygen reduction reaction (orr) catalysts for low temperature proton exchange membrane fuel cell synthesized by alternating sputtering. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 255-260, 2014.

93 CORTES-ESCOBEDO, C. A.; GONZALEZ-HUERTA, R. D. G.; BOLARIN-MIRO, A. M.; SANCHEZ DE JESUS, F.; ZHU, Q.; CANTON, S. E.; SUAREZ-ALCANTARA, K.; TUFINO-VELAZQUEZ, M. Mechanically activated pt-ni and pt-co alloys as electrocatalysts in the oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16722-16730, 2014.

94 SCHENK, A.; GRIMMER, C.; PERCHTHALER, M.; WEINBERGER, S.; PICHLER, B.; HEINZL, C.; SCHEU, C.; MAUTNER, F. A.; BITSCHNAU, B.; HACKER, V. Platinum-cobalt catalysts for the oxygen reduction reaction in high temperature proton exchange membrane fuel cells - long term behavior under ex-situ and in-situ conditions. **Journal of Power Sources**, v. 266, p. 313-322, 2014.

95 STASSI, A.; GATTO, I.; BAGLIO, V.; PASSALACQUA, E.; ARICO, A. S. Oxide-supported ptco alloy catalyst for intermediate temperature polymer electrolyte fuel cells. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 142, p. 15-24, 2013.

96 KNANI, S.; CHIRCHI, L.; NAPPORN, W. T.; BARANTON, S.; LEGER, J. M.; GHORBEL, A. Promising ternary pt-co-sn catalyst for the oxygen reduction reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 738, p. 145-153, 2015.

97 TAMAKI, T.; MINAGAWA, A.; ARUMUGAM, B.; KAKADE, B. A.; YAMAGUCHI, T. Highly active and durable chemically ordered pt-fe-co intermetallics as cathode catalysts of membrane-electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 271, p. 346-353, 2014.

98 BETT, J.; LUNDQUIS.J. Platinum crystallite size considerations for electrocatalytic oxygen reduction .1. **Electrochimica Acta**, v. 18, n. 5, p. 343-348, 1973.

99 MUKERJEE, S. Reviews of applied electrochemistry .23. Particle-size and structural effects in platinum electrocatalysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, n. 4, p. 537-548, 1990.

100 KINOSHITA, K. Particle-size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 3, p. 845-848, 1990.

101 PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 297-304, 1996.

102 YAN, W. M.; YANG, C. H.; SOONG, C. Y.; CHEN, F. L.; MEI, S. C. Experimental studies on optimal operating conditions for different flow field designs of pem fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 160, n. 1, p. 284-292, 2006.

103 SPERNJAK, D.; PRASAD, A. K.; ADVANI, S. G. In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single-serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3553-3568, 2010.

104 HIGIER, A.; LIU, H. T. Optimization of pem fuel cell flow field via local current density measurement. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 5, p. 2144-2150, 2010.

105 LOBATO, J.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; PINAR, F. J.; UBEDA, D. Study of flow channel geometry using current distribution measurement in a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 9, p. 4209-4217, 2011.

106 WANG, C. Y. Fundamental models for fuel cell engineering. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4727-4765, 2004.

107 BRETT, D. J. L.; ATKINS, S.; BRANDON, N. P.; VESOVIC, V.; VASILEIADIS, N.; KUCERNAK, A. R. Measurement of the current distribution along a single flow channel of a solid polymer fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 3, n. 11, p. 628-632, 2001.

108 MENCH, M. M.; WANG, C. Y.; ISHIKAWA, M. In situ current distribution measurements in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 8, p. A1052-A1059, 2003.

109 RAJALAKSHMI, N.; SRIDHAR, P.; DHATHATHREYAN, K. S. Identification and characterization of parameters for external humidification used in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 109, n. 2, p. 452-457, 2002.

110 STUMPER, J.; HAAS, H.; GRANADOS, A. In situ determination of mea resistance and electrode diffusivity of a fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 4, p. A837-A844, 2005.

111 YOON, Y. G.; LEE, W. Y.; YANG, T. H.; PARK, G. G.; KIM, C. S. Current distribution in a single cell of pemfc. **Journal of Power Sources**, v. 118, n. 1-2, p. 193-199, 2003.

112 SUN, H.; LIU, H. T.; GUO, L. J. Pem fuel cell performance and its two-phase mass transport. **Journal of Power Sources**, v. 143, n. 1-2, p. 125-135, 2005.

113 GHOSH, P. C.; WUSTER, T.; DOHLE, H.; KIMIAIE, N.; MERGEL, J.; STOLTEN, D. In situ approach for current distribution measurement in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 154, n. 1, p. 184-191, 2006.

114 WAHDAME, B.; CANDUSSO, D.; FRANCOIS, X.; HAREL, F.; PERA, M. C.; HISSEL, D.; KAUFFMANN, J. M. Comparison between two pem fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 17, p. 4523-4536, 2007.

115 SUN, H.; ZHANG, G. S.; GUO, L. J.; DEHUA, S.; LIU, H. T. Effects of humidification temperatures on local current characteristics in a pem fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 168, n. 2, p. 400-407, 2007.

