Claudia Sofia Nuñez Peñalva

Universidade de São Paulo

Instituto de Química de São Carlos

*Estudos de Estabilidade de Cátodos de
Pt-Cr/C nas Células a Combustível de Eletrólito Polimérico
Sólido*

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

Área de concentração: Físico-Química

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

São Carlos

2014

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus pais, Alejandrina Peñalva Pillco, Octaviano Nuñez Carlos, e à minha irmã, Erica Liliana Nuñez peñalva; que são o motivo da minha vida, por todo o apoio, carinho e alento que sempre me deram, apesar da distância, amo-os muito.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por cuidar sempre de mim e por ter-me dado uma família linda maravilhosa, meus queridos pais e minha valiosa irmã.

À minha querida família por ter acreditado sempre em mim, me ensinado a valorizar a vida, a lutar sempre para alcançar a meta e de mostrar-me a fortaleza de vocês diante das adversidades.

À minha mãe, Alejandrina, razão da minha luta constante, que sempre esteve comigo para dar-me força e seguir em frente, tens minha admiração, obrigado por ensinar-me que nada é impossível quando você quer, obrigada por ensinar-me a nunca dizer “não sei”, e sim a enfrentar a vida e ganhar; obrigado por ser valente, forte e seguir a meu lado; te amo muito.

Ao meu querido pai, Octaviano, por suas palavras de alento, por me ensinar sempre ser melhor, por todo esforço que realizas dia a dia por nossa família e sobretudo por estar sempre cuidando da minha mãe e minha irmã; eu te adoro.

À minha querida irmã, Erica Liliana, obrigada por me apoiar sempre e tomar conta da casa, eu te agradeço de todo coração por cuidar sempre de nossa mãe e nosso pai, obrigada por todos os esforços que realizas dia a dia para seguir triunfando. Sempre estarei contigo irmãzinha, te adoro muito Poshis.

Aos meus avós, Raymundo Peñalva e esposa Purificación, e os que já partiram para ficar com Deus, Honorato Nuñez e esposa Aquilina, meus tios, tias, primos (as), por suas palavras de alento e sempre haver acreditado em mim, os amo muito.

Ao Miguel Luna, por estar sempre do meu lado, pelo incentivo, paciência e força na reta final, obrigado por compartilhar e sorrir comigo, te amo.

À Prof. Dra. Joelma Perez, pela oportunidade e confiança em me aceitar para sua equipe de pesquisa como aluna de mestrado, pelo apoio, orientação, paciência e compreensão e pela amizade.

Ao Valdecir Paganin, pelas exaustivas explicações e ajudas em todas as etapas do mestrado, obrigada por estar sempre que o precisei, serei eternamente grata.

A todos os professores e funcionários do IQSC que diretamente ou indiretamente contribuíram para minha formação, tanto profissional como pessoal, durante meus estudos de mestrado no IQSC/USP.

À minha amiga Nathalia Abe, pela amizade e a enorme paciência que sempre demonstrou ao ensinar-me no tratamento e discussão dos dados, explicações e sugestões, obrigada por ter um bom coração e ter-me ajudado.

À minha amiga Patrícia Corradini, por ter-me brindado sua amizade, pela gentileza de sempre ajudar-me, obrigada pelo apoio e companheirismo, você é uma pessoa de bom coração.

Ao meu amigo Ayaz Hassan, obrigada pela amizade, e sua ajuda em parte deste trabalho.

Ao meu amigo André Sato, obrigada pela amizade, ideias, sugestões e conselhos em parte deste trabalho.

A todos meus amigos do laboratório pelo incentivo, ideias, explicações para a realização deste trabalho, obrigada por sempre ter me escutado e corrigir meu português, obrigada: Pietro Papa, Juliana Jacob, Rafael Marinho, Otávio Beruski, Thairo Rocha, Felipe Ibanhi, Gabriel Silva, Guilherme Sagliette, Martin Gonzalez, Wil Valenzuela, Jéssica Nogueira, Flávio Koxo, Rafael Reis, Sabrina Zignani, Murilo Cabral.

Aos meus amigos Peruanos, que sempre estiveram apoiando-me e acompanhando-me nos momentos de felicidade assim como nos momentos difíceis, obrigada: Irene Arias, Renato Barba, Edson Garambel, Carlos Gamarra, Max Carlos, etc.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela disponibilização das medidas de XPS e XAS.

Ao Jonas Ferreira e Mauro Fernandes, pelo auxílio e suporte.

Ao Márcio de Paula, do IQSC, pelas medidas de EDX.

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

À CAPES, pela bolsa de mestrado.

“A ciência sem a religião é manca, a religião sem a ciência é cega.”

Albert Einstein

RESUMO

A industrialização das células a combustível de eletrólito polimérico sólido ainda é um desafio, devido principalmente aos elevados preços dos catalisadores, da membrana, cinética lenta da reação de redução do oxigênio e estabilidade da célula. Neste trabalho a eficiência e a estabilidade de catalisadores nanoparticulados bimetálicos de Pt-Cr suportados em carbono de elevada área superficial foram estudadas para serem utilizados como cátodos em células a combustível de eletrólito polimérico sólido. A caracterização física destes materiais foi realizada através de técnicas como difração de raios-X (DRX), energia dispersiva de raios-X (EDX), absorção de raios-X (XAS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Para os estudos eletroquímicos dos catalisadores foram realizados levantamentos das curvas de polarização na célula unitária utilizando a membrana de Nafion®115, alimentadas com H₂ no ânodo e O₂/ar no cátodo em diferentes temperaturas e pressões, também foi utilizado a voltametria cíclica e stripping CO para a determinação da área ativa dos catalisadores e finalmente foram realizados os estudos de estabilidade simulando uma degradação acelerada mediante ciclos voltamétricos. Os resultados das curvas de polarização dos catalisadores comercial e preparados pelo método de poliol indicaram que com o aumento da quantidade de cromo obtem-se um decréscimo do desempenho. O catalisador Pt₃Cr preparado pelo método de impregnação apresentou o pior desempenho. Os catalisadores Pt₃Cr comercial e preparado pelo método do poliol possuem tamanhos de partícula muito próximos e diferentes quantidades de Cr na forma de liga, sendo que cromo no catalisador sintetizado pelo método de poliol apresenta-se na forma oxidada. Os resultados da degradação acelerada para estes catalisadores mostraram que o catalisador sintetizado pelo método de poliol apresentou melhor desempenho e estabilidade.

Palavras chaves: *catalisadores Pt-Cr, célula a combustível, redução de oxigênio.*

ABSTRACT

The commercialization of fuel cells is still a challenge of this technology, principally due to high price of the catalysts and membrane, slow kinetic of oxygen reduction reaction and stability of the cell. In this work the efficiency and stability of the nanoparticulated bimetallic PtCr supported on carbon of high surface area catalysts were studied to be used in the cathodes of proton exchange membrane fuel cell. The physical characterization of these materials was carried out by various techniques, such as X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray absorption spectroscopy (XAS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM). The catalysts were characterized electrochemically by measuring the polarization curves, which were recorded in a single cell, using Nafion®115 membrane with anode fed with H₂ and cathode fed with O₂/air. The gases used were saturated with milli-Q water at different temperatures and pressures. Cyclic voltammetry and CO stripping experiments were used to measure the active surface areas of the catalysts and finally the stability studies were conducted, simulating the accelerated degradation through the cyclic voltammetry. The polarization curves results of the catalysts prepared by polyol method and of commercial catalysts showed that with the increase in the quantity of chromium a decline in performance occurs. The Pt₃Cr catalyst prepared by impregnation method presented a poor performance. The catalysts prepared by polyol and commercial catalyst have near the same particle sizes and different amount of alloyed Cr, such that the chromium in polyol catalyst is present in oxides form. The accelerated degradation results showed that catalyst prepared by polyol method presented a better performance and stability

Keywords: Pt-Cr catalysts, fuel cell, oxygen reduction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Crescimento do consumo da Energia para o ano 2030, segundo os estudos da companhia BP (<i>British Petroleum</i>).....	16
Figura 2 – Porcentagens das diferentes formas de geração elétrica no Brasil realizada em estudos do ano 2012 por <i>Energy Information Administration</i> (EIA) dos EUA.....	18
Figura 3 – Representação de uma célula a combustível do tipo PEM (<i>Proton Exchange Membran</i>)	20
Figura 4 – Estrutura química do Nafion® e o comportamento dos grupos sulfônicos da membrana de Nafion® com moléculas de água.	22
Figura 5 – Esquema do mecanismo de reação de redução de oxigênio; via que envolve 4 elétrons ou dois elétrons.	24
Figura 6 – Esquema das possíveis: (a) rotas para adsorção de O ₂ , (b) rotas da RRO em meio ácido.	25
Figura 7 – Representação esquemática do princípio de absorção de Raios X, perto da borda (XANES) e a estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS).	35
Figura 8 – Difractogramas de raios-X dos catalisadores de Pt ₃ Cr/C sintetizados pelo método de poliol, com e sem tratamento térmico e para os catalisadores comerciais Pt ₃ Cr/C e Pt/C ETEK.....	41
Figura 9 – Difractogramas de raios-X dos catalisadores de PtCr/C sintetizados pelo método de poliol com e sem tratamento térmico e para os catalisadores comerciais PtCr/C e Pt/C ETEK.	41
Figura 10 – Difractogramas de raios-X dos catalisadores de Pt ₃ Cr/C sintetizados pelo método de impregnação, Pt ₃ Cr/C ETEK comercial e Pt/C ETEK.....	42
Figura 11 – Micrografias eletrônica de transmissão e histogramas para os catalisadores: (a)-(b) Pt ₃ Cr/C –poliol; (c) e (d) PtCr/C- método de poliol; (e) e (f) Pt ₃ Cr/C impregnação.	46
Figura 12 – XPS para os catalisadores Pt ₃ Cr/C para Pt 4f e Cr 2p, respectivamente: (a) e (b) método poliol; (c) e (d) comercial ETEK; (e) e (f) método de impregnação.....	48
Figura 13 – XPS para os catalisadores PtCr/C para Pt 4f e Cr 2p, respectivamente: (a) e (b) método poliol; (c) e (d) comercial ETEK.	49
Figura 14 – Espectro de XANES na borda L ₃ da platina (11564 eV) do catalisador de Pt- ETEK em diferentes potenciais.....	51

