Thairo de Araújo Rocha

Estudo da atividade e estabilidade eletrocatalítica de materiais nanoestruturados $\text{Pt}_3\text{Nb}/\text{C}$ e $\text{Pt-Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ para aplicações em células a combustível de eletrólito polimérico

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos
Agosto/ 2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Adão Rodrigues e Teresa Cristina e aos meus irmãos, Tecyo Araújo e Thiago Araújo, e a minha esposa Francisca Elenice

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez, pela orientação e ensinamentos.

Aos meus grandes amigos, Francisco Adriano, José Wilson, Orlando Ferreira e Washington Sousa.

Ao meu amigo José Joaquim Linares pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores, técnicos e colegas do grupo de Eletroquímica que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas medidas de XAS.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado (Processo: 142146/2012-9) e a FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho foi dividido em duas seções. Na primeira parte foi avaliado o desempenho de uma célula a combustível de eletrólito polimérico com ânodos de Pt/C e/ou Pt₃Nb/C alimentada com hidrogênio contaminado com CO e oxigênio no cátodo. O material Pt₃Nb/C 20% metal/C foi sintetizado por impregnação dos metais em carbono. Difrátogramas de raios X mostraram evidências da formação de uma estrutura Pt₃Nb-Nb_xO_y, com os dados de microscopia eletrônica indicando que mesmo após tratamento térmico a 1000 °C é possível ter uma boa distribuição do tamanho das nanopartículas. Resultados de absorção de raios X mostraram que a um preenchimento dos níveis eletrônicos na banda 5d da Pt devido principalmente a distribuição maior do tamanho das nanopartículas do material Pt₃Nb/C e a presença do Nb na estrutura, e que esse efeito tem um influência marcante nas respostas eletroquímicas observadas para a reação de eletroxidação de CO. Os dados da célula a combustível em conjunto com os dados extraídos com auxílio de um espectrômetro de massas mostraram definitivamente que o material Pt₃Nb/C apresenta um desempenho muito superior a Pt/C em termos de tolerância ao CO presente no H₂ usado como combustível.

Na segunda parte do trabalho foram sintetizados usando-se o método de redução de íons em solução com ácido fórmico, dois materiais com nanopartículas de Pt suportadas em Nb₂O₅/C. Os materiais sintetizados foram avaliados em relação ao desempenho e estabilidade no cátodo de uma célula a combustível de eletrólito polimérico, com ânodos de Pt/C e cátodos com Pt/C e/ou Pt-Nb₂O₅-C, e alimentada com hidrogênio e oxigênio. De acordo com os dados de Absorção de Raios X, devido a presença do óxido ocorre a retirada de densidade eletrônica da banda 5d da Pt levando a um pequeno aumento da absorção verificado para os materiais sintetizados em relação ao material comercial. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão, mostram que o desempenho da célula diminui com o tempo de uso, principalmente devido a aglomeração das nanopartículas e corrosão do suporte de carbono. Em termos de estabilidade, a menor perda de área ativa verificada nos materiais suportados em Nb₂O₅/C aparentemente é o fator responsável pelo melhor desempenho desses materiais no cátodo em relação a reação de redução de oxigênio principalmente em longos períodos de operação da célula.

ABSTRACT

This work was divided into two parts. In the first part, the performance of a fuel cell with Nafion 115 as the polymer electrolyte was evaluated. The anodes were composed of Pt/C and/or Pt₃Nb/C, which were fed with H₂ containing 100 ppm of CO, while the cathode (Pt/C) was fed with O₂. For the Pt₃Nb/C (20 % metal/C) synthesis, the metals were impregnated on carbon, followed by heat treatment in a reducing atmosphere. X-Ray Diffraction results showed evidence of a Pt₃Nb-Nb_xO_y structure. The Transmission Electron Microscopy data indicated that even after heat-treating the material at 1000°C, it is possible to obtain a good nanoparticle size distribution. X-Ray Absorption results for Pt₃Nb/C showed that electronic levels in the Pt 5d band are filled, mainly because of the better size distribution of the nanoparticles in this material, and because of the Nb presence in the structure. The latter has a significant influence on the electrochemical responses observed for the CO electrooxidation reaction. The data obtained from the fuel cell coupled to a mass spectrometer definitely showed that Pt₃Nb/C is much more Co-tolerant than Pt/C.

In the second part, two materials composed of Pt supported on Nb₂O₅/C were synthesized by reducing ions with formic acid. The performance and stability of these materials as cathodes of a fuel cell were evaluated. In this case, the fuel cell with Nafion 115 as the polymer electrolyte was fed with H₂/O₂. Its anode was composed of Pt/C, and cathodes of Pt/C and/or Pt-Nb₂O₅-C. The X-Ray Absorption data revealed a decrease in the electronic density of the Pt 5d band, due to the presence of oxide, leading to a small increase of the absorption observed for the synthesized materials when compared to the commercial Pt/C. Transmission Electron Microscopy images showed nanoparticles agglomeration and corrosion of the carbon support in the cathode, decreasing the performance of the fuel cell over time. In terms of the stability, the better performance of the materials supported on Nb₂O₅/C in relation to the oxygen reduction reaction, over long periods of the fuel cell operation, is due to a small loss of the active areas of these materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de operação de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio.....	14
Figura 2 - Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em eletrólito ácido.....	19
Figura 3 - Difractogramas de Raios X para os eletrocatalisadores Pt/C e Pt ₃ Nb/C.....	32
Figura 4 - Espectros de Fotoelétrons Excitados por Raios X dos níveis de energia 4f _{7/2} e 4f _{5/2} para (a) Pt/C comercial, (b) Pt ₃ Nb/C (c) Espectros correspondentes aos níveis de energia 3d _{5/2} e 3d _{3/2} do Nb presente na amostra Pt ₃ Nb/C.....	34
Figura 5 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material Pt ₃ Nb suportado em carbono.....	36
Figura 6 - Espectros de XAS, região XANES na borda L ₃ da Pt para os eletrocatalisadores Pt/C 20 % e Pt ₃ Nb/C, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C. (a) 0,45 V vs. ERH. (b) 0,9 V vs. ERH.....	37
Figura 7 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s ⁻¹ , em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C. Resultados normalizados em relação a área geométrica do eletrodo 0,196 cm ²	38
Figura 8 - Stripping de CO obtidos a 10 mV s ⁻¹ , em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C. Resultados normalizados em relação a área do eletrodo 0,196 cm ²	39
Figura 9 - Stripping de CO, para os eletrocatalisadores Pt/C e Pt ₃ Nb/C, obtidos a 10 mV s ⁻¹ , correntes correspondentes ao sinal do íon de m/z 44 CO ₂ ⁺ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	40
Figura 10 - Curvas de potencial da célula vs. densidade de corrente, (■ Pt/C H ₂ , □ Pt/C H ₂ /CO, ● Pt ₃ Nb/C H ₂ , ○ Pt ₃ Nb/C H ₂ /CO). Célula operando com membrana de Nafion ® 115, resultados normalizado em relação à área geométrica do eletrodo 4,62 cm ² . (a) Célula operando a 70 °C. (b) Célula operando a 90 °C.....	41

Figura 11 - Stripping de CO, para os eletrocatalisadores Pt/C e Pt₃Nb/C, obtidos na célula a combustível unitária a 70 °C e 90 °C. Resultados normalizados em relação a área geométrica do eletrodo 4,62 cm².....42

Figura 12 - Stripping de CO, para os eletrocatalisadores Pt/C e Pt₃Nb/C, obtidos a 10 mV s⁻¹, corrente correspondente ao sinal do íon de m/z 44 CO₂⁺, obtidos na célula a combustível unitária a 70 °C e 90 °C.....43

Figura 13 (a) - Densidade de corrente vs. sobrepotencial da célula, (■ Pt/C 70 °C, □ Pt/C 90 °C, ● Pt₃Nb/C 70 °C, ○ Pt₃Nb/C H₂ 90 °C). Sistema operando com membrana de Nafion® 115 a 70 e 90 °C.....44

Figura 13 (b) - Corrente iônica dI vs. sobrepotencial da célula obtidos com o auxílio do espectrômetro de massas, dI= I/I₀ com I = sinal m/z 44 com H₂/CO e I₀ = sinal m/z 44 com H₂ puro. O sobrepotencial é $\eta = E_{H_2} - E_{H_2/CO}$ e está associado à substituição do H₂ puro por H₂ + 100 ppm de CO. Sistema operando com membrana de Nafion® 115, (■ Pt/C 70 °C, □ Pt/C 90 °C, ● Pt₃Nb/C 70 °C, ○ Pt₃Nb/C H₂ 90 °C) 43

Figura 14 (a) - Curvas de potencial da célula vs. densidade de potência para os diferentes eletrocatalisadores estudados, (■ Pt/C H₂, □ Pt/C H₂/CO, ● Pt₃Nb/C H₂, ○ Pt₃Nb/C H₂/C). Célula operando com membrana de Nafion® 115. Resultados normalizados em relação à área geométrica do eletrodo 4,62 cm². (a) Célula operando a 70 °C. (b) Célula operando a 90 °C.....45

Figura 15 - Difrátogramas de Raios X dos materiais Pt/C, Pt-Nb₂O₅/C 20-80 e Pt-Nb₂O₅/C 50-50.....47

Figura 16 - Espectros de Fotoelétrons Excitados por Raios X dos níveis de energia 4f_{7/2} e 4f_{5/2} para (a) Pt/C comercial, (b) Pt-Nb₂O₅/C 20-80 e (c) Pt-Nb₂O₅/C 50-50.....49

Figura 17 - Espectros de Fotoelétrons Excitados por Raios X dos níveis de energia 3d_{3/2} e 3d_{5/2} para (a) Pt-Nb₂O₅/C 20-80 e (b) Pt-Nb₂O₅/C 50-50.....50

Figura 18 - Espectros de XAS, região XANES na borda L_3 da Pt para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt.Nb₂O₅/C 20-80 e Pt.Nb₂O₅/C 50-50, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C. (a) 0,45 V vs. ERH. (b) 0,9 V vs. ERH.....51

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos, para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt.Nb₂O₅/C 20-80 e Pt.Nb₂O₅/C 50-50, obtidos a 50 mV s⁻¹, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C. Resultados normalizados em relação a área do eletrodo 0,385 cm².....53

Figura 20 - Stripping de CO, para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt.Nb₂O₅/C 20-80 e Pt.Nb₂O₅/C 50-50, obtidos a 10 mV s⁻¹, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C. Resultados normalizados em relação a área do eletrodo 0,385 cm². (a) Resultados obtidos antes do teste de degradação. (b) Resultados obtidos após o teste de degradação.....54

Figura 21 - Imagens TEM coletadas em uma mesma região do porta espécime e seus respectivos histogramas para o material Pt/C. Imagem a esquerda coletada antes e imagem à direita coletada após o teste de estabilidade.....56

Figura 21 - Imagens TEM coletadas em uma mesma região do porta espécime e seus respectivos histogramas para o material Pt-Nb₂O₅/C 20-80. Imagem a esquerda coletada antes e imagem à direita coletada após o teste de estabilidade.....57

Figura 21 - Imagens TEM coletadas em uma mesma região do porta espécime e seus respectivos histogramas para o material Pt-Nb₂O₅/C 50-50. Imagem a esquerda coletada antes e imagem à direita coletada após o teste de estabilidade.....58

Figura 22 - Curvas de redução de O₂ obtidas a 5 mV s⁻¹ de 1 V a 0,1 V vs. ERH para o material Pt/C. Eletrólito com H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com todas as curvas obtidas a 25 °C. Correntes normalizadas em relação a área geométrica do eletrodo 0,385 cm². (a) Curvas obtidas antes do teste de durabilidade (b) Curvas obtidas após o teste de estabilidade.....60

Figura 22 - Curvas de redução de O₂ obtidas a 5 mV s⁻¹ de 1 V a 0,1 V vs. ERH para o material Pt-Nb₂O₅/C 20-80. Eletrólito com H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com todas as curvas obtidas a 25 °C. Correntes normalizadas em relação a área geométrica do eletrodo 0,385 cm². (c) Curvas obtidas antes do teste de durabilidade (d) Curvas obtidas após o teste de estabilidade.....60

Figura 22 - Curvas de redução de O_2 obtidas a 5 mV s^{-1} de 1 V a 0,1 V vs. ERH para o material Pt-Nb₂O₅/C 50-50. Eletrólito com H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com todas as curvas obtidas a 25°C . Correntes normalizadas em relação a área geométrica do eletrodo $0,385 \text{ cm}^2$. (e) Curvas obtidas antes do teste de durabilidade (f) Curvas obtidas após o teste de estabilidade.....61

Figura 23 - Diagramas de Levich para os materiais Pt/C, Pt-Nb₂O₅/C 20-80 e Pt-Nb₂O₅/C 50-50. Dados obtidos em várias velocidades de rotação do eletrodo de trabalho a partir da corrente no potencial de 0,7 V vs. ERH.....62

Figura 24 - Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a reação de redução de oxigênio e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . (a) Diagramas construídos a partir das curvas de redução de oxigênio a 1600 rpm antes do teste de estabilidade. (b) Diagramas construídos a partir das curvas de redução de oxigênio a 1600 rpm após o teste de estabilidade. Correntes normalizadas pela área ativa de CO.....63

Figura 25 - Curvas de potencial da célula vs. densidade de corrente para os diferentes catalisadores estudados. Célula operando a 85°C com H_2/O_2 e membrana de Nafion® 115, resultados normalizado em relação à área geométrica do eletrodo $4,62 \text{ cm}^2$. (a) Resultados obtidos antes do teste de degradação. (b) Resultados obtidos após o teste de degradação.....66

