Gabriel Christiano da Silva

Estudo do desempenho e estabilidade de catalisadores Pt-Y/C
em cátodo de célula a combustível.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo como
parte dos requisitos para a obtenção do título de
mestre em ciências.

Área de concentração: 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
2014

*Aos meus pais, Amauri e Maria Helena, meus
maiores incentivadores e fonte de inspiração,
dedico esta dissertação.*

Agradecimentos

Aos meus pais, Amauri e Maria Helena, fontes inesgotáveis de amor e paciência, por sempre estarem ao meu lado e acreditarem em mim. Tudo que tenho de melhor devo a vocês.

À Prof.^a Dr.^a Joelma Perez, por ter me aceitado como aluno de mestrado, pela orientação e discussões, pela paciência e compreensão em meus momentos de desânimo e, finalmente, pela amizade e convívio diário.

Aos Profs. Drs. Edson Ticianelli e Sérgio Spinola, por terem permitido que eu ingressasse no programa de pós-graduação.

Aos membros da banca examinadora, Prof.^a Dr.^a Hebe de las Mercedes Villullas e Prof. Dr. Nerilso Bocchi, pela discussão, conselhos e sugestões a respeito do trabalho.

Ao Valdecir A. Paganin, companheiro diário de trabalho, por todos os ensinamentos e ajuda que me tem dado desde o primeiro dia em que cheguei ao laboratório.

Ao Prof. Dr. Fabio Barros de Lima, pela disponibilidade em discutir resultados, esclarecer dúvidas e por todas as sugestões e conselhos.

A todos os colegas do grupo de eletroquímica, em especial a Amanda Garcia, Ana Laura Biancolli, André Sato, Aniéli Pasqualetti, Ayaz Hassan, Claudia Nuñez, Elenice Oliveira, Felipe Ibanhi, Flávio Nikkuni (Koxó), Guilherme Saglietti, Jéssica Alves, José León, Juliana Jacob, Martin Gonzalez, Murilo Cabral, Pietro Lopes, Otávio Beruski, Rafael Reis, Sabrina Zignani, Thairo Rocha, Thiago Lopes e Wilner Valenzuela, pelo convívio, auxílio, ideias e discussões.

À Nathália Abe Santos, pela amizade, discussões, ideias e, principalmente, por sempre estar disposta a ajudar, seja na parte experimental, como nas sínteses aglomeradas e medidas eletroquímicas inexplicáveis, como no tratamento e discussão de resultados.

Ao Fernando Oliveira, companheiro de casa por quase três anos, pela grande amizade e convivência que fizeram com que minha chegada e adaptação a São Carlos fossem as mais fáceis possíveis.

Aos gênios, Adriano Oliveira, Douglas Rosa, Duílio Antônio, Fábio Martins (Bill), Guilherme Teixeira, Heliezer Leal, Marco Aurélio Milan e Samuel Bernucci, pela amizade de quase vinte anos, por sempre incentivarem, ajudarem e torcerem por mim, mesmo que de modo peculiar. Não me lembro como era minha vida antes de vocês e prefiro não imaginar como seria sem. Mitos!

Aos amigos e familiares, Almir da Silva, Amarildo Souza (Titão), Danielle Souza, Euripedes Francisco (*in memorian*), Katia Amaro, Lucas Araújo, Mário Augusto, Nerina de Oliveira (*in memorian*), Ronaldo Araújo (Ronaldão), Rose Araújo, Rosimara Araújo, Sirlei de Almeida, Vinicius de Almeida, Yago Araújo e Yolanda Christiano, pela ajuda, apoio, incentivo e pela compreensão por tantas vezes estar ausente.

Ao Jonas Ferreira e Mauro Fernandes, por todo o suporte fornecido.

Ao Márcio de Paula, do Instituto de Química de São Carlos, por todas as análises de EDX, sugestões e discussão dos resultados.

A todos os funcionários do Instituto de Química de São Carlos, em especial à Célia Maria de Lima e Alessandra Borges, por todo o auxílio e incentivo.

À Cristiane Aparecida da Silva e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pelas medidas de XPS. (Projeto XPS-17696)

Às agências de fomento CAPES, CNPq e Fapesp, pelos auxílios financeiros.

Ao Instituto de Química de São Carlos, pela estrutura, espaço físico e auxílios fornecidos.

A todos vocês e a outros que tenham contribuído para o desenvolvimento deste trabalho, meu sincero reconhecimento e meu muito obrigado!

*“Mestre não é quem sempre ensina,
mas quem de repente aprende.”*
João Guimarães Rosa

*“Eu atravesso as coisas — e no meio da travessia não vejo!
— só estava era entretido na idéia dos lugares de saída e de chegada.
Assaz o senhor sabe: a gente quer passar um rio a nado, e passa;
mas vai dar na outra banda é num ponto muito mais embaixo,
bem diverso do que em primeiro se pensou (...)
Digo: o real não está na saída nem na chegada:
ele se dispõe para a gente é no meio da travessia...”*
João Guimarães Rosa

Resumo

Os problemas ambientais originados pela produção e consumo das tradicionais fontes de energia pressionam a sociedade pelo desenvolvimento e utilização de dispositivos que façam uso de energias limpas e renováveis. Dentre estes dispositivos, células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) apresentam-se como uma alternativa viável, aliando elevadas taxas de conversão energética a níveis mínimos de poluentes gerados. No entanto, a utilização plena deste tipo de célula depende de fatores como desempenho, estabilidade e custo. Um dos principais elementos que afeta o desempenho de uma PEMFC é a eficiência com a qual o oxigênio é reduzido no cátodo. Assim, diversos estudos visando a obtenção de eletrocatalisadores à base de Pt que apresentem bom desempenho frente à reação de redução de oxigênio (RRO) e elevada estabilidade têm sido desenvolvidos, dentre eles os catalisadores Pt-Y. Neste trabalho, catalisadores Pt-Y, com diferentes proporções entre os metais, suportados em carbono de alta área superficial foram sintetizados através de uma modificação no método do ácido fórmico. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de EDX, XRD, TEM e XPS, e avaliados frente à RRO através de medidas em meia célula, empregando-se a técnica de eletrodo de disco rotatório, e em célula unitária, como cátodo de PEMFC. O catalisador Pt-Y/C 7:3 foi o que apresentou melhor desempenho dentre os materiais bimetálicos. Através dos testes de envelhecimento acelerado (TEA) constatou-se que, além da degradação das nanopartículas de platina, o ítrio passa por dissolução.

Palavras chaves: eletrocatalise, células a combustível, redução de oxigênio, estabilidade, platina, ítrio.

Abstract

The environmental impacts generated by the production and consumption of traditional energy sources drives society to develop devices that utilize clean and renewable energy. Among these new devices, proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) appear as viable alternatives that offer high energy conversion rates and minimal generation of pollutants. However, the full utilization of these devices depends on factors such as their performance, stability and cost. One of the major elements that affect the PEMFC performance is the efficiency with which oxygen is reduced in the cathode. Thus, studies aiming to obtain Pt-based electrocatalysts with good performance for the oxygen reduction reaction (ORR) and high stability have been carried out. In this work, Pt-Y catalysts supported on high surface area carbon were synthesized through a modification of the formic acid method. The materials were characterized using EDX, XDR, TEM and XPS, and evaluated towards the ORR through measurements in an electrochemical half cell using the rotating disk electrode technique, and in a unit cell as cathode of PEMFC. The catalyst Pt-Y/C 7:3 had the best performance among the bimetallic materials. Through accelerated aging tests (AGT), in addition to the degradation of platinum nanoparticles, yttrium dissolution was also observed.

Keywords: electrocatalysis, fuel cells, oxygen reduction, stability, platinum, yttrium.

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema de uma célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC).	19
Figura 2 – Rotas reacionais para a reação de redução de oxigênio em superfícies metálicas.	23
Figura 3 – Modelos de adsorção e mecanismos da reação de redução de oxigênio na superfície de um eletrodo (M) em eletrólitos ácidos.	24
Figura 4 – Estrutura química do Nafion [®]	26
Figura 5 – Custo da potência gerada por uma PEMFC entre os anos 2002 e 2012, e a projeção para o ano de 2017.	30
Figura 6 – Gráfico <i>volcano</i> tridimensional correlacionando a atividade e estabilidade de diversas ligas de platina à energia de adsorção do oxigênio.	31
Figura 7 – Diagrama de Pourbaix para o sistema água-ítrio a 25 °C.	46
Figura 8 – Difractogramas de raios X dos catalisadores Pt-Y/C sintetizados e da Pt/C comercial. As linhas verticais indicam as posições dos picos de difração dos planos (002) do carbono, ⁹⁵ (111) e (220) da Pt (PDF#65-2868).	48
Figura 9 – Picos de difração (220) dos catalisadores Pt-Y/C e da Pt/C comercial. A linha vertical indica a posição do pico de difração do plano (220) da Pt (PDF#65-2868).	52
Figura 10 – Micrografias eletrônicas de transmissão e histogramas para os catalisadores Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e da Pt/C comercial (d).	53
Figura 11 – Espectros de XPS para os catalisadores Pt-Y/C e da Pt/C comercial.	55
Figura 12 – Espectros de XPS referentes à Pt 4f e ao Y 3d para os catalisadores Pt-Y/C e para a Pt/C.	56

Figura 13 – Voltamogramas cíclicos dos materiais Pt-Y/C, em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e atmosfera de argônio, a 50 mV s^{-1} .	60
Figura 14 – Curvas de polarização para a RRO em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a 25 °C e 5 mV s^{-1} (varredura positiva), para os eletrocatalisadores Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d).	61
Figura 15 – Diagramas de Levich para a RRO dos eletrocatalisadores Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d).	63
Figura 16 – Diagramas de Koutecky-Levich para a RRO dos eletrocatalisadores Pt-Y/C e Pt/C.	64
Figura 17 – Curvas de polarização para a RRO em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a 25 °C, 5 mV s^{-1} (varredura positiva) e velocidade de rotação de 1600 rpm, para os catalisadores Pt-Y/C e Pt/C. Gráfico inserido: Varreduras anódica e catódica da curva de polarização da reação de redução do oxigênio do catalisador Pt/C.	65
Figura 18 – Diagramas de Tafel corrigido por transporte de massa para os catalisadores Pt-Y/C com diferentes proporções e da Pt/C.	67
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos (a) e curvas de polarização (b) para a RRO do catalisador Pt-Y/C 7:3 no início e após 3000 ciclos de potencial.	69
Figura 20 – Atividade específica, a 0,9 V, dos catalisadores Pt-Y/C 7:3, Pt/C e Pt/C submetida ao tratamento térmico (TT), no início e após 3000 ciclos de potencial.	69
Figura 21 – Micrografias eletrônicas de transmissão e histogramas dos catalisadores Pt-Y/C 7:3 (a), Pt/C Etek submetida ao tratamento térmico (TT) (b) e da Pt/C comercial (c) e (d), todos após os 3000 ciclos de envelhecimento.	71
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} (a) e <i>stripping</i> de CO subtraídos de uma linha de base (b) obtidos para os materiais Pt-Y/C e Pt/C como cátodo de PEMFC.	74
Figura 23 – Curvas de polarização obtidas utilizando os materiais Pt-Y/C como catalisador catódico. As curvas apresentadas correspondem à operação utilizando H_2/O_2 (a), H_2/ar 3 atm (b) e H_2/ar (c).	76

Figura 24 – Diagramas de Nyquist a 700 (a), 500 (b) e 300 mV (c) para as PEMFC operando com H_2/O_2 e utilizando os diferentes materiais como catalisadores catódicos.	78
Figura 25 – Curvas de polarização a cada 1000 ciclos de envelhecimento para as PEMFC operando com H_2/O_2 e os materiais Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d) como catalisador catódico.	80
Figura 26 – Curvas de polarização a cada 1000 ciclos de envelhecimento para as PEMFC operando com H_2/ar 3 atm e os materiais Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d) como catalisador catódico.	80
Figura 27 – Curvas de polarização a cada 1000 ciclos de envelhecimento para as PEMFC operando com H_2/ar e os materiais Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d) como catalisador catódico.	81
Figura 28 – Diagramas de Nyquist em 500 mV a cada 1000 ciclos de envelhecimento para as PEMFC operando com H_2/ar e os materiais Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d) como catalisador catódico.	82
Figura 29 – Voltamogramas cíclicos, a 50 mV s^{-1} , a cada 1000 ciclos de envelhecimento para os catalisadores catódicos Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C Etek (d).	84
Figura 30 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO por uma linha de base para os materiais Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C Etek (d) a cada 1000 ciclos de envelhecimento.	85
Figura 31 – Curvas de polarização a cada 1000 ciclos de envelhecimento para a PEMFC operando com H_2/O_2 (a), H_2/ar 3 atm (b), H_2/ar (c) e utilizando o catalisador Pt/C Etek TT como catalisador catódico.	87
Figura 32 – Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores Pt-Y/C 1:1 (a), Pt-Y/C 7:3 (b), Pt-Y/C 9:1 (c) e da Pt/C Etek (d), utilizados como cátodo de PEMFC, após os 3000 ciclos de envelhecimento.	88

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Condições de operação e aplicabilidade dos cinco principais tipos de célula a combustível.....	20
Tabela 2 – Composições atômica para os diferentes catalisadores Pt-Y/C.....	47
Tabela 3 – Distribuição média das faces cristalográficas da Pt para os catalisadores Pt-Y/C e da Pt/C comercial.....	49
Tabela 4 – Tamanho médio de cristalito (D), parâmetro de rede (a_{exp}) e distância interatômica entre átomos de Pt (d_{cfc}) obtidos pela análise de XRD.	51
Tabela 5 – Energia de ligação (eV) correspondente aos picos Pt 4f _{7/2} e porcentagem atômica de cada uma das espécies de platina presentes nos materiais Pt-Y/C e da Pt/C comercial.....	57
Tabela 6 – Energia de ligação (eV) correspondente aos picos Y 3d _{5/2} e porcentagem atômica de cada uma das espécies de ítrio presentes nos materiais Pt-Y/C.....	58
Tabela 7 – Carga e área eletroquimicamente ativa (AEA) obtidas através da região de dessorção de H ₂ dos catalisadores Pt-Y/C.....	60
Tabela 8 – Sumário da atividade para a RRO dos eletrocatalisadores em estudo. As densidades de corrente (j , j_k , $j_{k-\text{mass}}$ e $j_{k-\text{esp}}$) foram obtidas a 1600 rpm e 0,9 V.....	66
Tabela 9 – Coeficientes de Tafel nas regiões de baixos e altos sobrepotenciais para os catalisadores Pt-Y/C e Pt/C.....	68
Tabela 10 – Áreas eletroquimicamente ativas (AEA) obtidas através das regiões de dessorção do H ₂ e dos <i>stripping</i> de CO para os diferentes eletrocatalisadores.....	74
Tabela 11 – Valores absolutos de densidade de corrente e de densidade de corrente normalizada por massa de platina para as células operando a 0,7 V nas três condições de operação (O ₂ , Ar 3 atm e ar).	76

Tabela 12 – Valores de área eletroquimicamente ativa de eletrodo (AEA) calculados pela área de dessorção de H_2 e *stripping* de CO, e redução porcentual das mesmas ao final dos 3000 ciclos de envelhecimento.86

Tabela 13 – Composições atômicas das camadas catalíticas dos eletrodos de difusão de gás antes e após os teste de envelhecimento acelerado (TEA).89

Lista de Abreviações

AFC – *Alkaline fuel cells* – Células a combustível alcalinas

AEA – Área eletroquimicamente ativa

AR-XPS – *Angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy* – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X com resolução angular

CCD – *Charge-coupled Device* – Dispositivo de carga acoplada

cfc – cúbica de face centrada

DOE – *U.S Department of Energy* – Departamento de Energia dos Estados Unidos

EDR – Eletrodo de disco rotatório

EDX – *Energy dispersive X-ray spectroscopy* – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio

ERH – Eletrodo reversível de hidrogênio

FRA – *Frequency response analyzer* – Analisador de frequência

LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia

MEA – *Membrane electrode assembly* – Conjunto de membrana-eletrodos

MCFC – *Molten carbonate fuel cells* – Células a combustível de carbonato fundido

OCV – *Open circuit voltage* – Potencial de circuito aberto

PAFC – *Phosphoric acid fuel cells* – Células a combustível de ácido fosfórico

PEMFC – *Proton exchange membrane fuel cells* – Células a combustível de membrana de troca protônica

RRO – Reação de redução de oxigênio

SOFC – *Solid oxide fuel cells* – Células a combustível de óxido

TEA – Teste de envelhecimento acelerado

TEM – *Transmission electron microscopy* – Microscopia eletrônica de transmissão

XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy* – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

XRD – *X-ray diffraction* – Difração de raios X

Sumário

Capítulo I - Introdução	18
1.1 Células a Combustível de Membrana de Troca Protônica	18
1.2 Desempenho da PEMFC: A Reação de Redução do Oxigênio.....	22
1.3 Durabilidade da PEMFC: A Estabilidade da Membrana e do Catalisador	25
1.4 Custo: A Viabilidade Econômica das PEMFC	30
1.5 A utilização de Ítrio (Y) em Catalisadores de PEMFC	31
Capítulo II - Objetivos	35
Capítulo III - Parte Experimental	36
3.1 Síntese dos Eletrocatalisadores	36
3.1.1 Método do Ácido Fórmico Modificado	36
3.1.2 Tratamento Térmico	37
3.2 Caracterização Físico-Química	37
3.2.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	37
3.2.2 Difração de Raios X (XRD).....	38
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	39
3.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	39
3.3 Caracterização Eletroquímica	40
3.3.1 Medidas em Camada Ultrafina	40
3.3.1.1 Caracterização em Meio Ácido.....	41
3.3.1.2 Reação de Redução do Oxigênio (RRO)	41
3.3.1.3 Testes de Estabilidade	41
3.3.2 Medidas em célula Unitária	42
3.3.2.1 Testes de Desempenho	42
3.3.2.2 Testes de Envelhecimento Acelerado (TEA).....	43

Capítulo IV - Resultados e Discussão	45
4.1 Síntese dos Eletrocatalisadores	45
4.2 Caracterização Físico-Química	47
4.2.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	47
4.2.2 Difração de Raios X (XRD).....	48
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	52
4.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	54
4.3 Caracterização Eletroquímica	59
4.3.1 Medidas em Camada Ultrafina	59
4.3.1.1 Caracterização em Meio Ácido.....	59
4.3.1.2 Reação de Redução do Oxigênio (RRO)	61
4.3.1.3 Testes de Estabilidade	68
4.3.2 Medidas em Célula Unitária	73
4.3.2.1 Caracterização Eletroquímica	73
4.3.2.2 Testes de Desempenho	74
4.3.2.3 Testes de Envelhecimento Acelerado (TEA).....	79
 Capítulo V – Conclusões	 90
 Capítulo VI – Perspectivas do Trabalho.....	 92
 Capítulo VII – Referências.....	 93

Capítulo I - Introdução

Combustíveis fósseis continuam sendo a fonte de energia mais utilizada pelo mundo. Levantamentos recentes realizados pela Agência Internacional de Energia revelam que no ano de 2011, aproximadamente 80% da matriz energética mundial era constituída apenas por petróleo, carvão e gás natural.¹ No Brasil a dependência por este tipo de combustível é menor, sobretudo, pela elevada participação da energia gerada através da biomassa da cana-de-açúcar e da energia elétrica oriunda das usinas hidroelétricas.² No entanto, combustíveis fósseis ainda correspondem a quase 60% da matriz energética nacional, como mostra o último “Balanço Energético Nacional” realizado pelo Ministério de Minas e Energia.