Figura 15 – Espectro de XANES na borda L_3 da platina (11564 eV) dos catalisadores de Pt_3Cr/C em 0,9 V vs. ERH.....	52
Figura 16 – Voltamograma do catalisador Pt_3Cr/C ETEK utilizando uma membrana de Nafion de espessura 115, a diferentes velocidades de varredura.	54
Figura 17 – Voltamogramas dos catalisadores Pt_3Cr/C comercial ETEK, impregnação e poliol; velocidade de varredura 50 mVs^{-1}	55
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos do catalisador Pt_3Cr/C para diferentes potencias de inversão da varredura, $v = 20\text{ mV/s}$, e curvas da relação da área de pico vs potencial da voltametria, respectivamente para os catalisadores: (a) e (b) método poliol; (c) e (d) comercial ETEK; (e) e (f) método de impregnação.....	56
Figura 19 – Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO por uma linha de base para os catalisadores de Pt_3Cr/C : (a) método do poliol e (b) ETEK. v : 10 mV.s^{-1}	57
Figura 20 – Curva de polarização do catalisador Pt_3Cr/C ETEK. Cátodo: fluxo de oxigênio (75°C), ânodo: fluxo de hidrogênio (85°C), célula 70°C	59
Figura 21 – Curvas de polarização para o catalisador Pt_3Cr/C ETEK, utilizando membrana de Nafion 115, Cátodo: fluxo de oxigênio, ânodo: fluxo de hidrogênio, condições de operação indicada na figura.	59
Figura 22 – Curvas de polarização para os catalisadores Pt_3Cr/C (a) ETEK e (b) poliol, utilizando membrana de Nafion 115, cátodo: ar em 1 atm e (3atm) e condições de operação da célula descrita na figura.	60
Figura 23 – Curva de polarização para os catalisadores (a) Pt_3Cr/C ETEK, poliol e impregnação e , (b) $PtCr/C$ ETEK e poliol. Utilizando membrana de Nafion 115, gás do cátodo: oxigênio (75°C) e do ânodo: hidrogênio (85°C); temperatura da célula 70°C	62
Figura 24 – Curva de polarização para os catalisadores (a) Pt_3Cr/C ETEK, poliol e impregnação e (b) $PtCr/C$ ETEK. Utilizando membrana de Nafion 115, gás do cátodo: ar pressurizado (3 atm) e temperatura de todo o sistema 70°C	62
Figura 25– Comparação da densidade de potência máxima obtidas das Figuras 23 e 24 para todos os catalisadores utilizando oxigênio ou ar no cátodo.	63
Figura 26– Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV S^{-1} (após as ciclagens entre 0,05 e 1,2 mV) para os catalisadores Pt_3Cr/C (a) poliol e (b) ETEK; do início até 3000 ciclos.	64
Figura 27 – Curvas de polarização, para o catalisador Pt_3Cr/C poliol. Temperatura da célula= 70°C , ânodo = 85°C e o cátodo = 75°C , utilizando no cátodo o gás oxigênio.....	65
Figura 28– Curvas de polarização, para o catalisador Pt_3Cr/C ETEK. Temperatura da célula= 70°C , ânodo = 85°C e o cátodo = 75°C , utilizando no cátodo o gás oxigênio.....	65

Figura 29- Curvas de polarização para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol e ETEK, Temperatura da célula=70 °C, ânodo = 85 °C e o cátodo =75 °C, gás cátodo: oxigênio . Número de ciclagens indicada na figura.	66
Figura 30 – Curvas de polarização para o catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol. Temperatura da célula=70 °C, ânodo = 70 °C e o cátodo =70 °C, gás cátodo: ar (3 atm).	67
Figura 31 – Curvas de polarização para o catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK. Temperatura da célula=70 °C, ânodo = 70 °C e o cátodo =70 °C, gás cátodo: ar (3 atm).	67
Figura 32 – Curvas de polarização para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol e ETEK no início e após 3000 ciclos. Temperatura da célula=70 °C, ânodo = 70 °C e o cátodo =70 °C, gás cátodo: ar (3 atm).	68
Figura 33 – Comparação da densidade de potência máxima obtida das Figuras 27,28, 30 e 31 para todos os catalisadores utilizando oxigênio ou ar no cátodo após o início, 1000, 2000 e 3000 ciclos.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudo de geração de fontes alternativas entre os anos 2006 e 2010 pelas regiões do mundo segundo <i>Energy Information Administration</i> (EIA) dos EUA, unidades de medidas (TWh).....	17
Tabela 2 – Estudos de Geração de Fontes Alternativas entre os anos 2006 e 2010 apresentam os 10 maiores Países do mundo, segundo <i>Energy Information Administration</i> (EIA) dos EUA, unidades de medida (TWh).	17
Tabela 3 – Características, condições de operação e aplicações dos tipos das células a combustível.	19
Tabela 4 – Catalisadores PtCr/C e Pt ₃ Cr/C sintetizados pelo método de poliol e impregnação com seus respectivos tratamentos térmicos.	38
Tabela 5 – Resultados do EDX, composição atômica, porcentagem total de metal no catalisador para as diferentes proporções entre platina e cromo nos catalisadores sintetizados.	39
Tabela 6 – Resultados do EDX: composição atômica, para os catalisadores sintetizados pelo método do poliol com posteriormente TT.....	39
Tabela 7 – Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}), distância interatômica (d_{cf}) e grau de liga (X_{Pt-Cr}) para Pt ₃ Cr/C.....	44
Tabela 8 – Energia de ligação dos componentes Pt 4f _{7/2} e porcentagem atômica de cada sinal para os catalisadores Pt ₃ Cr/C: sintetizados e comercial.....	50
Tabela 9 – Energia de ligação dos componentes Cr 2p _{3/2} e porcentagem atômica de cada sinal para os catalisadores Pt ₃ Cr/C: sintetizados e comercial.....	50
Tabela 10–Energia de ligação dos componentes Pt 4f _{7/2} e porcentagem atômica de cada sinal para os catalisadores PtCr/C: sintetizado e comercial.	50
Tabela 11– Energia de ligação dos componentes Cr 2p _{3/2} e porcentagem atômica de cada sinal para os catalisadores PtCr/C: sintetizado e comercial.	50
Tabela 12 – Potenciais de pico, cargas envolvidas na redução de óxido de platina e área superficial do catalisador.	57
Tabela 13 – Comparação das áreas superficiais dos catalisadores Pt ₃ Cr/C, pelo método de Stripping e voltametria cíclica.	58
Tabela 14 – Áreas superficiais dos catalisadores Pt ₃ Cr/C poliol e ETEK após sucessivas ciclagens, pelo método de <i>Stripping</i> de CO e voltametria cíclica na região dos óxidos.	64

LISTA DE ABREVIACES

PEMFC	<i>Proton exchange membrane fuel cell</i> - Células a combustível de membrana de troca protnica
MEA	Conjunto membrana-eletrodos
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cells</i> - Células a combustível de ácido fosfórico
AFC	<i>Alkaline fuel cells</i> - Células a combustível alcalinas
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cells</i> - Células a combustível de carbonato fundido
SOFC	<i>Solid oxide fuel cells</i> - Células a combustível de óxido sólido
RRO	Reao de Reduo de Oxigênio
CFC	Cúbica de face centrada
EDX	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
DRX	<i>X-ray diffraction</i> - Difrao de Raios X
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> - Espectroscopia de Absoro de Raios X
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
TEM	Transmission electron microscopy – Microscopia eletrônica de transmisso
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Sncrton
θ	ngulo correspondente  reflexo de Bragg
λ	Comprimento de onda da radiao de raios X
a_{exp}	Parâmetro de rede dos materiais
rpm	Rotaes por minuto
v	Velocidade de varredura
T	Temperatura da célula
EPh	Energia de fóton
eV	Elétron-volt
BT	British Petroleum
OECD	Organizao para a cooperao e desenvolvimento econmico
EPE	Empresa de pesquisa energética
EIA	Energy information administration
TWh	Terawatts

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Demanda de Energia No Mundo.....	15
1.2 Células a combustível	18
1.3 Célula a combustível de Membrana de Troca Protônica (PEMFC).....	19
1.4 Membrana polimérica	21
1.5 Eletrodos.....	22
1.6 Reação de Redução de Oxigênio (RRO).....	23
1.7 Catalisadores para RRO.....	26
1.8 Sínteses dos catalisadores.....	27
1.9 Método Poliol.....	27
1.10 Método de Impregnação	28
OBJETIVOS	29
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	30
2.1 Síntese dos Catalisadores	30
2.1.1 Método Poliol Modificado.....	31
2.1.2 Método De Impregnação	31
2.1.3 Tratamentos Térmicos dos Catalisadores	32
2.2 Caracterização Física dos Catalisadores.....	32
2.2.1 Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva	32
2.2.2 Difração de Raios-X	33
2.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.....	33
2.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X.....	34
2.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão	35
2.3 Caracterização Eletroquímica	36
2.3.1 Testes em Célula Unitária.....	36
2.3.2 Voltametria Cíclica	37
2.3.3 “ <i>Stripping</i> ” de CO.....	37
2.3.4 Teste de estabilidade.....	37
RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
3.1 Catalisadores Sintetizados	38
3.2 Caracterizações Físicas	38