Figura 26 - Curvas de densidade de potência da célula vs. densidade de corrente para os diferentes catalisadores estudados. Célula operando a 85°C com H_2/O_2 e membrana de Nafion® 115, resultados normalizado em relação à área geométrica do eletrodo $4,62 \text{ cm}^2$. (a) Resultados obtidos antes do teste de degradação. (b) Resultados obtidos após o teste de degradação.....67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos diferentes tipos de células a combustível.....	15
Tabela 2 - Células com membranas poliméricas específicas.....	15
Tabela 3 - Valores das composições atômicas Pt:Nb e composição em massa obtidas por EDX e tamanho do cristalito obtidos por DRX.....	33
Tabela 4 - Energias de ligação (eV) correspondentes aos estados de oxidação Pt^0 , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Nb^{2+} , Nb^{4+} e Nb^{5+} com suas respectivas porcentagens atômicas.....	35
Tabela 5 - Valores das composições em massa Pt:Nb:C obtidas com o auxílio da técnica de Energia Dispersiva de Raios X e dos tamanhos de cristalito e parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de Difração de Raios X.....	48
Tabela 6 - Energias de ligação (eV) correspondentes aos estados de oxidação Pt^0 , Pt^{2+} , Pt^{4+} e Nb^{5+} com suas respectivas porcentagens atômicas.....	50
Tabela 7 - Valores da área eletroquimicamente ativa antes e após o teste de degradação e a porcentagem de área perdida. Valores obtidos a partir dos dados de stripping de CO.....	55
Tabela 8 - Correntes cinéticas em 0,9 V vs. ERH obtidas a partir das curvas de Tafel antes e após o teste de estabilidade. Correntes normalizadas pela área ativa de CO.....	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Células a combustível	14
1.2 Eletroxidação de H₂ na presença de monóxido de carbono	17
1.2.1 Eletrocatalisadores PtNb/C.....	18
1.3 Reação de Redução de Oxigênio.....	18
1.3.1 Durabilidade dos eletrocatalisadores catódicos	20
1.3.2. Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) como suporte para nanopartículas de Pt.....	21
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivos específicos.....	22
3 PARTE EXPERIMENTAL	24
3.1 Síntese dos eletrocatalisadores	24
3.1.1 Síntese do eletrocatalisador Pt₃Nb/C	24
3.1.2 Síntese dos eletrocatalisadores Pt-Nb₂O₅/C.....	24
3.2 Caracterização estrutural dos eletrocatalisadores	25
3.2.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva.....	25
3.2.2 Difração de Raios X	25
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	26
3.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	26
3.2.5 Espectroscopia de Absorção de raios X	26
3.3 Caracterização eletroquímica.....	27
3.3.1 Célula eletroquímica convencional de três eletrodos.....	27
3.3.2 Experimentos eletroquímicos na célula de três eletrodos	28
3.3.3 Experimentos no DEMS	28
3.3.4 Estudo da Reação de Redução de Oxigênio.....	28
3.3.4.1 Teste de degradação eletroquímica.....	29
3.4 Célula a combustível de eletrólito polimérico	29
3.4.1 Preparação dos eletrodos de difusão de gás	29
3.4.2 Preparação do conjunto membrana-eletrodos.....	29
3.4.3 Preparação da célula a combustível unitária: Estudo da tolerância a CO de um eletrocatalisador Pt₃Nb/C.....	30

3.4.4 Preparação da célula a combustível unitária: Estudo da estabilidade eletroquímica de Nb ₂ O ₅ como suporte para nanopartículas de Pt frente a Reação de Redução de Oxigênio	31
3.4.4.1 <i>Teste de degradação e envelhecimento acelerado do cátodo da célula a combustível</i>	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Estudo da tolerância a CO de um eletrocatalisador Pt ₃ Nb/C	32
4.1.1 Caracterização estrutural	32
4.1.1.1 <i>Difração de Raios X</i>	32
4.1.1.2 <i>Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X</i>	33
4.1.1.3 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	35
4.1.1.4 <i>Espectroscopia de Absorção de Raios X</i>	36
4.1.2 Caracterização eletroquímica em eletrodo de camada ultrafina	38
4.1.2.1 <i>Voltametrias cíclicas</i>	38
4.1.2.2 <i>Voltametrias de eletroxidação de CO adsorvido (Stripping de CO)</i>	39
4.1.3 Resultados na célula a combustível unitária	40
4.2 Estudo da estabilidade eletroquímica de Nb ₂ O ₅ como suporte para nanopartículas de Pt frente a Reação de Redução de Oxigênio.....	47
4.2.1 Caracterização estrutural	47
4.2.1.1 <i>Difração de Raios X</i>	47
4.2.1.2 <i>Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X</i>	48
4.2.1.3 <i>Espectroscopia de Absorção de Raios X</i>	51
4.2.2 Caracterização eletroquímica em camada ultrafina	52
4.2.2.1 <i>Voltametrias cíclicas</i>	52
4.2.2.2 <i>Voltametrias de eletroxidação de CO adsorvido (Stripping de CO)</i>	53
4.2.3 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	55
4.2.4 <i>Reação de Redução de Oxigênio</i>	59
4.2.3 Resultados na célula a combustível unitária	65
5 CONCLUSÕES.....	69
5.1 Estudo da tolerância a CO de um eletrocatalisador Pt ₃ Nb/C	69
5.2 Estudo da estabilidade eletroquímica de Nb ₂ O ₅ como suporte para nanopartículas de Pt frente a Reação de Redução de Oxigênio.....	70
REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

1.1 Células a combustível

As células a combustível merecem destaque pela sua eficiência na conversão de energia química em energia elétrica. Esses sistemas produzem eletricidade de forma contínua, desde que o combustível seja fornecido, enquanto, por exemplo as baterias necessitam de ciclos de carga/descarga.¹ É apresentado na Figura 1 um esquema que representa os princípios de operação de uma célula a combustível.

Figura 1 - Esquema de operação de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio.

A classificação das células a combustível é feita, de forma geral, em função do eletrólito que utilizam, que também determina a temperatura de operação. A Tabela 1 resume as características dos diferentes tipos de células a combustível.²

Tabela 1 - Características dos diferentes tipos de células a combustível.

Tipo de célula a combustível	Eletrólito	Temperatura de operação/ °C
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	160-220
Alcalina	KOH	<100
Eletrólito polimérico	Nafion ®	60-100
Carbonato fundido	ZrO ₂	600-800
Óxido sólido	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	800-1000

As células que utilizam como eletrólito uma membrana polimérica PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell), destacam-se por apresentarem elevada eficiência e densidade de potência em condições operacionais. Na Tabela 2 são apresentadas células com dois tipos de membranas poliméricas específicas e suas vantagens.³

Tabela 2 - Células com membranas poliméricas específicas.

Células tipo PEFC	Membranas poliméricas	Temperatura de operação/ °C	Vantagens
Baixas temperaturas	Membrana de Nafion ®	60-100	• Ampla faixa de aplicações • Rápida resposta dinâmica devido à baixa temperatura de operação
Temperaturas intermediárias	Membrana de Polybenzimidazole (PBI) dopado em H ₃ PO ₄	110-180	• Aumento da cinética das reações • Fácil gestão da água e calor • Alta tolerância a contaminantes

Na maioria dos casos, as PEFC utilizam como eletrólito, polímeros a base de ácidos perfluorsulfônicos, tais como o Nafion®. Esse tipo de membrana tem elevada condutividade iônica e excelente estabilidade química e mecânica, no entanto funciona apenas em um ambiente altamente hidratado e por consequência está limitada a temperaturas de até 100 °C a pressão ambiente.⁴ Contudo, algumas membranas poliméricas possuem além de condutividade iônica e estabilidade química e mecânica, estabilidade térmica, um exemplo, é o Polybenzimidazole (PBI) impregnado com ácido fosfórico (H₃PO₄).⁵ O termo estabilidade térmica utilizado aqui, refere-se a uma faixa de temperatura entre 100 e 200 °C. As PEFC que trabalham em temperaturas de até 200 °C ainda pertencem a classificação de células a combustível de baixa temperatura, sendo consideradas células de alta temperatura aquelas que utilizam carbonato fundido e óxidos sólidos como eletrólito.² Operar a célula a combustível em temperaturas elevadas a princípio parece ser bastante vantajoso, devido principalmente ao aumento da velocidade dos processos de eletrooxidação do combustível e redução do oxigênio. Contudo, a grande desvantagens da PEFC trabalhar a temperaturas acima de 100 °C está no desgaste dos outros componentes que compõem a célula.

Como mostrado na Figura 1 a PEFC utiliza como eletrólito uma membrana polimérica transportadora de prótons, um ânodo onde um combustível é oxidado e um cátodo onde oxigênio (O₂) é reduzido. Uma célula que oxida hidrogênio (H₂) e reduz oxigênio produz apenas eletricidade, água e calor como produtos da reação. A circulação de elétrons, no circuito externo produz trabalho elétrico útil. Em células operando em baixas temperaturas (70-100 °C) tanto a oxidação do combustível quanto a redução de oxigênio requerem materiais eletródicos de elevada atividade eletrocatalítica. As reações em eletrodos são tipicamente reações heterogêneas nas quais acontece a transferência de elétrons entre o reagente e o substrato. Quando o substrato metálico tem a capacidade de adsorver o reagente a probabilidade de se atingir uma situação energética favorável à transferência de carga aumenta consideravelmente. Os materiais que possuem esta propriedade são chamados de eletrocatalisadores e as características descritas fazem da Pt suportada em carbono de alta área superficial (Pt/C) um dos materiais mais eficientes para uma série de reações de interesse em eletroquímica.⁶

Nanopartículas de Pt têm ainda a vantagem de serem relativamente estáveis em ambiente ácido. O mecanismo de eletrooxidação de H₂ em nanopartículas de Pt, em meio ácido, ocorre inicialmente com a adsorção dissociativa do hidrogênio molecular, seguida da transferência de elétrons, conforme ilustrado nas equações químicas seguintes:⁷

Na sequência, os prótons (H^+) formados no ânodo migram até o cátodo através do eletrólito polimérico onde reagem formando água como produto da reação global da célula a combustível operando com H_2/O_2 , como apresentado a seguir:

1.2 Eletroxidação de H_2 na presença de monóxido de carbono

Um dos problemas em termos de eficiência das células a combustível está relacionado com a pureza do H_2 usado como combustível. Se o gás é produzido por eletrólise da água, a pureza é elevada e o uso do material Pt/C é plenamente satisfatório para promover com alta eficiência a reação de eletroxidação. Entretanto, se o H_2 é produzido através de reforma de outros combustíveis (gás natural, biogás, metanol, etanol) o produto pode vir com algumas impurezas, tais como monóxido de carbono (CO) e compostos com enxofre (níveis de 0,1%) que se adsorvem fortemente na Pt, diminuindo drasticamente a atividade do eletrocatalisador em temperaturas abaixo de 150 °C. O problema é que o custo do hidrogênio eletrolítico é ainda razoavelmente maior que o custo do hidrogênio obtido por reforma a vapor.⁸

A adsorção do CO em Pt ocorre por duas formas preferenciais, linear (molécula de CO ocupa um sítio de Pt) e por ponte (molécula de CO ocupa dois sítios de Pt). Nos dois casos ocorre a doação de um par de elétrons do carbono para a Pt gerando uma ligação fraca. Uma segunda ligação, mais forte, é formada por retrodoação. A segunda ligação decorre da sobreposição de um orbital 5d preenchido da Pt com um orbital antiligante 2p vazio do carbono do CO, resultando em uma forte ligação entre Pt e CO.⁹ A forma predominante de adsorção depende da cobertura superficial e do potencial aplicado, sendo a adsorção linear predominante em altos potenciais de eletrodo e altos recobrimentos de CO.¹⁰

Devido ao bloqueio dos sítios ativos da Pt pela adsorção de CO, a capacidade do eletrocatalisador de oxidar H_2 só será recuperada pela eliminação do CO superficial. Nesse sentido, materiais que aumentem a taxa de dessorção diminuindo a energia de adsorção e/ou oxidem o CO em potenciais inferiores aos observados na Pt serão mais eficientes.¹¹ Vários catalisadores binários têm sido propostos e avaliados no sentido de aumentar a tolerância a CO,

a maioria deles constituídos por Pt com algum outro metal de transição menos nobre. O segundo metal precisa satisfazer o requisito de formar espécies óxi-hidróxi na superfície do eletrodo em potenciais mais baixos que a Pt. Experimentos de Absorção de Raios X mostram que a presença de um segundo metal inserido na rede cristalina da Pt ou na forma de óxido alteram as vacâncias da banda 5d da Pt, levando em alguns casos ao enfraquecimento da ligação Pt-CO. Essas alterações na energia de adsorção levam a um menor grau de recobrimento superficial por CO, deixando mais sítios disponíveis para a reação de eletroxidação de H_2 .¹²

1.2.1 Eletrocatalisadores PtNb/C

O baixo desempenho dos eletrocatalisadores utilizados como ânodos, está entre os problemas a serem superados quando se utiliza H_2 contaminado com CO em células a combustível. Como apresentado anteriormente, os maiores avanços observados se deslocam no sentido de combinar Pt com um segundo metal, modificando as propriedades eletrocatalíticas da Pt e aumentando a eficiência do processo. A presença de um segundo metal menos nobre leva em alguns casos a eletrocatalisadores dispersos em óxidos que funcionam como suporte para as nanopartículas de Pt, que geralmente são suportadas em carbono de alta área superficial.