Diante deste cenário de dependência, unindo os temores crescentes pelo esgotamento destes combustíveis e os problemas ambientais provenientes da produção e consumo dos mesmos, vem aumentando a pressão pela utilização de tecnologias que façam uso de fontes de energia limpas e renováveis como, por exemplo, a água, o sol, a biomassa e o hidrogênio. Dentre os novos dispositivos, células a combustível apresentam-se como uma alternativa promissora por unirem altas eficiências de conversão energética a impactos ambientais mínimos, dependendo das condições de operação.^{3,4}

1.1 Células a Combustível de Membrana de Troca Protônica

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos de conversão energética onde a energia química de um combustível é convertida em energia elétrica. Estes equipamentos vêm ganhando destaque, principalmente, por aliarem altas eficiências de conversão energética a baixos níveis de poluentes emitidos quando comparados, por exemplo, aos tradicionais motores de combustão interna.⁵

Apesar do ar futurista que as cercam, células a combustível são uma tecnologia antiga. Sua invenção data de 1839 quando Sir William Robert Grove desenvolveu um dispositivo baseado na conversão eletroquímica de hidrogênio e oxigênio. Desde então, diversos trabalhos relacionados a esse tema têm sido desenvolvidos, sendo que cinco categorias de células, classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, têm recebido maior atenção. São elas: i) Células a

combustível alcalina (AFC, do inglês “*Alkaline Fuel Cells*”);⁶ ii) Células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC, do inglês “*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*”);⁴ iii) Células a combustível de ácido fosfórico (PAFC, do inglês “*Phosphoric Acid Fuel Cells*”);⁷ iv) Células a combustível de carbonato fundido (MCFC, do inglês “*Molten Carbonate Fuel Cells*”);⁸ v) Células a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês “*Solid Oxide Fuel Cells*”).⁹ A tabela 1 apresenta, brevemente, as principais características de cada tipo de célula, incluindo as principais vantagens, desvantagens e o custo da potência gerada. Dentre os diferentes tipos de células citadas, as células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) são as que vêm se destacando por possuírem densidades de potência elevadas, baixas temperaturas de operação, além de não emitirem ruídos ou gases poluentes como, por exemplo, SOx, NOx, CO e CO₂,¹⁰ tornando-as uma ótima alternativa em termos ambientais.

Células a combustível de membrana de troca protônica têm chamado a atenção pela potencialidade de aplicação em diversas áreas, unindo altos desempenhos de conversão energética e altas densidades de potência a baixos ruídos e emissões de poluentes praticamente nulas, como citado acima. A figura 1 esquematiza uma PEMFC utilizando gás hidrogênio como combustível.

Figura 1 – Esquema de uma célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC).

Fonte: Adaptado de Aiyejina *et al.*¹¹

Tabela 1 – Condições de operação e aplicabilidade dos cinco principais tipos de célula a combustível.

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura de Operação (°C)	50 – 90	60 – 100	175 – 220	600 – 650	800 – 1000
Eficiência (%)	50 – 70	40 – 60	40 – 45	50 – 60	50 – 60
Área de Aplicação	Espacial, portátil	Portátil, móvel e estacionária	Distribuição de energia	Geração e distribuição de energia	Geração contínua
Vantagens	Alta eficiência	Alta densidade de potência, baixas temperatura de operação	Tolerante a H ₂ impuro	Alta eficiência, tolerante a CO e CO ₂	Alta eficiência, possibilidade de reforma interna e tolerante a CO e CO ₂
Desvantagens	Intolerante a CO ₂ , corrosão e custo elevado	Intolerante a CO e custo elevado	Baixa densidade de potência, corrosão e envenenamento por enxofre	Instabilidade do eletrólito, corrosão e envenenamento por enxofre	Altas temperaturas de operação, envenenamento por coque e enxofre
Custo (\$/kW)	> 200	> 200	3000	1000	1500

Fonte: Adaptado de Peighambardoust *et al.*¹⁰ e Sopian *et al.*¹²

O coração da célula é o conjunto de membrana – eletrodos (MEA, do inglês “*Membrane Electrode Assembly*”). Nele, combustível e comburente difundem através das camadas difusoras dos eletrodos, atingindo as camadas catalíticas, onde a energia química é convertida em energia elétrica. Para uma célula operando com hidrogênio como combustível, as seguintes reações ocorrem:

Os elétrons e prótons originados da oxidação do hidrogênio são transportados através do circuito externo e da membrana, respectivamente, atingindo o cátodo e fazendo com que haja a redução do oxigênio formando água.

Outros combustíveis podem ser utilizados para a alimentação das PEMFC. Pequenas moléculas orgânicas como metanol,^{13,14} etanol¹⁵⁻¹⁷ e ácido fórmico¹⁸ 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.² Contudo, as PEMFC operando com H₂ puro são as que apresentam os melhores desempenho.

De maneira geral, gás hidrogênio é obtido, principalmente, pela indústria petroquímica através da reforma catalítica do gás natural.¹⁹ Apesar do gás assim produzido apresentar baixo custo, problemas relacionados à geração excessiva de poluentes, principalmente compostos de enxofre como, por exemplo, sulfeto de hidrogênio e mercaptanas, e gases causadores do efeito estufa,²⁰ tornam este método extremamente danoso ao meio ambiente. Alternativamente, gás hidrogênio pode ser obtido por diferentes vias, tais como a reforma catalítica de álcoois e óleos,²¹⁻²⁴ gaseificação de biomassa,²⁵ além da fotólise e eletrólise da água.^{26,27} No entanto, apesar de todos estes processos serem consideravelmente menos poluentes que a reforma do gás natural, o custo do hidrogênio produzido ainda os tornam economicamente inviáveis.

Apesar do desenvolvimento e avanços conquistados nos últimos anos terem possibilitado o aumento na utilização das células a combustível, três fatores principais ainda limitam a utilização plena das mesmas como uma alternativa aos tradicionais dispositivos de conversão energética. São eles: desempenho, durabilidade e custo.

1.2 Desempenho da PEMFC: A Reação de Redução do Oxigênio

Diversos elementos influenciam no desempenho de uma célula a combustível de membrana de troca protônica. Estudos relacionam perdas na eficiência das PEMFC a fatores como, por exemplo, a desidratação da membrana, encharcamento dos eletrodos e a presença de contaminantes, tais como o monóxido de carbono.²⁸⁻³⁰ Contudo, um dos maiores obstáculos para uma alta performance das PEMFC é a lenta cinética da reação de redução de oxigênio (RRO) em meio ácido.

Há anos o oxigênio é conhecido como um oxidante natural, mesmo assim nossa habilidade em controlar sua redução em meio aquoso continua limitada. De maneira geral, a reação eletrocatalítica de redução do oxigênio pode ocorrer através de dois mecanismos, um envolvendo quatro elétrons, dada pela reação 4, e o segundo envolvendo apenas dois elétrons, além da formação de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , como intermediário, como mostram as reações 5 e 6.

I) Mecanismo direto ou mecanismo 4 – elétrons:

II) Mecanismo peróxido ou mecanismo 2 – elétrons:

A figura 2 ilustra as possíveis rotas reacionais para a redução de oxigênio em superfícies metálicas.

Figura 2 – Rotas reacionais para a reação de redução de oxigênio em superfícies metálicas.

Fonte: Adaptado Wroblowa *et al.*³¹

Baseado no esquema acima, o oxigênio adsorvido pode ser reduzido diretamente à água (“mecanismo direto” ou “mecanismo 4 – elétrons”), com uma constante de velocidade k_1 , ou à $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{ad}}$ com um constante k_2 (“mecanismo peróxido” ou “mecanismo 2 – elétrons”). O peróxido adsorvido, $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{ad}}$, pode ser reduzido à água com uma constante de velocidade k_3 , decomposto na superfície do eletrodo (k_4) ou desadsorvido para a solução (k_5). Todos os mecanismos, no entanto, envolvem o oxigênio adsorvido à superfície do eletrodo. A figura 3 esquematiza os modelos de adsorção para a molécula de O_2 , bem como os mecanismos de redução.

Existem três formas pelas quais o oxigênio pode adsorver-se à superfície do eletrodo. Se a adsorção se der através dos modelos de Griffith ou ponte, a RRO ocorrerá via mecanismo direto. Caso a adsorção siga o modelo de Paulling, a RRO ocorrerá via formação de peróxido. No entanto, no geral, ambos os mecanismos ocorrem simultaneamente (mecanismo paralelo), de forma que a predominância de um deles se dá por fatores inerentes ao catalisador utilizado como, por exemplo, a composição, espaçamento ótimo entre os sítios ativos e fatores estéricos.

Nas condições típicas de operação de uma PEMFC, a platina é o catalisador mais utilizado para esta reação, no entanto, os elevados valores de sobrepotencial para a RRO, aliados ao alto custo do metal nobre, têm incentivado a busca por novos materiais para utilização em PEMFC.

Figura 3 – Modelos de adsorção e mecanismos da reação de redução de oxigênio na superfície de um eletrodo (M) em eletrólitos ácidos.

Fonte: Adaptado de Tarasevich *et al.*³²

Lançando mão de métodos computacionais, Nørskov e colaboradores demonstraram que metais que possuem uma energia de ligação metal-oxigênio, $M-O$, inferior ou superior à da platina, são piores catalisadores para a RRO.³³ Para casos onde a energia de ligação $M-O$ é superior à da platina, o oxigênio adsorve-se de maneira tão intensa que a etapa de transferência de prótons torna-se lenta. Já para o caso onde a ligação é mais fraca, a etapa de transferência protônica deve ocorrer rapidamente, no entanto a instabilidade da ligação $M-O$ impede que ocorra a transferência de prótons e elétrons na superfície do eletrodo.

Assim sendo, um dos maiores desafios da eletrocatalise é o desenvolvimento de catalisadores baseados em platina que possuam elevada atividade para a RRO e estabilidade, ou criar catalisadores que não sejam baseados em Pt ou outros metais nobres. Dentro dessas categorias inúmeros tipos de eletrocatalisadores foram desenvolvidos e estudados como, por exemplo, monocristais de metais e ligas,

óxidos e carbetos metálicos, e materiais baseados em carbono, incluindo quinonas e derivados pirolíticos.³⁴⁻³⁶ No entanto, nanopartículas de platina suportadas em carbono (Pt/C) e de ligas de platina e outros metais (PtM/C) continuam como a mais promissora e prática alternativa para utilização como catalisador em PEMFC.

Greeley *et al.*,³⁷ também fazendo uso de métodos computacionais, estudaram diversas ligas de Pt como catalisadores da RRO. Deste estudo, observou-se o aumento da atividade catalítica de várias dessas ligas frente à atividade da platina metálica. Em outros trabalhos, materiais bimetálicos do tipo PtM (M = metal de transição 3d), como PtV,^{38,39} PtCr,^{39,40} PtFe,^{38,41,42} PtCo,^{41,43} PtNi^{41,43,44} e PtCu,^{45,46} e materiais envolvendo dois metais nobres, como PtAg,⁴⁷ PtAu⁴⁸ e PtPd,⁴⁹ também apresentaram atividade superior para a RRO. Inicialmente, esta maior atividade foi atribuída à maior área superficial apresentada por estes catalisadores.⁵⁰ Em seguida, explicações baseadas em parâmetros geométricos, como o aumento da superfície Pt(110) e um distanciamento interatômico ótimo entre átomos de platina,^{51,52} e eletrônicos, que afetariam a transferência de carga e a adsorção de moléculas de O₂ no catalisador,⁵³ foram apresentadas. Contudo, a RRO ainda é alvo de inúmeros estudos alavancados pelo surgimento e aperfeiçoamento de técnicas como, por exemplo, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês “*X Ray Photoelectron Spectroscopy*) *in situ*, fazendo com que novas explicações para o aumento da atividade catalítica das ligas de platina continuem sendo propostas.³⁶

1.3 Durabilidade da PEMFC: A Estabilidade da Membrana e do Catalisador

Para que as células a combustível possam ter seu potencial plenamente explorado é essencial que as mesmas sejam duráveis. Estimativas realizadas pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE, do inglês “*U.S Department of Energy*”) mostram que para um PEMFC seja economicamente viável, esta deve apresentar uma durabilidade de, aproximadamente, 5.000 horas quando utilizada em veículos leves e de 40.000 horas para aplicações estacionárias, além de não apresentar quedas de performance superiores a 10% durante todo o tempo de operação.⁵⁴

De maneira geral, as condições de operação de uma PEMFC, e até mesmo as condições as quais a célula está exposta, podem influenciar no desempenho e no tempo de vida do dispositivo. Durante sua utilização, a presença de impurezas no combustível e comburente utilizados, condições drásticas de temperatura e umidade, e a falta de combustível,^{54,55} são alguns dos exemplos clássicos que podem levar ao declínio da potência gerada pelo equipamento.

Todos os componentes de uma célula estão sujeitos a algum tipo de degradação. Wu *et al.*⁵⁵ abordam processos pelo quais placas bipolares, camada difusora e até mesmo o sistema de vedação podem ser afetados resultando em perdas no desempenho da célula. Contudo, a membrana de troca protônica e o catalisador ainda são os principais responsáveis pela durabilidade da PEMFC.

O estado da arte das membranas de troca protônica utilizadas em PEMFC são as membranas de ácido perfluorossulfônico como, por exemplo, Nafion[®], Gore Select[®] e Aciplex[®]. De maneira geral, as diferentes membranas de ácido perfluorossulfônico variam quanto ao tamanho da cadeia carbônica e pela presença de diferentes grupos substituintes. A figura 4 traz a estrutura química do Nafion[®].

Figura 4 – Estrutura química do Nafion[®].

Fonte: Sahu *et al.*⁵⁶

Após seu desenvolvimento, a necessidade por desempenhos cada vez maiores forçou a diminuição da espessura dessas membranas, acarretando em problemas de degradação. No geral, os mecanismos de degradação da membrana em uma PEMFC são classificados em três categorias: térmico, mecânico e químico. No mecanismo térmico, o principal impacto causado à membrana é a perda de água, que pode acarretar em um ressecamento irreversível.⁵⁷ Mudanças estruturais não

chegam a ocorrer até, aproximadamente, 150 °C, principalmente devido à estabilidade da ligação C—F. Acima de 200 °C é observada a clivagem da ligação C—S, havendo a formação de dióxido de enxofre, SO₂, além de radicais hidroxila, OH·, e radicais baseados em carbono.⁵⁸ Danos mecânicos como, por exemplo, rachaduras, rasgos e perfurações podem ser causados na etapa de preparação da membrana ou durante a operação da PEMFC. Condições adversas de umidificação, temperatura e pressão de entrada dos gases reagentes podem contribuir para que a membrana se torne mais frágil e quebradiça. Já os processos químicos envolvidos na degradação da membrana podem ser originados tanto do ambiente altamente oxidante do cátodo, quanto da atmosfera redutora do ânodo.

De forma geral, a degradação química da membrana envolve reações radicalares. Além de radicais hidrogênio e hidroxila, também contribuem para a degradação da membrana a formação de radicais peroxil, ROO·, e hidroperoxil, HOO·. A formação de ambos os radicais é favorecida quando a célula é operada em circuito aberto (OCV, do inglês “*Open Circuit Voltage*”), em condições drásticas de umidificação e na presença de traços de metais como ferro e cobre.⁵⁷

A degradação do catalisador em uma PEMFC envolve tanto aspectos relacionados às partículas metálicas quanto do suporte utilizado, onde, a exemplo da membrana de troca protônica, as condições de operação da célula estão diretamente relacionadas a este processo.

Os suportes para catalisadores mais utilizados em PEMFC são os carbonos de alta área superficial, sendo que, o carbono Vulcan XC-72 tem sido utilizado com maior frequência. O mecanismo de degradação mais comum do suporte de carbono é a oxidação eletroquímica, expressa através da reação 7, no entanto, também é possível que ocorra a reação com vapor d’água, como mostrado na reação 8. Altas temperaturas de operação de uma PEMFC fazem com que a taxa de degradação do carbono se eleve, fazendo com que as partículas metálicas do catalisador sejam liberadas do suporte. Além disso, as características químicas do suporte também influenciam em sua durabilidade. Carbonos com maior grau de grafitação tendem a aumentar a durabilidade do catalisador.⁵⁹

Com relação às partículas metálicas, além da possível perda devido à oxidação do suporte de carbono e a operação na presença de contaminantes, processos de aglomeração, migração e dissolução podem contribuir para a perda de atividade do catalisador. A área eletroquimicamente ativa (AEA) de um catalisador é o parâmetro mais eficaz para avaliar sua atividade, onde uma grande AEA implica em um eletrodo melhor.⁶⁰ Nanopartículas tendem a se aglomerar devido à sua alta energia superficial, sendo que, quanto menor é o tamanho dessas partículas, maior é a energia de superfície. Quando a aglomeração ocorre há o decréscimo na AEA, acarretando na diminuição da atividade do catalisador. A migração devido à presença de um campo elétrico e a dissolução das nanopartículas no eletrólito que as envolvem são outros fatores responsáveis pela diminuição da AEA. Novamente, as condições de operação são cruciais nos processos de degradação envolvendo as partículas metálicas. Altas temperaturas favorecem o processo de aglomeração das nanopartículas, enquanto que a dissolução de platina no eletrólito apresenta relação direta com o potencial de operação da célula.⁶⁰

Além de apresentarem aumento na atividade catalítica, algumas ligas de platina são interessantes por possuírem estabilidade superior à da platina pura.⁶¹ Ligas de platina com metais não nobres como ferro e níquel ligam-se mais firmemente ao substrato de carbono, fazendo com que a migração e a sinterização das nanopartículas de platina seja reduzida, tornando o catalisador mais estável.^{62,63} Além disso, um maior tamanho de partícula das ligas metálicas confere a elas maior estabilidade. Contudo, estes catalisadores podem sofrer deterioração, principalmente, através da dissolução do metal não nobre causada pelo meio ácido da célula a combustível. Diante deste problema, ligas de platina e metais nobres, como o ouro, têm se mostrado uma alternativa interessante em termos de estabilidade à dissolução ácida.

A avaliação da durabilidade de uma PEMFC é uma tarefa complexa. Como é desejável uma durabilidade na ordem de milhares de horas, testes envolvendo a operação da célula por longos períodos tornam-se inviáveis em termos de tempo e consumo de reagentes. Por isso, os chamados testes de envelhecimento acelerado

(TEA) têm sido utilizados na avaliação da durabilidade.⁶⁴ Comumente, a avaliação da durabilidade dos catalisadores empregados em PEMFC envolve protocolos de envelhecimento baseados em varreduras de potencial, empregando ondas triangulares ou quadradas, ou a aplicação de um potencial fixo onde, para valores de potencial inferiores a 0,9 V, o envelhecimento do catalisador é influenciado, majoritariamente, pela degradação das nanopartículas metálicas, enquanto que para valores maiores de potencial, aumenta-se a taxa de corrosão do suporte de carbono.

Fazendo uso de um TEA onde um potencial de 1,2 V foi aplicado à PEMFC durante o período de 50 horas, Stevens *et al.*⁵⁹ observaram que a oxidação do suporte de carbono aumenta com o aumento da área superficial do suporte. Este resultado foi atribuído ao aumento do recobrimento por partículas de platina para carbonos com maior área superficial. Também foi observado que a taxa de perda de carbono aumenta significativamente com o aumento da umidade. Bi *et al.*⁶⁵ avaliaram o efeito da temperatura sobre a degradação de Pt/C, através de ciclagens de potencial entre 0,87 – 1,2 V. Temperaturas maiores resultaram em uma degradação mais rápida do catalisador, evidenciado pela redução da área eletroquimicamente ativa e deposição de Pt à membrana. Cho *et al.*⁶⁶ observaram que células cujos cátodos possuíam carga de platina de 0,1, 0,2 e 0,3 mg/cm² apresentaram queda de performance de 78, 48 e 34%, respectivamente, após os testes de envelhecimento que envolviam ciclagem de potencial por 50 horas, indicando que uma carga de platina superior pode manter uma atividade catódica adequada para uma performance razoável da PEMFC.