3.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	38
3.2.2 Difractometria de Raios-X (DRX)	40
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	44
3.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	45
3.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X	51
3.3.2 Teste de estabilidade.....	63
CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
ANEXO A.....	77

CAPÍTULO I

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

Marie Curie

INTRODUÇÃO

1.1 Demanda de Energia No Mundo

A energia elétrica tem auxiliado o progresso da humanidade, mas também tem criado uma série de preocupações referentes ao meio ambiente, sendo, portanto, um dos principais temas de pesquisa atuais. [1]

A economia mundial cresceu 5,2% em 2010, 3,8% em 2011 e deve crescer 3,3% e 3,9% nos anos de 2012 e 2013, de acordo com dados do Fundo Monetário Internacional (FMI). Isto dá uma média de 4% ao ano entre 2010 – 2013 e significa que a economia global dobrará de tamanho no espaço de vinte anos. Crescendo a economia também cresce a demanda por energia. Mas como existe eficiência no uso, a demanda de energia não cresce no mesmo ritmo do crescimento. Segundo estudo da companhia BP (*British Petroleum*) o consumo de energia terá um crescimento de 39% entre 2010 e 2030. [2] Segundo a Figura 1, podemos observar que a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OECD em inglês) o consumo de energia deve crescer apenas 4% entre 2010 e 2030, mas os países que não pertencem a OECD terão um crescimento de 69% entre 2010 e 2030. Desta forma, o mundo em desenvolvimento vai passar a consumir quase dois terços (2/3) da energia mundial em 2030. [2]

Figura 1- Crescimento do consumo da Energia para o ano 2030, segundo os estudos da companhia BP (*British Petroleum*).

Fonte: 2012 edition of BP's Energy Outlook 2030^[3]

Um dos grandes problemas é que muitos países não conseguem que a produção e geração de energia cresçam no mesmo ritmo que o crescimento do consumo de energia populacional.

Como podemos observar na Figura 1, a maioria das fontes utilizadas para gerar energia elétrica são as fontes não renováveis, que com o tempo tenderão a se esgotar. Assim, hoje em dia os países estão a procura de novas fontes alternativas.

Segundo a *Energy Information Administration* (EIA), reportado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) no Brasil [4], a Europa ocupa o primeiro lugar, em nível mundial, na capacidade de instalar fontes alternativas. Na Tabela 1 pode se observar a geração de energia por outras regiões do mundo.

Tabela 1 – Estudo de geração de fontes alternativas entre os anos 2006 e 2010 pelas regiões do mundo segundo *Energy Information Administration* (EIA) dos EUA, unidades de medidas (TWh).

	2006	2007	2008	2009	2010	$\Delta\%$ (2010/09)	Part. % (2010)
<i>Mundo</i>	423,2	483,0	548,6	634,7	752,0	18,5	100,0
Europa	190,5	226,0	252,2	287,5	331,9	15,4	44,1
América do Norte	116,9	126,8	146,8	168,9	196,2	16,2	26,1
Ásia & Oceania	80,9	90,1	105,7	127,1	163,0	28,2	21,7
América do Sul e Central	26,7	32,7	35,3	41,4	49,5	19,5	6,6
África	4,5	4,3	4,7	5,3	6,1	15,9	0,8
Eurásia	3,6	3,0	3,6	4,2	5,1	21,2	0,7
Oriente Médio	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	-3,4	0,0

Fonte: U.S Energy Information Administration (EIA); Elaboração EPE^[4]

A Tabela 2 mostra os 10 primeiros países no mundo em gerar energia elétrica provenientes de fontes alternativas, tendo a Brasil na sexta posição com fontes de energia alternativa a partir da Biomassa e a eólica.

Tabela 2 – Estudos de Geração de Fontes Alternativas entre os anos 2006 e 2010 apresentam os 10 maiores Países do mundo, segundo *Energy Information Administration* (EIA) dos EUA, unidades de medida (TWh).

	2006	2007	2008	2009	2010	$\Delta\%$ (2010/09)	Part. % (2010)
<i>Mundo</i>	423,2	483,0	548,6	634,7	752,0	18,5	100,0
Estados Unidos	96,5	105,2	126,1	144,3	167,2	15,9	22,7
Alemanha	54,3	71,9	74,2	80,8	89,4	10,6	11,9
China	6,5	8,3	17,5	29,8	57,1	91,7	7,6
Espanha	26,8	31,7	39,6	48,4	55,9	15,5	7,4
Japão	29,4	30,7	30,4	30,7	33,8	10,2	4,5
Brasil ¹	15,0	18,7	20,4	23,8	33,7	41,8	4,5
Itália	15,3	16,6	18,2	21,9	28,0	27,9	3,7
Reino Unido	15,9	16,4	18,2	21,7	23,6	8,6	3,1
Índia	10,7	13,8	15,7	19,9	22,0	10,7	2,9
Canadá	11,3	11,5	10,9	14,5	18,5	27,1	2,5
Outros	141,7	158,2	177,4	199,0	222,9	12,0	29,6

Fonte: U.S Energy Information Administration (EIA); Elaboração EPE^[4]

No anuário estatístico de energia elétrica 2013, realizada pela EPE no Brasil, foi reportado que a maior fonte de energia elétrica no Brasil é a hidráulica seguida pelo gás natural, derivados de petróleo, etc. [4]. A Figura 2 mostra os diferentes tipos de geração de energia no Brasil.

Figura 2 – Porcentagens das diferentes formas de geração elétrica no Brasil realizada em estudos do ano 2012 por *Energy Information Administration* (EIA) dos EUA.

Fonte: U.S Energy Information Administration (EIA); Elaboração EPE

1.2 Células a combustível

Dentre as tecnologias para geração de energia elétrica estão as “células a combustível” [1], que são dispositivos eletroquímicos capazes de transformar a energia química em energia elétrica. O funcionamento destas células está constituído pela oxidação do combustível (hidrogênio, álcoois, etc.) no ânodo e a redução do oxigênio no cátodo, e o circuito externo é fechado com a passagem dos elétrons, gerando energia elétrica.

As vantagens das células a combustível em comparação com outros tipos de equipamentos que produzem energia são: ausência de poluição sonora e de emissões de gases poluentes ambientais, tais como SO_x, NO_x, CO₂, CO, quando utilizado hidrogênio puro como combustível. [5]

As células a combustível geralmente são classificadas pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação. Nesta classificação as células a combustível podem ser dos seguintes tipos: (1) células a combustível alcalinas (AFC); (2) células a combustível de membrana de troca

protônica (PEMFC); (3) células a combustível de ácido fosfórico (PAFC); (4) células a combustível de carbonatos fundidos (MCFC); (5) célula a combustível de óxido sólido (SOFC). Na Tabela 3, mostram-se as características destas células. [6]

Tabela 3 – Características, condições de operação e aplicações dos tipos das células a combustível.

Tipo de Célula	Temperatura de operação (°C)	Vantagens	Desvantagens	Área de aplicação
AFC	60 – 90	Alta eficiência (83% teórica)	Sensível a CO ₂	Espaçonaves Aplicações militares
PEMFC	80 – 90	Operação flexível	Contaminação do catalisador com CO	Espaçonaves Mobilidade
PAFC	160 – 200	Boa performance catódica	Eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW)
MCFC	650 -700	Tolerância a CO/CO ₂ Eletrodos à base de Ni	Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias de algumas centenas de kW
SOFC	800 – 900	Alta eficiência (cinética favorável)	Problemas de materiais	Cogeração eletricidade

Fonte: Adaptado de Götz e Linardi, Química Nova. [6]

1.3 Célula a combustível de Membrana de Troca Protônica (PEMFC)

As PEMFCs, nos anos 1960 tornaram-se conhecidas como células a combustível de eletrólito de polímero sólido. Esta tecnologia tem atraído atenção por causa da simplicidade, a viabilidade e arranque bem rápido em quase todas as aplicações possíveis [7], A Figura 3 mostra uma representação do funcionamento da célula a combustível.

O funcionamento desta célula inicia-se quando se adiciona o gás hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo, os gases penetram pelos canais das placas bipolares de seus respectivos eletrodos, e distribuem-se ao longo de toda a superfície da camada difusora do gás. [8]

Nas PEMFCs, a camada catalítica é composta pelo catalisador, geralmente formado por ligas metálicas que tem como base a platina dispersa em carbono de alta área superficial. Esta camada catalítica encontra-se entre a camada difusora de gases e o eletrólito, o qual é a membrana de Nafion. O ânodo tem a finalidade de oxidar a molécula de hidrogênio em prótons e elétrons. Após a oxidação do hidrogênio, os prótons passam pela membrana polimérica até chegar ao cátodo, e os elétrons atravessam um circuito elétrico externo até chegar ao sistema que se deseja alimentar. [8]

O catalisador que é aplicado no cátodo encarrega-se de reduzir o oxigênio para formar água como produto final. [8] As reações que ocorrem no ânodo e no cátodo estão apresentadas a seguir:

Figura 3 – Representação de uma célula a combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membran*)

Fonte: Mayandía Aguirre, Descripción y modelado de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico. [8]

1.4 Membrana polimérica

O uso da membrana polimérica nas células de combustível é conhecido desde os tempos das pesquisas espaciais. [5] Tipicamente, as membranas para PEM *fuel cell* são feitas do ionômero ácido sulfônico perfluorcarbono. [7] Nos anos 1970 a Dupont desenvolveu um polímero perfluorsulfônico, o qual se chamou de Nafion[®], sendo que, com a introdução desta membrana, obteve-se uma melhor condutividade específica da membrana e também aumentou o desempenho da célula ao longo prazo. [5]

O Nafion[®] é um polímero que apresenta domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, no qual a cadeia principal, cuja composição é semelhante ao politetrafluorcarbono (PTFE ou Teflon[®]), possui organização parcialmente cristalina, responsável pela estabilidade morfológica do polímero. À cadeia principal, encontram-se ligados cadeias laterais de perfluoroéter terminadas com um grupo ácido sulfônico, os quais são responsáveis pela característica hidrofílica e, conseqüentemente, pela hidratação e mobilidade protônica na membrana. [9] Estes grupos sulfônicos formam bolsões de água na estrutura, nos quais ocorre o transporte de prótons e água pela membrana. A Figura 4 apresenta a estrutura do Nafion[®]. [6]

A condução dos prótons é fundamental para a célula a combustível PEM, sendo esta considerada a principal característica quando se avalia a membrana para o uso em células a combustível. [5]

A membrana de Nafion[®] tem baixa seletividade, permitindo não apenas a passagem de prótons, mas também água, gases e outras moléculas indesejadas, o que pode reduzir drasticamente o desempenho da PEMFC. Existem três fatores importantes que devem ser considerados para um bom desempenho do transporte na membrana de Nafion: (1) O transporte ativo de prótons (resistência-eletro osmótica), (2) difusão nos poros e (3) difusão convencional. [10]

Figura 4 – Estrutura química do Nafion[®] e o comportamento dos grupos sulfônicos da membrana de Nafion[®] com moléculas de água.