Alguns trabalhos sugerem o uso de Nióbio (Nb) como segundo metal em eletrocatalisadores bimetálicos a base de Pt. Os primeiros eletrocatalisadores contendo Nb para aplicações em células a combustível foram preparados por PAPAGEORGOPOULOS *et al.*¹³ KONOPKA e colaboradores¹⁴ publicaram um estudo apresentando o efeito benéfico da presença de um óxido misto ($NbRu_yO_z$) como suporte para Pt, especialmente para eletroxidação de etanol em meio ácido e alcalino. ROCHA *et al.*¹⁵ mostraram que espécies Nb_2O_5 funcionam como uma fonte de oxigênio nas proximidades dos sítios de Pt, auxiliando a oxidação de intermediários estáveis adsorvidos no processo de eletroxidação de etanol. A interação entre a Pt e os Nb_2O_5 promovem a transferência de elétrons alterando os níveis de energia 5d da Pt, e portanto, modificam o potencial de adsorção dos átomos de Pt na superfície e promovem um melhor desempenho de eletrocatalisadores Pt- Nb_2O_5 /C como ânodos em células a combustível de etanol direto.

1.3 Reação de Redução de Oxigênio

A reação de redução de oxigênio no cátodo da PEFC também merece atenção especial, principalmente devido à complexidade do mecanismo da reação e sua cinética lenta, além da

região de potenciais elevados que leva a aglomeração das nanopartículas de Pt e corrosão do suporte de carbono.¹⁶

Na Figura 2 está apresentado um quadro mostrando as possíveis rotas reacionais para a reação de redução de oxigênio. A princípio há três formas das moléculas de O₂ se adsorverem na superfície do eletrodo:

Figura 2 - Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em eletrólito ácido.

Fonte: TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: princípios e aplicações. 2ª Ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. 139 p.

Se a adsorção ocorrer de acordo com os modelos de Griffith e de Ponte, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons levando a H₂O como produto da reação. Se a adsorção ocorrer a partir do modelo de Pauling a redução envolverá um mecanismo 2 elétrons resultando em H₂O₂ como produto. No entanto, essas formas de adsorção podem ocorrer simultaneamente e a predominância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sítios ativos, ou seja, as diferentes formas de adsorção do oxigênio dependem do material que compõe o eletrodo e das condições experimentais empregadas.¹⁷

Considerando a Pt em meio ácido, alguns trabalhos propõem que a reação ocorre em várias etapas, a primeira correspondendo à adsorção do O₂ na superfície e a segunda, uma etapa eletroquímica que corresponde à etapa determinante de velocidade.

Do ponto de vista cinético, as demais etapas são pouco importantes, pois ocorrem após a etapa determinante de velocidade.¹⁷

Apesar dos diferentes mecanismos possíveis para a reação de redução de oxigênio em diferentes substratos em geral, diversos trabalhos têm demonstrando que na Pt em meio ácido o O₂ é reduzido diretamente a H₂O via 4 elétrons, ou seja, não há formação de H₂O₂ em condições típicas de operação da PEFC.¹⁸

1.3.1 Durabilidade dos eletrocatalisadores catódicos

Estimativas levantadas pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos mostram que o uso de uma célula a combustível tipo PEFC, para ser considerada eficiente e viável, deve apresentar um tempo de operação de aproximadamente 5 mil horas quando utilizadas em veículos leves e de aproximadamente 40 mil horas para aplicações estacionárias.¹⁹ É sabido que a diminuição do tempo de vida de uma célula tipo PEFC ocorre essencialmente devido a processos de corrosão do suporte de carbono das nanopartículas de Pt na camada catalítica catódica, onde ocorre a reação de redução de O₂. Alguns trabalhos mostram que em condições de liga-desliga, um potencial de cerca de 1,5 V pode ser atingido, região de potencial onde o carbono tende a sofrer corrosão. Outros processos que também são descritos como prejudiciais ao desempenho da célula são a dissolução e redeposição, e a migração e coalescência das nanopartículas. Esses processos ocorrem principalmente devido a variação abrupta de potencial da célula, (~ 0,6 V) superfície das nanopartículas completamente reduzida e (~1,0 V) com a superfície das nanopartículas de Pt quase que completamente oxidada. Como consequência, os principais efeitos indesejáveis são a diminuição da área eletroquimicamente ativa que leva a uma diminuição da atividade eletrocatalítica no cátodo da célula.¹⁶

As nanopartículas de Pt tendem a se aglomerar devido principalmente à sua alta energia de superfície e em virtude das temperaturas de operação da célula, sendo que a migração ocorre em razão da presença de campos elétricos e a dissolução no eletrólito devido ao potencial da

célula. Dessa forma, entende-se que as condições de operação da célula são cruciais para acelerar os processos de degradação das nanopartículas de Pt suportadas. Por consequência grande parte dos trabalhos em eletrocatalise com aplicações em células a combustível procuram produzir materiais com eleva interação entre as nanoprtículas e seu respectivo suporte, já que o contato nanopartículas-suporte está diretamente relacionado com a durabilidade e por consequência como o desempenho do eletrocatalisador.²⁰

1.3.2. Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) como suporte para nanopartículas de Pt

Como discutido anteriormente, a corrosão do suporte de carbono torna-se ainda mais acentuada com o aumento da temperatura, levando ao isolamento elétrico e aglomeração das nanopartículas de Pt. No entanto, uma maior temperatura de operação da célula é desejada, principalmente por acelerar a cinética da reação de redução de O₂ no cátodo e reduzir o acúmulo de água no estado líquido.²⁰

Devido aos problemas relacionados ao uso de carbono como suporte para nanopartículas de Pt, um esforço considerável tem sido realizado para avaliar materiais alternativos que possam substituir ou mesmo auxiliar o carbono como co-suporte. A estabilidade química e eletroquímica de vários óxidos de metais de transição têm sido relatada, TAKABATAKE *et al.*²¹ mostraram que Nb₂O₅ pode ser considerado um excelente suporte para as nanopartículas de Pt, principalmente devido a sua resistência a oxidação.

Embora alguns trabalhos tenham indicado o uso de Nb₂O₅ como suporte para nanopartículas de Pt,²² não havia até o momento um estudo sistemático mostrando os reais benefícios do uso desse óxido para aplicações em células tipo PEFC. Por fim é importante ressaltar que o Brasil mantém a liderança na oferta de Nb no cenário mundial, atingindo uma participação de 92,4 % da produção mundial de minério, o que viabiliza a aquisição de precursores de nióbio utilizados na síntese de novos materiais.²³

2 OBJETIVOS

O projeto teve como primeiro objetivo sintetizar um eletrocatalisador constituído por nanopartículas PtNb suportadas e avaliar a atividade eletrocatalítica desse material em relação a reação de eletroxidação de H_2 contaminado com CO no ânodo de uma célula a combustível com membrana de Nafion® como eletrólito polimérico.

A segunda parte do projeto teve como principal objetivo sintetizar eletrocatalisadores constituídos por nanopartículas de Pt suportadas em Nb_2O_5/C e avaliar o desempenho e estabilidade desses materiais em relação a Reação de Redução de Oxigênio no cátodo de uma célula a combustível com membrana de Nafion® como eletrólito polimérico.

2.1 Objetivos específicos

- 1 Sintetizar um material Pt_3Nb/C 20 % em massa metal/C por impregnação e posterior tratamento térmico em atmosfera redutora dos metais em carbono.
- 2 Sintetizar eletrocatalisadores com 20 % em massa de Pt suportada em Nb_2O_5/C usando o método de redução de íons em solução com ácido fórmico;
- 3 Caracterizar os eletrocatalisadores sintetizados usando técnicas espectroscópicas adequadas, tais como, Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva, Difração de Raios X, Microscopia eletrônica de Transmissão, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X e Espectroscopia de Absorção de Raios X;
- 4 Determinar a atividade eletrocatalítica e a tolerância a CO do material Pt_3Nb/C a partir de experimentos de eletroxidação de uma monocamada de CO adsorvido com o auxílio de espectrômetro de massas;
- 5 Avaliar o desempenho dos materiais Pt/C 20 % comercial e Pt_3Nb/C como eletrocatalisadores no ânodo de uma célula a combustível unitária alimentada com H_2/CO no ânodo e O_2 no cátodo, usando membranas de Nafion®;

6 Determinar a atividade eletrocatalítica dos materiais Pt-Nb₂O₅/C frente a Reação de Redução de Oxigênio por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas e avaliar a estabilidade dos eletrocatalisadores em condições similares às dos cátodos em uma célula tipo PEFC realizando teste de degradação acelerada;

7 Relacionar as alterações na atividade eletrocatalítica frente a Reação de Redução de Oxigênio devido a degradação causada pelos testes de estabilidade com as características dos materiais determinadas pelas técnicas espectroscópicas;

8 Avaliar o desempenho e estabilidade dos materiais Pt/C 20 % comercial e Pt-Nb₂O₅/C como eletrocatalisadores no cátodo de uma célula a combustível unitária alimentada com H₂ no ânodo e O₂ no cátodo, usando membranas de Nafion®.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntese dos eletrocatalisadores

3.1.1 Síntese do eletrocatalisador $\text{Pt}_3\text{Nb/C}$

O material $\text{Pt}_3\text{Nb/C}$ (20% metal/C) foi sintetizado por impregnação dos metais em carbono.²⁴ Os sais dos metais precursores (PtCl_4 , Alfa Aesar e NbCl_5 , Aldrich) foram adicionados em uma suspensão de carbono Vulcan® XC-72R em etanol. Essa mistura foi dispersada com um auxílio de um ultrassom de ponta por 60 minutos, e posteriormente o etanol foi evaporado a 90 °C. Após a secagem, os íons dos metais suportados no carbono foram reduzidos em atmosfera de 6% de H_2 em Argônio a 1000 °C por 60 minutos. A taxa de aquecimento do forno foi de 10 °C/min com atmosfera de Argônio durante toda a rampa de aquecimento. Após atingir a temperatura de 1000 °C permitiu-se a entrada da mistura gasosa 6% de H_2 em Argônio por 60 minutos. Após o tratamento térmico libera-se novamente a entrada apenas de Argônio para que o resfriamento até a temperatura ambiente ocorra em atmosfera inerte.

3.1.2 Síntese dos eletrocatalisadores $\text{Pt-Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$

A deposição das nanopartículas de Pt sobre o suporte de (Nb_2O_5 da CBMM e carbono Vulcan® XC-72R) foi realizada usando-se o método de redução de íons em solução com ácido fórmico.²⁵ Inicialmente foram dispersos em uma solução aquosa 0,5 mol L^{-1} de ácido fórmico, com o auxílio de um ultra som de ponta, quantidades adequadas do Nb_2O_5 e carbono Vulcan®. Em seguida, a dispersão foi aquecida até 80 °C e mantida sob constante agitação. Depois de atingir a temperatura desejada, uma quantidade adequada de uma solução aquosa do precursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi adicionada. Ao término da adição do precursor de Pt, o sistema foi mantido sob agitação constante a temperatura de 80 °C por 2 horas. Após o término do processo, o catalisador foi filtrado e lavado com água deionizada Milli-Q (Millipore) para remoção de todos os resíduos. Por fim os materiais foram secados em um forno a 80 °C por 2 horas. A principal diferença entre os dois materiais $\text{Pt-Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ sintetizados está na razão entre a quantidade em massa de Nb_2O_5 e Carbono Vulcan que formam o suporte. O material $\text{Pt-Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 20-80 tem 20 % em massa de óxido e 80 % em massa de Carbono e o material $\text{Pt-Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 50-50 tem 50

% em massa de óxido e 50 % em massa de Carbono. Nos dois casos temos aproximadamente 20 % em massa de Pt e 80 % em massa de suporte.

3.2 Caracterização estrutural dos eletrocatalisadores

3.2.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

As análises de Raios X por Energia Dispersiva foram utilizadas para determinar a composição em massa e composição atômica dos catalisadores estudados. Foi utilizado um Microscópio de Varredura Digital Scanning Microscope DSM 960 da Zeiss com feixe de elétrons de 20 KeV, Microanalisador Link Analytical QX 2000 e detector de silício dopado com lítio. Para essas análises, uma pastilha com 5 mg de catalisador foi colada com auxílio de um adesivo em um porta amostra metálico que posteriormente pode ser introduzido no microscópio. Foram coletados dados em cinco pontos distintos da amostra sendo o resultado final correspondente a uma média destes pontos.