Com relação aos catalisadores bimetálicos de platina, Pt-M/C, empregados como cátodo de PEMFC, Mukerjee e Srinivasan⁶⁷ avaliaram a estabilidade dos catalisadores Pt₃Cr, Pt₃Co e Pt₃Ni. As células utilizando estes materiais apresentaram quedas de performance negligenciáveis após um tempo de operação de mais de 1.000 horas. Colón-Mercado e Popov,⁶⁸ fazendo uso de medidas potenciométricas em PEMFC, observaram uma maior estabilidade do catalisador Pt₃Co frente à Pt. No entanto, a dissolução do segundo metal e a consequente migração através da membrana de troca protônica foram observadas. Xie *et al.*⁶⁹ em seus estudo de durabilidade de PEMFC observaram que o Cr do catalisador bimetálico Pt₃Cr sofre migração do cátodo para ânodo para condições de operação da célula envolvendo elevadas taxas de umidificação. Problemas semelhantes foram descritos para outros materiais^{70,71} evidenciando que a busca por catalisadores

estáveis ainda é uma questão estratégica para a que células a combustível possam ter seu potencial plenamente explorado.

1.4 Custo: A Viabilidade Econômica das PEMFC

Todas as vantagens relacionadas a fatores ambientais e de eficiência tornam-se secundários se as células a combustível de membrana de troca protônica não forem atraentes também em termos econômicos. Comparado às tradicionais turbinas das usinas eólicas e aos motores de combustão interna, o custo da potência gerada por uma PEMFC chega a ser, aproximadamente, duas e sete vezes superior, respectivamente.³ Por isso, o custo das PEMFC ainda é um dos principais fatores que limitam sua utilização em larga escala.

Nos últimos anos, as PEMFC passaram por uma redução considerável de custos. Em 2002, o custo da potência gerada por uma PEMFC era cerca de \$275/kW, passando a \$94/kW em 2007.⁷² De 2007 a 2009 também houve uma redução progressiva do custo. Esta diminuição foi obtida, principalmente, com a redução da carga de platina utilizada. A figura 5 ilustra o custo da potência gerada por uma PEMFC entre os anos 2002 e 2012, bem como uma projeção do custo para o ano de 2017.

Figura 5 – Custo da potência gerada por uma PEMFC entre os anos 2002 e 2012, e a projeção para o ano de 2017.

Fonte: U.S Department of Energy.⁷²

Para que as PEMFC sejam economicamente viáveis já no ano de 2017, o DOE estima que o custo da potência gerada pelo dispositivo deva estar em torno de \$30/kW. Em 2012 este valor chegou a \$47/kW, mostrando que o desenvolvimento de catalisadores e componentes que sejam mais eficientes e duráveis ainda é uma questão crucial para a redução dos custos que envolvem a construção e utilização das PEMFC.

1.5 A utilização de Ítrio (Y) em Catalisadores de PEMFC

Greeley *et al.*,³⁷ fazendo uso de cálculos computacionais, estudaram a atividade de diversas ligas de platina frente a RRO. O alvo desse estudo foram as ligas de platina do tipo Pt_3X que apresentassem não apenas atividade maior que a platina pura, mas também elevada estabilidade. A procura por catalisadores com alta atividade para a RRO envolveu cálculos de energia das espécies oxigenadas adsorvidas, enquanto que o estudo da estabilidade dessas ligas envolveu o cálculo da energia de adsorção do oxigênio em função do calor de formação das ligas. Os resultados de atividade e estabilidade dessas ligas foram unidos por Mayrhofer *et al.*⁷³ em uma curva *volcano* tridimensional, apresentada na figura 6.

Figura 6 – Gráfico *volcano* tridimensional correlacionando a atividade e estabilidade de diversas ligas de platina à energia de adsorção do oxigênio.

Fonte: Mayrhofer *et al.*⁷³

Como é possível notar, a liga Pt_3Y apresentaria um ótimo balanço entre atividade e estabilidade. Os resultados teóricos foram confirmados, experimentalmente, através de testes em eletrodo de disco rotatório, onde a liga Pt_3Y , obtida através da técnica de *sputtering*, apresentou uma atividade específica cerca de seis vezes superior à da Pt no potencial de 0,9 V. Além disso, a liga Pt_3Y mostrou-se estável após 90 minutos de ciclagem, não havendo perdas na atividade.

Jong Yoo *et al.*⁷⁴ avaliaram a atividade catalítica de diversas ligas, obtidas via deposição com *sputtering*, com diferentes proporções entre Pt e Y. A atividade dos catalisadores, expressa em termos da corrente cinética no potencial de 0,9 V, aumentou na seguinte ordem: $Pt < Pt_{91}Y_9 < Pt_{86}Y_{14} < Pt_{64}Y_{36} < Pt_{78}Y_{22} < Pt_{70}Y_{30}$. Além disso, a liga $Pt_{70}Y_{30}$ mostrou-se estável após 3000 ciclos de potencial. Os autores correlacionaram a atividade frente à RRO ao centro da banda d das diferentes ligas. A energia do centro da banda d da Pt para os diferentes materiais plotados contra a corrente cinética resultou em uma curva *volcano*, indicando que a atividade para a RRO depende da força ligação Pt—O, que por sua vez está relacionada à posição do centro da banda d relativa ao nível de Fermi. Ademais, a estabilidade dessas ligas foi atribuída a uma relação entre a ocupação dos orbitais d ligantes e antiligantes em função do grau de liga e parâmetro de rede desses materiais.

Mais recentemente, Stephens *et al.*⁷⁵ reportaram a atividade para a redução de oxigênio das ligas Pt_5Y , Pt_2Y e PtY obtidas via *sputtering*, comparando-as com aquelas obtidas para a Pt e a liga Pt_3Y descritas por Greeley *et al.*³⁷ As medidas eletroquímicas foram combinadas à técnicas de caracterização *in situ* e *ex situ*, em particular a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X com resolução angular (AR-XPS, do inglês “*Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy*”). Para as ligas com alto teor de ítrio, PtY e Pt_2Y , os autores observaram uma alta instabilidade, sobretudo, pela dissolução de Y a Y^{3+} . Com relação à liga Pt_5Y , esta apresentou uma atividade específica superior à da Pt pura, porém inferior à atividade da liga Pt_3Y . Os dados de XPS mostraram que as ligas Pt_xY estudadas eram compostas por uma superfície de Pt pura que recobre a liga Pt_xY , sugerindo que uma tensão, causada pela presença de ítrio nas camadas mais internas, possa ser a causa da mudança da energia de ligação Pt—O e, conseqüentemente, pela melhor atividade catalítica para essas ligas.

Hernandez-Fernandez *et al.*⁷⁶ sintetizaram nanopartículas de 4 a 9 nm acoplando-se a técnica de *sputtering* a um analisador por tempo de voo. Os catalisadores apresentaram uma composição praticamente constante ao longo de toda a partícula, evidenciado por medidas de mapeamento de EDX, e uma alta atividade frente à RRO. Após as medidas eletroquímicas, os autores mostram que uma estrutura do tipo *core-shell* é obtida devido à dissolução do ítrio na superfície dos materiais. Os autores ainda sugerem que o aumento da atividade catalítica deva ser fruto dos efeitos de tensão do núcleo das partículas sobre a superfície das mesmas.

Com relação aos catalisadores nanoparticulados suportados em carbono de alta área superficial, poucos estudos foram realizados. Jeon e McGinn⁷⁷ sintetizaram catalisadores PtY/C e Pt₃Y/C através da redução dos precursores metálicos utilizando boroidreto de sódio. Como a formação de liga não foi observada através de medidas de difração de raios X, os autores realizaram um *annealing* a 900 °C e atmosfera redutora. Após o tratamento térmico, os autores reportam que mais ítrio foi incorporado à rede cristalina da Pt do catalisador Pt₃Y/C, enquanto que para o catalisador PtY/C não houve sinais da formação de liga. Os eletrocatalisadores sintetizados foram testados em eletrodo de disco rotatório, sendo que nenhum teste em PEMFC foi realizado. Com relação à atividade específica para a RRO, os catalisadores Pt₃Y e PtY apresentaram, respectivamente, aumento de atividade de 23 e 65% frente à atividade do catalisador Pt/C sintetizado pelo mesmo método. Já para os materiais obtidos após *annealing*, o catalisador PtY/C-900 apresentou, mesmo sem indícios de formação de liga, uma atividade específica de 1050 $\mu\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ em 0,75 V, cerca de 2,5 vezes maior que aquela apresentada pela Pt/C-900 (393 $\mu\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$) e 2 vezes superior à atividade do catalisador Pt₃Y/C-900 (492 $\mu\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$). O trabalho ainda relata que após 50 ciclos de potencial, a área da região de hidrogênio para os catalisadores PtY/C-900 e Pt₃Y/C-900 aumenta, sugerindo que o ítrio passa por processo de dissolução, acarretando no aumento de Pt na superfície do catalisador.

Em outro trabalho, Nishanth *et al.*⁷⁸ sintetizaram catalisadores Pt-Y(OH)₃/C com diferentes proporções entre os metais, também através da redução com boroidreto. Os catalisadores sintetizados possuíam atividade e seletividade para a RRO em presença de metanol superiores à da Pt/C obtida pelo mesmo método. Além disso, testes em célula de metanol direto mostraram que a utilização do

catalisador contendo ítrio no cátodo da célula resulta em desempenho superior quando comparado ao caso em que Pt/C foi utilizada. Esse resultado confirma a maior atividade para a RRO dos catalisadores Pt-Y(OH)₃/C, além da maior tolerância ao cruzamento do metanol.

Liu *et al.*⁷⁹ obtiveram nanopartículas Pd-Y-Pt/C com estrutura de *core-shell*. Os autores, através de medidas de XPS, reportam que o ítrio encontra-se na forma metálica, enquanto que medidas de mapeamento por EDX mostram a formação de uma casca interna deste material separando a superfície de Pt do núcleo de Pd. Apesar do menor teor de Pt, os catalisadores trimetálicos apresentaram aumento da atividade frente à RRO comparado à atividade apresentada por um catalisador de Pt sintetizado da mesma maneira. Além disso, o material mostrou-se estável após teste de envelhecimento acelerado, onde 20000 ciclos de potencial foram empregados.

Como é possível notar, catalisadores bimetálicos Pt-Y mostram-se eficientes para a reação de redução do oxigênio, habilitando-se como um possível substituto dos catalisadores de Pt/C utilizados como cátodo de PEMFC, o que diminuiria a quantidade de metal nobre utilizado. Contudo, poucos estudos com catalisadores Pt-Y/C foram realizados, de forma que o desempenho e durabilidade de uma PEMFC, operando com um cátodo contendo este catalisador, continuam em aberto. Este trabalho visa avaliar o desempenho e estabilidade de cátodos de Pt-Y/C em células a combustível de membrana de troca protônica.

Capítulo II - Objetivos

Este trabalho possui como objetivo geral sintetizar eletrocatalisadores bimetálicos Pt-Y, suportados em carbono de alta área superficial, e avaliar o desempenho e estabilidade dos mesmos frente à reação de redução do oxigênio e como cátodo de célula a combustível de membrana de troca protônica.

Os objetivos específicos são:

- i.* Sintetizar catalisadores Pt-Y, suportados em carbono de alta área superficial, com diferentes proporções entre os metais, através de uma modificação no método de síntese do ácido fórmico;
- ii.* Caracterizar físico-quimicamente os materiais sintetizados através das técnicas de espectroscopia de raios X por energia dispersiva, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X;
- iii.* Avaliar, comparativamente, a atividade do eletrocatalisadores frente à reação de redução do oxigênio através de medidas em eletrodo de disco rotatório;
- iv.* Avaliar o desempenho e estabilidade dos eletrocatalisadores utilizando-os como cátodo de PEMFC;
- v.* Correlacionar as características físicas dos materiais preparados com os resultados de desempenho e estabilidade obtidos.

Capítulo III - Parte Experimental

Neste capítulo são descritas as metodologias experimentais empregadas para o desenvolvimento deste trabalho.

Os eletrocatalisadores bimetálicos Pt-Y/C, com diferentes proporções entre os metais, foram obtidos através da síntese do ácido fórmico modificado e caracterizados físico-quimicamente através das técnicas de espectroscopia de raios X por energia dispersiva, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

A atividade frente à RRO foi avaliada através de medidas em célula de três eletrodos, fazendo-se uso de eletrodo de disco rotatório. Além disso, medidas de desempenho e estabilidade foram realizadas em célula unitária, utilizando os materiais sintetizados em cátodo de PEMFC.

3.1 Síntese dos Eletrocatalisadores

A utilização de nanopartículas como catalisadores é uma das melhores alternativas para a obtenção de materiais com alta área eletroquimicamente ativa (AEA). Fatores como homogeneidade do tamanho de partícula, composição e dispersão das partículas metálicas sobre carbono de alta área superficial são parâmetros importantes na síntese de bons catalisadores. Neste trabalho os eletrocatalisadores de Pt-Y, contendo 20% em massa de metal sobre carbono, foram preparados com as seguintes proporções entre os metais Pt e Y: 1:1, 7:3 e 9:1.

3.1.1 Método do Ácido Fórmico Modificado

O método de síntese do ácido fórmico consiste da redução dos precursores metálicos com ácido fórmico. Para a síntese dos eletrocatalisadores adicionou-se carbono de alta área superficial Vulcan[®] XC-72R (Cabot Corporation), previamente tratado a 850 °C por 5 horas sob atmosfera de argônio, a uma solução de ácido fórmico 0,5 mol/L (Merck[®], 98,0%). A dispersão foi então levada ao ultrassom pelo período de 15 minutos e, em seguida, o pH foi elevado a, aproximadamente, 12,5

com a adição de lentilhas de KOH (Panreac[®], 85%). A modificação do método original⁸⁰ pela a adição de base foi necessária para a obtenção do catalisador bimetalico, como será discutido no capítulo seguinte. Em seguida a temperatura do sistema reacional foi elevada a 80 °C, sob atmosfera de argônio, e uma solução dos precursores metálicos, ácido hexacloroplatínico hexaidratado (Sigma-Aldrich[®], 99,9%) e cloreto de ítrio (III) hexaidratado (Sigma-Aldrich[®], 99,9%), foi adicionada, lentamente, sob agitação magnética. Aguardou-se o tempo de 15 minutos após a adição dos precursores. O material assim obtido foi filtrado com água e seco em estufa a 80 °C por 2 horas.

3.1.2 Tratamento Térmico

Com o intuito de averiguar o efeito do tamanho médio de partícula na atividade catalítica do catalisador Pt/C comercial, fez-se uso de um tratamento térmico. O material Pt/C - Etek foi aquecido a 500 °C, sob atmosfera de argônio, pelo período de 3 horas. Este tratamento foi adotado com intuito de obter partículas cujo tamanho médio de partícula fosse mais próximo daqueles apresentados pelos catalisadores Pt-Y/C e ao material assim obtido deu-se o nome de Pt/C Etek TT.

3.2 Caracterização Físico-Química

A resposta eletrocatalítica de um material está diretamente relacionada à suas propriedades físico-químicas. Informações a respeito da composição dos catalisadores, estrutura cristalina, tamanho médio de partícula e a distribuição destas sobre o suporte de carbono são algum dos parâmetros mais importantes para podermos correlacionar as propriedades físicas de um catalisador à atividade eletroquímica por ele apresentado. Nesta seção são descritos os procedimentos experimentais para cada técnica empregada neste trabalho.

3.2.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A técnica de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX, do inglês “*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*”) faz uso de raios X emitidos quando uma

amostra é bombardeada por elétrons de alta energia. Através desta técnica é possível realizar uma análise tanto qualitativa quanto quantitativa da amostra. Na análise qualitativa, os elementos presentes no material são identificados pelos picos presentes no espectro, visto que os raios X emitidos por cada átomo possuem uma energia característica. Já para a análise quantitativa, a medida da concentração dos átomos presentes na amostra envolve a comparação da intensidade de um pico característico de um elemento com a intensidade de um pico obtido para uma amostra padrão, ou seja, uma amostra contendo uma concentração conhecida do mesmo elemento.

Para a determinação da composição mássica e proporção atômica Pt:Y dos catalisadores sintetizados, cerca de 10 mg dos materiais foram prensados a 7 ton, em forma de pastilhas com diâmetro de, aproximadamente, 1,2 cm. A análise foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Leica-Zeiss LEO 440, com aceleração dos elétrons em 20 kV, equipado com um microanalisador *Link Analytical* QX2000 e detector de SiLi resfriado a 77 K.

3.2.2 Difração de Raios X (XRD)

A difratometria de raios X (XRD, do inglês “X-ray Diffraction”) é uma técnica não destrutiva que faz uso do fenômeno ondulatório de difração. De modo simplificado, a difração é uma característica geral de todas as ondas e pode ser definida como uma modificação no comportamento de uma onda como, por exemplo, a luz, por sua interação com um objeto. Quando fótons de raios X incidem em um material cristalino, os átomos do cristal atuam como uma rede de difração tridimensional, possibilitando que o feixe incidente seja espalhado. As ondas espalhadas pelos diferentes átomos da rede cristalina podem sofrer interferência. Se a interferência for construtiva, ondas serão difratadas em direções específicas carregando consigo informações a respeito dos parâmetros cristalográficos do material.

Neste trabalho, a difração de raios X foi utilizada para determinar características estruturais dos materiais sintetizados como o tamanho médio de cristalito, parâmetro de rede, e distância entre os átomos de Pt. Além disso, a

formação de liga e presença de materiais cristalinos pôde ser avaliada a partir dos difratogramas obtidos, como será discutido no capítulo seguinte.

Os experimentos foram realizados em um difratômetro Rigaku Ultima IV, a uma velocidade de varredura de 1°min^{-1} , para valores de 2θ entre 10° e 100° . Utilizou-se uma radiação incidente com comprimento de onda igual a $1,5406 \text{ \AA}$, correspondente à banda $\text{K}\alpha\text{Cu}$.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Com o intuito de avaliar o tamanho médio de partículas e a distribuição das mesmas sobre o suporte de carbono fez-se o uso de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês "*Transmission Electron Microscopy*"). Na técnica de TEM, a amostra é iluminada por um feixe de elétrons cuja energia cinética é suficientemente alta para que seu comprimento de onda seja inferior a poucos nanômetros. A detecção do feixe transmitido em um anteparo de fósforo, ou em uma câmera CCD (do inglês "*Charge-Coupled Device*"), possibilita a obtenção de imagens com magnificação e resolução suficientes para que possamos enxergar as nanopartículas dos eletrocatalisadores.

As imagens de microscopia foram obtidas em um microscópio JEOL JEM-2100, com filamento de LaB_6 e tensão de 200 kV. As amostras para a análise foram preparadas suspendendo-se o catalisador em 2-propanol. Os porta espécimes utilizados foram grades de cobre recobertos com filme de formvar/carbono (EMS° , 400 mesh).

3.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês "*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*") é uma técnica de análise superficial que se aproveita do efeito fotoelétrico, ou seja, a emissão de elétrons por materiais após interação destes com radiação eletromagnética. Os elétrons ejetados, os chamados fotoelétrons, são originários das camadas atômicas internas e carregam consigo informações a respeito da composição superficial do material, bem como do ambiente químico do átomo emissor.

Os estudos de XPS foram realizados no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em um espectrômetro Thermo Scientific™ K-Alpha™+ equipado com um monocromador de alumínio e raios X com energia de 1487 eV (K α Al) e energia de passagem de 20 eV. A energia foi calibrada de modo a fornecer uma energia de ligação de 84 eV para a linha 4f_{7/2} do ouro. O equipamento foi programado para fornecer um feixe de spot de 400 μ m, enquanto que os espectros foram adquiridos com passo de energia de 0,1 eV e tempo de aquisição de 200 ms.