Fonte: Revista de seguridad y medio ambiente, Oriol, García-Valls e Giamberini^[10]

É mais provável que a desidratação da membrana ocorra no lado do ânodo. Devido à má distribuição da água, sua diminuição na membrana diminui a condutividade, o que leva a uma maior resistência iônica e quedas ôhmicas. O funcionamento da célula nesta condição pode causar danos irreversíveis à membrana. [11] Porém, se a célula tiver excesso de água ela tem que ser removida, evitando assim bloquear os poros da camada difusora e impedir o fluxo dos gases e limitar a chegada dos reagentes aos sítios ativos. [12]

1.5 Eletrodos

Os catalisadores são utilizados na reação de redução de oxigênio e oxidação de hidrogênio, a fim de melhorar o desempenho das células a combustível de membrana de eletrólito poliméricos (PEMFCs). [13]

A platina suportada em carbono é geralmente utilizada como catalisador no cátodo e ânodo das PEMFCs devido a atividade catalítica que apresenta para a reação de redução de oxigênio e oxidação de hidrogênio. No entanto, um dos maiores problemas para sua comercialização é o alto custo da Pt e a perda de atividade catalítica com o tempo. [13] Os catalisadores de platina ligados a vários metais de transição são utilizados com o intuito de melhorar a atividade catalítica e reduzir o custo.

Com relação a reação de redução de oxigênio, estudos indicam que as ligações de Pt-M/C (M:metal) mostram uma melhora na reação de redução do oxigênio em comparação à eletrocatalise de Pt/C. [14, 15] A dispersão dos componentes do catalisador são fatores importantes para a obtenção de uma boa atividade catalítica. [15]

Adicionalmente, a degradação dos catalisadores após certo tempo de uso de célula é uma das maiores causas de perda do desempenho da PEMFC, sendo atribuída à diminuição da área da superfície ativa no caso das ligas de platina. [16] A diminuição da área pode acontecer por: corrosão do suporte de carbono, perda do catalisador ocasionada pela dissolução da partícula catalisadora e aumento do tamanho da partícula do catalisador devido à aglomeração ou redeposição do catalisador. [12]

Quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial específica, e mais fácil para o catalisador aglomerar, diminuindo a área ativa e, consequentemente, o desempenho da célula. [12]

1.6 Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

A redução de oxigênio é importante nas reações do processo da vida, como a respiração biológica, e em sistemas que convertem energia como as células a combustível. [17] A reação de redução de oxigênio (RRO) ocorre em vários processos eletroquímicos de conversão de energia [18], sendo considerada como uma das reações eletrocatalíticas mais importantes por causa da sua função em conversores eletroquímicos de energia, em vários processos industriais e em corrosão. A redução de oxigênio continua a ser um desafio para eletroquímicos devido à sua complexidade cinética e à necessidade de melhores eletrocatalisadores. [19] Apesar de numerosos estudos, o mecanismo detalhado para RRO de catalisadores de Pt ainda não se encontra elucidado. [20]

A Figura 5 mostra o mecanismo simplificado da RRO sobre a platina. Este pode acontecer ao longo de vários caminhos, por exemplo: o caminho I - mecanismo direto que envolve 4 elétrons até obter água; caminho II - envolve dois elétrons formando peróxido de hidrogênio. [20]-[21] A RRO é extremamente lenta comparada com outras reações eletródicas como a reação de oxidação de hidrogênio [22]. A redução de oxigênio é uma reação multieletrônica, inclui várias etapas elementares no mecanismo reacional.

Figura 5 – Esquema do mecanismo de reação de redução de oxigênio; via que envolve 4 elétrons ou dois elétrons.

Fonte: Rascio D. et.al., 2010 ^[21]

A RRO em soluções aquosas ácidas ocorre segundo dois mecanismos globais clássicos já conhecidos. [23]

I) Mecanismo direto ou mecanismo 4-elétrons:

II) Mecanismo peróxido ou mecanismo 2-elétrons:

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

ou sofrer decomposição química segundo:

O potencial E° nestas equações corresponde ao valor padrão da reação em função do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a 25 °C.

As possíveis rotas e o número de elétrons envolvidos na RRO estão relacionados com os diferentes tipos de adsorção da molécula de O_2 , como mostrado na Figura 6, na qual existem três formas pelas quais a molécula de oxigênio pode-se adsorver na superfície do eletrodo, sendo os modelos de adsorção de Griffith, Pauling e Ponte [22].

Figura 6 – Esquema das possíveis: (a) rotas para adsorção de O₂, (b) rotas da RRO em meio ácido.

Fonte: Adaptado de Tarasevich, et al.^[24]

O mecanismo da reação de redução eletroquímica do O₂ é bastante complexo e envolve muitos intermediários, dependendo principalmente, das naturezas do material do eletrodo, do catalisador e do eletrólito. [17]

1.7 Catalisadores para RRO

Com o intuito de diminuir o sobrepotencial da redução de oxigênio sobre a platina, catalisadores bimetálicos suportados em carbono, tais como Pt-Mn[15, 25], Pt-Ni[15, 26-28], Pt-Co[13, 15, 25-31], Pt-Cr[15, 25, 28, 32, 33], Pt-V[28], Pt-Fe[15, 25-28, 30, 34-38] e Pt-Cu[26, 34] têm sido investigados. Em muitos casos os catalisadores bimetálicos têm se mostrado mais ativos para a RRO quando comparados a Pt, em particular os catalisadores de Pt-Cr apresentam uma boa atividade catalítica para a RRO quando comparados à Pt.

De um modo geral as explicações mais comuns para a melhora na atividade catalítica são: *i*) distância interatômica Pt-Pt favorável; *ii*) diminuição da vacância na banda 5d da Pt e *iii*) a adsorção de grupos OH que ocorreria preferencialmente em potenciais mais baixos, em relação a Pt, nos átomos do metal M presentes na superfície dos catalisadores bimetálicos, assim as interações laterais preveniriam a adsorção sobre os sítios de Pt tornando as ligas mais ativas para a RRO do que a Pt.

O aumento da atividade catalítica da platina por adição do cromo é atribuído a dois destes fatores citados: mudança nos espaçamentos da superfície de Pt-Pt e modificação eletrônica da superfície da platina. A formação de liga Pt-Cr tende a diminuir o parâmetro de rede em comparação com a platina pura, sendo este um fator importante para a RRO. [39] Além disso, o metal de transição adicional diminui o custo do catalisador em comparação ao catalisador de Pt pura.

Adicionalmente, no caso das células que operam com álcool como combustível, além das perdas de potência inerentes à redução de oxigênio, como citado anteriormente, surge ainda mais um fator que afeta a eficiência da reação catódica nessas células: o efeito “*crossover*”. Esta difusão de moléculas de álcool, metanol ou etanol, através da membrana polimérica contaminam o compartimento catódico, gerando um potencial misto e, consequentemente, uma perda no desempenho da célula. [40] Portanto, também é de interesse o desenvolvimento de catalisadores para a redução de oxigênio que não tenham seu desempenho afetado pela presença do álcool [41]. Neste sentido vários estudos apresentam os catalisadores de Pt-Cr como um dos mais tolerantes a presença de álcool, em particular ao metanol [33], quando comparados a Pt e outros bimetálicos.

Uma das principais vertentes atuais na pesquisa de células a combustível trata da estabilidade destes catalisadores. Um dos principais motivos de instabilidade destes materiais bimetálicos trata-se da perda na forma de íons do metal o que não somente afeta o desempenho do

cátodo, aumentando o seu sobrepotencial, mas também outras partes da célula. Outros aspectos envolvendo a atividade e estabilidade do segundo metal depende de variáveis como: a proporção atômica entre os metais, tamanho das partículas, a distribuição do metal no suporte, grau de liga, quantidade de óxidos, e etc. Estes fatores estão diretamente relacionados com os tipos de síntese utilizados para obtenção dos catalisadores.

Taufany e colaboradores relatam alguns aspectos sobre a atividade e estabilidade do catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ para a RRO [42], concluindo que a adição de Cr nestes catalisadores estabiliza este material e previne destruição das partículas durante tratamentos eletroquímicos. Adicionalmente este estudo enfatiza que o controle da síntese é de fundamental importância.

Dentro deste contexto, a proposta deste projeto é sintetizar, por duas rotas de síntese e caracterizar compostos de Pt-Cr/C , avaliar a eficiência desses catalisadores frente RRO e concomitantemente avaliar a estabilidade destes nas condições de operação da célula, utilizando ar ou oxigênio puro como combustível.