3.2.2 Difração de Raios X

A determinação do tamanho médio dos cristalitos e dos valores dos parâmetros de rede cristalina foi realizada utilizando-se a técnica de Difração de Raios X. Os dados foram coletados em um difratômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV, com todas as medidas conduzidas em um intervalo de 2θ de 10° a 100° usando radiação Cu K α (com velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$). Para determinar o tamanho médio dos cristalitos e os parâmetros de rede foi utilizado o pico referente ao plano (220) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt, aplicando-se a equação de Scherrer:²⁶

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde, d é o diâmetro médio dos cristalitos; K : constante de proporcionalidade que depende da forma dos cristalitos, assumida como sendo esférica (0,9); λ : comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å) e β : a largura à meia altura do pico.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia da superfície dos eletrocatalisadores, o diâmetro médio e a distribuição do tamanho das nanopartículas de Pt foram determinados por Microscopia Eletrônica de Transmissão. As imagens foram adquiridas em um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL 2100, com filamento LaB₆ e tensão de 200 KV. Esse equipamento usa 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 uma câmara de CCD (*Charge Coupled Device*) possibilita a obtenção de imagens com magnificação e resolução para que possamos enxergar as nanopartículas. No caso dos materiais Pt-Nb₂O₅/C as imagens foram registradas antes e após um teste de degradação eletroquímica²⁷ (ver parte experimental pag. 28) usando o porta espécime (grade de TEM) como eletrodo de trabalho em uma célula de três eletrodos. O porta espécime possui algumas marcas que são utilizadas como referências para analisarmos a mesma região da amostra.¹⁶

3.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X é uma técnica de análise de superfícies. Essa técnica foi utilizada para determinar a proporção entre o número de átomos presentes na superfície dos materiais e mostrar os estados de oxidação dos elementos presentes na amostra. Os elétrons das camadas mais internas são ejetados devido a interação destes com radiação eletromagnética (efeito fotoelétrico) carregando informações a respeito da composição superficial e do ambiente químico do átomo emissor. Os espectros de varredura e os espectros de alta resolução foram obtidos entre as energias 0 e 1000 eV, com resolução de 1 eV e 0,1 eV, respectivamente, utilizando um equipamento ESCA da Omicron (Oxford). Os dados foram analisados utilizando o *Software Casa XPS*.

3.2.5 Espectroscopia de Absorção de raios X

A técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios X pode ser utilizada para se obter informações a respeito das propriedades eletrônicas na região XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) e das características estruturais dos átomos na amostra na região EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). A técnica viabiliza a investigação de características eletrônicas e estruturais dos eletrocatalisadores, tanto em condições “*ex-situ*”

quanto em ambiente “*in-situ*” (sob regime eletroquímico). Cada elemento químico tem sua absorção de raios X específica, assim é possível estudar um elemento em um material com mais de um componente.²⁸ Essa técnica merece destaque, pois, em eletrocatalise uma das grandes vantagens é a sua utilização como forma de evidenciar os níveis de ocupação eletrônica na banda 5d da Pt, onde ocorrem os processos eletroquímicos. Os espectros de absorção de raios X foram obtidos na borda de absorção L₃ da Pt. A absorção na borda L₃ da Pt (11564 eV) inicia-se com transições eletrônicas 2p_{3/2} – 5d e a magnitude do pico de absorção é inversamente proporcional a ocupação dos estados eletrônicos 5d da Pt.

As medidas de absorção de Raios X foram realizadas com o auxílio de uma célula eletroquímica de três eletrodos, com os eletrodos de trabalho preparados com o material eletrocatalisador disperso em solução de Nafion® (30 % em massa), contendo 6 mg Pt cm⁻². As medidas foram realizadas com o eletrodo de trabalho polarizado em 0,45 e 0,9 V, tendo como referência um Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Uma tela de Pt cortada no centro foi usada como contra eletrodo permitindo a livre passagem do feixe de raios X. Os potenciais aplicados aos eletrodos durante os experimentos foram controlados por um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30. Os programas utilizados para a análise dos dados foram os pertencentes ao pacote ATHENA.²⁹ A análise dos dados foi feita de acordo com os procedimentos descritos na literatura.³⁰ Os experimentos foram conduzidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

3.3 Caracterização eletroquímica

3.3.1 Célula eletroquímica convencional de três eletrodos

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos com capacidade para 100 mL de eletrólito. Foram utilizados um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e como eletrodo secundário (contra-eletrodo) uma tela de platina platinizada. O eletrodo de trabalho foi preparado com uma configuração de camada ultrafina. Para preparação do eletrodo de trabalho, primeiro foi preparada uma suspensão de cada material em isopropanol com Nafion® líquido. Uma alíquota das respectivas suspensões foi depositada na superfície de um disco de carbono vítreo com área geométrica de 0,196 cm² embutido em politetrafluoretileno. Devido a disponibilidade, para os testes com o material Pt₃Nb/C a área geométrica do eletrodo foi de 0,196 cm² enquanto que para os testes com os materiais Pt-Nb₂O₅/C a área geométrica do eletrodo foi de 0,385 cm². Todos os

experimentos realizados na célula de três eletrodos foram conduzidos a 25 C° tendo como eletrólito suporte H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Os potenciais aplicados aos eletrodos durante os experimentos serão controlados por um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30.

3.3.2 Experimentos eletroquímicos na célula de três eletrodos

O perfil eletroquímico dos materiais depositados no carbono vítreo foi avaliado entre os potenciais de 0,05 V e 1,2 V *vs.* ERH a 50 mV s⁻¹ usando a técnica de voltametria cíclica. Com o objetivo de se obter um valor mais preciso da área eletroquimicamente ativa foram realizados experimentos de oxidação de uma monocamada de CO adsorvido (*Stripping* de CO). Esses experimentos foram realizados adsorvendo-se o CO em 0,1 V *vs.* ERH por 10 minutos, com o CO dissolvido no eletrólito removido borbulhando-se Argônio por mais 50 minutos. Durante os primeiros 60 minutos o potencial permanece fixo em 0,1 V *vs.* ERH, seguido de uma varredura potenciodinâmica a 10 mV s⁻¹ entre os potenciais de 0,1 v e 1,2 V *vs.* ERH.

3.3.3 Experimentos no DEMS

Uma célula eletroquímica de três eletrodos adaptada e conectada a um espectrômetro de massas DEMS (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) foi usada para monitorar a formação de CO₂ proveniente da oxidação de CO durante os experimentos de *Stripping* com os eletrocatalisadores Pt/C e Pt₃Nb/C. Com o DEMS é possível a coleta dos produtos voláteis das reações eletroquímicas diretamente no sistema de entrada de um espectrômetro de massas usual, fazendo-se o uso de bombas turbomoleculares obtém-se um rápido tempo de resposta (~0,2 s), o que permite a detecção *on-line* dos produtos formados em função do potencial do eletrodo.³¹

3.3.4 Estudo da Reação de Redução de Oxigênio

Para os materiais Pt/C, Pt-Nb₂O₅/C 20-80 e Pt-Nb₂O₅/C 50-50 com o intuito de avaliar os parâmetros cinéticos da Reação de Redução de Oxigênio foram obtidas curvas de redução de oxigênio potenciodinamicamente, em várias velocidades de rotação do eletrodo de trabalho, no intervalo de 0,1 v e 1 V *vs.* ERH, a uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

3.3.4.1 Teste de degradação eletroquímica

De maneira geral, posteriormente a primeira avaliação dos parâmetros cinéticos da reação de redução de oxigênio, o eletrodo de trabalho com os materiais depositados no carbono vítreo foi polarizado em 0,6 V e 1 V *vs.* ERH com período de polarização de 3 segundos em cada potencial. Após 12 000 saltos potencioestáticos, em atmosfera de Argônio, foi realizada uma segunda avaliação. Com o objetivo de se verificar os efeitos eletroquímicos do desgaste e degradação dos eletrocatalisadores, novamente foram realizadas voltametrias cíclicas, o teste de Stripping de CO e as curvas de redução de oxigênio potenciodinâmicas.

3.4 Célula a combustível de eletrólito polimérico

3.4.1 Preparação dos eletrodos de difusão de gás

Os eletrodos de difusão de gás usados em células a combustível apresentam elevada área superficial e alta taxa de difusão dos gases reagentes. Esses eletrodos são constituídos por um tecido de carbono sobre o qual são depositadas uma camada difusora e uma camada catalítica onde ocorre o processo de conversão de energia química em elétrica. A camada difusora é preparada de tal forma que possua regiões hidrofóbicas e hidrofílicas, para facilitar respectivamente, a difusão dos gases e garantir uma boa umidificação do polímero condutor protônico. Sua preparação está bem estabelecida na literatura.³²

3.4.2 Preparação do conjunto membrana-eletrodos

Como condutor iônico em todos os casos foi utilizado uma solução de Nafion® (Aldrich, 5% em massa) na quantidade de 35,5% em relação a massa do eletrocatalisador. Quantidades adequadas dos eletrocatalisadores foram misturadas a solução de Nafion® e isopropanol, levando-se a suspensão formada ao ultrassom por aproximadamente 20 minutos, visando à formação de uma mistura homogênea. O solvente desta suspensão foi evaporado por arraste de ar em uma capela, sendo que, ao pó resultante foi adicionado isopropanol até que se obteve a textura de uma “tinta”. Este material foi depositado em uma das faces da camada difusora com aproximadamente 4,62 cm² de área geométrica. Posteriormente, o eletrodo foi aquecido em um forno a 80 °C por 1 hora para eliminar qualquer traço de solvente presente.

O conjunto membrana-eletrodos foi preparado utilizando-se uma membrana de Nafion® 115 e um par de eletrodos que foram justapostos, um em cada face da membrana. Esse conjunto foi acoplado a um suporte com espaçadores (que têm a função de compensar o excesso de volume no centro do conjunto membrana-eletrodos, evitando vazamento de gás) e posteriormente colocado em uma prensa previamente aquecida a 105 °C. Todo o sistema foi mantido na prensa até que a mesma atingiu uma temperatura de 125 °C, sendo em seguida prensado a 5 toneladas por 2 minutos.

3.4.3 Preparação da célula a combustível unitária: Estudo da tolerância a CO de um eletrocatalisador Pt₃Nb/C

Uma vez prensado, o conjunto membrana-eletrodos foi acoplado em um sistema composto de placas de carbono com canais de distribuição dos gases reagentes em direção aos eletrodos. Esse sistema foi preso entre um par de placas de alumínio, nas quais são introduzidos aquecedores para controlar a temperatura do sistema e onde estão os coletores de corrente. Os gases reagentes, antes de chegarem aos eletrodos passam através de câmaras de umidificação, onde são aquecidos e saturados com vapor de água com o objetivo de umidificar a membrana de Nafion®.

No ânodo da célula foram usados Pt/C (E-TEK, 20% metal/C) e Pt₃Nb/C (20% metal/C), nos cátodos utilizou-se Pt/C (E-TEK, 20% metal/C) com uma carga de metal de 0,5 mg cm⁻² em todos os eletrodos. Curvas de polarização foram registradas galvanostaticamente, impondo-se uma corrente fixa com o auxílio de uma fonte de carga eletrônica e registrando-se a voltagem após estabilização com multímetros convencionais. Para avaliar o desempenho do sistema com membrana de Nafion® 115, a célula a combustível foi alimentada com H₂ e H₂ + 100 ppm de CO no ânodo e O₂ no cátodo, com todas as medidas realizadas a 70 °C e 90 °C. As câmaras de umidificação, necessárias para manter a membrana hidratada, foram aquecidas a temperatura de operação da célula mais 5 °C para passagem do H₂ e a temperatura de operação da célula mais 15 °C para passagem do O₂ conforme otimizado em trabalhos anteriores. As pressões nas câmaras de umidificação foram ajustadas em cada temperatura para que a pressão parcial dos reagentes permanecessem em 1 atm.

Assim como na célula eletroquímica de três eletrodos, ao ânodo da célula a combustível unitária foi acoplado um espectrômetro de massas (GSD 301 Pfeiffer Vacuum, Prisma QMS 200) com energia de ionização em 70 eV e corrente de emissão de 100 mA. A detecção dos íons foi efetuada por meio de uma fotomultiplicadora de elétrons presente no equipamento, o

que permite a obtenção dos fragmentos em diferentes potenciais durante os experimentos eletroquímicos fornecendo informações importantes para o estudo do mecanismo de tolerância ao CO. Foram monitoradas as razões carga/massa dos gases H_2 m/z 2, CO m/z 28 e CO_2 m/z 44 em diferentes potenciais da célula.

Os experimentos na célula a combustível foram realizados em modo galvanostático, aplicando-se a corrente e registrando-se o potencial da célula. Neste sistema o potencial da célula é a diferença entre os potenciais do ânodo e do cátodo. A célula foi conectada a uma estação de trabalho que permitiu o controle da temperatura da célula e das câmaras de umidificação, da pressão e fluxo dos gases reagentes, além de conexões elétricas para controle de corrente e potencial.³²

3.4.4 Preparação da célula a combustível unitária: Estudo da estabilidade eletroquímica de Nb_2O_5 como suporte para nanopartículas de Pt frente a Reação de Redução de Oxigênio

No ânodo da célula foram usados Pt/C (E-TEK, 20% metal/C), nos cátodos utilizou-se Pt/C (E-TEK, 20% metal/C) e os materiais sintetizados Pt- Nb_2O_5 /C 20-80 e Pt- Nb_2O_5 /C 50-50 com todos os eletrodos com uma carga de metal de $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$.

Com o intuito de obter curvas de polarização para avaliação do desempenho do sistema com membrana de Nafion® 115, a célula a combustível foi alimentada com H_2 no ânodo e O_2 no cátodo, com todas as medidas realizadas a 85 °C. Câmaras de umidificação, necessárias para manter a membrana hidratada, foram aquecidas a 90 °C para passagem do H_2 e a 100 °C para passagem do O_2 conforme otimizado em trabalhos anteriores. As pressões nas câmaras de umidificação foram ajustadas em cada temperatura para que a pressão parcial dos reagentes permanecessem em 1 atm.