Os espectros foram analisados por deconvolução dos picos através de ajustes de funções gaussianas e lorentzianas. A contribuição dos elétrons espalhados inelasticamente foi suprimida através da utilização do método de Shirley. Os parâmetros de *splitting*, ou seja, a diferença de energia entre os dubletos espectrais devido ao acoplamento spin-órbita, foram mantidos constantes para os orbitais 4f da Pt ($3,3 \pm 0,5$ eV) e 3d do Y ($2,0 \pm 0,5$ eV).

3.3 Caracterização Eletroquímica

As medidas eletroquímicas para os catalisadores Pt-Y/C foram realizadas em célula de três eletrodos, através de testes em camada ultrafina, e em célula unitária, onde o catalisador foi empregado como cátodo de 5 cm².

3.3.1 Medidas em Camada Ultrafina

As medidas em camada ultrafina foram realizadas em célula eletroquímica de três eletrodos, a 25 °C. Um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi utilizado como eletrodo de referência, enquanto que uma tela de Pt foi usada como eletrodo auxiliar. Uma camada ultrafina, contendo 28 μ g de metal/cm², depositada sobre um eletrodo de carbono vítreo com área de 0,196 cm², atuou como eletrodo de trabalho.

Para a preparação da camada ultrafina, uma suspensão contendo 1,8 mg do catalisador, 1,0 mL de 2-propanol e 15 μ L de uma solução de Nafion® (solução 6,0%, DuPont®), foi preparada sob ação de ultrassom. A camada foi depositada com o auxílio de uma microseringa. As medidas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30.

3.3.1.1 Caracterização em Meio Ácido

Com o intuito de caracterizar eletroquimicamente os catalisadores Pt-Y/C utilizou-se de medidas de voltametria cíclica. Inicialmente, dez varreduras de potencial entre 0,05 e 0,8 V vs ERH, a 50 mV s^{-1} , foram realizadas, não apresentando mudanças no perfil voltamétrico. Em seguida, os perfis de outros três ciclos de potencial entre 0,05 e 1,0 V vs ERH, a 50 mV s^{-1} , foram obtidos. Todas as medidas foram feitas em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (Panreac[®], 98%) saturada com argônio.

As áreas eletroquimicamente ativas (AEA) dos materiais foram calculadas a partir dos voltamogramas obtidos. O cálculo envolveu a integração da área da região de dessorção de H_2 , onde é assumido que a carga para a dessorção de uma monocamada de hidrogênio é igual a $210 \mu\text{C cm}_{\text{Pt}}^{-2}$.⁸¹

3.3.1.2 Reação de Redução do Oxigênio (RRO)

A atividade dos catalisadores frente à reação de redução do oxigênio foi avaliada através de medidas em eletrodo de disco rotatório (EDR).⁸² Varreduras de potencial entre 0,1 e 1,1 V vs ERH, a 5 mV s^{-1} , foram realizadas em diferentes velocidades de rotação (100 – 2500 rpm). As medidas foram feitas em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (Panreac[®], 98%) saturada com gás oxigênio.

3.3.1.3 Testes de Estabilidade

As estabilidades dos materiais Pt-Y/C de melhor desempenho para a RRO, da Pt/C comercial e da Pt/C submetida a um tratamento térmico foram avaliadas submetendo-os a um teste de envelhecimento acelerado (TEA). O protocolo de envelhecimento empregado foi o mesmo proposto por Jong Yoo *et al.*,⁷⁴ onde 3000 ciclos de potencial entre 0,6 e 1,1 V vs ERH, a 50 mV s^{-1} , foram realizados. Em seguida, alterações na AEA dos catalisadores foram calculadas a partir de voltamogramas obtidos de modo similar ao descrito na seção 3.3.1.1. O efeito do envelhecimento sobre a atividade para a RRO foi avaliado repetindo-se as medidas em EDR descritas na seção 3.3.1.2.

3.3.2 Medidas em célula Unitária

Além dos estudos fundamentais em meia célula, os catalisadores Pt-Y/C foram avaliados como cátodos de célula a combustível de membrana de troca protônica.

Os eletrodos de difusão de gás utilizados na célula são compostos por camada difusora e camada catalítica. As camadas difusoras foram confeccionadas por uma metodologia desenvolvida pelo próprio grupo.⁸³ Nela, uma mistura com 85% em massa de carbono Vulcan[®] XC-72R (Cabot Corporation) e 15% de Teflon[®] (solução 60,0%, DuPont[®]) foi depositada sobre tecido de carbono PANEX[®] 30 (Zoltek Corporation). Em seguida, a camada foi levada ao forno para remoção de orgânicos voláteis (280 °C, 30 min) e sinterização (330 °C, 20 min).

Sobre a camada difusora depositou-se a camada catalítica. Esta foi composta por uma mistura de 35,5% m/m de Nafion[®] (solução 6,0%, DuPont[®]) e 64,5% do catalisador, de forma a obter-se uma carga de 0,4 mg de metal/cm². A mistura foi sonicada e, em seguida, seca em capela. O pó assim obtido foi disperso em álcool isopropílico obtendo-se uma tinta do catalisador que foi transferida ao eletrodo com o auxílio de um pincel. Após a transferência de todo o material, os eletrodos foram secos em estufa a 80 °C por 1 hora.

Para todos os estudos, utilizou-se um ânodo composto por catalisador Pt/C comercial (20% Pt/C, ETEK[®]), também com carga metálica de 0,4 mg de metal/cm².

O conjunto de membrana-eletrodos (MEA) foi obtido através da prensagem dos dois eletrodos à membrana de troca protônica (Nafion[®] 115, DuPont[®]). A prensagem foi feita a 21 ton e 125 °C pelo período de 60 segundos. Finalmente, a célula foi montada em uma estação de trabalho que permite o controle da temperatura, fluxo e pressão dos gases utilizados na operação do dispositivo.

3.3.2.1 Testes de Desempenho

O desempenho da PEMFC foi avaliado através de curvas de polarização estacionárias obtidas ponto a ponto, em modo galvanostático, após um período de condicionamento de 2 horas a um potencial 0,7 V. O ânodo da célula a combustível foi alimentado com gás hidrogênio, enquanto que no cátodo foram utilizados gás

oxigênio, ar e ar pressurizado a 3 atm. A temperatura da célula foi mantida em 70 °C para todas as condições de operação. As temperaturas das garrafas de umidificação anódica e catódica foram de 85 e 75 °C, respectivamente, quando a configuração H₂/O₂ foi utilizada, enquanto que, para a operação utilizando ar e ar pressurizado, ambas as garrafas foram mantidas a 70 °C a fim de evitar possíveis problemas de encharcamento dos eletrodos. A vazão dos gases H₂, O₂ e ar utilizadas foram de 100, 150 e 300 mL/min, respectivamente.

Outra técnica utilizada para avaliar o desempenho da célula a combustível foi a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A EIE é uma poderosa ferramenta para caracterização de processos eletródicos. Dela é possível obter informações como, por exemplo, a resistência à transferência de carga para a RRO. As medidas de impedância foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N equipado com um analisador de frequência (FRA, do inglês "*Frequency Response Analyzer*"). Os espectros foram adquiridos em modo potenciostático, nos potenciais de 700, 500 e 300 mV, após um período de condicionamento de 2 minutos nos respectivos potenciais para que o sistema pudesse atingir um comportamento próximo ao do estado estacionário. Utilizou-se uma amplitude de perturbação de 10 mV em um intervalo de frequência entre 20 kHz e 0,1 Hz.

3.3.2.2 Testes de Envelhecimento Acelerado (TEA)

Para avaliação da estabilidade dos cátodos da PEMFC utilizou-se, novamente, de ciclagens de potencial como teste de envelhecimento acelerado. A exemplo do TEA empregado nas medidas em camada ultrafina, 3000 ciclos foram realizados, no entanto utilizou-se uma faixa de potencial entre 0,075 e 1,0 V vs ERH, a 50 mVs⁻¹.

A cada 1000 ciclos de envelhecimento, o desempenho das células foi estudado através de curvas de polarização obtidas da mesma maneira descrita na seção anterior.

Com relação à AEA dos eletrodos, a avaliação a cada 1000 ciclos de envelhecimento se deu através da comparação da área da região de hidrogênio obtida por voltametria cíclica e também pela técnica de *stripping* de CO.⁸⁴

Os perfis voltamétricos dos eletrodos foram obtidos borbulhando-se hidrogênio no compartimento anódico da célula, de forma que este atuou como eletrodo de referência. No compartimento catódico, borbulhou-se gás argônio com intuito de remover todo o oxigênio presente, de forma que este eletrodo atuou como eletrodo de trabalho. Os voltamogramas foram obtidos entre 0,075 e 1,0 V vs ERH, a 50 mV s^{-1} .

Já na técnica de *stripping* de CO, durante um período de 20 minutos, monóxido de carbono foi alimentado no eletrodo de trabalho mantido a 0,1 V vs ERH. Em seguida, borbulhou-se argônio pelo período de 40 minutos e o perfil de oxidação do CO foi obtido através de uma voltametria cíclica entre 0,075 e 1,0 V vs ERH, a 10 mV s^{-1} .

Capítulo IV - Resultados e Discussão

Neste capítulo são expostos e discutidos os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização física empregas no estudo dos catalisadores sintetizados. Também serão avaliadas as atividades dos materiais frente à reação de redução do oxigênio, obtidas através de medidas de meia célula, e os estudos de desempenho e estabilidade em célula unitária.

4.1 Síntese dos Eletrocatalisadores

A obtenção de nanopartículas através da redução de precursores metálicos com ácido fórmico é um método bem conhecido e consolidado na literatura.⁸⁵⁻⁸⁷ A partir dele é possível a obtenção de materiais com partículas altamente dispersas sobre o suporte de carbono, com tamanho na ordem de 2 – 4 nm e livres de contaminantes orgânicos e inorgânicos.

A redução do precursor ácido hexacloroplatínico por ácido fórmico pode ser expressa em duas etapas:⁸⁸

Enquanto que a reação global pode ser expressa pela reação (11):

Além das reações apresentadas acima, é possível que a redução do íon hexacloroplatinato (IV) ocorra através da reação entre PtCl_6^{2-} e radicais carboxila, $\cdot\text{CO}_2\text{H}$.⁸⁹

As sínteses em meio ácido, com pH em torno de 2,5, não resultaram na incorporação de ítrio ao catalisador. A figura 7 traz o diagrama de Pourbaix para o sistema água-ítrio.

Figura 7 – Diagrama de Pourbaix para o sistema água-ítrio a 25 °C.

Fonte: Atlas of Electrochemical Equilibria.⁹⁰

Para valores de pH menores que 7, a obtenção de Y^0 só é possível para ambientes com potencial de redução inferiores a -2,4 V. O potencial de oxidação do ácido fórmico à 25 °C é igual 0,25 V vs EPH, assim, em pH ácido, o ítrio será encontrado, majoritariamente, na forma de íons Y^{3+} . Para valores de pH iguais ou maiores que 9, o terra rara estará na forma de hidróxido, $Y(OH)_3(s)$, o que pode contribuir para incorporação do material ao catalisador.

Dos Santos *et al.*⁹² reportam a obtenção de catalisadores Pt-Ru/C através do método do ácido fórmico. Apesar da incorporação de rutênio ao catalisador, os autores relatam a impossibilidade de preparar materiais com proporção atômica de rutênio superior a 25%. Uma possível explicação para essa limitação é o baixo valor da constante de ionização do ácido fórmico⁹¹ ($k_a = 1,8 \times 10^{-4}$) fazendo com que a concentração do agente redutor, o íon formiato, seja baixa. Além disso, para reações redox que envolvem íons H^+ , há uma relação entre o potencial de redox e o pH do meio dada pela equação de Nernst. Para a conversão de ácido fórmico à CO_2 , em solução aquosa a 25 °C, o potencial de oxidação é dado por:

$$E_{\text{ox}} = 0,249 + 0,0591 \cdot \text{pH} \quad (1)$$

Ajustando-se o pH com a adição de hidróxido de sódio, os autores conseguiram aumentar a taxa de incorporação de rutênio. Em pH 10, a proporção atômica entre os metais Pt e Ru foi de 65:35, enquanto que em pH 14, obteve-se uma proporção 40:60.

Com relação a trabalhos envolvendo materiais Pt-terra rara/C, Corradini *et al.*⁹³ sintetizaram catalisadores Pt-Pr/C modificando o método do ácido fórmico através do ajuste do pH a um valor de 12,5. Os autores confirmaram a incorporação de praseodímio através de medidas de EDX, onde a composição média obtida apresentou-se muito próxima à composição nominal.

Portanto, para facilitar a incorporação de ítrio ao catalisador optou-se por elevar o pH do meio reacional a valores próximos a 12,5 através da adição de KOH.

4.2 Caracterização Físico-Química

4.2.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A tabela 2 traz a composição atômica obtida por EDX para os catalisadores Pt-Y/C sintetizados através do método do ácido fórmico modificado.

Tabela 2 – Composições atômica para os diferentes catalisadores Pt-Y/C.

Valor Nominal Pt : Y	% Atômica	
	Pt	Y
1:1	51	49
7:3	71	29
9:1	88	12

Como é possível perceber, os valores de composição atômica obtidos pela técnica de EDX mostram que a incorporação de Y aos catalisadores foi satisfatória. Os materiais sintetizados possuem composição muito próxima aos valores nominais, ou seja, proporções atômicas entre os metais Pt : Y de 1:1, 7:3 e 9:1. Além disso, os

resultados de EDX confirmaram um teor de 20% em massa de metal sobre o suporte de carbono.

4.2.2 Difração de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X dos catalisadores sintetizados, bem como o da Pt/C comercial, estão representados na figura 8. Com exceção ao pico referente ao plano (002) do carbono, todos os demais picos, em ordem crescente de 2θ , são relativos às reflexões das orientação (111), (200), (220), (311) e (222) da Pt, cuja estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) é amplamente conhecida na literatura.⁹⁴⁻⁹⁶ A ausência de picos de difração para espécies como Y_2O_3 ⁷⁷ e $Y(OH)_3$ ⁹⁷ sugere que estas espécies encontram-se na forma amorfa.

Figura 8 – Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt-Y/C sintetizados e da Pt/C comercial. As linhas verticais indicam as posições dos picos de difração dos planos (002) do carbono,⁹⁵ (111) e (220) da Pt (PDF#65-2868).

A RRO é sensível à estrutura cristalina da Pt. Vários autores estudaram a atividade para a RRO de monocristais de Pt(hkl) com baixos índices de Miller, bem como o efeito do eletrólito e do tamanho de cristalito.⁹⁸⁻¹⁰⁰ Em eletrólito de ácido sulfúrico, a atividade de cada face cristalográfica segue a seguinte ordem: (111) << (100) < (110). A variação observada é devida à adsorção específica de ânions

sulfato/bissulfato, que acarreta em um forte efeito inibidor na superfície Pt(111). Contudo, em PEMFC é impossível que ânions adsorvam-se às faces cristalográficas da Pt, portanto a atividade do catalisador dependerá exclusivamente da cinética da RRO para cada face. Pt(111) e Pt(100) apresentam maior atividade devido ao processo de redução via quatro elétrons. Nas demais faces, o mecanismo do tipo ponte não é favorecido devido à adsorção lateral do oxigênio aos átomos encontrados nas bordas e quinas, ou seja, há um aumento da redução de oxigênio via formação de peróxido.¹⁰¹

A quantidade relativa das faces cristalográficas presentes nos difratogramas pode ser calculada através da equação 2:⁹⁴

$$I_{hkl}\% = \frac{I_{hkl}}{I_{111} + I_{200} + I_{220}} \times 100 \quad (2)$$

onde I_{hkl} é a intensidade relativa do pico difratado.

Na tabela 3 estão expostos os resultados das quantidades relativas das faces cristalográficas para cada um dos catalisadores Pt-Y/C. Todos os catalisadores apresentaram valores de $I_{111}\%$, $I_{200}\%$ e $I_{220}\%$ próximos aos valores da Pt/C comercial. O catalisador PT-Y/C 7:3 possui a maior quantidade relativa à face Pt(111), o que pode contribuir para uma melhor atividade frente à RRO.

Tabela 3 – Distribuição média das faces cristalográficas da Pt para os catalisadores Pt-Y/C e da Pt/C comercial.

	$I_{111}\%$	$I_{200}\%$	$I_{220}\%$
Pt-Y/C 1:1	59	26	15
Pt-Y/C 7:3	61	27	13
Pt-Y/C 9:1	55	27	18
Pt/C Etek	58	27	15

A partir da análise dos resultados de XRD também possível obter outros parâmetros estruturais dos catalisadores como, por exemplo, o tamanho médio de cristalito, parâmetro de rede e distância interatômica entre átomos de Pt. O tamanho

médio de cristalito, assumindo-se um formato esférico para as partículas, pode ser obtido através da equação de Scherrer descrita pela equação 3:^{102,103}

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (3)$$

onde D é o tamanho médio de cristalito; k é uma constante de proporcionalidade igual a 0,9; λ é comprimento de onda da radiação incidente; B é a largura a meia altura do pico de difração; θ é a posição angular dos picos de reflexão. Para o cálculo do tamanho médio de cristalito utilizou-se a reflexão do pico Pt(220) a fim de minimizar a influência do suporte de carbono.¹⁰⁴ A largura a meia altura foi obtida ajustando-se uma função Pseudo-Voigt ao pico de reflexão.

O cálculo do parâmetro de rede (a_{exp}) pode ser realizado através da equação 4. Para o plano (220), substituindo-se os valores de h , k , l , a equação 4 é rearranjada na equação 5:¹⁰²

$$\lambda = \frac{2a_{\text{exp}} \sin \theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4)$$

$$a_{\text{exp}} = \frac{\sqrt{2} \lambda}{\sin \theta} \quad (5)$$

A distância interatômica (d_{cfc}) entre dois átomos de platina foi obtida através da equação 6:¹⁰²

$$d_{\text{cfc}} = \frac{\sqrt{2} \sin \theta}{2} \quad (6)$$

Os resultados obtidos da análise de XRD estão reunidos na tabela 4.

Tabela 4 – Tamanho médio de cristalito (D), parâmetro de rede (a_{exp}) e distância interatômica entre átomos de Pt (d_{ctc}) obtidos pela análise de XRD.

	D (nm)	a_{exp} (Å)	d_{ctc} (Å)
Pt-Y/C 1:1	5,6	3,919	2,771
Pt-Y/C 7:3	6,1	3,915	2,768
Pt-Y/C 9:1	4,6	3,923	2,774
Pt/C Etek	2,2	3,928	2,777

Como será discutido adiante, a atividade de um material frente à RRO está correlacionada com o tamanho médio de partícula do catalisador. Os catalisadores Pt-Y/C sintetizados possuem tamanho médio de cristalito que variam entre 4,6 e 6,1 nm. Estes valores são inferiores ao valor médio de 8,4 nm encontrado por Nishanth *et al.*⁷⁸ para o catalisador Pt-Y(OH)₃/C e semelhantes aos valores para os catalisadores PtY/C e Pt₃Y/C sintetizados por Jeon e McGinn,⁷⁷ que possuem, respectivamente, tamanho médio de cristalito de 4,7 e 5,4 nm.

O parâmetro de rede pode ser utilizado para avaliar o grau de liga de materiais binários que sigam a lei de Vegard, isto é, cujo parâmetro de rede varia linearmente, a temperatura constante, com a composição da liga. Como o ítrio possui um raio atômico maior que o da platina,¹⁰⁵ sua incorporação causa uma expansão da rede cristalina do metal nobre,¹⁰⁶ resultando em um maior valor de a_{exp} e, conseqüentemente, o deslocamento dos picos do XRD para menores ângulos de reflexão. Os resultados de a_{exp} e d_{ctc} dos catalisadores Pt-Y/C não apresentaram mudança significativa com relação aos valores encontrados para a Pt. Além disso, como exposto na figura 9, os picos relativos à reflexão Pt(220) dos catalisadores estudados não apresentaram deslocamento indicando, portanto, que não houve a formação de liga Pt-Y.