116 SCHNEIDER, I. A.; KUHN, H.; WOKAUN, A.; SCHERER, G. G. Fast locally resolved electrochemical impedance spectroscopy in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 10, p. A2092-A2103, 2005.

117 HWANG, J. J.; CHEN, C. K.; SAVINELL, R. F.; LIU, C. C.; WAINRIGHT, J. A three-dimensional numerical simulation of the transport phenomena in the cathodic side of a pemfc. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 2, p. 217-224, 2004.

118 HWANG, J. J.; CHEN, P. Y. Heat/mass transfer in porous electrodes of fuel cells. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 49, n. 13-14, p. 2315-2327, 2006.

119 HWANG, J. J. A complete two-phase model of a porous cathode of a pem fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 1, p. 174-181, 2007.

120 PASAOGULLARI, U.; WANG, C. Y. Liquid water transport in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 3, p. A399-A406, 2004.

121 WENG, F. B.; SU, A.; JUNG, G. B.; CHIU, Y. C.; CHAN, S. H. Numerical prediction of concentration and current distributions in pemfc. **Journal of Power Sources**, v. 145, n. 2, p. 546-554, 2005.

122 ZHAO, J.; WANG, P.; CHEN, W. X.; LIU, R.; LI, X.; NIE, Q. L. Microwave synthesis and characterization of acetate-stabilized pt nanoparticles supported on carbon for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 160, n. 1, p. 563-569, 2006.

123 ABBATE, M.; VICENTIN, F. C.; COMPAGNON-CAILHOL, V.; ROCHA, M. C.; TOLENTINO, H. The soft x-ray spectroscopy beamline at the Inls: Technical description and commissioning results. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 6, p. 964-972, 1999.

124 SARMA, D. D.; RAO, C. N. R. Xpes studies of oxides of 2nd row and 3rd row transition-metals including rare-earths. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 20, n. 1-2, p. 25-45, 1980.

125 CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Reading, Mass., : Addison-Wesley Pub. Co., 1956. 514 p.

126 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; DA SILVA, R. M.; GONZALEZ, E. R. Preparation of carbon supported binary pt-m alloy catalysts (m = first row transition metals) by low/medium temperature methods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 101, n. 2-3, p. 395-403, 2007.

127 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GIZ, M. J.; GONZALEZ, E. R. Effects of geometric and electronic factors on orr activity of carbon supported pt-co electrocatalysts in pem fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 11, p. 1213-1220, 2005.

128 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. The stability of pt-m (m = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells - a literature review and tests on a pt-co catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 160, n. 2, p. 957-968, 2006.

129 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals - the case of pt-co and -ni alloy electrocatalysts for dmfc's: A short review. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 63, n. 1-2, p. 137-149, 2006.

130 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported pt₇₅m₂₅ (m = co, ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, n. 1, p. 145-154, 2005.

131 LIMA, F. H. B.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalytic properties of ptco/c and pt_{ni}/c alloys for the oxygen reduction reaction in alkaline solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 4, p. A369-A375, 2007.

132 SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported pt-co alloys electrocatalysts for as methanol-resistant oxygen-reduction direct methanol fuel cells. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 57, n. 4, p. 283-290, 2005.

133 SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Preparation of pt-co/c electrocatalysts by reduction with borohydride in acid and alkaline media: The effect on the performance of the catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 138, n. 1-2, p. 56-60, 2004.

134 HERNANDEZ-FERNANDEZ, P.; ROJAS, S.; OCON, P.; DE LA FUENTE, J. L. G.; TERREROS, P.; PENA, M. A.; GARCIA-FIERRO, J. L. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on ptco nanoparticles. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 77, n. 1-2, p. 19-28, 2007.

135 KIM, T.; TAKAHASHI, M.; NAGAI, M.; KOBAYASHI, K. Preparation and characterization of carbon supported pt and ptru alloy catalysts reduced by alcohol for polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2-3, p. 817-821, 2004.

136 YANG, J.; LIU, H.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L. Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 1, p. 111-119, 2009.

137 MOULDER, J. F.; CHASTAIN, J. **Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of xps data**. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992. 261 p.

138 MCINTYRE, N. S.; COOK, M. G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 13, p. 2208-2213, 1975.

139 CIAPINA, E. G.; TICIANELLI, E. A. The effect of electrochemical co annealing on platinum-cobalt nanoparticles in acid medium and their correlation to the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 172-178, 2011.

140 LOPEZ-CUDERO, A.; SOLLA-GULLON, J.; HERRERO, E.; ALDAZ, A.; FELIU, J. M. Co electrooxidation on carbon supported platinum nanoparticles: Effect of aggregation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 644, n. 2, p. 117-126, 2010.

141 VELAZQUEZ-PALENZUELA, A.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; ARIAS, C.; RODRIGUEZ, R. M.; BRILLAS, E. Electroactivity of high performance unsupported pt-ru nanoparticles in the presence of hydrogen and carbon monoxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 11591-11600, 2010.