1.8 Sínteses dos catalisadores

Para a obtenção dos catalisadores foram utilizados os métodos de impregnação e poliol. No método de impregnação, a principal vantagem é a simplicidade do processo de preparo dos eletrocatalisadores, mas esta metodologia não possibilita um controle satisfatório do tamanho e dispersão das partículas metálicas formadas, exceto quando o suporte apresenta poros de tamanho regular [43]. O método de poliol [44, 45] é considerado uma metodologia promissora por permitir a um maior controle do tamanho e faixa de distribuição de tamanho de partícula e da composição. Todos estes parâmetros influenciam fortemente a estabilidade e atividade catalítica

1.9 Método Poliol

O processo poliol foi primeiramente descrito por Fièvet [44], e consiste na redução de íons metálicos (Co^{2+} e Ni^{2+} , por exemplo) em meio alcoólico, normalmente por um poliálcool como o etileno glicol. O poliol atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor e, agente protetor.

O modelo de reação geral pode ser estabelecido como uma reação em solução, e possui as seguintes etapas: 1) dissolução do precursor metálico no poliálcool; 2) redução do metal em solução e 3) etapas de nucleação e crescimento.

Sun et al. propuseram uma modificação no método, por utilizar o dioctil éter como solvente, 1,2-hexadecanodiol como agente redutor e oleilamina e ácido oleico como agentes protetores [45].

Diferentes materiais podem ser obtidos através do método poliálcool, devido ao grande número de variáveis de síntese que este processo apresenta. Com um fino controle de reação pode-se ajustar o meio reacional para a obtenção de distintos materiais.

1.10 Método de Impregnação

É o método mais comum de preparação de catalisadores metálicos suportados. Consiste na impregnação dos sais de metais no suporte e posterior redução dos íons metálicos. A redução pode ser química ou eletroquímica. Os redutores químicos mais comuns são a hidrazina, o boroidreto e o hidrogênio, sendo que para este último, é necessário o uso de altas temperaturas [43].

OBJETIVOS

Preparar e caracterizar eletrocatalisadores de Pt-Cr/C visando a obtenção de catalisadores altamente homogêneos em tamanho (monodispersos), avaliar comparativamente o desempenho eletrocatalítico destes materiais e estudar a estabilidade destes nas células a combustível de eletrólito polimérico sólido.

As metas específicas deste trabalho são:

- a) Preparar eletrocatalisadores de Pt-Cr, suportados sobre carbono de alta área superficial, com diferentes composições, utilizando como rota de síntese: método de impregnação (seguido por diferentes tratamentos térmicos) e método de poliol modificado.
- b) Caracterização física e eletrônica dos materiais obtidos, com auxílio de técnicas tais como espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX); difratometria de raios- X (XRD); microscopia eletrônica de transmissão (TEM); Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).
- e) Avaliar a atividade eletrocatalítica dos catalisadores obtidos para RRO na célula a combustível unitária.
- d) Correlacionar as propriedades físicas e químicas (tamanho, composição) com a atividade eletrocatalítica para a RRO.
- e) Avaliar a estabilidade dos eletrocatalisadores preparados.

CAPITULO II

Fazendo a mesma coisa dia após dia, não há de se esperar resultados diferentes.

Albert Einstein

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Síntese dos Catalisadores

As preparações de catalisadores metálicos suportados em carbono na ordem de nanômetros é um dos aspectos mais importantes na tecnologia dos processos eletroquímicos. Estes metais estão dispersos sobre suportes de alta área superficial para maximizar a superfície acessível do componente ativo, dado que a velocidade de reação química é geralmente proporcional à quantidade de sítios ativos superficiais. Atualmente os catalisadores metálicos suportados são utilizados em numerosos processos.

Para alcançar o objetivo, é importante que os eletrocatalisadores possam atingir alto grau de dispersão do metal sobre a superfície do carbono suporte. Para isso é importante desenvolver metodologias que permitam o controle do tamanho das partículas do catalisador para a obtenção de catalisadores nanométricos com uma estreita distribuição de tamanho. Os métodos utilizados para sintetizar nossos catalisadores foram pelo método de impregnação e método de poliol modificado.

2.1.1 Método Poliol Modificado

Este método consistiu em adicionar em um balão de três bocas os precursores acetil acetonato de platina (Sigma-Aldrich[®] 97%), acetil acetonato de cromo (Sigma-Aldrich[®] 97%), 1,2-hexadecanodiol e 15 ml de dioctiléter, posteriormente o sistema foi colocado em agitação e com fluxo de argônio durante 10 min, e levado para uma temperatura de 110°C, na qual foram adicionados os protetores ácidos oleicos e oleilamina. Seguidamente, a temperatura do sistema foi elevada até 298° C deixando em refluxo durante 30 minutos, e esperou-se resfriar a temperatura ambiente obtendo assim a mistura contendo as nanopartículas, para logo ser centrifugada durante 15 minutos a 5000 rpm com hexano e etanol.

As nanopartículas de Pt-Cr suspensas em hexano foram transferidas para um erlenmeyer que contenha uma suspensão de carbono Vulcan[®] (previamente tratado a 850 °C durante 4 horas em atmosfera de argônio) em isopropanol, e essa suspensão foi mantida em agitação magnética por 12 horas. Depois da ancoragem, o catalisador foi filtrado com etanol, acetona e água, pelo menos três vezes e finalmente o catalisador foi levado à estufa para a secagem a uma temperatura de 80°C por duas horas. O procedimento foi realizado para preparação dos catalisadores na composição nominal 1:1 e 3:1.

2.1.2 Método De Impregnação

Nesta síntese uma quantidade de carbono Vulcan[®] como suporte é colocada em um becker, na qual posteriormente se adicionou uma solução de sais de platina ($H_2PtCl_6.6H_2O$) e sais de cromo ($CrCl_3.3H_2O$). Na sequência adicionou-se etanol, foi então homogeneizada utilizando um ultrassom, durante 1 hora. O becker contendo a mistura foi colocado sobre uma chapa aquecida aproximadamente a 50° C e se manteve em agitação constante até evaporar todo o solvente. Posteriormente o catalisador é seco em estufa a 80 °C por duas horas, então foi submetido a um tratamento térmico a 100° C com fluxo de argônio aproximadamente por uma hora seguido de fluxo de hidrogênio durante duas horas a temperatura de 400° C.

Para ambas sínteses os catalisadores foram preparados com 20% de metal (em massa) suportado em carbono.

2.1.3 Tratamentos Térmicos dos Catalisadores

Para os catalisadores de $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C sintetizado pelo método de poliol foram realizados um tratamento térmico com argônio e ar durante 10 minutos a 230°C .

2.2 Caracterização Física dos Catalisadores

As técnicas empregadas para a caracterização física dos catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ sintetizados foram: espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), análise de difratometria de raios-X (DRX), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

2.2.1 Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva

A técnica de EDX permitiu avaliar as composições atômicas entre o cromo e a platina e as proporções mássicas aproximadas entre o carbono e os metais. O equipamento utilizado foi um espectrômetro (Zeiss-Leica 440) com detector de SiLi.

Durante o experimento a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons, os elétrons mais internos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X, medindo-se a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas para cada estado, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais são esses estados específicos presentes no átomo.

As amostras para esta análise foram preparadas em discos de 1,6 mm diâmetro que contém aproximadamente 10 mg do catalisador misturado com gotas de Teflon[®] 0.5% suportadas com cola de prata. A análise foi realizada em 3 áreas diferentes.

2.2.2 Difração de Raios-X

A técnica de DRX foi utilizada para determinar as características estruturais do PtCr/C, permitindo saber se houve incorporação do segundo metal Cr na forma de liga com a Pt. Além disso permitiu determinar o tamanho médio dos cristalitos, parâmetro de rede e a distância interatômica da Pt. Para isso utilizou-se um difratômetro (Rigaku® - ULTIMA IV), os difratogramas foram obtidos em um intervalo de 2θ entre 20° e 100° , com velocidade de varredura de 1°min^{-1} e o comprimento de onda utilizada para a radiação foi de $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 nm), gerado a 40 kV e 20 mA.

O princípio básico desta técnica é incidir o feixe de raios X, que é refletido por um plano do cristal e por variação do ângulo se seleciona o comprimento de onda. Como as ondas refletidas em planos sucessivos do cristal devem passar duas vezes através do espaço entre os planos a equação 7 se torna a equação de Bragg. [46]

$$n\lambda = d \sin\theta \quad (7)$$

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Bragg}) \quad (8)$$

2.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

A técnica XPS é muito utilizada para análise das propriedades físicas dos catalisadores, pois permite determinar os estados de oxidação presentes, também é possível determinar as energias de ligação de fotoelétrons que foram ejetados da superfície. Este análise foi realizada na linha de luz SXS do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). [47]

Os espectros de XPS foram coletados utilizando uma energia de fóton (E_{ph}) incidente de 1840 eV, fornecida pelo monocromador de cristal duplo de InSb (111). O analisador hemisférico de elétrons (Specs – phoibos 150) foi programado para passagens de 20 eV, com passo de energia de 0,2 eV e tempo de aquisição de 200 ms.

A resolução energética global alcançada foi cerca de 0,3 eV a $E_{ph} = 1840$ eV. A pressão de base de câmara de análise foi $1,3 \cdot 10^{-9}$ mBar. A calibração da energia dos fótons do monocromador foi realizada na borda K do Si (1839 eV) uma calibração adicional do analisador de energia foi a

realizando uma folha de Au padrão (Au 4 *f*). Todas as medidas de XPS foram realizadas a temperatura ambiente.