Figura 9 – Picos de difração (220) dos catalisadores Pt-Y/C e da Pt/C comercial. A linha vertical indica a posição do pico de difração do plano (220) da Pt (PDF#65-2868).

Xiong *et al.*¹⁰⁷ determinaram a solubilidade do ítrio em platina, entre as temperaturas de 1000 e 1500 °C, utilizando ligas de platina contendo 0,4 e 0,8% de ítrio. Na temperatura de 1000 °C, o Y corresponde a apenas 0,070% da composição atômica da liga, enquanto que na temperatura de 1500 °C o valor aumentou para 0,743%. Este baixo valor de solubilidade, mesmo em temperaturas tão elevadas, aliado a um potencial de redução de -2,37 V vs EPH,¹⁰⁵ faz com que a obtenção de ligas Pt-Y seja dificultada nas condições usuais de síntese de nanopartículas.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O tamanho médio das partículas dos catalisadores e a distribuição das mesmas sobre o suporte de carbono foram avaliados através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Na figura 10 são apresentadas as micrografias e os histogramas obtidos para os diferentes materiais.

Figura 10 – Micrografias eletrônicas de transmissão e histogramas para os catalisadores Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e da Pt/C comercial (d).

Ajustando-se uma curva log-normal aos diferentes histogramas obteve-se um tamanho médio de partícula de 5,0 nm para o catalisador Pt-Y/C 1:1, 6,0 nm para o catalisador 7:3 e 4,6 nm para o catalisador de proporção atômica 9:1. O catalisador comercial Pt/C possui um tamanho médio de partícula de 2,4 nm. Com exceção do valor obtido para o catalisador Pt-Y/C 1:1, todos os valores de tamanho médio de partícula mostraram-se próximos aos valores de tamanho médio de cristalito (D) obtidos por XRD.

A atividade de um material frente à RRO apresenta uma forte relação com o tamanho médio de partícula do catalisador.^{101,108} De maneira geral, a dependência entre a atividade mássica ($A \text{ mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) de catalisadores baseados em platina e o seu tamanho médio de partícula apresenta um comportamento *volcano*, enquanto que a atividade específica ($A \text{ cm}_{\text{Pt}}^{-2}$) aumenta com o aumento do tamanho de partícula.¹⁰¹ A atividade mássica máxima obtida depende de fatores experimentais como, por exemplo, o eletrólito utilizado. Peuckert *et al.*¹⁰⁹ determinaram a atividade para a RRO de catalisadores de platina suportados em carbono, em eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com faixa de tamanho entre 1 e 12 nm. A atividade mássica máxima foi observada para partícula com tamanho próximo a 4 nm, já a atividade específica aumentou por um fator de 20 com o aumento do tamanho de partícula de 1 para 3 nm, e permaneceu constante para tamanhos acima de 4 nm. A sensibilidade estrutural da RRO pode ser atribuída a fatores como a concentração de sítios ativos nas faces (111) e (100) do catalisador¹⁰¹ e a força de adsorção das espécies oxigenadas para diferentes tamanhos de partícula. Contudo, como catalisadores suportados em carbono apresentam uma larga faixa de distribuição de tamanhos, torna-se difícil obter explicações para a dependência entre atividade e tamanho de partículas.

4.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Os espectros de XPS obtidos para os catalisadores contendo ítrio e para o catalisador comercial são apresentados na figura 11. Todos os espectros apresentam o pico de maior intensidade relativo à ejeção de elétrons do orbital 1s do carbono, o material utilizado como suporte, além de picos menos intensos correspondentes à presença de oxigênio e platina. No entanto, nenhum pico relativo ao ítrio é notado nos espectros *survey*.

Figura 11 – Espectros de XPS para os catalisadores Pt-Y/C e da Pt/C comercial.

A figura 12 contém os espectros de alta resolução dos orbitais Pt 4f e Y 3d dos eletrocatalisadores. Os espectros de Pt 4f podem ser deconvoluídos em três dubletos, onde cada desdobramento em dois picos é devido ao acoplamento spin-órbita referente aos orbitais 4f de número quântico de momento angular total (j) 5/2 e 7/2. Os picos de maior intensidade centrados em 71,1 – 71,3 eV são atribuído à platina no estado de oxidação zero, ou seja, são relativos à platina metálica, e seu valor de energia é próximo do valor de 71,2 eV encontrado na literatura.¹¹⁰ Os outros dois picos correspondentes aos orbitais Pt 4f_{7/2} centrados entre 72,2 – 72,4 eV e 74,1 – 74,8 eV são atribuídos aos estados de oxidação +2 e +4, respectivamente.¹¹⁰

Figura 12 – Espectros de XPS referentes à Pt 4f e ao Y 3d para os catalisadores Pt-Y/C e para a Pt/C.

As energias de ligação correspondentes aos picos Pt 4f_{7/2} para as diferentes espécies de Pt, bem como o valor percentual de cada uma delas, são apresentados na tabela 5. Os valores entre parênteses mostram que a composição da platina nos catalisadores sintetizados é similar ao do catalisador comercial. Cerca de 60% da platina encontra-se na forma metálica, enquanto 30% estão no estado de oxidação +2, correspondente ao hidróxido de platina, e 10% no estado de oxidação +4, relativos aos óxidos e óxidos hidratados.

Tabela 5 – Energia de ligação (eV) correspondente aos picos Pt 4f_{7/2} e porcentagem atômica de cada uma das espécies de platina presentes nos materiais Pt-Y/C e da Pt/C comercial.

Pt/C Etek	Pt-Y/C 1:1	Pt-Y/C 7:3	Pt-Y/C 9:1	Espécie
71,3 (56)	71,2 (52)	71,2 (55)	71,1(55)	Pt ⁰
72,4 (32)	72,5 (33)	72,3 (33)	72,2 (34)	Pt ²⁺ - Pt(OH) ₂
74,3 (12)	74,1 (15)	74,2 (12)	74,8 (11)	Pt ⁴⁺ - PtO ₂ , PtO ₂ .nH ₂ O

Na figura 12 também são apresentados os espectros de XPS correspondentes ao Y 3d. Nos espectros não é notada a presença de um pico com energia de ligação de 156,0 eV¹¹¹ correspondente à forma metálica do ítrio, indicando que o metal encontra-se na forma oxidada nos catalisadores sintetizados. Para os catalisadores de proporção 1:1 e 7:3, os espectros de XPS podem ser deconvoluídos em três dubletos. Os picos Y 3d_{5/2} e 3d_{3/2} correspondente ao dubleto de maior intensidade possuem energia de ligação iguais a 158,2 e 160,0 eV para o catalisador Pt-Y/C 1:1 e 158,1 e 160,0 eV para o catalisador de proporção atômica 7:3, e podem ser atribuídos ao óxido de ítrio. A literatura indica uma energia de ligação de 156,8 eV para o pico Y 3d_{5/2} no Y₂O₃,^{111,112} de forma que os valores encontrados para os catalisadores 1:1 e 7:3 apresentam um deslocamento químico positivo de 1,3 e 1,4 eV, respectivamente. Gougosi e Chen¹¹² analisaram a deposição de óxido de ítrio em filmes finos através da técnica de XPS. Um deslocamento químico positivo de 1,8 eV foi encontrado com relação ao valor nominal dos picos Y3d do óxido. Os autores atribuem este deslocamento à possibilidade do ítrio estar ligado a elementos mais eletronegativos, como o silício. Além disso, o ítrio é capaz de reagir com o dióxido de carbono e com a umidade ambiente produzindo espécies que são conhecidas por resultar em deslocamentos da energia de ligação do Y.

O segundo dubleto presente nos espectros de XPS para os catalisadores Pt-Y/C 1:1 e Pt-Y/C 7:3 é relativo à ligação Y-OH.¹¹¹ A energia de ligação correspondente o pico Y 3d_{5/2} é igual a 161,4 eV para ambos os materiais. Este valor apresenta um deslocamento químico positivo de aproximadamente 2,5 eV e pode ser explicado de modo semelhante ao deslocamento do pico de óxido. Com relação ao terceiro dubleto, os picos de fotoelétrons Y 3d_{5/2} e Y 3d_{3/2} possuem energia de ligação de 163,4 e 165,0 eV para o catalisador 1:1, e de 163,1 e 165,1 eV para o

catalisador de proporção 7:3. A presença deste terceiro dubleto indica, obviamente, que o ambiente químico do Y^{3+} é diferente dos outros dois tipos. Ting *et al.*¹¹³ atribuíram a presença deste terceiro dubleto à formação de espécies do tipo $Y-O-X$, onde X corresponde à um íon com raio iônico similar ao do Y^{3+} e maior eletronegatividade. A Pt^{2+} possui um raio iônico de 0,94 Å, muito próximo ao valor de 0,90 Å para o Y^{3+} . Além disso, a eletronegatividade do Y (1,22) é muito inferior à da Pt (2,28), de modo que a formação de ligações do tipo $Y-O-Pt$ é uma das possíveis explicações para o surgimento do terceiro dubleto.

Com relação ao catalisador Pt-Y/C 9:1, o perfil do espectro de XPS apresentou-se diferente em relação aos outros dois materiais. O espectro pôde ser deconvoluído em apenas dois dubletos, de forma que a presença de $Y(OH)_3$ não é observada. Além disso, os picos relativos ao Y_2O_3 são muito pouco intensos, fazendo que o terceiro tipo de espécie de ítrio seja a majoritária no catalisador de menor teor de ítrio. A tabela 6 sumariza as energias de ligação dos picos dos $Y3d_{5/2}$ dos espectros de XPS bem como a porcentagem atômica de cada uma das espécies.

Tabela 6 – Energia de ligação (eV) correspondente aos picos Y $3d_{5/2}$ e porcentagem atômica de cada uma das espécies de ítrio presentes nos materiais Pt-Y/C.

Pt-Y/C 1:1	Pt-Y/C 7:3	Pt-Y/C 9:1	Espécie
158,2 (63)	158,1 (67)	158,3 (13)	Y—O (Y_2O_3)
161,4 (21)	161,4 (20)	—	Y—OH ($Y(OH)_3$)
163,4 (16)	163,1 (13)	163,7 (87)	Y—O

A composição atômica aproximada da superfície dos catalisadores bimetálicos pode ser obtida através do quociente das áreas correspondentes aos espectros Pt 4f e Y 3d, corrigidos por um fator de sensibilidade, ou seja:

$$\frac{X_{Pt}}{X_Y} = \frac{A_{Pt}}{A_Y} \frac{a_Y}{a_{Pt}} \quad (7)$$

onde X é a fração atômica superficial de cada um dos elementos, A_{Pt} e A_Y são as áreas dos espectros 4f da Pt e 3d do Y, respectivamente, e a é um fator de correção chamado fator de sensibilidade atômica (FSA).

Como a penetração dos raios X na técnica de XPS é similar ao tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores, a composição atômica calculada pela equação 7 será relativa às nanopartículas e não apenas à superfície das mesmas. Os catalisadores Pt-Y/C de proporções 1:1, 7:3 e 9:1 apresentaram um teor de ítrio igual a 44, 34 e 19%, respectivamente. Estes valores são semelhantes aos obtidos via EDX.

4.3 Caracterização Eletroquímica

Como citado anteriormente, as medidas eletroquímicas para os catalisadores Pt-Y/C foram realizadas em célula de três eletrodos e em célula unitária. Inicialmente apresentam-se os resultados obtidos em camada ultrafina.

4.3.1 Medidas em Camada Ultrafina

4.3.1.1 Caracterização em Meio Ácido

As medidas voltamétricas dos catalisadores estão expostas na figura 13. Todos os materiais apresentam uma região relativa os processos de adsorção e dessorção de hidrogênio entre 0,05 – 0,4 V, a chamada região de hidrogênio. Como as cargas associadas a esses dois processos são dependentes do teor de Pt superficial do material, uma diminuição da corrente é observada com o aumento do teor de ítrio nos catalisadores. Além disso, o maior tamanho médio de partícula dos catalisadores Pt-Y contribui para a diminuição da área superficial de Pt desses materiais e, conseqüentemente, em uma menor região de H_2 .

Na faixa de potencial em que os experimentos foram realizados, não são observadas correntes significativas relativas aos processos de adsorção e dessorção de espécies oxigenadas. Aumentando-se o limite superior de potencial,

essas correntes aumentariam, contudo, a taxa de corrosão do suporte de carbono também seria elevada.

Figura 13 – Voltamogramas cíclicos dos materiais Pt-Y/C, em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e atmosfera de argônio, a 50 mV s^{-1} .

As áreas eletroquimicamente ativas dos catalisadores foram obtidas através do cálculo da carga correspondente à área de dessorção de H_2 , descontando-se a contribuição da dupla camada elétrica.⁸¹ Na tabela 7 são reunidos os valores da área eletroquimicamente ativa (AEA) para os catalisadores Pt-Y/C.

Tabela 7 – Carga e área eletroquimicamente ativa (AEA) obtidas através da região de dessorção de H_2 dos catalisadores Pt-Y/C.

	Tamanho Médio de Cristalito (nm)	Tamanho Médio de Partícula (nm)	Carga (μC)	AEA (cm_{Pt}^2)
Pt-Y/C 1:1	5,6	$5,0 \pm 0,1$	94	0,45
Pt-Y/C 7:3	6,1	$6,0 \pm 0,1$	193	0,92
Pt-Y/C 9:1	4,6	$4,6 \pm 0,2$	447	2,13
Pt/C Etek	2,2	$2,4 \pm 0,1$	496	2,36

A AEA dos catalisadores aumentou na seguinte ordem $1:1 < 7:3 < 9:1 < \text{Pt/C}$. Além de possuir o maior teor de platina, o catalisador comercial possui também o menor tamanho médio de partícula, o que justifica a sua maior área. Com relação

aos catalisadores bimetálicos, a área de platina desses materiais aumentou com o aumento do teor de platina dos mesmos, mesmo não sendo possível observar nenhuma tendência entre o teor de ítrio do catalisador e seu tamanho médio de partícula.

4.3.1.2 Reação de Redução do Oxigênio (RRO)

A determinação da atividade dos eletrocatalisadores frente à RRO, bem como os parâmetros cinéticos envolvidos, foi realizada através de medidas em eletrodo de disco rotatório (EDR).⁸² Nesta técnica, a rotação do eletrodo gera uma convecção forçada na solução acarretando em um transporte muito mais rápido de espécies que chegam e deixam o eletrodo. A figura 14 traz as curvas potenciodinâmicas para RRO obtidas para os diferentes materiais. A corrente foi normalizada pela área do substrato de carbono vítreo.

Figura 14 – Curvas de polarização para a RRO em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C e 5 mV s^{-1} (varredura positiva), para os eletrocatalisadores Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d).

As curvas de polarização contidas na figura 14 apresentam o perfil clássico para a RRO em eletrodos de disco rotatório. Na faixa de potencial entre 0,95 – 0,7 V a RRO é regida por controle misto, ou seja, tanto a energia de ativação da reação quanto à chegada de O₂ ao eletrodo governam a cinética do processo. Para valores de potencial inferiores a 0,7 V observa-se que a corrente atinge um valor constante, a chamada corrente limite (i_L). Nesta região o processo de redução do oxigênio é limitado por difusão, já que o processo de transporte de moléculas de O₂ do seio da solução para a superfície do eletrodo não é suficientemente rápido para que a reação ocorra em taxas maiores, fazendo com que i_L seja o valor máximo de corrente que pode ser alcançado. Com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, eleva-se o fluxo de O₂ fazendo com que ocorra um aumento no valor de i_L .

Uma das vantagens em utilizar o EDR é que o valor da corrente limite é independente do potencial e pode ser facilmente calculada através da equação de Levich:⁸²

$$i_L = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_o^0 \quad (8)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday (96485,3 C mol⁻¹), A é a área do eletrodo (0,196 cm²), D é o coeficiente de difusão do oxigênio (1,4 x 10⁻⁵ cm² s⁻¹), ν é viscosidade cinemática do eletrólito (1,19 x 10⁻² cm² s⁻¹), ω é a velocidade angular do eletrodo (em rad s⁻¹) e C_o^0 é a solubilidade do O₂ (1,10 x 10⁻⁶ mol cm⁻³).¹¹⁴

Para a região de potencial em que a RRO é regida por controle misto, a corrente é descrita pela equação de Koutecky-Levich:⁸²

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_o^0} \quad (9)$$

onde i é a corrente medida em um determinado potencial E , i_K é a corrente puramente cinética neste mesmo potencial e i_L é a corrente limite.

Pela equação 8, um gráfico de i_L vs $\omega^{1/2}$ deverá fornecer uma reta cujo coeficiente angular é igual a $0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_o^0$, sendo possível, portanto, calcular o número de elétrons envolvidos na reação. A figura 15 mostra os diagramas de

Levich obtidos para os diferentes materiais. A partir das curvas, o número de elétrons calculado foi de aproximadamente 4 para todos os catalisadores estudados. Este valor indica que a redução de oxigênio utilizando catalisadores contendo ítrio ocorre, preferencialmente, via mecanismo direto, ou seja, sem a formação de H_2O_2 como intermediário.

Figura 15 – Diagramas de Levich para a RRO dos eletrocatalisadores Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d).

Para o caso de eletrodos lisos, as curvas de Levich deveriam interceptar a origem do sistema cartesiano. No caso de medidas em camada ultrafina, o intercepto encontrado é diferente de zero devido à contribuição da corrente de difusão (i_f) do oxigênio no filme de Nafion[®] que envolve o catalisador.⁴³

Na figura 16 são apresentados os diagramas de Koutecky-Levich dos eletrocatalisadores no potencial de 720 mV. As inclinações semelhantes das curvas indicam, a exemplo dos valores calculados através da equação de Levich, que o mesmo número de elétrons está envolvido na RRO para os diferentes catalisadores. Como o catalisador de proporção atômica 1:1 apresentou a atividade catalítica muito inferior, observa-se um deslocamento dos pontos com relação aos valores obtidos para os demais materiais.

Figura 16 – Diagramas de Koutecky-Levich para a RRO dos eletrocatalisadores Pt-Y/C e Pt/C.

As curvas de polarização da RRO dos catalisadores Pt-Y/C e da Pt/C, obtidas na velocidade de rotação de 1600 rpm, foram reunidas na figura 17. O gráfico inserido mostra a diferença entre a varredura anódica e catódica da curva de polarização obtida para o catalisador Pt/C. Apesar de mostrado apenas para o catalisador comercial, a atividade para a RRO é sempre maior para a varredura anódica. Esta histerese é bem conhecida tanto para platina policristalina quanto para platina suportada em carbono e pode ser atribuída à baixa atividade para a RRO apresentada pelos óxidos de Pt formados no início da varredura negativa.¹¹⁵

Figura 17 – Curvas de polarização para a RRO em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C , 5 mV s^{-1} (varredura positiva) e velocidade de rotação de 1600 rpm, para os catalisadores Pt-Y/C e Pt/C. Gráfico inserido: Varreduras anódica e catódica da curva de polarização da reação de redução do oxigênio do catalisador Pt/C.

Os catalisadores Pt-Y/C de proporções 9:1 e 7:3 apresentam um *onset* de potencial de $\sim 1 \text{ V}$, similar àquele encontrado para o catalisador comercial. Para o catalisador com maior proporção de ítrio ocorre um deslocamento do potencial para um valor ligeiramente inferior de $\sim 0,95 \text{ V}$. As curvas de polarização mostram que ocorre um decréscimo da atividade para a RRO com o aumento do teor de ítrio dos eletrocatalisadores. Comparado ao potencial de meia onda ($E_{1/2}$) apresentado pelo catalisador comercial, os materiais sintetizados apresentaram um deslocamento negativo de, aproximadamente, 21, 45 e 117 mV para os catalisadores com proporção de 9:1, 7:3 e 1:1, respectivamente.