3.4.4.1 Teste de degradação e envelhecimento acelerado do cátodo da célula a combustível

A exemplo dos testes de estabilidade eletroquímica propostos nas medidas em camada ultrafina, o cátodo da célula a combustível com os materiais Pt/C, Pt- Nb_2O_5 /C 20-80 e Pt- Nb_2O_5 /C 50-50 também foram submetidos a 12 000 saltos em 0,6 e 1,0 V vs. ERH com período de polarização de 3 segundos em cada potencial. O ânodo alimentado com 6 % de H_2 em Argônio foi usado como eletrodo de referência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo da tolerância a CO de um eletrocatalisador $\text{Pt}_3\text{Nb}/\text{C}$

4.1.1 Caracterização estrutural

4.1.1.1 Difração de Raios X

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores estudados. Observa-se que os difratogramas dos materiais apresentam picos correspondentes aos planos cristalográficos característicos da estrutura cúbica de face centrada da Pt.³³ O material $\text{Pt}_3\text{Nb}/\text{C}$ apresenta picos mais intensos que o material comercial Pt/C, além de picos adicionais menos intensos em 23, 33, 35, 53, 58, 70, 73 e 86 graus. De acordo com CAMPBELL, *et al.*³⁴ os picos mais estreitos e intensos do difratograma do material $\text{Pt}_3\text{Nb}/\text{C}$ são uma característica de materiais tratados termicamente em atmosfera redutora, e os picos adicionais e menos intensos são característicos de uma fase $\text{Pt}_3\text{Nb}-\text{Nb}_x\text{O}_y$.

Figura 3 - Difratogramas de Raios X dos dois diferentes eletrocatalisadores suportados em carbono.

O difratograma do material com Nb apresenta picos mais estreitos, devido principalmente a presença de partículas maiores, o que dificilmente se observa em um material comercial Pt/C. A composição atômica e em massa dos eletrocatalisadores e os valores do tamanho de cristalito estão apresentados na Tabela 3. De acordo com CAMPBELL, *et al.*³⁴ podemos esperar para o material Pt₃Nb/C um tamanho de cristalito entre 15 e 35 nm, o que está de acordo com o valor calculado.

Tabela 3 - Valores das composições atômicas Pt:Nb e composição em massa obtidas por EDX e tamanho do cristalito obtidos por DRX.

Catalisadores	Pt:Nb composição atômica	Metal: Carbono composição em massa	Tamanho cristalito nm
Pt/C		20:80	2,3
Pt₃Nb/C	70:30	17:83	13

4.1.1.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

Os espectros de Fotoelétrons Excitados por Raios X para o material Pt/C comercial e para o material contendo Nb são apresentados na Figura 4. Os espectros estão relacionados aos estados de oxidação Pt⁰, Pt²⁺ e Pt⁴⁺. As linhas com maiores intensidades nos dois casos são referentes ao estado Pt⁰ com picos em aproximadamente 70,8 e 74,1 eV. Os outros picos correspondentes encontram-se em 71,6 e 75 eV referentes a Pt²⁺ e 74 e 77,3 eV para Pt⁴⁺. Na Figura 4 (c) são apresentados os espectros de XPS correspondentes aos níveis de energia 3d_{5/2} e 3d_{3/2} do Nb. Os picos têm energias em aproximadamente 203,5 e 206,2 eV, referentes ao estado de oxidação Nb²⁺, 206,4 e 209,1 para o estado Nb⁴⁺ e 207,1 e 209,7 para a espécie Nb⁵⁺.

Figura 4 - Espectros de Fotoelétrons Excitados por Raios X dos níveis de energia $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$ para (a) Pt/C comercial, (b) Pt_3Nb/C (c) Espectros correspondentes aos níveis de energia $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ do Nb presente na amostra Pt_3Nb/C .

As energias de ligação correspondentes para as diferentes espécies de Pt e Nb e a porcentagem atômica de cada espécie estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Energias de ligação (eV) correspondentes aos estados de oxidação Pt^0 , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Nb^{2+} , Nb^{4+} e Nb^{5+} com suas respectivas porcentagens atômicas.

Material	Estado de Oxidação	Energia de ligação (eV)				Porcentagem atômica (%)
		Pt 4f _{5/2}	Pt 4f _{7/2}	Nb 3d _{3/2}	Nb 3d _{5/2}	
Pt/C	Pt^0	74,1	70,8	-----	-----	48,4
	Pt^{2+}	75,3	71,8	-----	-----	39,3
	Pt^{4+}	77,4	73,9	-----	-----	12,3
Pt ₃ Nb/C	Pt^0	74,3	71,0	-----	-----	74,8
	Pt^{2+}	75,7	72,2	-----	-----	18,3
	Pt^{4+}	77,4	74,5	-----	-----	6,9
	Nb^{2+}	-----	-----	206,2	203,5	39,8
	Nb^{4+}	-----	-----	209,1	206,4	24,5
	Nb^{5+}	-----	-----	209,7	207,1	35,7

As energias de ligação para todas as espécies estão de acordo com os dados na literatura.³⁵ O estado de oxidação Pt^0 prevalece nos dois materiais, no entanto, observa-se uma maior quantidade percentual dessa espécie no material Pt₃Nb/C. Como esperado, no material Pt₃Nb/C encontramos Nb presente em três diferentes estados de oxidação, Nb^{2+} referente a espécie NbO, Nb^{4+} relacionado ao NbO₂ e Nb^{5+} do Nb₂O₅. Essa informação demonstra de forma definitiva a eficiência do método de preparação do material Pt₃Nb/C em relação a capacidade de redução do estado de oxidação do Nb em atmosfera de H₂.

4.1.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Como pode ser visto nas imagens obtidas através da utilização do microscópio eletrônico de transmissão, Figura 5, as nanopartículas do material Pt₃Nb estão depositadas e espalhadas homogeneamente no suporte de carbono. Esses resultados evidenciam a formação de partículas com pequeno tamanho médio de partícula entre 4 a 7 nm com algumas partículas maiores presentes em menor número.

Figura 5 - Imagens de transmissão do material Pt_3Nb suportado em carbono.

As imagens de transmissão mostram que o método de preparação em atmosfera redutora, mesmo que a 1000 °C, foi eficiente em termos de formação de nanopartículas com pequenos tamanhos. No entanto, devido ao tratamento térmico podemos observar a presença em menor número de aglomerados ou de partículas maiores o que corrobora com os dados adquiridos no difratômetro de raios X.

4.1.1.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A Figura 6 apresenta os espectros de absorção de raios X na borda L_3 da Pt para o eletrocatalisador comercial Pt/C e para o material $\text{Pt}_3\text{Nb}/\text{C}$. Nota-se que a 0,45 V *vs.* ERH, dupla camada elétrica, a intensidade de absorção em aproximadamente 11564 eV é significativamente menor para o material $\text{Pt}_3\text{Nb}/\text{C}$ comparado ao Pt/C. Em 0,9 V *vs.* ERH observa-se um aumento significativo da absorção para os dois materiais, no entanto, mesmo após o aumento do potencial eletroquímico, observamos o mesmo comportamento que a 450 mV *vs.* ERH. A elevação do potencial eletroquímico favorece à formação de espécies oxigenadas adsorvidas presentes na superfície dos eletrocatalisadores promovendo a retirada de densidade eletrônica e consequentemente aumenta o número de estados eletrônicos desocupados nos átomos de Pt que estão na superfície. A menor absorção observada no material $\text{Pt}_3\text{Nb}/\text{C}$ quando comparado ao material Pt/C pode ser justificada devido principalmente ao maior tamanho médio das nanopartículas do eletrocatalisador contendo Nb, consequência do tratamento térmico em atmosfera redutora.

Figura 6 - Espectros de XAS, região XANES na borda L₃ da Pt para os eletrocatalisadores Pt/C 20 % e Pt₃Nb/C, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C. (a) 0,45 V vs. ERH. (b) 0,9 V vs. ERH.

De forma geral YOSHITAKE, *et al.*³⁶ mostram que o preenchimento dos níveis eletrônicos 5d da Pt está relacionado com a hibridização dos orbitais 5d com orbitais vazios que têm energia acima do nível de Fermi, reduzindo consideravelmente o número de elétrons 5d. Esse estudo indica que o processo de hibridização dos orbitais 5d em nanopartículas maiores é desfavorecido. Outra explicação para o maior preenchimento do nível 5d do material Pt₃Nb/C está relacionado a fase PtNb-Nb_xO_y. A Pt por ser mais eletronegativa que o Nb atrai os elétrons de valência, resultando em uma maior densidade eletrônica em seu nível mais externo.

4.1.2 Caracterização eletroquímica em eletrodo de camada ultrafina

4.1.2.1 Voltametrias cíclicas

Os voltamogramas cíclicos em meio ácido para os eletrocatalisadores estudados exibem um perfil que é característico da Pt policristalina suportada em carbono, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} , em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . Resultados normalizados em relação a área geométrica do eletrodo $0,196 \text{ cm}^2$.

Para os dois materiais, observam-se picos pouco definidos na região de adsorção e dessorção de hidrogênio. Na região dos voltamogramas entre os potenciais de 0,05 e 0,3 V vs. ERH, identifica-se a priori uma diferença entre as áreas eletroquímicas ativas para os dois materiais, com a Pt/C apresentando uma área ativa de hidrogênio aparentemente maior que o material $\text{Pt}_3\text{Nb/C}$. Nessa região de potenciais o comportamento voltamétrico é bastante sensível à orientação cristalográfica, já que faces com diferentes empacotamentos superficiais de átomos apresentam energias distintas de adsorção de hidrogênio.

4.1.2.2 Voltametrias de eletroxidação de CO adsorvido (Stripping de CO)

Os resultados dos experimentos de stripping de CO potenciodinâmicos, estão apresentados na Figura 8. Na região de potenciais entre 0,05 e 0,3 V *vs.* ERH observa-se a ausência de picos referentes à dessorção de hidrogênio, definindo-se somente correntes de carregamento da dupla camada elétrica. Esse fato mostra que a adsorção de CO foi efetiva, bloqueando completamente os sítios de Pt. Os resultados de stripping de CO revelam uma área ativa do material Pt₃Nb/C (1,63 cm²) três vezes menor que a área ativa do material Pt/C (4,81 cm²). No entanto observa-se um deslocamento considerável do início da oxidação de CO para menores valores de potencial para o material Pt₃Nb/C.

Figura 8 - Stripping de CO obtidos a 10 mV s⁻¹, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C. Resultados normalizados em relação a área do eletrodo 0,196 cm².

O deslocamento do início da oxidação do CO para menores valores de potencial para o material Pt₃Nb/C apresenta-se ainda mais evidente quando a célula eletroquímica é acoplada a um espectrômetro de massas (DEMS), Figura 9, o que permite a detecção on-line do CO₂ formado em função do potencial do eletrodo.

Figura 9 - Stripping de CO obtidos a 10 mV s^{-1} , correntes correspondentes ao sinal do íon de $m/z = 44 \text{ CO}_2^+$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C .

Esses resultados revelam a maior tolerância a CO do material $\text{Pt}_3\text{Nb/C}$, justificada principalmente pela diminuição da energia de adsorção do CO sobre a Pt em virtude do preenchimento dos níveis eletrônicos 5d da Pt devido a presença do Nb no material bimetálico, além de possíveis substratos de Nb_xO_y que atuam como fornecedores de espécies oxigenadas para a reação de eletroxidação de CO a CO_2 . Devido ao mecanismo da reação necessitar de espécies oxigenadas, é provável que essas espécies presentes na superfície dos óxidos de nióbio auxiliem o fenômeno verificado. Os resultados de stripping de CO estão de acordo com outros apresentados na literatura para o sistema $\text{Pt-Nb}_x\text{O}_y/\text{C}$.³⁸

4.1.3 Resultados na célula a combustível unitária

Na Figura 10 são ilustradas as curvas de potencial da célula unitária vs. densidade de corrente para as células a combustível com membrana de Nafion® 115 e ânodos de Pt/C e $\text{Pt}_3\text{Nb/C}$ alimentados com H_2 e H_2 contendo 100 ppm de CO.

Figura 10 - Curvas de potencial da célula vs. densidade de corrente para os diferentes catalisadores estudados, (■ Pt/C H₂, □ Pt/C H₂/CO, ● Pt₃Nb/C H₂, ○ Pt₃Nb/C H₂/CO). Célula operando com membrana de Nafion® 115, resultados normalizado em relação à área geométrica do eletrodo 4,62 cm². (a) Célula operando a 70 °C. (b) Célula operando a 90 °C

As células com ânodos com o material Pt₃Nb/C apresentaram um melhor desempenho quando comparadas as células com o catalisador comercial Pt/C no ânodo, confirmando a maior tolerância a CO do material contendo Nb. A 70 °C, podemos observar uma diminuição acentuada do desempenho da célula com Pt/C no ânodo em densidades de corrente acima de

100 mA cm^{-2} . Esse comportamento é típico da Pt, devido principalmente ao bloqueio dos sítios ativos na presença de CO, limitando de forma considerável o desempenho do eletrocatalisador, que só se recupera em baixos potenciais de célula ou altos sobrepotenciais no ânodo.³⁹ A 90°C o desempenho da célula com o material $\text{Pt}_3\text{Nb/C}$ melhora consideravelmente. MURKERJEE *et al.*⁴⁰ atribuíram a maior tolerância ao CO com o aumento da temperatura, principalmente à diminuição do recobrimento superficial dos átomos de Pt e à antecipação da oxidação de CO via o mecanismo conhecido como Langmuir-Hinshelwood.

Assim como nos experimentos eletroquímicos em camada ultrafina, também foram obtidas curvas de *stripping* de CO potenciodinâmico na célula a combustível, com o cátodo atuando como eletrodo de referência de hidrogênio, Figura 11.