2.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X

A técnica de espectroscopia de absorção XAS, foi usada para obter informações sobre a estrutura eletrônica dos catalisadores. As medidas de XAS “*in situ*” foram realizados na linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) [48], na borda de absorção L_3 da Pt, acoplado a um potenciostato/galvanostato Autolab 302 N.

A célula eletroquímica que foi utilizada possuía uma janela que permitia a passagem da radiação pela amostra. A configuração adotada para os testes foi de três eletrodos: o eletrodo de trabalho com área de $1,27\text{ cm}^2$, confeccionado com material PtCr/C, com uma carga de platina de $6,0\text{ mg.cm}^{-2}$, o contra eletrodo foi uma rede de platina e o eletrodo de referência foi reversível de hidrogênio (ERH). O eletrólito utilizado foi $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Os espectros de absorção de raios X foram obtidos no sistema polarizado em 0,5 V e 0,9 V. O programa utilizado para análise dos espectros de absorção foi Athenas.

Esta técnica pode ser descrita por duas regiões: *i) região de pré-borda (pre-edge)*: refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados; *ii) borda de absorção (edge)*: região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor.

A região de XANES (X-ray absorption near edge structure) está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu caminho livre médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor. [49]

A região de EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na

absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retro espalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis. [49] Na Figura 7, podem-se observar as regiões mencionadas anteriormente.

Figura 7 – Representação esquemática do princípio de absorção de Raios X, perto da borda (XANES) e a estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS).

Fonte: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2005/CP/B509667G>

2.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

O TEM foi usado para a determinar a morfologia e distribuição de tamanho das nanopartículas de Pt-Cr/C, utilizando um microscópio JEOL 2100 200kV, filamento de hexaboreto de lantânio (LaB₆), do Instituto de Química de São Carlos. Para esta análise as amostras foram dispersas em etanol e seguidamente são colocados no ultrassom por 2 minutos e depois depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com carbono. A técnica consiste na geração de um feixe de elétrons, o qual é transmitido através de uma amostra suficientemente fina, usando detectores especiais, os sinais gerados pela interação do feixe com a amostra podem ser coletados, para se obter informação composicional. O instrumento usa como fonte de iluminação elétrons devido a seu

pequeno comprimento de onda que é inversamente proporcional a energia do feixe incidente na amostra, permitindo observar estruturas com resolução inclusive na escala atômica.

2.3 Caracterização Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato-galvanostato. As medidas utilizadas foram voltametria cíclica, *stripping* de CO e curvas de polarização na configuração de célula unitária. Para avaliar a estabilidade, os eletrocatalisadores foram testados em células unitárias, simulando uma aceleração da degradação da célula mediante voltametria cíclica seguida por um *Stripping* de CO.

2.3.1 Testes em Célula Unitária

Para avaliar o desempenho da PEMFCs utilizando os catalisadores Pt-Cr/C foram levantadas as curvas de polarização.

A célula unitária foi constituída pelos eletrodos de difusão de gás que eram compostos de duas camadas, uma camada difusora e uma camada catalisadora. A camada difusora foi composta por de tecido de carbono (Panex 30, Zoltek) recoberto por pó de carbono (Vulcan XC-72R) e Teflon[®]. Sobre a camada difusora foi depositada, uniformemente, a camada catalisadora composta de solução de Nafion[®] (6,0 %, DuPont) e do catalisador de Pt (para o ânodo) e PtCr (para o cátodo).

Os eletrodos (ânodos e cátodos) tinham uma carga de $0,4 \text{ mg Pt.cm}^{-2}$, sendo a área dos eletrodos igual a $4,62 \text{ cm}^2$. Para a elaboração do cátodo (PtCr/C), misturou-se o catalisador sintetizado com uma solução de Nafion[®] (6,0 %, DuPont[®]) e gotas de álcool isopropílico, logo a mistura foi levada para o ultrassom por 10 minutos e posteriormente para a capela até evaporar o solvente. Em seguida adicionou-se álcool isopropílico à mistura seca, até obter uma tinta, e pintou-se com auxílio de um pincel uniformemente sobre a camada difusora e posteriormente secou-se em estufa a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. Da mesma maneira o ânodo foi confeccionado com catalisador de Pt/C comercial da E-TEK[®] (20%Pt/C). O mesmo procedimento foi realizado para todos os catalisadores PtCr/C preparados.

Para montar o conjunto eletrodos/membrana (MEA), foram prensadas as camadas catalisadoras (ânodo e cátodo) com a membrana de Nafion[®] no meio, a 50 atm, $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por 2 min. A membrana utilizada foi Nafion[®] 115, com $130 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura, produzida pela DuPont que foi tratada previamente em solução de peróxido e lavada com água. Na sequência, o MEA preparado foi

estudado através do levantamento de curvas de polarização de estado estacionário, obtidas galvanostaticamente. Estas medidas foram realizadas em uma estação de teste provida de controladores de temperatura, reguladores de pressão e fluxímetros. As condições do trabalho foram: para o ânodo utilizou-se o gás hidrogênio sempre a 1 atm, para o cátodo foi utilizado gás oxigênio a 1 atm e também foi avaliado com ar pressurizado a 3 atm, a temperatura da célula foi de 70 °C, 85 °C para o ânodo e 75 °C para o cátodo.

2.3.2 Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para a caracterização das propriedades eletroquímicas dos catalisadores sintetizados, com velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹ na configuração de célula unitária, utilizando o gás argônio no cátodo e hidrogênio no ânodo. Para esta avaliação utilizamos um potenciostato Autolab.

A voltametria cíclica será usada para avaliar a área eletroquimicamente ativa, as propriedades de superfície, além de servir como uma técnica para avaliar a degradação dos catalisadores preparados.

2.3.3 “Stripping” de CO

Utilizou-se a metodologia descrita na literatura como “*stripping*” de CO para determinação da área ativa do catalisador antes e após a ciclagem das voltametrias cíclicas [50]. Nesta técnica, os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento de 300 segundos de borbulhamento de CO, e em sequência, 1500 segundos com gás argônio, mantendo a célula em modo potenciostático em 0,10 V vs ERH (eletrodo reversível de hidrogênio). Realizaram-se três ciclos a 10 mVs⁻¹ de 0,1 a 1,0 V vs ERH.

2.3.4 Teste de estabilidade

Os materiais de PtCr sintetizados foram submetidos à sucessivas ciclagens para avaliação da estabilidade do catalisador. Foram obtidos os voltamogramas após 1000, 2000 e 3000 ou mais ciclos, visando determinar se houve uma diminuição na área ativa para a RRO. Os potenciais utilizados foram entre 50 mV a 1200 mV vs. ERH com velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹. Os testes de estabilidade foram efetuados em função do tempo de operação da célula através ensaios de degradação acelerada. Este último consiste na realização de voltametrias cíclicas (vários ciclos) acompanhados por “*stripping*” de CO e curvas de polarização.

CAPITULO III

Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa.

Albert Einstein

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Catalisadores Sintetizados

Os catalisadores sintetizados foram: $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$, PtCr/C pelo método de poliol modificado e $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ com o método de impregnação, todos com 20% de metal suportados em carbono de alta área superficial. Para os catalisadores preparados pelo método do poliol, foram realizados os tratamentos térmicos após a síntese, mas o tamanho do cristalito também aumentou mostrando assim um pioramento na célula a combustível, por tanto o trabalho continuou-se com os catalisadores sem tratamento. .

3.2 Caracterizações Físicas

3.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Os catalisadores comerciais e os catalisadores sintetizados pelos respectivos métodos foram analisados pela técnica de EDX, para avaliar a composição atômica entre a Pt e Cr no catalisador. Para isso foram analisadas três regiões diferentes da pastilha, obtendo assim três dados para cada

amostra. Para obter o valor adequado, foi calculada uma média dos dados adquiridos. Na Tabela 4 são apresentados os resultados das composições dos catalisadores sintetizados pelo método de impregnação, método de poliol modificado e para os catalisadores comerciais ETEK.

Segundo as análises observa-se que para os catalisadores comerciais e para os catalisadores preparados as proporções atômicas estão próximas ao valor nominal, diferindo da ordem de 5%, até mesmo para os catalisadores comerciais. O método de poliol modificado para as sínteses apresentou um valor mais próximo ao nominal em comparação com a síntese de impregnação.

Tabela 4 – Resultados do EDX, composição atômica, porcentagem total de metal no catalisador para as diferentes proporções entre platina e cromo nos catalisadores sintetizados.

Material Preparado	% atômica Pt-Cr	Síntese
Pt ₃ Cr/C	69:31	ETEK
PtCr/C	57:43	ETEK
Pt ₃ Cr/C	74:26	poliol
PtCr/C	52:48	poliol
Pt ₃ Cr/C	67:33	Impregnação

Após serem realizados os tratamentos térmicos para cada catalisador foram realizados novamente as análises de EDX, estes resultados mostraram que não existiu nenhuma variação significativa com respeito à proporção atômica entre os metais como mostra a Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados do EDX: composição atômica, para os catalisadores sintetizados pelo método do poliol com posteriormente TT.

Material Preparado	% atômica Pt-Cr	TT
Pt ₃ Cr/C (poliol)	73:27	Argônio e ar, 230° C, 10 min
PtCr/C (poliol)	53:47	Argônio e ar, 230° C, 10 min

3.2.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

Nas Figuras 8, 9 e 10 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores sintetizados com e sem tratamento térmico, para as diferentes proporções entre Pt e Cr, juntamente com os catalisadores comerciais para comparação.