A tabela 8 sumariza os resultados de densidade corrente (j , j_k , j_{k-mass} e j_{k-esp}), a 1600 rpm e $0,9 \text{ V}$, obtidos para os catalisadores em estudo. Os valores de corrente normalizados pela área geométrica do eletrodo (j e j_k) e a atividade mássica (j_{k-mass}) dos catalisadores Pt-Y/C mostraram-se inferiores ao do catalisador comercial. Este resultado pode ser atribuído a diferentes fatores, no entanto, o tamanho médio de cristalito desse material, possivelmente, é um dos principais responsáveis pela melhor atividade catalítica.^{100,101} Por outro lado, o catalisador de proporção 7:3

apresentou um atividade específica (j_{k-esp}) levemente superior àquela apresentada pela Pt/C.

Tabela 8 – Sumário da atividade para a RRO dos eletrocatalisadores em estudo. As densidades de corrente (j , j_k , j_{k-mass} e j_{k-esp}) foram obtidas a 1600 rpm e 0,9 V.

	AEA ($\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$)	j (mA cm^{-2})	j_k (mA cm^{-2})	j_{k-mass} ($\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)	j_{k-esp} ($\mu\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$)	n
Pt-Y/C 1:1	0,45	0,05	0,05	3	23	3,6
Pt-Y/C 7:3	0,92	0,44	0,48	21	103	4,4
Pt-Y/C 9:1	2,13	0,72	0,85	32	78	4,4
Pt/C Etek	2,36	0,91	1,15	41	95	4,2
Pt/C Etek TT	1,87	0,71	0,83	30	88	4,2

A 0,75 V, o catalisador Pt-Y/C 1:1 apresentou uma densidade de corrente de $1,57 \text{ mA cm}^{-2}$. Neste mesmo potencial, o catalisador PtY/C sintetizado por Jeon e McGinn,⁷⁷ cujo tamanho médio de cristalito é ligeiramente menor (4,7 nm), possui uma atividade cerca de 75% superior ($2,75 \text{ mA cm}^{-2}$). Com relação ao catalisador Pt_3Y sintetizado pelos mesmos autores, uma densidade de corrente de $3,03 \text{ mA cm}^{-2}$ foi reportada. Este valor é cerca 15% inferior ao valor obtido para o catalisador Pt-Y/C 7:3 sintetizado neste trabalho ($3,44 \text{ mA cm}^{-2}$), mesmo este apresentando um menor teor de platina e um tamanho médio de cristalito levemente superior. Contudo, todos os resultados obtidos estão muito aquém das ligas de Pt-Y obtidas via *sputtering*.^{37,66,76}

Com o intuito de averiguar o efeito do tamanho de partícula na atividade catalítica do catalisador comercial, um tratamento térmico a 500°C sob atmosfera de argônio foi realizado pelo período de 3 horas. A este material deu-se o nome de Pt/C Etek TT. O tamanho médio de cristalito desse catalisador passou a 5,2 nm, mais próximo dos valores obtidos para os catalisadores Pt-Y/C. A 0,9 V o material tratado termicamente apresentou os seguintes valores de j , j_k , j_{k-mass} e j_{k-esp} : $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,83 \text{ mA cm}^{-2}$, $30 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ e $88 \mu\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$, respectivamente, como apresentado na tabela 8. Estes valores estão próximos daqueles encontrados para o material de proporção 9:1, o que corrobora com a hipótese de que a melhor atividade do catalisador comercial é devida, principalmente, pelo seu menor tamanho de partícula.

Por outro lado, mesmo apresentando um tamanho médio de cristalito ligeiramente superior, o catalisador Pt-Y/C 7:3 (6,1 nm) apresentou uma atividade específica de $103 \mu\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$, cerca de 20% superior à atividade de $88 \mu\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ apresentada pelo catalisador Pt/C Etek TT (5,2 nm). Este resultado mostra que a presença de ítrio exerce uma influência positiva para a atividade frente à RRO.

A figura 18 traz os diagramas de Tafel corrigidos pelo transporte de massa para os catalisadores Pt-Y/C. Apesar de apresentarem diferentes atividades, os coeficientes de Tafel obtidos para os materiais bimetálicos estão próximos daqueles obtidos para a Pt/C (~ 60 e $\sim 120 \text{ mV dec}^{-1}$),¹¹⁶ como mostra a tabela 9, indicando que a RRO ocorre através do mesmo mecanismo para todos os catalisadores estudados. A presença de duas regiões lineares com diferentes inclinações é atribuída à mudanças nas condições de adsorção das moléculas de oxigênio ao catalisador. Nas regiões de baixo sobrepotencial, onde o grau de recobrimento da platina por oxigênio adsorvido ou por óxidos hidratados é elevado, o O_2 adsorve-se segundo a isoterma de Temkin (60 mV dec^{-1} , 25°C), enquanto que nas regiões de alto sobrepotencial, ou seja, para maiores correntes, o grau de recobrimento por oxigênio é baixo e a adsorção segue as condições descritas pela isoterma de Langmuir (120 mV dec^{-1} , 25°C).

Figura 18 – Diagramas de Tafel corrigido por transporte de massa para os catalisadores Pt-Y/C com diferentes proporções e da Pt/C.

Tabela 9 – Coeficientes de Tafel nas regiões de baixos e altos sobrepotenciais para os catalisadores Pt-Y/C e Pt/C.

	Baixos Sobrepotenciais b (mV dec ⁻¹)	Altos Sobrepotenciais b (mV dec ⁻¹)
Pt-Y/C 1:1	61	116
Pt-Y/C 7:3	62	121
Pt-Y/C 9:1	60	122
Pt/C Etek	62	121

4.3.1.3 Testes de Estabilidade

A estabilidade do catalisador Pt-Y/C 7:3, aquele que apresentou maior atividade específica, foi avaliada através de um teste de envelhecimento acelerado (TEA). O método adotado foi o mesmo empregado por Jong Yoo *et al.*⁷⁴ e consistiu de 3000 ciclos de potencial entre 0,6 – 1,1 V a 50 mV s⁻¹. Na figura 19 são mostrados o perfil voltamétrico e as curvas de polarização para a RRO, no início e após os 3000 ciclos de potencial, para o material 7:3.

O perfil voltamétrico obtido antes e após os 3000 ciclos de envelhecimento mostram que na região de adsorção/dessorção de espécies oxigenadas há uma ligeira diminuição da carga, enquanto que para a região de H₂, apesar da mudança do perfil dos picos, a área manteve-se praticamente a mesma. Jeon e McGinn⁷⁷ observaram o aumento da região de H₂ dos catalisadores PtY e Pt₃Y/C e atribuíram este comportamento à dissolução de ítrio. Apesar da área de H₂ não passar por alterações bruscas, a dissolução de ítrio nos catalisadores não pode ser descartada.

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos (a) e curvas de polarização (b) para a RRO do catalisador Pt-Y/C 7:3 no início e após 3000 ciclos de potencial.

O gráfico de barras da figura 20 ilustra a perda da atividade do catalisador. Estão incluídos no gráfico as perdas de desempenho do catalisador comercial e da Pt/C submetida ao tratamento térmico.

Figura 20 – Atividade específica, a 0,9 V, dos catalisadores Pt-Y/C 7:3, Pt/C e Pt/C submetida ao tratamento térmico (TT), no início e após 3000 ciclos de potencial.

Quatro processos principais são responsáveis pela degradação de nanopartículas de Pt em eletrocatalisadores suportados em carbono: (i) Migração e coalescência de cristalitos formando partículas maiores sobre o suporte de carbono, (ii) dissolução da Pt e redeposição em partículas maiores, fenômeno este conhecido como *Ostwald Ripening*, (iii) dissolução da Pt no eletrólito e (iv) o desprendimento e aglomeração da nanopartículas devido à oxidação do suporte de carbono.^{117,118} As condições adotadas no procedimento de envelhecimento não favorecem a degradação do suporte de carbono, portanto os três primeiros mecanismos devem ser os responsáveis pela perda de atividade dos catalisadores. O menor tamanho de partícula apresentado pela Pt/C comercial faz com que ela seja o catalisador com maior energia superficial, o que favorece os processos de migração e coalescência. No entanto a queda de performance deste material ficou em torno de 32%, um valor inferior ao do catalisador Pt-Y/C 7:3 e da Pt/C submetida ao tratamento térmico.

Na figura 21 são apresentadas as micrografias eletrônicas dos materiais após o teste de estabilidade. Através das imagens é possível perceber que o catalisador Pt/C apresentou mudanças significativas com relação ao material não envelhecido apresentado na figura 10 (d). Partículas com tamanho superiores a 5 nm, inexistentes no catalisador comercial, passam a ser observadas, como indicados pelos círculos vermelhos na micrografia. Também é possível notar a existência de zonas de aglomeração e partículas que se desprenderam do suporte de carbono, indicado pelos círculos azuis e verdes, respectivamente. O histograma com a distribuição dos tamanhos de partícula para este catalisador mostra um tamanho médio de 3,4 nm, um aumento de 50% com relação ao material original.

Com relação aos catalisadores Pt-Y/C 7:3 e Pt/C Etek TT, apesar de existirem regiões onde aglomerados se fazem presentes, nota-se um perfil mais homogêneo e próximo ao dos materiais sintetizados.

Figura 21 – Micrografias eletrônicas de transmissão e histogramas dos catalisadores Pt-Y/C 7:3 (a), Pt/C Etek submetida ao tratamento térmico (TT) (b) e da Pt/C comercial (c) e (d), todos após os 3000 ciclos de envelhecimento.

Apesar de estudos mostrarem que a liga Pt-Y, obtida através de *sputtering*, ter se mostrado estável após testes de envelhecimento acelerado,^{37,74,118} a dissolução do ítrio pode ser outro fator responsável pela degradação da atividade do catalisador. Após 50 ciclos de potencial, a área da região de hidrogênio dos catalisadores PtY/C-900 e Pt₃Y/C-900, sintetizados por Jeon e McGinn, aumenta, sugerindo que há um acréscimo de Pt na superfície do catalisador decorrente da

dissolução do segundo metal.⁷⁷ Hernandez-Fernandez *et al.*⁷⁶ avaliaram a composição de nanopartículas de Pt-Y, antes e após as medidas de RRO, através da técnica de EDX acoplado a um microscópio eletrônico no modo transmissão varredura (STEM - EDX, do inglês "*Scanning Transmission Electron Microscopy Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*"). A análise do material antes das medidas eletroquímicas mostra que ambos os metais estão igualmente presentes ao longo de toda a partícula, enquanto que após as medidas de RRO, uma estrutura do tipo *core-shell* é formada em decorrência da dissolução do ítrio. Essa estrutura composta por uma fina casca de átomos de Pt (1 – 1,5 nm) e um núcleo de Pt-Y foi apontada como a forma mais estável e ativa do material, visto que uma barreira contra a dissolução do ítrio é criada e efeitos de tensão, causados pela presença do ítrio, aumentam a atividade do material frente à RRO.^{76,120}

A composição atômica da camada ultrafina do eletrocatalisador Pt-Y/C 7:3, antes e após o TEA, foi avaliada empregando-se a técnica de EDX diretamente na camada ultrafina, fazendo uso de um eletrodo de disco removível. A camada antes de qualquer medida eletroquímica apresentou uma composição atômica de Pt e Y igual a 69 e 31%, respectivamente, de acordo com o valor nominal do material sintetizado. Após o TEA, a composição atômica Pt:Y passou a 90:10, confirmando que o segundo metal passa por dissolução.

4.3.2 Medidas em Célula Unitária

4.3.2.1 Caracterização Eletroquímica

Os perfis voltamétricos e de oxidação do monóxido de carbono são mostrados na figura 22. A presença de picos e ombros nas curvas de *stripping* de CO podem ser atribuídos a fatores como os diversos tamanhos de partícula, aglomerações, distribuição das partículas sobre o suporte de carbono, além de características eletrônicas e superficiais de cada um dos materiais.¹²¹ Tanto a área da região de H₂ na figura 22 (a) quanto a área do pico de oxidação do CO da figura 22 (b) seguem a mesma tendência observada nas medidas em meia célula, ou seja, há um decréscimo da área ativa do eletrodo com o aumento do teor de ítrio no eletrodo catódico. Na tabela 10 são apresentados os valores de AEA obtidos através da integração da área da região de dessorção de hidrogênio e por *stripping* de CO. Como é possível notar, há uma variação no valor da área de platina obtida através da região de H₂ e do pico de oxidação de CO. Este é um resultado esperado visto que a adsorção de hidrogênio e monóxido de carbono são processos diferentes, podendo sofrer influência, por exemplo, dos átomos de ítrio presentes nos catalisadores bimetálicos. Contudo, a tendência de diminuição da área com o aumento do teor do segundo metal é válida para qualquer um dos métodos.

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} (a) e *stripping* de CO subtraídos de uma linha de base (b) obtidos para os materiais Pt-Y/C e Pt/C como cátodo de PEMFC.

Tabela 10 – Áreas eletroquimicamente ativas (AEA) obtidas através das regiões de dessorção do H_2 e dos *stripping* de CO para os diferentes eletrocatalisadores.

	Área Eletroquimicamente Ativa (cm_{Pt}^2)	
	H_2	CO
Pt-Y/C 1:1	366	288
Pt-Y/C 7:3	501	419
Pt-Y/C 9:1	751	528
Pt/C Etek	873	922

4.3.2.2 Testes de Desempenho

Os catalisadores sintetizados foram empregados como cátodo de célula combustível de membrana de troca protônica (PEMFC). Para avaliação do desempenho dos dispositivos, curvas de polarização de estado estacionário em modo galvanostático foram realizadas. A figura 23 reúne os resultados obtidos utilizando H_2/O_2 , H_2/ar 3 atm e H_2/ar .

Nas células a combustível, três tipos principais de polarização são responsáveis pelo potencial do sistema ser diferente do valor de potencial no

equilíbrio: (i) Polarização por ativação, (ii) polarização por queda ôhmica e (iii) polarização por transporte de massa. A polarização por ativação corresponde à situação em que a transferência de carga é a etapa determinante da velocidade do processo eletroquímico. Para a PEMFC, como a oxidação do hidrogênio se dá de maneira rápida, a polarização por ativação estará relacionada, principalmente, à reação de redução do oxigênio. A polarização por queda ôhmica é decorrente da resistência imposta pelo sistema à passagem de corrente sendo que, para uma PEMFC, a membrana de troca protônica é a principal responsável por esta resistência, e é governada, aproximadamente, pela lei de Ohm. Já a polarização por transporte de massa está relacionada ao esgotamento das espécies reagentes na superfície do eletrodo sendo, portanto, mais pronunciada para as regiões de altas correntes.

As curvas de polarização da figura 23 mostram que, independentemente da utilização de O_2 ou ar, o desempenho das células empregando o catalisador de proporção 7:3 ou 9:1 é muito similar ao desempenho da célula operando com Pt/C comercial, sendo que diferenças na performance são observadas apenas na região de alta corrente das curvas onde ar e ar pressurizado foram utilizados, ou seja, onde o transporte de massa tem papel significativo. Também é possível perceber que o desempenho do dispositivo cujo cátodo utilizou-se o catalisador Pt-Y/C 1:1 apresentou o pior desempenho, similarmente ao observado na medidas em camada ultrafina. Este resultado pode ser atribuído ao menor teor de Pt desse catalisador.

Vale lembrar que para a confecção dos eletrodos fixou-se uma carga metálica de 0,4 mg de metal/cm². Assim, mesmo possuindo um menor teor de platina, as células operando com os materiais Pt-Y/C 9:1 e Pt-Y/C 7:3 como catalisadores catódicos apresentaram um desempenho muito próximo daquele onde o catalisador Pt/C comercial foi utilizado. A tabela 11 apresenta os valores de densidade de corrente e a densidade de corrente normalizada por massa de platina para as células operando em 0,7 V nas três condições de operação, ou seja, utilizando O_2 , ar 3 atm e ar.

Figura 23 – Curvas de polarização obtidas utilizando os materiais Pt-Y/C como catalisador catódico. As curvas apresentadas correspondem à operação utilizando H_2/O_2 (a), H_2/ar 3 atm (b) e H_2/ar (c).

Tabela 11 – Valores absolutos de densidade de corrente e de densidade de corrente normalizada por massa de platina para as células operando a 0,7 V nas três condições de operação (O_2 , ar 3 atm e ar).

	O_2		ar 3 atm		ar	
	j (A cm ⁻²)	j _{mass} (A cm ⁻² mg _{Pt} ⁻¹)	j (A cm ⁻²)	j _{mass} (A cm ⁻² mg _{Pt} ⁻¹)	j (A cm ⁻²)	j _{mass} (A cm ⁻² mg _{Pt} ⁻¹)
Pt-Y/C 1:1	0,25	0,20	0,26	0,20	0,16	0,13
Pt-Y/C 7:3	0,41	0,27	0,38	0,25	0,27	0,17
Pt-Y/C 9:1	0,43	0,24	0,38	0,22	0,26	0,15
Pt/C Etek	0,41	0,22	0,37	0,20	0,26	0,14

Os valores da tabela 11 mostram que ao dividir os valores de densidade de corrente pela massa de platina dos eletrodos, as células operando com os

catalisadores Pt-Y/C 9:1 e 7:3 apresentam um desempenho ligeiramente superior ao da célula em que o catalisador Pt/C Etek foi utilizado. Este resultado confirma um efeito da presença de ítrio na eficiência com que o oxigênio é reduzido no cátodo, além de ser interessante por permitir a redução da carga de metal nobre da célula.

A análise do desempenho de uma PEMFC apenas através de curvas de polarização é uma tarefa árdua visto que diferentes processos, como citado anteriormente, se sobrepõem e são responsáveis pela queda de tensão apresentada pelo dispositivo. Uma ferramenta que tem sido utilizada com grande frequência é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). De maneira simplificada, a impedância (Z) pode ser interpretada como a resistência que um componente, circuito ou dispositivo elétrico impõe à passagem de uma corrente alternada (A/C). Na técnica de EIE, a dependência da impedância de uma PEMFC com a frequência é avaliada aplicando-se uma perturbação senoidal no potencial (ou corrente) e medindo-se a resposta da corrente (ou potencial). Os resultados são geralmente expressos em diagramas de Nyquist, um gráfico do componente imaginário contra a componente real da impedância, onde os arcos obtidos podem ser atribuídos, individualmente, aos processos de transferência de carga, de massa, resistência da membrana, entre outros.¹²²

A figura 24 traz os diagramas de Nyquist obtidos para as PEMFC operando com H_2/O_2 em diferentes potenciais. Os gráficos inseridos mostram a intersecção dos diagramas de impedância com o eixo real na região de alta frequência. O intercepto reflete a resistência ôhmica do sistema, podendo ser, portanto, atribuída à membrana de troca protônica.¹²³ Ainda na região de alta frequência dos diagramas, é possível perceber a existência de pequenos arcos que são suprimidos pelo arco principal. Nessa região, a literatura indica que arcos de impedância podem surgir decorrentes da distribuição resistiva relacionadas à geometria dos poros do material ou relacionada à queda ôhmica ao longo do eletrólito na camada catalítica.¹²⁴

Os arcos principais dos diagramas de Nyquist correspondem ao processo de transferência de carga, sendo que um maior diâmetro desse arco implica em uma maior resistência de polarização frente à RRO. Os catalisadores Pt-Y/C 9:1, 7:3 e o catalisador comercial possuem arcos de diâmetros semelhantes, o que vai de acordo com as curvas de polarização da figura 22 (a), onde as células utilizando estes materiais como catalisadores catódicos apresentaram desempenho semelhantes. Por outro lado, o arco de transferência de carga para a PEMFC

utilizando o catalisador de proporção atômica 1:1 apresenta um diâmetro muito maior, indo de encontro com a pior performance obtida no comparativo das curvas de polarização. Em menores sobrepotenciais, como é o caso da medida realizada em 700 mV, onde a polarização por ativação é o principal processo em curso, observa-se um arco principal. Aumentando-se o valor do sobrepotencial, a polarização por transporte de massa aumenta, fazendo com que um arco de impedância na região de baixa frequência torne-se, progressivamente, dominante.