Figura 11 - Stripping de CO obtidos na célula a combustível unitária a 70°C e 90°C . Resultados normalizados em relação a área geométrica do eletrodo $4,62 \text{ cm}^2$.

O potencial de eletroxidação de CO a CO_2 diminui com o aumento da temperatura de operação da célula, no entanto, o mesmo comportamento discutido anteriormente para os experimentos na célula eletroquímica de três eletrodos foi observado. Contudo, nota-se principalmente para o material Pt/C uma diminuição na magnitude de densidade de corrente e de produção de CO_2 verificada por espectrometria de massas, Figura 12, devido principalmente à diminuição da energia de adsorção do CO com a elevação da temperatura de operação da célula.⁴¹

Figura 12 - Stripping de CO obtidos a 10 mV s^{-1} , corrente correspondente ao sinal do íon de $m/z = 44 \text{ CO}_2^+$, obtidos na célula a combustível unitária a 70°C e 90°C .

No caso da célula com o material Pt₃Nb/C no ânodo não se observa uma diminuição do desempenho tão acentuada como na célula com Pt/C. Isso pode ser claramente observado nas Figura 13, onde os efeitos benéficos do Nb no catalisador Pt₃Nb/C refletem em um menor sobrepotencial associado a introdução de CO no fluxo de combustível.

Figura 13 (a) - Densidade de corrente vs. sobrepotencial da célula, (■ Pt/C 70 °C, □ Pt/C 90 °C, ● Pt₃Nb/C 70 °C, ○ Pt₃Nb/C H₂ 90 °C). Sistema operando com membrana de Nafion® 115 a 70 e 90 °C.

Figura 13 (b) - Corrente iônica dI vs. sobrepotencial da célula obtidos com o auxílio do espectrômetro de massas, $dI = I/I_0$ com $I = \text{sin}al\ m/z\ 44$ com H₂/CO e $I_0 = \text{sin}al\ m/z\ 44$ com H₂ puro. O sobrepotencial é $\eta = E_{H_2} - E_{H_2/CO}$ e está associado à substituição do H₂ puro por H₂ + 100 ppm de CO. Sistema operando com membrana de Nafion® 115, (■ Pt/C 70 °C, □ Pt/C 90 °C, ● Pt₃Nb/C 70 °C, ○ Pt₃Nb/C H₂ 90 °C).

Os resultados das Figuras 13 evidenciados pelos experimentos de espectrometria de massas acoplado ao ânodo da célula a combustível, mostram que para ambos eletrocatalisadores ocorre um aumento do desempenho na presença de CO com o aumento da temperatura. É importante observar, no entanto, que as curvas a 70 °C do Pt₃Nb/C são equivalentes às curvas a 90 °C do Pt/C, demonstrando definitivamente o melhor desempenho do eletrocatalisador Pt₃Nb/C em relação a Pt/C frente a reação de eletroxidação de H₂/CO em células a combustível que operam em baixas temperaturas.

Com o intuito de ilustrar as implicações práticas dos resultados apresentados e discutidos para a célula a combustível operando com H₂ e H₂/CO, são apresentadas curvas de densidade de potência, Figura 14. O principal objetivo ao se utilizar uma célula a combustível é extrair elevadas densidades de potência em potenciais de célula relativamente altos.

Figura 14 (a) - Curvas de potencial da célula vs. densidade de potência para os diferentes eletrocatalisadores estudados, (■ Pt/C H₂, □ Pt/C H₂/CO, ● Pt₃Nb/C H₂, ○ Pt₃Nb/C H₂/CO). Célula operando com membrana de Nafion® 115. Resultados normalizados em relação à área geométrica do eletrodo 4,62 cm². (a) Célula operando a 70 °C. (b) Célula operando a 90 °C.

Podemos observar que a célula com o material Pt₃Nb/C presente no ânodo gera 150 mW cm⁻² a mais quando comparada a célula com Pt/C, no potencial de célula de 0,7 V, considerando o uso de H₂ contaminado com 100 ppm de CO como combustível tanto a 70 °C com a 90 °C. Esses resultados, equivalentes a outros descritos na literatura, colocam o material Pt₃Nb/C como um eletrocatalisador promissor em termos de uso em ânodos de células a combustível que utilizam H₂ contaminado e que operam em temperaturas baixas.

4.2 Estudo da estabilidade eletroquímica de Nb_2O_5 como suporte para nanopartículas de Pt frente a Reação de Redução de Oxigênio

4.2.1 Caracterização estrutural

4.2.1.1 Difração de Raios X

A Figura 15 apresenta os difratogramas obtidos para os dois materiais $\text{Pt-Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ sintetizados e para o material comercial Pt/C 20% E-TEK. Observa-se que os difratogramas dos materiais em estudo apresentam picos pouco intensos em $2\theta = 40^\circ, 46^\circ, 67^\circ, 82^\circ$ e 86° correspondentes aos planos cristalográficos: (111), (200), (220), (311) e [(222) não claramente evidenciado], respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da platina, além do pico largo em $2\theta = 25^\circ$ correspondente ao suporte de carbono.⁴²

Figura 15 - Difratogramas de Raios X dos materiais Pt/C , $\text{Pt-Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 20-80 e $\text{Pt-Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 50-50.

Em todos os casos, a presença de picos largos indica que os materiais são nanoestruturados com pequenos tamanhos de cristalito. A ausência de picos de difração referentes ao Nb_2O_5 sugere que essas espécies encontram-se na forma amorfa. A composição atômica dos catalisadores determinada por EDX, os valores do tamanho médio de cristalito e os parâmetros de rede estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores das composições em massa Pt:Nb:C obtidas com o auxílio da técnica de Energia Dispersiva de Raios X e dos tamanhos de cristalito e parâmetros de rede obtidos a partir dos dados de Difração de Raios X

Material	Pt:Nb:C Razão em massa (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (nm)
Pt/C	20:80	2,3	0,3908
Pt-Nb₂O₅/C 20-80	21:5:74	2,7	0,3918
Pt-Nb₂O₅/C 50-50	22:14:64	3,2	0,3920

Analisando as porcentagens em massa determinadas por EDX, observa-se que o método de redução com ácido fórmico leva a aproximadamente 20 % em massa de Pt para os dois materiais suportados em Nb₂O₅/C, e que o material Pt-Nb₂O₅/C 20-80 tem aproximadamente 3 vezes menos Nb₂O₅ que o Pt-Nb₂O₅/C 50-50, o que está de acordo com as quantidades pré-estabelecidas dos precursores. Os valores dos tamanhos de cristalito para os materiais sintetizados indicam a priori que o método de síntese mostra-se adequado para a produção de nanopartículas de Pt suportadas. Quanto aos parâmetros de rede observa-se um aumento significativo dos valores para os materiais com Pt suportada no óxido de nióbio, o que pode neste caso estar associado a uma expansão da rede cristalina da Pt devido a tensões superficiais causadas pelo Nb₂O₅.¹⁵

4.2.1.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

Os espectros obtidos, usando-se a técnica de Fotoelétrons Excitados por Raios X, dos níveis de energia 4f_{5/2} e 4f_{7/2} da Pt nos materiais avaliados são apresentados na Figura 16. As linhas com maiores intensidades em todos os casos são referentes ao estado Pt⁰ com picos em aproximadamente 70,8 e 74,1 eV. Os outros picos correspondentes encontram-se em 71,6 e 75 eV referentes a Pt²⁺ e 74 e 77,3 eV para Pt⁴⁺.

Figura 16 - Espectros de Fotoelétrons Excitados por Raios X dos níveis de energia $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$ para (a) Pt/C comercial, (b) Pt-Nb₂O₅/C 20-80 e (c) Pt-Nb₂O₅/C 50-50.

As energias de ligação correspondentes para as diferentes espécies de Pt e a porcentagem atômica de cada espécie estão apresentadas na Tabela 6. As energias de ligação para todas as espécies estão de acordo com os dados na literatura, com Pt⁰, Pt²⁺OH₂, Pt⁴⁺O₂ e Pt⁴⁺O₂.*n*H₂O. O estado de oxidação Pt⁰ prevalece em todos os materiais, no entanto, observa-se uma maior quantidade percentual dessa espécie nos materiais suportados em Nb₂O₅/C. A presença do Nb₂O₅ na superfície leva a um menor grau de oxidação dos átomos de Pt, devido principalmente a efeitos sinérgicos gerados pela interface metal/óxido, reduzindo as quantidades de espécies Pt²⁺ e Pt⁴⁺.³⁵

Tabela 6 - Energias de ligação (eV) correspondentes aos estados de oxidação Pt^0 , Pt^{2+} , Pt^{4+} e Nb^{5+} com suas respectivas porcentagens atômicas.

Material	Estado de Oxidação	Energia de ligação (eV)				Porcentagem atômica (%)
		Pt 4f _{5/2}	Pt 4f _{7/2}	Nb 3d _{3/2}	Nb 3d _{5/2}	
Pt/C	Pt^0	74.1	70.8	-----	-----	48.4
	Pt^{2+}	75.3	71.8	-----	-----	39.3
	Pt^{4+}	77.4	73.9	-----	-----	12.3
Pt-Nb ₂ O ₅ /C 20-80	Pt^0	74.1	70.8	-----	-----	50.9
	Pt^{2+}	75.0	71.6	-----	-----	40.5
	Pt^{4+}	77.3	74.0	-----	-----	8.7
	Nb^{5+}	-----	-----	210.3	207.5	100
Pt-Nb ₂ O ₅ /C 50-50	Pt^0	74.1	70.7	-----	-----	52.2
	Pt^{2+}	75.1	71.6	-----	-----	37.9
	Pt^{4+}	77.3	74.0	-----	-----	9.9
	Nb^{5+}	-----	-----	210.2	207.5	100

Na Figura 17 são apresentados os espectros de Fotoelétrons Excitados por Raios X correspondentes aos níveis de energia 3d_{5/2} e 3d_{3/2} do Nb.

Figura 17 - Espectros de Fotoelétrons Excitados por Raios X dos níveis de energia 3d_{3/2} e 3d_{5/2} para (a) Pt-Nb₂O₅/C 20-80 e (b) Pt-Nb₂O₅/C 50-50.

Os picos têm energias em aproximadamente 207,5 e 210,3 eV, referente ao estado de oxidação Nb^{5+} . Como esperado, todo o Nb presente nas amostras sintetizadas encontra-se na forma Nb_2O_5 , no entanto a contagem de fotoelétrons por segundo em relação a espécie Nb^{5+} é maior para o material Pt- Nb_2O_5 /C 50-50 que a observada para o material Pt- Nb_2O_5 /C 20-80, devido a maior quantidade em massa de Nb_2O_5 na superfície do primeiro material, o que está de acordo com os dados de Energia dispersiva de Raios X.

4.2.1.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A Figura 18 apresenta os espectros de absorção de raios X na borda L_3 da Pt para o material Pt/C e para os materiais contendo as nanopartículas de Pt suportada em Nb_2O_5 /C. Os experimentos foram realizados com o eletrodo de trabalho polarizado em (0,45 V vs. ERH, região de potencial da dupla camada elétrica) e (0,9V vs. ERH, região de formação de espécies oxigenadas nos átomos de Pt na superfície das nanopartículas.

Figura 18 (a) - Espectros de XAS, região XANES na borda L_3 da Pt para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt- Nb_2O_5 /C 20-80 e Pt- Nb_2O_5 /C 50-50 em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 25 °C. (a) 0,45 V vs. ERH. (b) 0,9 V vs. ERH.

Nota-se que nos potenciais avaliados a intensidade de absorção aumenta devido a presença do Nb₂O₅ e que o material Pt-Nb₂O₅/C 50-50 possui uma magnitude de absorção maior que aquela observada para o material Pt-Nb₂O₅/C 20-80. Como discutido anteriormente a intensidade da absorção está relacionada ao nível de ocupação dos estados eletrônicos 5d da Pt. Em 0,45 V vs. ERH, região de potencial onde as nanopartículas de Pt não estão sujeitas a oxidação por espécies óxido-hidróxido, fica claro a ação do Nb₂O₅ retirando densidade eletrônica e consequentemente aumentando a vacância no nível 5d da Pt. Em 0,9 V vs. ERH observa-se um aumento da absorção para todos os três materiais avaliados, devido principalmente as espécies oxigenadas que se formam na superfície nesse potencial.

4.2.2 Caracterização eletroquímica em camada ultrafina

4.2.1 Voltametrias cíclicas

A Figura 19 mostra as voltametrias cíclicas para os três eletrocatalisadores avaliados. Podemos observar para todos os materiais o comportamento típico de um eletrodo de Pt imerso em uma solução de H₂SO₄. A faixa de potenciais de 0 a 0,4 V vs. ERH corresponde a região onde ocorrem os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio. De 0,4 a 0,8 V vs. ERH temos a região denominada de dupla camada elétrica onde os processos são não faradáicos. Entre 0,8 e 1,2 V vs. ERH verificamos na varredura de baixos para altos potenciais o processo de oxidação superficial das nanopartículas de Pt inicialmente relacionados a adsorção de OH⁻ proveniente

da H_2O , e de altos para baixos potenciais observamos um pico relacionado à redução dos óxidos que se formaram na superfície.¹⁷

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} , em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . Resultados normalizados em relação a área do eletrodo $0,385 \text{ cm}^2$.

Nesse caso as principais diferenças observadas tanto na região de hidrogênio quanto na região de formação e redução dos óxidos estão relacionadas a distribuição de tamanho das nanopartículas dos três eletrocatalisadores e a quantidade de sítios Pt^0 que foram verificados por XPS. Na região da dupla camada observamos uma pequena diminuição nas correntes de carregamento para os materiais suportados em Nb_2O_5 devido a presença do óxido.