A Figura 8 apresenta a comparação dos difratogramas de raios X dos catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ preparados pelo método do poliol comparado com o $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ e Pt/C comercial. Em comparação com o pico (220) do catalisador Pt/C , observa-se para o catalisador preparado, um discreto deslocamento do pico o que indica uma discreta contração da rede cristalina resultante de uma baixa incorporação do segundo elemento à estrutura cfc da platina. Por outro lado para o catalisador comercial houve um deslocamento significativo. Essa contração é dependente do tamanho do segundo metal incorporado, neste caso o cromo apresenta menor tamanho que a platina e ao ser incorporado na rede da platina diminuirá o tamanho da aresta entre duas platinas, levando assim a uma contração da rede reticular para a formação de liga. Os mesmos detalhes são observados na Figura 9 para o catalisador PtCr/C também sintetizado pelo método de poliol.

Os catalisadores preparados pelo método do poliol foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos como mencionado anteriormente, os resultados estão apresentados nas Figuras 8 e 9 para os catalisadores Pt_3Cr e PtCr respectivamente, observa-se que os picos dos catalisadores tratados apresentam-se mais definidos em comparação ao catalisador sem tratamento térmico, esta definição dos picos é própria quando o cristalito aumenta de tamanho e possivelmente adote uma estrutura mais cristalina. Adicionalmente, não se observa deslocamento dos picos, o que era esperado uma vez que os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera oxidante (argônio e ar).

Figura 8 – Difratomogramas de raios-X dos catalisadores de $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ sintetizados pelo método de poliol, com e sem tratamento térmico, e para os catalisadores comerciais $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ e Pt/C ETEK.

Figura 9 – Difratomogramas de raios-X dos catalisadores de PtCr/C sintetizados pelo método de poliol com e sem tratamento térmico, e para os catalisadores comerciais PtCr/C e Pt/C ETEK.

A Figura 10 mostra os difratogramas de raios X para o catalisador Pt₃Cr/C sintetizado pelo método de impregnação. O pico 220 da platina apresenta uma largura estreita e o pico está bem definido.

Figura 10 – Difratogramas de raios-X dos catalisadores de Pt₃Cr/C sintetizados pelo método de impregnação, Pt₃Cr/C ETEK comercial e Pt/C ETEK.

Para calcular o tamanho médio do cristalito, utilizou-se a equação de Scherrer [51], descrita na equação 9. O pico de difração utilizado para a determinação do tamanho médio do cristalito foi o (220) e este é tomado como referência devido à baixa interferência que tem do carbono nesse plano em comparação com outros planos.

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

Onde d : tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação incidente de raios-X (1,5406 Å), ω é a largura da meia altura do pico de difração aproximada por uma gaussiana (em radianos) e θ é o ângulo correspondente a reflexão de Bragg.

A partir da análise dos difratogramas de raios-X, foi possível calcular o parâmetro de rede da liga, tamanho médio de cristalito, a distância Pt-Pt e o grau de liga. Foi utilizado o plano cristalográfico (220) da platina, visto que o pico não sofre a influência da presença de carbono. O parâmetro de rede dos materiais (a_{exp}) foi determinado pela equação 10.

$$a_{exp} = \frac{\lambda\sqrt{2}}{\sin\theta} \quad (10)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X e θ é o ângulo correspondente à reflexão de Bragg (do pico 220). Para determinar a distância interatômica entre dois átomos de platina na estrutura fcc (d_{fcc}) utilizou-se a equação 11.

$$d_{fcc} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{exp} \quad (11)$$

O grau de liga foi determinado utilizando-se a lei de Vegard [52, 53], equação 12. A lei de Vegard permite a partir de uma relação linear obter a composição química para uma liga completamente relaxada baseada numa regra empírica, para uma temperatura constante, entre as constantes da rede cristalina e a concentração dos elementos constituintes. [54]

$$a_0 (A_{1-X}B_X) = a_0^A (1 - X) + a_0^B X. \quad (12)$$

onde, $a_0 (A_{1-X}B_X)$ é parâmetro de rede experimental do catalisador bimetálico neste caso Pt-Cr, a_0^A O parâmetro de rede da platina pura, a_0^B : parâmetro de rede teórico do segundo metal Cr associado a platina e X seria a fração de liga (considerando a correção de acordo com a proporção atômica entre os metais). Os resultados estimados por DRX para os catalisadores estão mostrados na Tabela 6.

O parâmetro de rede para platina pura utilizada nos cálculos para a determinação de liga foi a_0^{Pt} : 0,3927 nm [55] e os parâmetros de redes utilizados Pt₃Cr (0,3873) e PtCr (0,3820) foram obtidos a partir do programa Crystallographica Search-Match[®].

Tabela 6 – Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}), distância interatômica (d_{cfc}) e grau de liga (X_{Pt-Cr}) para Pt_3Cr/C .

Catalisadores	Comercial/ Síntese	d / nm	a_{exp} / Å	d_{cfc} / Å	X_{Pt-Cr}
Pt	ETEK	2,8	3,932	2,80	-
Pt_3Cr	Impreg.	11,5	3,917	2,76	4,7
Pt_3Cr	ETEK	2,6	3,885	2,74	19,2
Pt_3Cr	poliol	2,4	3,916	2,78	5,1
Pt_3Cr	poliol TT.	5,2	3,920	2,77	3,0
PtCr	poliol	2,6	3,915	2,78	2,8
PtCr	poliol TT	3,1	3,917	2,77	2,5
PtCr	ETEK	3,3	3,867	2,70	13,9

Para os catalisadores sintetizados pelo método de poliol os tamanhos de cristalino estão da ordem de 2,5 nm e bem próximos aos valores obtidos para os catalisadores comerciais. O tratamento térmico feito nestes materiais provocou um aumento do tamanho, que foi mais pronunciado para o catalisador Pt_3Cr/C , o que em geral acontece a temperaturas altas [56], [13], já que as nanopartículas tendem a coalescer formando partículas maiores. Neste caso a combinação de uma temperatura de 230° C e atmosfera oxidante contribuíram para o crescimento da partícula.

O método de preparação dos catalisadores tem um papel importante no tamanho dos catalisadores, em geral os resultados mostram que com a diminuição do diâmetro das partículas de platina aumenta o grau de dispersão e a área específica dos materiais de Pt ancorada em carbono.[57], [58]

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para determinar as faixas de distribuição de tamanho das partícula e avaliar a dispersão do metal no suporte de carbono. A Figura 11(a) e (b) representa a micrografia e o histograma obtidos para o catalisador Pt_3Cr/C sintetizado pelo método de poliol. A faixa de distribuição de tamanhos de partículas apresentada

pelo material variou de 1,8 a 4,4 nm. O tamanho médio das partículas foi determinado por uma curva gaussiana ajustada ao histograma obtido, que forneceu o valor médio de 3,0 nm.

A Figura 11(c) e (d) representa a micrografias e os histogramas obtidos para o catalisador PtCr/C sintetizado pelo método de poliol. A faixa de distribuição de tamanhos de partículas apresentada pelo material variou de 2,0 a 5,5 nm. O tamanho médio das partículas foi determinado por uma curva gaussiana ajustada ao histograma obtido, que forneceu o valor de 3,1 nm.

A Figura 11(e) e (f) representam a micrografia e o histograma obtidos para o catalisador Pt₃Cr/C sintetizado pelo método de impregnação. A faixa de distribuição de tamanhos de partículas apresentada pelo material variou de 2,0 a 16 nm. O tamanho médio das partículas foi determinado por uma curva gaussiana ajustada ao histograma obtido, que forneceu o valor de 8,0 nm. Diferente dos casos anteriores, o catalisador preparado por impregnação mostrou uma distribuição não uniforme com presença de partículas > 12 nm juntamente com partículas de menor tamanho o que causa uma discrepância entre o valor médio obtido por TEM e aquele calculado para tamanho de cristalito por DRX.

3.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

XPS é uma técnica que fornece informações sobre a densidade de estados eletrônicos do catalisador metálico. A estrutura eletrônica de um metal é modificada pela adição de outros metais, pois estes alteram a tensão do retículo cristalino ou permitem a transferência de carga entre os componentes da liga. Alterações na posição central da banda ligante podem acarretar mudanças na energia de ligação dos elétrons dos níveis internos.

Figura 11 – Micrografias eletrônica de transmissão e histogramas para os catalisadores: (a)-(b) $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ –poliol; (c) e (d) PtCr/C - método de poliol; (e) e (f) $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ impregnação.

Os dados de XPS permitiram determinar a quantidade de Pt e Cr que estão presentes no catalisador na forma metálica e na forma de óxidos permitindo avaliar a correlação com as respostas catalíticas. Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa casa XPS, analisando a região dos picos $4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$ da platina e $2p_{3/2}$, $2p_{5/2}$ para o cromo.

As Figuras 12 e 13 mostram os espectros do orbital e $4f$ da Pt e $2p$ do Cr dos catalisadores Pt_3Cr/C e $PtCr/C$ sintetizados pelo método de poliol, comerciais da ETEK e impregnação. Observa-se que existe a presença da platina e cromo: em estado de oxidação zero e nos estados de oxidação (+3) e (+6) para cromo e (+2) e (+4) para a platina.

Os espectros da Pt $4f$ foram deconvoluídos em três dubletos, os quais correspondem a Pt $4f_{7/2}$ e Pt $4f_{5/2}$ para os diferentes estados de oxidação. A linha com maior intensidade centrada em $\pm 71,5$ eV corresponde a Pt de valência zero, no estado metálico ligeiramente deslocada com relação ao valor teórico (71,2 eV) [59]. E esse deslocamento é conhecido como efeito de pequenas partículas [60] e para partículas suportadas em carbono.[61] As formas iônicas $Pt(OH)_2$ e PtO_2 podem ser atribuídas às energias de ligação 72,6 e 74,4 eV, respectivamente.[59]

As energias de ligação obtidas para os componentes dos pico Pt $4f$ e as porcentagens atômicas correspondentes a cada sinal são apresentados nas Tabelas 7 e 9 para os catalisadores Pt_3Cr/C e $PtCr/C$, respectivamente. A concentração de Pt metálica foi maior que 50% para todos os catalisadores Pt_3Cr/C . Para o catalisador $PtCr/C$ (poliol) observou-se que a maior parte da platina está presente na forma oxidada, por outro lado o catalisador comercial possui elevada concentração de Pt na forma metálica (57%).