Figura 24 – Diagramas de Nyquist a 700 (a), 500 (b) e 300 mV (c) para as PEMFC operando com H_2/O_2 e utilizando os diferentes materiais como catalisadores catódicos.

4.3.2.3 Testes de Envelhecimento Acelerado (TEA)

Nas figuras 25 a 27 são apresentadas as curvas de polarização para as PEMFC, a cada 1000 ciclos de envelhecimento, utilizando os diferentes catalisadores catódicos. Em todos os casos não são observadas alterações nas inclinações das curvas de polarização na região de queda ôhmica, indicando que a degradação da membrana de troca protônica não tem papel relevante na degradação da célula a combustível. Apenas com 1000 ciclos de envelhecimento já é possível notar uma queda de desempenho na PEMFC utilizando o catalisador Pt-Y/C 1:1 para qualquer condição de operação, sendo esta muito pronunciada ao final dos 3000 ciclos. Para as PEMFC operando com H_2/O_2 e os catalisadores Pt-Y/C 7:3, 9:1 e Pt/C nenhuma mudança de performance foi observada ao longo do processo de envelhecimento. Contudo, para estas PEMFC operando com ar ou ar pressurizado, os efeitos do envelhecimento são mais pronunciados.

Na figura 26 (d) são mostradas as curvas de polarização da PEMFC utilizando o catalisador comercial operando com ar pressurizado. Em altos valores de sobrepotencial, ou seja, na região de transporte de massa, o desempenho da célula decai, o que não é observado para as células operando com os catalisadores bimetálicos de proporção 7:3 e 9:1, como ilustrado nas figuras 26 (b) e (c), respectivamente. Para as células operando com ar, ilustradas na figura 27, é possível notar o efeito do envelhecimento em todos os catalisadores utilizados. Para o catalisador comercial, a perda do desempenho é gradativa, assim como havia acontecido para as medidas em ar pressurizado. A PEMFC empregando o catalisador Pt-Y/C 7:3 apresentou uma queda brusca de performance nos 1000 primeiros ciclos de envelhecimento, permanecendo praticamente constante nos 2000 mil ciclos subsequentes. Por sua vez, a célula utilizando o catalisador 9:1 apresentou apenas uma leve variação no desempenho.

Figura 25 – Curvas de polarização a cada 1000 ciclos de envelhecimento para as PEMFC operando com H_2/O_2 e os materiais Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d) como catalisador catódico.

Figura 26 – Curvas de polarização a cada 1000 ciclos de envelhecimento para as PEMFC operando com H_2/ar 3 atm e os materiais Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d) como catalisador catódico.

Figura 27 – Curvas de polarização a cada 1000 ciclos de envelhecimento para as PEMFC operando com H_2/ar e os materiais Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d) como catalisador catódico.

A análise das curvas de polarização em diferentes condições de operação mostra que a estabilidade dos catalisadores aumenta na seguinte ordem $1:1 < 7:3 < Pt/C < 9:1$. Além disso, é possível perceber que os efeitos do envelhecimento são amenizados com aumento da pressão parcial de oxigênio no compartimento catódico. Os diagramas de Nyquist a 500 mV para as PEMFC operando com H_2/ar após os ciclos de envelhecimento são apresentados na figura 28.

Figura 28 – Diagramas de Nyquist em 500 mV a cada 1000 ciclos de envelhecimento para as PEMFC operando com H_2 /ar e os materiais Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C (d) como catalisador catódico.

As intersecções dos diagramas de impedância com o eixo real na região de alta frequência, apresentadas nos gráficos inseridos da figura 28, mostram que a resistência do sistema não variou de maneira significativa para nenhuma das PEMFC, confirmando que a degradação da membrana de troca protônica não desempenha papel no processo de envelhecimento adotado. Com relação aos arcos principais, é possível perceber que as tendências observadas seguem os resultados das curvas de polarização apresentadas na figura 27. A célula operando com o catalisador Pt-Y/C 1:1 apresenta, ao final dos 3000 ciclos de envelhecimento, o arco com o maior diâmetro, caracterizando uma maior resistência ao transporte de carga e, conseqüentemente, o pior desempenho dentre todas as células envelhecidas.

A célula operando com o catalisador de proporção 7:3 apresentou um leve aumento do arco de impedância após os 1000 ciclos iniciais, permanecendo constante ao longo dos 2000 ciclos subsequentes. Já para a célula em que apenas platina foi utilizada, observa-se que o aumento do diâmetro dos arcos de impedância é observado a cada 1000 ciclos de envelhecimento. O aumento da resistência ao

transporte de carga vai de encontro com a diminuição progressiva do desempenho da célula ilustrada através das curvas de polarização da figura 27 (d). Por outro lado, nos diagramas apresentados na figura 28 (c), nota-se que os espectros de impedância para a célula onde o catalisador de proporção 9:1 foi utilizado não apresentam variação, corroborando para a classificação deste material como o mais estável dentre aqueles em estudo.

Ferreira *et al.*¹²⁵ avaliaram a estabilidade de catalisadores Pt/C em PEMFC. Os autores observaram que a redução da área de Pt dos eletrodos é maior para células operando em circuito aberto ($\sim 0,95$ V) do que para aquelas operando em condições de carga ($\sim 0,75$ V) e dois são os processos responsáveis pela diminuição da área: (i) *Ostwald Ripening* e (ii) Migração da platina para o ionômero e redução através de reação com H_2 proveniente de *crossover*. Os voltamogramas cíclicos dos catalisadores catódicos obtidos a cada 1000 ciclos de envelhecimento são apresentados na figura 29. Em todos os casos observa-se uma redução da área da região de H_2 . Para o material de proporção 1:1, a diminuição da área da região de dessorção de H_2 ocorre de maneira mais gradual, enquanto que para os demais catalisadores uma redução brusca é observada ao final dos 1000 ciclos iniciais, permanecendo praticamente inalterada nos 2000 ciclos posteriores.

Outra característica observada nos voltamogramas dos catalisadores sintetizados é o incremento da região da dupla camada elétrica, fenômeno este não observado para o catalisador Pt/C Etek. Wesselmark *et al.*¹²⁶ descrevem que aumento da corrente nessa região, além do surgimento de picos reversíveis, é atribuída à oxidação do suporte de carbono dos catalisadores e da formação de espécies orgânicas como as quinonas, respectivamente.

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos, a 50 mV s^{-1} , a cada 1000 ciclos de envelhecimento para os catalisadores catódicos Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C Etek (d).

Além do uso da técnica de voltametria cíclica, a área ativa do eletrodo ao longo do processo de envelhecimento foi avaliada também através do perfil de oxidação do monóxido de carbono. Na figura 30 são expostas as curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base para os materiais estudados. Em alguns casos, além da redução da área do pico de oxidação do monóxido de carbono, nota-se também que o processo de envelhecimento promove a oxidação em potenciais menores, como no caso do catalisador bimetálico 1:1, ou em potenciais maiores, como no caso do catalisador Pt-Y/C 7:3 ao final dos 3000 ciclos envelhecimento.

Figura 30 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base para os materiais Pt-Y/C 1:1 (a), 7:3 (b), 9:1 (c) e Pt/C Etek (d) a cada 1000 ciclos de envelhecimento.

A tabela 12 sumariza os valores de área eletroquimicamente ativa dos eletrodos calculados através da área da região de dessorção do H_2 e pela técnica de *stripping* de CO no início e ao final dos 3000 ciclos de envelhecimento. Os valores obtidos em ambas as técnicas são similares e mostram que a perda de área segue a seguinte ordem: 1:1 < 7:3 < 9:1 ~ Pt/C. A maior redução da AEA para o catalisador bimetálico de proporção 1:1 corrobora com os resultados das curvas de polarização apresentados nas figuras 25 a 27, onde uma grande perda de performance é notada para todas as condições de operação. Com relação ao material de proporção 7:3, apesar de nenhuma mudança significativa de desempenho ter sido notada para as células operando com oxigênio e ar pressurizado, a redução de 35% na AEA pode ser a responsável pela queda brusca no desempenho da PEMFC operando com ar após os primeiros 1000 ciclos de envelhecimento.

A redução da AEA calculada através de *stripping* de CO para os eletrodos onde os catalisadores Pt-Y/C 9:1 e Pt/C Etek foram utilizados apresentaram valores similares (tabela 12). Contudo, as curvas de polarização (figuras 25 a 27) mostram que o catalisador bimetálico não sente os efeitos do envelhecimento. Já para a célula operando com o catalisador comercial, reduções graduais na performance são notadas, a cada mil ciclos, para a operação utilizando ar e ar pressurizado.

Tabela 12 – Valores de área eletroquimicamente ativa de eletrodo (AEA) calculados pela área de dessorção de H₂ e *stripping* de CO, e redução porcentual das mesmas ao final dos 3000 ciclos de envelhecimento.

	H ₂			CO		
	Início (cm _{Pt} ²)	3000 ciclos (cm _{Pt} ²)	Redução AEA (%)	Início (cm _{Pt} ²)	3000 ciclos (cm _{Pt} ²)	Redução AEA (%)
Pt-Y/C 1:1	366	210	43	288	166	42
Pt-Y/C 7:3	501	319	36	419	271	35
Pt-Y/C 9:1	751	523	30	715	528	26
Pt/C Etek	873	677	22	922	709	23

A maior estabilidade apresentada pela PEMFC utilizando o catalisador Pt-Y/C 9:1 pode estar correlacionada a dois fatores: O maior teor de platina deste material em relação aos demais materiais bimetálicos, o que possibilitaria a manutenção de uma performance razoável, e o maior tamanho médio de partícula em relação à Pt comercial. O efeito do tamanho médio de partícula sobre a estabilidade do material pode ser avaliado, mais uma vez, fazendo-se uso do catalisador de Pt submetido ao tratamento térmico. Na figura 31 são apresentadas as curvas de polarização a cada 1000 ciclos de envelhecimento para uma PEMFC operando com a Pt/C Etek TT como catalisador catódico.

Figura 31 – Curvas de polarização a cada 1000 ciclos de envelhecimento para a PEMFC operando com H_2/O_2 (a), H_2/ar 3 atm (b), H_2/ar (c) e utilizando o catalisador Pt/C Etek TT como catalisador catódico.

As curvas de polarização para o catalisador Pt/C Etek TT reunidas na figura 31 mostram que os efeitos do processo de envelhecimento não são sentidos em nenhuma das três condições de operação, já que o desempenho do dispositivo permaneceu praticamente o mesmo ao longo dos 3000 ciclos. Este resultado é similar ao encontrado para o material Pt-Y/C 9:1, fortalecendo a hipótese de que a maior estabilidade seja devida ao maior tamanho médio de partícula e/ou ao teor de platina do material.

A exemplo dos testes de estabilidade em camada ultrafina, ao final do processo de envelhecimento dos eletrodos utilizados em PEMFC, fez-se uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão para a caracterização dos catalisadores envelhecidos. As micrografias obtidas foram reunidas na figura 32. Para todos os materiais é possível perceber a existência de regiões onde

aglomerados de partículas, indicados pelos círculos azuis, fazem-se presentes. O catalisador Pt-Y/C 9:1 e o catalisador comercial apresentam uma distribuição mais homogênea das partículas sobre o suporte de carbono ao final do processo de degradação, enquanto que os materiais de proporções 1:1 e 7:3 possuem regiões do suporte de carbono em que partículas metálicas não são observadas. Com relação ao catalisador Pt/C Etek, analogamente aos resultados em camada ultrafina reunidos na figura 19, além do aumento do tamanho médio de partícula e de regiões com partículas aglomeradas, é possível notar também a existência de partículas que se desprenderam do suporte de carbono, indicado pelo círculo verde.

Figura 32 – Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores Pt-Y/C 1:1 (a), Pt-Y/C 7:3 (b), Pt-Y/C 9:1 (c) e da Pt/C Etek (d), utilizados como cátodo de PEMFC, após os 3000 ciclos de envelhecimento.

Apesar do ambiente químico e do processo de envelhecimento utilizado nas medidas de camada ultrafina serem diferentes daqueles para as medidas em célula unitária, outro fator que pode influenciar na perda de desempenho das PEMFC utilizando os catalisadores bimetálicos é a perda de ítrio. A composição atômica dos catalisadores, antes e após o TEA, foi avaliada empregando-se a técnica de EDX diretamente nas camadas catalíticas dos eletrodos de difusão de gás, de forma análoga ao que foi feito para a camada ultrafina depositada sobre o eletrodo de carbono vítreo. Na tabela 13 são apresentados os resultados obtidos dessa análise.

Tabela 13 – Composições atômicas das camadas catalíticas dos eletrodos de difusão de gás antes e após os teste de envelhecimento acelerado (TEA).

	Início		Após 3000 ciclos	
	Pt (%)	Y (%)	Pt (%)	Y (%)
Pt-Y/C 1:1	51	49	89	11
Pt-Y/C 7:3	74	26	89	11
Pt-Y/C 9:1	88	12	91	9

Os resultados obtidos para os eletrodos em que os catalisadores de proporção atômica 1:1 e 7:3 foram utilizados mostram, a exemplo do que já havia acontecido nas medidas em meia célula, que o ítrio passa por dissolução. Com relação ao material de proporção 9:1, apesar de o valor encontrado após o processo de envelhecimento estar próximo ao valor nominal do catalisador, não é possível inferir que o terra rara não passou pelo mesmo processo, já que erros relativos à sensibilidade da medida não podem ser descartados. Portanto outra análise precisaria ser realizada para confirmar se o segundo metal permanece ou não no catalisador. No entanto, pelos resultados obtidos tanto em célula unitária quanto em camada ultrafina, há o indicativo de que a estabilidade dos catalisadores em estudo esteja relacionada muito mais às características da platina do que pela presença do ítrio.

Capítulo V – Conclusões

A síntese dos eletrocatalisadores Pt-Y/C através de uma modificação no método do ácido fórmico mostrou-se eficiente. Os resultados de EDX confirmaram a incorporação de ítrio aos materiais, de acordo com os valores nominais, enquanto que pela análise dos dados de XRD obteve-se um tamanho médio de cristalito entre 4,6 e 6,1 nm, além da confirmação que não houve formação de liga e que as espécies de ítrio apresentam-se na forma amorfa.

As micrografias eletrônicas de transmissão mostraram uma distribuição homogênea das partículas sobre o suporte de carbono, além de um tamanho médio de partícula próximo ao tamanho médio de cristalito obtido por XRD. A análise dos espectros de XPS indica que o ítrio encontra-se em sua forma oxidada, sendo três as espécies principais: Y_2O_3 , $Y(OH)_3$ e $Y - O - X$, onde X é um íon de raio iônico próximo ao do íon Y^{3+} , porém mais eletronegativo, provavelmente a platina.

A atividade frente à RRO apresentada pelo catalisador Pt-Y/C 7:3, em termos do valor de corrente específica, mostrou-se levemente superior ao valor obtido para o catalisador Pt/C comercial, que possui um tamanho de partícula muito menor. Submetendo o catalisador comercial a um tratamento térmico, visando o aumento do tamanho de partícula, a atividade frente à RRO diminuiu, mostrando que a presença do ítrio gera uma melhora na atividade do catalisador.

Os testes de estabilidade em camada ultrafina mostraram uma perda de eficiência similar para os catalisadores Pt-Y/C 7:3, Pt/C Etek e Pt/C Etek TT. Para o catalisador Pt/C Etek observou-se o aumento do tamanho médio das nanopartículas de platina, além da formação de regiões com partículas aglomeradas. No caso do catalisador Pt-Y/C 7:3, mudanças significativas nas nanopartículas de platina não foram notadas, contudo, o ítrio passa por dissolução, podendo ser a causa da perda de eficiência do catalisador bimetálico.

Com relação aos testes em célula unitária, as células operando com os catalisadores Pt-Y/C 9:1 e 7:3 apresentaram uma densidade de corrente normalizada por massa de platina superior ao da célula onde Pt/C Etek foi empregada. Este resultado confirma o efeito benéfico da presença de ítrio para a redução do oxigênio, além de permitir uma redução do teor do metal nobre dos eletrocatalisadores.

Os testes de estabilidade mostram que os efeitos do envelhecimento são pronunciados principalmente nas medidas com ar e ar pressurizado. O catalisador comercial apresenta uma redução gradual do desempenho. Para os catalisadores Pt-Y/C 9:1 e 7:3 não são observadas quedas bruscas de desempenho.

A célula operando com o catalisador Pt/C Etek TT também não apresentou variações no desempenho. As análises de EDX dos eletrodos bimetálicos confirmaram que o ítrio passa por dissolução, o que sugere que a maior estabilidade das células operando com este catalisador pode ser devido ao maior tamanho médio de partícula e/ou ao teor de platina do material.

Capítulo VI – Perspectivas do Trabalho

A obtenção de nanopartículas com ítrio na forma metálica ou da liga Pt-Y é extremamente árdua nas formas tradicionais de síntese. Uma alternativa seria submeter os catalisadores a um tratamento térmico em atmosfera redutora. Este processo poderia elevar a atividade dos materiais, mesmo que um aumento no tamanho médio das partículas fosse observado.

Neste trabalho também foi possível verificar que o ítrio presente nos materiais passa pelo processo de dissolução em meio ácido. Uma alternativa seria avaliar em meio alcalino a atividade e a estabilidade dos eletrocatalisadores.

Além disso, uma alternativa interessante é a utilização de métodos de síntese que façam uso de redutores mais fortes como, por exemplo, superidretos, e que permitam a obtenção de partículas menores.

Capítulo VII – Referências

- 1 - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Key world energy statistics**. Paris, 2013. 80 p. (Relatório técnico).
- 2 - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanco energético nacional** – Ano Base 2012: Relatório Síntese. Rio de Janeiro, 2013. 55 p. (Relatório técnico).
- 3 - STAMBOULI, A.B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4507-4520, 2011.
- 4 - WANG, Y.; CHEN, K.S.; MISHLER, J.; CHO, S.C.; ADROHER, X.C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981-1007, 2011.
- 5 - BOUDGHENE STAMBOULI, A.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 3, p. 295-304, 2002.
- 6 - MCLEAN, G.F.; NIET, T.; PRINCE-RICHARD, S.; DJILALI, N. An assessment of alkaline fuel cell technology. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 5, p. 507-526, 2002.
- 7 - KONGSTEIN, O.E.; BERNING, T.; BØRRESEN, B.; SELAND, F.; TUNOLD, R. Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes. **Energy**, v. 32, n. 4, p. 418-422, 2007.
- 8 - CHEREPY, N.J.; KRUEGER, R.; FIET, K.J.; JANKOWSKI, A.F.; COOPER, J.F. Direct conversion of carbon fuels in a molten carbonate fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 1, p. A80-A87, 2005.
- 9 - YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2423-2435, 2000.
- 10 - PEIGHAMBARDOUST, S.J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9349-9384, 2010.
- 11 - AIYEJINA, A.; SASTRY, M.K.S. PEMFC flow channel geometry optimization: a review. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v. 9, n. 1, p. 011011-011011, 2011.

- 12 - SOPIAN, K.; WAN DAUD, W.R. Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. **Renewable Energy**, v. 31, n. 5, p. 719-727, 2006.
- 13 - WASMUS, S.; KÜVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 461, n. 1-2, p. 14-31, 1999.
- 14 - LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D.P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 95-110, 2006.
- 15 - ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007.
- 16 - OLIVEIRA NETO, A.; GIZ, M.J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 3, p. A272-A279, 2002.
- 17 - ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 2, p. 273-285, 2003.
- 18 - RICE, C.; HA, S.; MASEL, R.I.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; BARNARD, T. Direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 111, n. 1, p. 83-89, 2002.
- 19 - NAVARRO, R.M.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 3952-3991, 2007.
- 20 - DICKS, A.L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. **Journal of Power Sources**, v. 61, n. 1-2, p. 113-124, 1996.
- 21 - NICHELE, V.; SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F.; ROSSETTI, I.; CRUCIANI, G. Hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of the synthesis parameters on the activity of Ni/TiO₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 9, p. 4252-4258, 2014.
- 22 - MA, Y.F.; GUAN, G.Q.; SHI, C.; ZHU, A.M.; HAO, X.G.; WANG, Z.D.; KUSAKABE, K.; ABUDULA, A. Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 1, p. 258-266, 2014.