4.2.2 Voltametrias de eletroxidação de CO adsorvido (Stripping de CO)

Com o objetivo de verificar os efeitos eletroquímicos do desgaste dos eletrocatalisadores, foram realizados testes de Stripping de CO antes e após um teste de degradação eletroquímica (ver parte experimental pag. 28). Os resultados dos experimentos de stripping de CO potenciodinâmico estão apresentados na Figura 20. Na região de potenciais entre $0,1$ e $0,4 \text{ V vs. ERH}$ observa-se a ausência de picos referentes à dessorção de hidrogênio, definindo-se somente correntes de carregamento da dupla camada elétrica. Esse fato mostra que a adsorção de CO foi efetiva, bloqueando completamente os sítios de Pt.

Figura 20 - Stripping de CO obtidos a 10 mV s^{-1} , em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . Resultados normalizados em relação a área do eletrodo $0,385 \text{ cm}^2$. (a) Resultados obtidos antes do teste de degradação. (b) Resultados obtidos após o teste de degradação.

Observa-se um deslocamento considerável do início da oxidação de CO para menores valores de potencial para os materiais Pt-Nb₂O₅/C. Esses resultados revelam que os substratos de Nb₂O₅ atuam como fornecedores de espécies oxigenadas para a reação de oxidação de CO a CO₂, evidenciando claramente a forte interação entre as nanopartículas e o substrato de Nb₂O₅. Quanto maior a quantidade de óxido presente no suporte maior foi o deslocamento para menores

potenciais observado. Os resultados de stripping de CO estão de acordo com outros apresentados na literatura para o sistema Pt-Nb_xO_y/C (Chun *et al.*, 2010).

A partir dos resultados de stripping de CO também foi possível determinar a área eletroquimicamente ativa dos três eletrocatalisadores e quanto se perde de área ativa após o teste de degradação, Tabela 7.

Tabela 7 - Valores da área eletroquimicamente ativa antes e após o teste de degradação e a porcentagem de área perdida. Valores obtidos a partir dos dados de stripping de CO.

Material	Área de CO (cm ²)	Área de CO (cm ²)	Área de CO
	Antes do teste	Após o teste	perdida (%)
Pt/C	4,5	2,25	50
Pt-Nb ₂ O ₅ /C 20-80	4,3	2,6	40
Pt-Nb ₂ O ₅ /C 50-50	4,1	2,9	30

Os resultados de Stripping de CO são a primeira demonstração a partir de um experimento eletroquímico que mostram a forte interação das nanopartículas de Pt com o Nb₂O₅ e como o óxido presente no suporte leva a uma maior estabilidade em relação a diminuição da área ativa após um teste de degradação eletroquímica.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia da superfície dos eletrocatalisadores e a distribuição do tamanho das nanopartículas de Pt representada por histogramas antes e após o teste de degradação eletroquímica foram determinados por Microscopia Eletrônica de Transmissão, Figuras 21.

Figura 21 - Imagens TEM coletadas em uma mesma região do porta espécime e seus respectivos histogramas para o material **Pt/C**. (a) Imagem coletada antes do teste de durabilidade e (b) imagem coletada após o teste de durabilidade.

Figura 21 - Imagens TEM coletadas em uma mesma região do porta espécime e seus respectivos histogramas para o material **Pt-Nb₂O₅/C 20-80**. (c) Imagem coletada antes do teste de durabilidade e (d) imagem coletada após o teste de durabilidade.

Figura 21 - Imagens TEM coletadas em uma mesma região do porta espécime e seus respectivos histogramas para o material **Pt-Nb₂O₅/C 50-50**. (e) Imagem coletada antes do teste de durabilidade e (f) imagem coletada após o teste de durabilidade.

A distribuição do tamanho de partícula antes e após o teste de durabilidade mostram uma variação de aproximadamente 0,6 nm para os materiais Pt/C e Pt-Nb₂O₅/C 20-80 e de apenas 0,3 para o material Pt-Nb₂O₅/C 50-50. O aumento do tamanho das nanopartículas em geral leva a uma diminuição da área eletroquímica e consequentemente a um decréscimo da atividade eletrocatalítica. Os processos que prejudicam o desempenho dos eletrocatalisadores ao longo do tempo, principalmente no cátodo que está sujeito a maiores valores de potencial elétrico e a um ambiente altamente oxidante devido a presença de O₂, são a dissolução e redeposição e a migração e coalescência das nanopartículas. As nanopartículas de Pt tendem a se aglomerar devido principalmente à sua alta energia de superfície, sendo que a migração ocorre em razão da presença de campos elétricos e a dissolução no eletrólito devido ao potencial elétrico. É importante verificar que os dados de TEM corroboram com aqueles obtidos a partir dos experimentos de stripping de CO, onde observou-se que a perda de área eletroquimicamente ativa diminui à medida que aumentados a quantidade em massa de Nb₂O₅ no suporte das nanopartículas de Pt.

4.2.4 Reação de Redução de Oxigênio

Curvas de voltametria linear na presença de oxigênio para os três materiais estudados, Figura 22 foram obtidas com o objetivo de determinar a atividade dos eletrocatalisadores em relação a reação de redução de oxigênio antes e após o teste de estabilidade.

Figura 22 - Curvas de redução de O_2 obtidas a 5 mV s^{-1} de 1 V a 0,1 V vs. ERH para o material Pt/C. Eletrólito com H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com todas as curvas obtidas a 25°C . Correntes normalizadas em relação a área geométrica do eletrodo $0,385 \text{ cm}^2$. (a) Curvas obtidas antes do teste de durabilidade (b) Curvas obtidas após o teste de estabilidade.

Figura 22 - Curvas de redução de O_2 obtidas a 5 mV s^{-1} de 1 V a 0,1 V vs. ERH para o material Pt-Nb $_2$ O $_5$ /C 20-80. Eletrólito com H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com todas as curvas obtidas a 25°C . Correntes normalizadas em relação a área geométrica do eletrodo $0,385 \text{ cm}^2$. (c) Curvas obtidas antes do teste de durabilidade (d) Curvas obtidas após o teste de estabilidade.

Figura 22 - Curvas de redução de O_2 obtidas a 5 mV s^{-1} de 1 V a 0,1 V vs. ERH para o material Pt-Nb₂O₅/C 50-50. Eletrólito com H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com todas as curvas obtidas a 25 °C. Correntes normalizadas em relação a área geométrica do eletrodo 0,385 cm². (e) Curvas obtidas antes do teste de durabilidade (f) Curvas obtidas após o teste de estabilidade.

Essas curvas foram adquiridas usando-se o eletrodo de trabalho na configuração de eletrodo de disco rotatório. A rotação do eletrodo gera uma convecção forçada levando a um transporte mais rápido das espécies que se aproximam e se afastam da superfície do eletrodo. As curvas apresentadas na Figura 22 apresentam o perfil esperado para a reação de redução de oxigênio em eletrocatalisadores constituídos por nanopartículas de Pt suportadas testados na configuração de eletrodo de disco rotatório. Uma curva de redução de oxigênio pode ser dividida em três regiões. Na região entre 1 e 0,9 V vs. ERH, o processo de redução ocorre sob controle de transferência de carga, onde a transferência de elétrons do eletrodo para as espécies oxigenadas geradas pela adsorção do O_2 é o fator limitante. Na região entre 0,9 e 0,6 vs. ERH tanto a transferência de carga quanto o transporte de massa influenciam na velocidade do processo. Finalmente entre 0,6 e 0,1 vs. ERH a reação é governada pelo transporte de massa, onde a chegada de O_2 torna-se o fator limitante na velocidade e por consequência observamos uma corrente constante denominada de corrente limite.⁴³

As curvas de voltametria linear na presença de oxigênio em várias velocidades de rotação do eletrodo de trabalho para os três materiais avaliados foram utilizadas para a construção do gráfico de Levich, Figura 23. Os diagramas de Koutecky-Levich foram calculados a partir da corrente no potencial de 0,7 V vs. ERH.

Figura 23 - Diagramas de Levich para os materiais Pt/C, Pt-Nb₂O₅/C 20-80 e Pt-Nb₂O₅/C 50-50. Dados obtidos em várias velocidades de rotação do eletrodo de trabalho a partir da corrente no potencial de 0,7 V vs. ERH.

Para a reação de primeira ordem, onde a difusão de oxigênio é a etapa determinante da velocidade da reação em altos potenciais, a densidade de corrente limite difusional obtida em eletrodo de disco rotatório pode ser calculada usando a equação de Levich:

$$I_d = B \omega^{-1/2} \text{ com } B = 0,62\eta FAD^{2/3}v^{-1/6}C_o^0$$

onde I_d é a corrente limite difusional e ω é a velocidade angular ou de rotação do eletrodo (rad s^{-1}). B é coeficiente angular da reta, coeficiente de Levich, onde η é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday ($96485,3 \text{ C mol}^{-1}$), A é a área do eletrodo ($0,385 \text{ cm}^2$), D é o coeficiente de difusão do oxigênio ($1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), v é a viscosidade cinemática do eletrólito ($1,19 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e C_o^0 é a solubilidade do oxigênio no meio ($1,10 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$).⁴⁴

Após determinar os coeficientes de Levich, foram calculados o número de elétrons por molécula de oxigênio envolvidos no processo de redução. Os valores encontrados foram 4 para o material Pt/C, 4,02 para o Pt-Nb₂O₅/C 20-80 e 4,34 para o material Pt-Nb₂O₅/C 50-50. Os valores referentes ao número de elétrons indicam que a reação de redução de oxigênio segue preferencialmente o mecanismo via 4-elétrons, o que está de acordo com a literatura para eletrocatalisadores Pt/C.⁴⁵

As atividades eletrocatalíticas para a reação de redução de oxigênio nos três materiais estudados foram avaliadas a partir da construção de curvas de Tafel, Figura 24, corrigidas por transporte de massa, obtidas normalizando-se as correntes pela área ativa calculada usando-se os dados de *Stripping* de CO para cada material. A correção por transporte de massa pode ser expressa pela equação a seguir:

$$i_K = (I_d \times I) / (I_d - I),$$

onde I_d é a corrente limite difusional, I é a corrente das curvas de polarização e i_K é a corrente puramente cinética. Portanto as curvas de Tafel podem ser expressas como potencial vs. $\log i_K$.

Figura 24 - Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a reação de redução de oxigênio e H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 25 °C. (a) Diagramas construídos a partir das curvas de redução de oxigênio a 1600 rpm antes do teste de estabilidade. (b) Diagramas construídos a partir das curvas de redução de oxigênio a 1600 rpm após o teste de estabilidade. Correntes normalizadas pela área ativa de CO.

Observa-se que as curvas de Tafel apresentam, em todos os casos, duas regiões lineares, uma com coeficiente angular de aproximadamente 60 mV dec^{-1} na região de potenciais em que a Pt está recoberta por óxidos e outra região com inclinação de aproximadamente 120 mV dec^{-1} na região da dupla camada. Em potenciais acima de $0,85 \text{ V vs. ERH}$, o grau de recobrimento da superfície por oxigênio adsorvido ou por óxidos hidratados é elevado e ocorre sob as condições de adsorção correspondentes à isoterma de Temkin. Em potenciais abaixo de $0,85 \text{ V vs. ERH}$, o grau de recobrimento por óxidos é baixo e a adsorção corresponde às condições da isoterma de Langmuir.¹⁷

A avaliação quantitativa da reatividade dos materiais em relação a reação de redução de oxigênio foi feita a partir da determinação das correntes cinéticas obtidas em $0,9 \text{ V vs. ERH}$, Tabela 8.

Tabela 8 - Correntes cinéticas em $0,9 \text{ V vs. ERH}$ obtidas a partir das curvas de Tafel antes e após o teste de estabilidade. Correntes normalizadas pela área ativa de CO.

Material	i_k	i_k
	($\mu\text{A cm}^{-2} \text{ co}$)	($\mu\text{A cm}^{-2} \text{ co}$)
	Antes do teste	Após o teste
Pt/C	12,3	5,1
Pt-Nb ₂ O ₅ /C 20-80	8,2	5,8
Pt-Nb ₂ O ₅ /C 50-50	17,4	7,4

Avaliando os dados da Tabela 8 podemos observar que o material Pt-Nb₂O₅/C 50-50 é o que apresenta o melhor desempenho em termos de densidade de corrente em um determinado potencial. No entanto o material Pt-Nb₂O₅/C 20-80 não segue a mesma tendência, como esperado, mesmo com uma pequena quantidade de óxido presente no suporte para as nanopartículas.

A atividade eletrocatalítica de nanopartículas de Pt em relação a reação de redução de oxigênio pode ser discutida em termos da distribuição de tamanho das nanopartículas de Pt, distância dos sítios Pt-Pt, densidade eletrônica ou de estados da banda 5d e em termos da presença de óxidos como suportes.⁴⁶

Nesse caso específico é difícil determinar quais são os parâmetros estruturais que tem influência marcante no processo de redução de oxigênio. Entretanto, podemos observar que após o teste de degradação eletroquímica que leva a perda de área ativa, temos uma perda de reatividade que aumenta à medida que a quantidade de óxido no suporte diminui. Por terem maior estabilidade devido a presença do Nb₂O₅ junto com o carbono, os materiais sintetizados preservam uma maior área ativa após o teste de degradação, o que por consequência determina a maior atividade observada para esses materiais quando comparados ao material Pt/C.