- 23 - VALLE, B.; ARAMBURU, B.; REMIRO, A.; BILBAO, J.; GAYUBO, A.G. Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La₂O₃-alpha Al₂O₃ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 147, p. 402-410, 2014.
- 24 - ZHANG, H.Y.; XIAO, R.; SONG, M.; SHEN, D.K.; LIU, J. Hydrogen production from bio-oil by chemical looping reforming. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1921-1927, 2014.
- 25 - NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H.; SUMATHY, K. An overview of hydrogen production from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 5, p. 461-472, 2006.
- 26 - FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2664-2672, 2007.
- 27 - STOJIĆ, D.L.; MARČETA, M.P.; SOVILJ, S.P.; MILJANIĆ, Š.S. Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving. **Journal of Power Sources**, v. 118, n. 1-2, p. 315-319, 2003.
- 28 - SCHMITTINGER, W.; VAHIDI, A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 1-14, 2008.
- 29 - OETJEN, H.F.; SCHMIDT, V.M.; STIMMING, U.; TRILA, F. Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/CO as fuel gas. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 12, p. 3838-3842, 1996.
- 30 - QI, Z.; KAUFMAN, A. Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 109, n. 1, p. 38-46, 2002.
- 31 - WROBLOWA, H.S.; PAN, Y.C.; RAZUMNEY, G. Electroreduction of oxygen - new mechanistic criterion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 195-201, 1976.
- 32 - TARASEVICH, M.R.; SADKOWSKI, A.; YEAGER, E., Oxygen electrochemistry, In: CONWAY, B.; BOCKRIS, J.M.; YEAGER, E.; KHAN, S.M.; WHITE, R. (Ed.). **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Springer, 1983. p. 301-398.
- 33 - NØRSKOV, J.K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J.R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17886-17892, 2004.

- 34 - WU, J.; YANG, H. Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1848-1857, 2013.
- 35 - LEE, J.; JEONG, B.; OCON, J.D. Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 2, p. 309-321, 2013.
- 36 - WATANABE, M.; TRYK, D.A.; WAKISAKA, M.; YANO, H.; UCHIDA, H. Overview of recent developments in oxygen reduction electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, 84, p. 187-201, 2012.
- 37 - GREELEY, J.; STEPHENS, I.E.L.; BONDARENKO, A.S.; JOHANSSON, T.P.; HANSEN, H.A.; JARAMILLO, T.F.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I.; NORSKOV, J.K. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. **Nature Chemistry**, v. 1, n. 7, p. 552-556, 2009.
- 38 - 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.
- 39 - LIMA, F.H.B.; GIZ, M.J.; TICIANELLI, E.A. Electrochemical performance of dispersed Pt-M (M = V, Cr and Co) nanoparticles for the oxygen reduction electrocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 3A, p. 328-336, 2005.
- 40 - YANG, H.; ALONSO-VANTE, N.; LEGER, J.M.; LAMY, C. Tailoring, structure, and activity of carbon-supported nanosized Pt-Cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 6, p. 1938-1947, 2004.
- 41 - 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.
- 42 - MALHEIRO, A.R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H.M. Surface structure and electronic properties of Pt-Fe/C nanocatalysts and their relation with catalytic activity for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3111-3118, 2010.
- 43 - PAULUS, U.A.; SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, n. 2, p. 134-145, 2001.

- 44 - YANG, H.; VOGEL, W.; LAMY, C.; ALONSO-VANTE, N. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction. **Journal of Physical Chemistry B**, 108, n. 30, p. 11024-11034, 2004.
- 45 - MANI, P.; SRIVASTAVA, R.; STRASSER, P. Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 7, p. 2770-2778, 2008.
- 46 - 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.
- 47 - ZHAO, D.; YAN, B.; XU, B.Q. Proper alloying of Pt with underlying Ag nanoparticles leads to dramatic activity enhancement of Pt electrocatalyst. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 6, p. 884-887, 2008.
- 48 - HERNANDEZ-FERNANDEZ, P.; ROJAS, S.; OCON, P.; DE LA FUENTE, J.L.G.; FABIAN, J.S.; SANZA, J.; PENNA, M.A.; GARCIA-GARCIA, F.J.; TERREROS, P.; FIERRO, J.L.G. Influence of the preparation route of bimetallic Pt-Au nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 2913-2923, 2007.
- 49 - LIM, B.; JIANG, M.J.; CAMARGO, P.H.C.; CHO, E.C.; TAO, J.; LU, X.M.; ZHU, Y.M.; XIA, Y.N. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction. **Science**, v. 324, n. 5932, p. 1302-1305, 2009.
- 50 - PAFFETT, M.T.; BEERY, J.G.; GOTTESFELD, S. Oxygen reduction at Pt_{0.65}Cr_{0.35}, Pt_{0.2}Cr_{0.8} and roughened platinum. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 135, n. 6, p. 1431-1436, 1988.
- 51 - BEARD, B.C.; ROSS, P.N. The structure and activity of Pt-Co alloys as oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 11, p. 3368-3374, 1990.
- 52 - 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. 2299-2302, 1983.
- 53 - WATANABE, M.; TSURUMI, K.; MIZUKAMI, T.; NAKAMURA, T.; STONEHART, P. Activity and stability of ordered and disordered Co-Pt alloys for phosphoric acid fuel cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, n. 10, p. 2659-2668, 1994.

- 54 - 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.
- 55 - WU, J.; YUAN, X.Z.; MARTIN, J.J.; WANG, H.; ZHANG, J.; SHEN, J.; WU, S.; MERIDA, W. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. **Journal of Power Sources**, v. 184, n. 1, p. 104-119, 2008.
- 56 - SAHU, A.K.; PITCHUMANI, S.; SRIDHAR, P.; SHUKLA, A.K. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview. **Bulletin of Materials Science**, v. 32, n. 3, p. 285-294, 2009.
- 57 - COLLIER, A.; WANG, H.; ZI YUAN, X.; ZHANG, J.; WILKINSON, D.P. Degradation of polymer electrolyte membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 13, p. 1838-1854, 2006.
- 58 - WILKIE, C.A.; THOMSEN, J.R.; MITTLEMAN, M.L. Interaction of poly(methyl methacrylate) and nafions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 4, p. 901-909, 1991.
- 59 - STEVENS, D.A.; HICKS, M.T.; HAUGEN, G.M.; DAHN, J.R. Ex situ and in situ stability studies of PEMFC catalysts: effect of carbon type and humidification on degradation of the carbon. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 12, p. A2309-A2315, 2005.
- 60 - SHAO, Y.; YIN, G.; GAO, Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 558-566, 2007.
- 61 - 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.
- 62 - WEI, Z.D.; GUO, H.T.; TANG, Z.Y. Heat treatment of carbon-based powders carrying platinum alloy catalysts for oxygen reduction: Influence on corrosion resistance and particle size. **Journal of Power Sources**, v. 62, n. 2, p. 233-236, 1996.
- 63 - COLON-MERCADO, H.R.; KIM, H.; POPOV, B.N. Durability study Of Pt₃Ni₁ catalysts as cathode in PEM fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 8, p. 795-799, 2004.

- 64 - ZHANG, S.S.; YUAN, X.Z.; WANG, H.J.; MERIDA, W.; ZHU, H.; SHEN, J.; WU, S.H.; ZHANG, J.J. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 1, p. 388-404, 2009.
- 65 - BI, W.; FULLER, T. Temperature Effects on PEM Fuel Cells Pt/C Catalyst Degradation. **ECS Transactions**, v. 11, n. 1, p. 1235-1246, 2007.
- 66 - CHO, Y.H.; LIM, J.W.; KANG, Y.S.; CHO, Y.H.; KIM, O.H.; KWON, N.H.; KWON, O.J.; YOON, W.S.; CHOE, H.; SUNG, Y.E. The dependence of performance degradation of membrane electrode assembly on platinum loading in polymer electrolyte membrane fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 3, p. 2490-2497, 2012.
- 67 - MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 357, n. 1-2, p. 201-224, 1993.
- 68 - COLÓN-MERCADO, H.R.; POPOV, B.N. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 253-263, 2006.
- 69 - 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.
- 70 - YU, P.; PEMBERTON, M.; PLASSE, P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. **Journal of Power Sources**, v. 144, n. 1, p. 11-20, 2005.
- 71 - BONAKDARPOUR, A.; WENZEL, J.; STEVENS, D.A.; SHENG, S.; MONCHESKY, T.L.; LÖBEL, R.; ATANASOSKI, R.T.; SCHMOECKEL, A.K.; VERNSTROM, G.D.; DEBE, M.K.; DAHN, J.R. Studies of transition metal dissolution from combinatorially sputtered, nanostructured Pt_{1-x}M_x (M = Fe, Ni; 0 < x < 1) electrocatalysts for PEM fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 1, p. A61-A72, 2005.
- 72 - U.S DEPARTMENT OF ENERGY. Fuel cell system cost - 2012: Record 11012. (Hydrogen Program). Disponível em:
<http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/12020_fuel_cell_system_cost_2012.pdf>.
Acesso em: 23 jan. 2015.
- 73 - MAYRHOFER, K.J.J.; ARENZ, M. Fuel cells: Log on for new catalysts. **Nature Chemistry**, v. 1, n. 7, p. 518-519, 2009.

- 74 - YOO, S.J.; KIM, S.-K.; JEON, T.-Y.; JUN HWANG, S.; LEE, J.-G.; LEE, S.-C.; LEE, K.-S.; CHO, Y.-H.; SUNG, Y.-E.; LIM, T.-H. Enhanced stability and activity of Pt-Y alloy catalysts for electrocatalytic oxygen reduction. **Chemical Communications**, v. 47, n. 41, p. 11414-11416, 2011.
- 75 - STEPHENS, I.E.L.; BONDARENKO, A.S.; BECH, L.; CHORKENDORFF, I. Oxygen Electroreduction Activity and X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Platinum and Early Transition Metal Alloys. **ChemCatChem**, v. 4, n. 3, p. 341-349, 2012.
- 76 - HERNANDEZ-FERNANDEZ, P.; MASINI, F.; MCCARTHY, D.N.; STREBEL, C.E.; FRIEBEL, D.; DEIANA, D.; MALACRIDA, P.; NIERHOFF, A.; BODIN, A.; WISE, A.M.; NIELSEN, J.H.; HANSEN, T.W.; NILSSON, A.; STEPHENSIFAN, E.L.; CHORKENDORFF, I. Mass-selected nanoparticles of PtxY as model catalysts for oxygen electroreduction. **Nature Chemistry**, v. 6, n. 8, p. 732-738, 2014.
- 77 - JEON, M.K.; MCGINN, P.J. Carbon supported Pt-Y electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 3, p. 1127-1131, 2011.
- 78 - NISHANTH, K.G.; SRIDHAR, P.; PITCHUMANI, S. Enhanced oxygen reduction reaction activity through spillover effect by Pt-Y(OH)₃/C catalyst in direct methanol fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 12, p. 1465-1468, 2011.
- 79 - LIU, X.; YU, E.H.; SCOTT, K. Preparation and evaluation of a highly stable palladium yttrium platinum core-shell-shell structure catalyst for oxygen reduction reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 593-601, 2015.
- 80 - GONZALEZ, E.R.; TICIANELLI, E.A.; PINHEIRO, A.L.N.; PEREZ, J. **Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido fórmico**. BR INPI 0032, 1997.
- 81 - BIEGLER, T.; RAND, D.A.J.; WOODS, R. Limiting oxygen coverage on platinized platinum; Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 29, n. 2, p. 269-277, 1971.
- 82 - OPEKAR, F.; BERAN, P. Rotating disk electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 69, n. 1, p. 1-105, 1976.
- 83 - 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.
- 84 - VIDAKOVIĆ, T.; CHRISTOV, M.; SUNDMACHER, K. The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 18, p. 5606-5613, 2007.

85 - SALGADO, J.R.C.; GONZALEZ, E.R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, p. 77-85, 2003.

86 - SANTIAGO, E.I.; CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 23, p. 3527-3534, 2003.

87 - GARCIA, A.C.; PAGANIN, V.A.; TICIANELLI, E.A. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 12, p. 4309-4315, 2008.

88 - CHAVE, T.; NAVARRO, N.M.; NITSCHKE, S.; NIKITENKO, S.I. Mechanism of Pt(IV) sonochemical reduction in formic acid media and pure water. **Chemistry**, v. 18, n. 13, p. 3879-85, 2012.

89 - GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D. Comment on mechanism of Pt-IV sonochemical reduction in formic acid media and pure water. **Chemistry-a European Journal**, v. 19, n. 50, p. 17210-17212, 2013.

90 - VAN MUYLDER, J., Scandium, Yttrium, In: POURBAIX, M. (Ed.). **Atlas of electrochemical equilibria**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. p. 177-182.

91 - HARNED, H.S.; EMBREE, N.D. The ionization constant of formic acid from 0 to 60°C. **Journal of the American Chemical Society**, v. 56, n. 5, p. 1042-1044, 1934.

92 - DOS SANTOS, L.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E.R. Preparation and characterization of supported Pt–Ru catalysts with a high Ru content. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 2, p. 869-877, 2006.

93 - CORRADINI, P.G.; ANTOLINI, E.; PEREZ, J. Structural and electrochemical characterization of carbon supported Pt-Pr catalysts for direct ethanol fuel cells prepared using a modified formic acid method in a CO atmosphere. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 28, p. 11730-11739, 2013.

94 - 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. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 13, p. 4577-4589, 1995.

95 - CARMO, M.; DOS SANTOS, A.R.; POCO, J.G.R.; LINARDI, M. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 2, p. 860-866, 2007.

- 96 - CARMO, M.; PAGANIN, V.A.; ROSOLEN, J.M.; GONZALEZ, E.R. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, v. 142, n. 1-2, p. 169-176, 2005.
- 97 - XU, Z.; LI, C.; CHENG, Z.; ZHANG, C.; LI, G.; PENG, C.; LIN, J. Self-assembled 3D architectures of lanthanide orthoborate: hydrothermal synthesis and luminescence properties. **CrystEngComm**, v. 12, n. 2, p. 549-557, 2010.
- 98 - PEREZ, J.; VILLULLAS, H.M.; GONZALEZ, E.R. Structure sensitivity of oxygen reduction on platinum single crystal electrodes in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 435, n. 1-2, p. 179-187, 1997.
- 99 - MARKOVIC, N.M.; GASTEIGER, H.A.; ROSS, P.N. Oxygen reduction on platinum low-index single crystal surfaces in sulfuric acid solution rotating ring Pt(HKL) disk studies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 11, p. 3411-3415, 1995.
- 100 - MARKOVIC, N.; GASTEIGER, H.; ROSS, P.N. Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: Implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 5, p. 1591-1597, 1997.
- 101 - 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.
- 102 - CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1978. p. 86-106.
- 103 - PATTERSON, A.L. The scherrer formula for X-Ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978-982, 1939.
- 104 - RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS, P.N. Structure and chemical-composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, n. 1, p. 98-106, 1995.
- 105 - COTTON, F.A. **Advanced inorganic chemistry**. New York: John Willey, 1999. p 63-65.
- 106 - PALENZONA, A.; CIRAFICI, S. The Pt-Y (Platinum-Yttrium) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 11, n. 5, p. 493-497, 1990.
- 107 - XIONG, Y.; LOEBICH, O. Eigenschaften von platinlegierungen geringen Yttrium-Gehalts. **Journal of the Less Common Metals**, v. 144, n. 2, p. 301-309, 1988.

- 108 - SHAO, M.; PELES, A.; SHOEMAKER, K. Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity. **Nano Letters**, v. 11, n. 9, p. 3714-3719, 2011.
- 109 - PEUCKERT, M.; YONEDA, T.; BETTA, R.A.D.; BOUDART, M. Oxygen reduction on small supported platinum particles. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 133, n. 5, p. 944-947, 1986.
- 110 - MOULDER, J.F.; CHASTAIN, J. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992. 261 p.
- 111 - MONGSTAD, T.; THØGERSEN, A.; SUBRAHMANYAM, A.; KARAZHANOV, S. The electronic state of thin films of yttrium, yttrium hydrides and yttrium oxide. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 128, p. 270-274, 2014.
- 112 - GOUGOUSI, T.; CHEN, Z. Deposition of yttrium oxide thin films in supercritical carbon dioxide. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 18, p. 6197-6204, 2008.
- 113 - TING, C.-C.; TSAI, C.-H.; CHIEN, Y.-C.; YU, C.-T. Enhanced red light photoluminescence of the europium and yttrium co-doped ITO powders. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 4, p. H400-H406, 2012.
- 114 - HSUEH, K.L.; GONZALEZ, E.R.; SRINIVASAN, S. Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: a rotating ring-disc electrode analysis. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 5, p. 691-697, 1983.
- 115 - GOTTESFELD, S.; RAISTRICK, I.D.; SRINIVASAN, S. Oxygen reduction kinetics on a platinum RDE coated with a recast nafion film. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 134, n. 6, p. 1455-1462, 1987.
- 116 - PARTHASARTHY, A.; SRINIVASAN, S.; APPLEBY, A.J.; MARTIN, C.R. Electrode-kinetics of oxygen reduction at carbon-supported and unsupported platinum microcrystallite Nafion[®] interfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 339, n. 1-2, p. 101-121, 1992.
- 117 - SUGAWARA, Y.; YADAV, A.P.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Dissolution and surface area loss of platinum nanoparticles under potential cycling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 662, n. 2, p. 379-383, 2011.
- 118 - DUBAU, L.; CASTANHEIRA, L.; BERTHOME, G.; MAILLARD, F. An identical-location transmission electron microscopy study on the degradation of Pt/C nanoparticles under oxidizing, reducing and neutral atmosphere. **Electrochimica Acta**, v. 110, n. p. 273-281, 2013.

- 119 - YOO, S.J.; LEE, K.-S.; HWANG, S.J.; CHO, Y.-H.; KIM, S.-K.; YUN, J.W.; SUNG, Y.-E.; LIM, T.-H. Pt₃Y electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 12, p. 9758-9765, 2012.
- 120 - HWANG, S.J.; KIM, S.-K.; LEE, J.-G.; LEE, S.-C.; JANG, J.H.; KIM, P.; LIM, T.-H.; SUNG, Y.-E.; YOO, S.J. Role of electronic perturbation in stability and activity of Pt-based alloy nanocatalysts for oxygen reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 48, p. 19508-19511, 2012.
- 121 - LÓPEZ-CUDERO, A.; SOLLA-GULLÓN, 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.
- 122 - YUAN, X.; WANG, H.; COLIN SUN, J.; ZHANG, J. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 17, p. 4365-4380, 2007.
- 123 - GOMADAM, P.M.; WEIDNER, J.W. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Energy Research**, v. 29, n. 12, p. 1133-1151, 2005.
- 124 - RAISTRICK, I.D. Impedance studies of porous electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 10, p. 1579-1586, 1990.
- 125 - FERREIRA, P.J.; LA O', G.J.; SHAO-HORN, Y.; MORGAN, D.; MAKHARIA, R.; KOCHA, S.; GASTEIGER, H.A. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells: a mechanistic investigation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 11, p. A2256-A2271, 2005.
- 126 - WESSELMARK, M.; LAGEGREN, C.; LINDBERGH, G. Degradation studies of PEMFC cathodes based on different types of carbon. **ECS Transactions**, v. 25, n. 1, p. 1241-1250, 2009.