4.2.3 Resultados na célula a combustível unitária

Na Figura 25 são ilustradas as curvas de potencial da célula unitária *vs.* densidade de corrente para as células a combustível H₂/O₂ com membrana de Nafion® 115 e cátodos com os materiais Pt/C, Pt-Nb₂O₅/C 20-80 Pt-Nb₂O₅/C 20-80 e Pt-Nb₂O₅/C 50-50.

Figura 25 - Curvas de potencial da célula vs. densidade de corrente para os diferentes catalisadores estudados. Célula operando a 85 °C com H₂/O₂ e membrana de Nafion® 115, resultados normalizado em relação à área geométrica do eletrodo 4,62 cm². (a) Resultados obtidos antes do teste de degradação. (b) Resultados obtidos após o teste de degradação.

A princípio as curvas de polarização coletadas apresentaram perfis semelhantes, gerando aproximadamente 1,4 A cm² de densidade de corrente no potencial de célula de 0,5 V. Após o teste de durabilidade dos materiais presentes no cátodo, onde o ânodo foi usado como eletrodo de referência de hidrogênio, novas curvas de polarização foram coletadas, demonstrando a maior estabilidade dos materiais suportados em Nb₂O₅/C. A curvas de polarização a 85 °C mostram que a célula a combustível com o material Pt-Nb₂O₅/C 50-50 no cátodo perde apenas

0,1 A cm² de densidade de corrente em um potencial de célula de 0,5 V após o teste de estabilidade. A célula com o material Pt-Nb₂O₅/C 20-80 perde 0,3 A cm² e a célula com o material Pt/C no cátodo perde 0,4 A cm² no potencial avaliado.

Assim como na discussão dos resultados de tolerância a CO, com o intuito de ilustrar as implicações práticas dos resultados apresentados e discutidos para a célula a combustível usando H₂/O₂, são mostradas curvas de densidade potência, Figura 26. Como discutido anteriormente o principal objetivo ao se utilizar uma célula a combustível é extrair elevadas densidades de potência em potenciais de célula relativamente altos.

Figura 26 - Curvas de densidade de potência da célula vs. densidade de corrente para os diferentes catalisadores estudados. Célula operando a 85 °C com H₂/O₂ e membrana de Nafion® 115, resultados normalizado em relação à área geométrica do eletrodo 4,62 cm². (a) Resultados obtidos antes do teste de degradação. (b) Resultados obtidos após o teste de degradação.

Finalmente, as curvas de potência a 85 °C mostram que a célula com material Pt-Nb₂O₅/C 50-50 no cátodo perde apenas 50 mW cm² de densidade de potência em um potencial de célula de 0,5 V após o teste de estabilidade enquanto a célula com o material Pt-Nb₂O₅/C 20-80 perde 150 mW e a célula com o material Pt/C no cátodo perde 200 mW cm² no mesmo potencial determinado. Esses resultados demonstram de forma definitiva o efeito benéfico da presença do Nb₂O₅ em conjunto com o carbono promovendo um aumento da estabilidade do conjunto nanopartículas/suporte no cátodo de uma célula a combustível de eletrólito polimérico.

5 CONCLUSÕES

5.1 Estudo da tolerância a CO de um eletrocatalisador $\text{Pt}_3\text{Nb/C}$

Inicialmente o método de impregnação com posterior tratamento térmico em atmosfera redutora mostrou-se adequado para a síntese do material $\text{Pt}_3\text{Nb/C}$. Os difratogramas de raios X mostraram evidências da formação de uma estrutura $\text{Pt}_3\text{Nb-Nb}_x\text{O}_y$, com os dados de microscopia eletrônica indicando que mesmo após tratamento térmico a 1000 °C é possível ter uma boa distribuição do tamanho das nanopartículas. Os dados de Energia Dispersiva de Raios X mostram que a relação atômica Pt:Nb e a quantidade em massa de metal em relação ao suporte de carbono estão muito próximos do que foi previamente determinado. A partir dos espectros de Fotoelétrons Excitados por Raios X foi possível verificar a presença de três estados de oxidação do Nb na superfície, demonstrando que o método de redução foi realmente eficiente. Os resultados de absorção de raios X mostraram que a um preenchimento dos níveis eletrônicos na banda 5d da Pt devido a presença do Nb na estrutura, e que esse efeito tem uma influência marcante nas respostas eletroquímicas observadas para a reação de eletroxidação de CO. Os dados coletados na célula a combustível em conjunto com os dados extraídos com auxílio de um espectrômetro de massas mostraram definitivamente que o material $\text{Pt}_3\text{Nb/C}$ apresenta um desempenho muito superior a Pt/C em termos de tolerância ao CO presente no H_2 usado como combustível.

5.2 Estudo da estabilidade eletroquímica de Nb₂O₅ como suporte para nanopartículas de Pt frente a Reação de Redução de Oxigênio

A princípio a síntese de nanopartículas a partir da redução de íons em solução usando ácido fórmico como agente redutor mostrou-se adequado para formar partículas de Pt com uma boa distribuição de tamanho para aplicações em eletrocatalise. Os dados de Energia Dispersiva de Raios X mostram que as quantidades em massa desejadas de Nb₂O₅ estão presentes nos materiais sintetizados. Os espectros de Fotoelétrons Excitados por Raios X mostram que a presença do óxido durante o processo de síntese leva a um número maior de sítios Pt⁰. De acordo com os dados de Absorção de Raios X usando radiação sincrotron, devido a presença do óxido ocorre a retirada de densidade eletrônica da banda 5d da Pt levando a um pequeno aumento da absorção verificado para os materiais sintetizados em relação ao material comercial. Não a uma relação específica entre os resultados verificados por espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X e Absorção de Raios X com os dados eletroquímicos, no entanto, os resultados na célula a combustível estão de acordo com os resultados obtidos na célula de três eletrodos e verificados por microscopia eletrônica de transmissão, mostrando que o desempenho da célula diminui com o tempo de uso, principalmente devido a aglomeração das nanopartículas e corrosão do suporte de carbono. Em termos de estabilidade, a menor perda de área ativa verificada nos materiais suportados em Nb₂O₅/C aparentemente é o fator responsável pelo melhor desempenho desses materiais no cátodo em relação a reação de redução de oxigênio principalmente em longos períodos de operação da célula.

REFERÊNCIAS

- 1 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, n. 3, p. 268-271, 1989.
- 2 HOOGERS, G. **Fuel cell technology handbook**. Boca Raton: CRC, 2003. p. 4.
- 3 SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810-853, 2014.
- 4 LI, Q. F.; JESSEN, J. O.; BJERRUM, N. J. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 26, p. 4896-4915, 2003.
- 5 LINARES, J. J.; SANCHES, C.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Poly (2,5-bibenzimidazole) membranes: physico-chemical characterization focused on fuel cell applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 7, p. F194-F202, 2012.
- 6 GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- 7 RALPH, T. R.; HOGARTH, M. P. Catalysis for low temperature fuel cells. Part II: The anode challenges. **Platinum Metals Review**, v. 46, n. 3, p. 117-135, 2002.
- 8 TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
- 9 LOPES, P. P.; FREITAS, H. S.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of PEMFC anodes: mechanism and electrode designs. **Electrocatalysis**, v. 1, n. 4, p. 200-212, 2010.
- 10 IGARASHI, H.; FUJINO, T.; WATANABE, M. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 391, n. 1, p. 119-123, 1995.
- 11 LIN, W. F.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Catalysis of CO electrooxidation at Pt, Ru and PtRu alloy. An in situ FTIR study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 16, p. 3250-3257, 1999.

12 McBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 10, p. 3399-3404, 1995.

13 PAPAGEORGOPOULOS, D. C.; KEIJZER, M.; BRUIJIN, F. A. The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 2, p. 197-204, 2002.

14 KONOPKA, D. A.; LI, M.; ARTYUSHKOVA, K.; MARINKOVIC, N.; SASAKI, K.; ADZIC, R.; WARD, T. L.; ATANASSOV, P. Platinum supported on NbRu_yO_z as electrocatalyst for ethanol oxidation in acid and alkaline fuel cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 7, p. 3043-3056, 2011.

15 ROCHA, T. A.; LINARES, J. J.; COLMATI, F.; CIAPINA, E. G.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalytic Activity of Platinum-Niobium Nanoparticles for Ethanol Oxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 10, p. F650-F658, 2012.

16 NIKKUNI, F. R.; TICIANELLI, E. A.; DUBAU, L.; CHATENET, M. Identical-location transmission electron microscopy study of Pt/C and Pt-Co/C nanostructured electrocatalyst aging: effects of morphological and compositional changes on the oxygen reduction reaction. **Electrocatalysis**, v. 4, p. 104-116, 2013.

17 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2ª Ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. p. 139.

18 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, p. 981-1007, 2011.

19 BORUP, R.; MEYERS, J.; PIVOVAR, B.; KIM, Y. S.; MUKUNDA, R.; GARLAND, N.; MYERS, D.; WILSON, M.; GARZON, F.; WOOD, D.; ZELENAY, P.; MORE, K.; STROH, K.; ZAWODZINNSKI, 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.; IWASHITA, N. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 3904-3951, 2007.

20 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.

21 TAKABATE, K.; NODA, Z.; LYTH, S. M.; HAYASHI, A.; SASAKI, K. Cycle durability of metal oxide supports for PEFC electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 5074-5082, 2014.

22 SASAKI, K.; ZHANG, L.; ADZIC, R. R. Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 159-167, 2008.

23 BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Balanco Mineral Brasileiro**. Brasília, DNPM, 2001. p. 1-17.

24 ROCHA, T. A.; COLMATI, F.; CIAPINA, E. G.; LINARES, J. J.; GONZALEZ, E. R. Development of platinum-niobium as a CO tolerant catalyst for PEFC operating with CO contaminated hydrogen. **ECS Transactions**, v. 69, p. 57-66, 2015.

25 PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA NETO, A.; SOUSA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 6, p. 1-8, 2003.

26 SURYANARAYANA, C.; GRAN NORTON, M. **X- ray diffraction: a practical approach**. New York : Plenum Press, 1998. p. 263.

27 OHMA, A.; SHINOHARA, K.; IYAMA, A.; YOSHIDA, T.; DAIMARU, A. Membrane and catalyst performance targets for automotive fuel cells by FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG. **ECS Transactions**, v.41, p. 697-708, 2011.

28 RUSSELL, A. E.; ROSE, A. X-ray absorption spectroscopy of low temperature fuel cell catalysts. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4613-4635, 2004.

29 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, p. 537-541, 2005.

30 SOUSA JUNIOR, R.; COLMATI, F.; CIAPINA, E.; GONZALEZ, E. R. An analysis of X-ray absorption spectra in the XANES region of platinum-based electrocatalysts for low-temperature fuel cell. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, p. 1549-1557, 2007.

31 SOUSA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. a study using DEMS and in-situ FTIR techniques. **The Journal Physical Chemistry B**, v. 38, p. 9825-9830, 2002.

32 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.

33 SWANSON, H. E.; TATGE, E. **Standard X-ray diffraction powder patterns**. Washington: U.S. Government Printing Office, 1953. v. 1, p. 31. (National Bureau of Standards Circular, 539).

34 CAMPBELL, S. A.; RIDGE, M.; BURNABY, N. K. **Synthesis of stable and durable catalyst composition for fuel cell**. US n. 2012/0189943 A1, 2012.

35 CANEVARI, T. C.; ARENAS, L. T.; LANDRES, R.; CUSTODIO, R.; GUSHIKEM, Y. Simultaneous electroanalytical determination of hydroquinone and catechol in the presence of resorcinol at an SiO₂/C electrode spin-coated with a thin film of Nb₂O₅. **Analyst**, v. 138, p. 315-324, 2012.

36 YOSHITAKE, H.; IWASAWA, Y. Electronic metal support interaction in Pt catalyst under deuterium ethane reaction conditions and the microscopic nature of active sites. **Journal Physical Chemistry**, v. 96, p. 1329-1334, 1992.

37 SANTOS, V. P.; TREMILIOSE FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt (100) e Pt (110). **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 856-863, 2001.

38 CHUN, H.J.; KIM, D.B.; LIM, D.H.; LEE, W.D.; LEE, H.I. A synthesis of CO tolerant Nb₂O₅-promoted Pt/C catalyst for direct methanol fuel cell; its physical and electrochemical characterization. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 35, p. 6399-6408, 2010.

39 BIRSS V. I.; CHANG, M.; SEGAL, J. Platinum oxide film formation-reduction: an in-situ mass measurement study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 355, p. 181-191, 1993.

40 MUKERJEE, S.; URIAN, R. C.; LEE, S. J.; TICIANELLI, E. A., MCBREEN, J. Electrocatalysis of CO tolerance by carbon-supported PtMo electrocatalysts in PEMFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, p. A1094-A1103, 2004.

- 41 DAVIES, J. C.; TSOTRIDIS, G. Temperature-dependent kinetic study of CO desorption from Pt PEM fuel cell anodes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 112, n. 9, p. 3392-3397, 2008.
- 42 SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 75-84, 2003.
- 43 WATANABE, M.; TRYK, D. A.; WAKISAKA, M.; YANO, H.; UCHIDA, H. Overview of recent developments in oxygen reduction electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 187-201, 2012.
- 44 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.
- 45 PEREZ, J.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1329-1339, 1998.
- 46 ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R. Controlling the catalytic of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. **Angewandte Chemie**, v. 117, p. 2170-2173, 2005.