Os espectros do Cr $2p$ foram deconvoluídos em três dubletos, os quais correspondem a Cr $2p_{3/2}$ para os diferentes estados de oxidação. As energias de ligação obtidas para os componentes dos pico Cr $2p_{3/2}$, as porcentagens atômicas correspondentes a cada sinal são apresentados nas Tabelas 8 e 10 para os catalisadores Pt_3Cr e $PtCr$, respectivamente. A linha com intensidade centrada em ± 575 eV corresponde ao Cr de valência zero, no estado metálico, a linha ± 577 eV corresponde ao Cr(III)/ Cr_2O_3 , a linha ± 579 corresponde ao Cr(VI)/ (CrO_3) / $(CrO_4)^{2-}$ / $(Cr_3O_7)^{2-}$, todas ligeiramente deslocadas com relação ao valores teóricos (574,2; 579,2 e 579,2-579,6 eV). [59, 62]

Figura 12 – XPS para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ para Pt 4f e Cr 2p, respectivamente: (a) e (b) método poliol; (c) e (d) comercial ETEK; (e) e (f) método de impregnação.

Figura 13 – XPS para os catalisadores PtCr/C para Pt 4f e Cr 2p, respectivamente: (a) e (b) método poliol; (c) e (d) comercial ETEK.

A concentração de Cr metálico foi maior para os catalisadores Pt₃Cr e PtCr comercial (26% e 30%, respectivamente) corroborando os resultados de DRX, nos quais obteve-se o maior grau de liga para estes catalisadores (19 e 14%, respectivamente). Já para os catalisadores preparados, a concentração superficial de Cr metálico foi inferior em todos os casos, também corroborando com os resultados de DRX, no qual o grau de liga variou na ordem de 3-5%, o que indica que os catalisadores preparados estão preferencialmente na forma de óxidos de cromo.

Tabela 7 – Energia de ligação dos componentes Pt 4f_{7/2} e porcentagem atômica de cada sinal para os catalisadores Pt₃Cr/C: sintetizados e comercial.

Pt ₃ Cr/C		Energia 4f _{7/2} e/V	
<i>Espécies</i>	<i>poliol</i>	<i>Impregnação</i>	<i>ETEK</i>
Pt ⁰	71,5 (61,74%)	71,5 (51,9%)	71,6 (55,4%)
Pt ⁺²	71,9 (18,71%)	73,9 (30,1%)	72,5 (28,9%)
Pt ⁺⁴	73,5 (19,55%)	75,9 (18,0%)	74,1 (15,7%)

Tabela 8 – Energia de ligação dos componentes Cr 2p_{3/2} e porcentagem atômica de cada sinal para os catalisadores Pt₃Cr/C: sintetizados e comercial.

Pt ₃ Cr/C		Energia 2p _{3/2} e/V	
<i>Espécies</i>	<i>poliol</i>	<i>Impregnação</i>	<i>ETEK</i>
Cr ⁰	575,6 (3,0%)	574,3 (11,1%)	575,0 (26,0%)
Cr ⁺³	577,1 (56,3%)	576,4 (53,9%)	576,7 (46,9%)
Cr ⁺⁶	578,2 (40,7%)	578,2 (35,0%)	579,5 (27,1%)

Tabela9–Energia de ligação dos componentes Pt 4f_{7/2} e porcentagem atômica de cada sinal para os catalisadores PtCr/C: sintetizado e comercial.

PtCr/C		Energia 4f _{7/2} e/V	
<i>Espécies</i>	<i>poliol</i>	<i>ETEK</i>	
Pt ⁰	71,61 (16,7%)	71,6 (57,4%)	
Pt ⁺²	72,0 (60,0%)	72,5 (31,0%)	
Pt ⁺⁴	74,2 (23,3%)	74,6 (11,6%)	

Tabela10– Energia de ligação dos componentes Cr 2p_{3/2} e porcentagem atômica de cada sinal para os catalisadores PtCr/C: sintetizado e comercial.

PtCr/C		Energia 2p _{3/2} e/V	
<i>Espécies</i>	<i>poliol</i>	<i>ETEK</i>	
Cr ⁰	574,7 (15,49%)	574,6 (30,9%)	
Cr ⁺³	577,3 (56,2%)	576,8 (41,2%)	
Cr ⁺⁶	579,5 (28,3%)	579,0 (27,9%)	

3.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A técnica XAS sob condições eletroquímicas *in situ* foi utilizada para avaliar as características eletrônicas dos átomos de Pt e Cr nos eletrocatalisadores Pt-Cr/C. A absorção na borda L_3 da Pt (11564 eV) corresponde a transição $2p_{3/2} - 5d$; a magnitude do pico de absorção ou linha branca que se encontra localizado em 5 eV está diretamente relacionada à ocupação dos estados eletrônicos 5d da platina, quanto maior a absorção menor é a ocupação e vice-versa. No caso de materiais de Pt-M o que é usualmente interpretado em termos do aumento ou esvaziamento da vacância da banda 5d da Pt causada pela presença do segundo metal, o que pode também estar associado ao grau de liga do material. [36]

A Figura 14 mostra os espectros do catalisador Pt/C ETEK em dois potenciais diferentes, 0,5 V e 0,9 V vs. ERH. Observa-se que existe uma variação da linha branca com relação à variação do potencial, o que evidencia que houve uma alteração do estado de ocupação da vacância 5d da Pt. Em 0,5 V, que é potencial na região da dupla camada elétrica e em 0,9 V ocorre a oxidação da platina. O aumento da intensidade da linha branca é devido a formação de óxidos de platina que retiram densidade eletrônica. Além disso, no potencial de ± 0.9 V vs. ERH inicia-se a reação de redução de oxigênio para Pt [25].

Figura 14 – Espectro de XANES na borda L_3 da platina (11564 eV) do catalisador de Pt- ETEK em diferentes potenciais.

A Figura 15 apresenta os resultados de XANES a 0,9 V *vs.* ERH para os catalisadores Pt₃Cr/C obtidos pela síntese de poliol em comparação com Pt/C ETEK .

Figura 15 – Espectro de XANES na borda L₃ da platina (11564 eV) dos catalisadores de Pt₃Cr/C em 0,9 V *vs.* ERH.

O catalisador Pt₃Cr/C (poliol) apresentou um aumento da intensidade da linha branca comparada ao catalisador de Pt/C, indicando um aumento da vacância 5d o que poderia facilitar a adsorção de maior quantidade de oxigênio. Existem duas interpretações para a melhora de reação de redução de oxigênio em função dos resultados do XANES, a primeira diz que a melhora da RRO pode ser devido ao aumento da vacância da banda 5d da platina, o que poderia resultar em uma maior interação do O₂ adsorvido na superfície da Pt, facilitando assim a ruptura de O-O[63], neste caso indicaria que o catalisador preparado melhoraria a atividade catalítica para a RRO. De maneira oposta, também se diz que a uma melhora da RRO poderia ser devido a diminuição da vacância 5d da Pt, porque a diminuição da vacância reduziria a força de adsorção das espécies oxigenadas.

Por outro lado, o catalisador Pt₃Cr/C preparado pelo método de impregnação apresentou uma diminuição da intensidade da linha branca comparada ao catalisador de Pt/C, entretanto neste caso a interpretação se torna um pouco mais complexa, uma vez que este catalisador possui um elevado tamanho de partícula e é bem conhecido que a afinidade da quimissorção de OH sobre Pt diminui com o aumento do tamanho de partícula. [64, 65]

Na sequência mostraremos os resultados eletroquímicos. Os resultados obtidos das caracterizações físico-químicas dos materiais ajudarão a elucidar o comportamento eletroquímico destes, visto que a atividade eletrocatalítica para a RRO é fortemente influenciada pelas propriedades físico-química dos catalisadores.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUIMICA

3.3.1 Área Eletroquímica

As medidas para determinação da área eletroquimicamente ativa foram realizadas na configuração de célula unitária alimentadas com H_2 no ânodo, servindo como um eletrodo reversível a hidrogênio, e nitrogênio (ou monóxido de carbono, para as medidas de *stripping* de CO) no cátodo a 25° C, utilizando como eletrodo de trabalho (cátodo) o catalisador de interesse, e como eletrólito a membrana de Nafion 115.

A técnica da voltametria cíclica é amplamente utilizada para caracterizar catalisadores de platina suportados em carbono. Para tal utiliza-se a região de adsorção de hidrogênio, e considera-se que cada átomo da superfície do metal pode adsorver um átomo de hidrogênio e que na platina o grau de recobrimento de hidrogênio tende a 1, correspondendo a uma carga total de $210 \mu C/cm^2$. [66-67-69]. A área de superfície real sob condições de célula de combustível pode ser determinada pelo método de adsorção de hidrogênio, mas segundo a literatura só pode ser aplicado para catalisadores de Pt pura, em virtude da interferência do segundo metal nesta região. [70]

Neste trabalho foram determinadas as áreas superficiais dos catalisadores empregando-se dois métodos:

- 1) Método de Will e Knorr, relatado por Gilman et al. [71] o qual utiliza a região de óxidos da platina, fazendo varreduras em diferentes faixas de potencial e calcula-se a carga envolvida em cada processo, assim é construído a curva da relação da carga por unidade de área *versus* potencial, considerando $210 \mu C/cm^2$ para a platina e o potencial de transferência para o 2º elétron. Por fim, o intercepto do gráfico é obtido, o qual corresponde a área total recoberta.
- 2) Utilizando medidas de *stripping* de CO, onde considera-se que uma monocamada de CO se adsorve na superfície do catalisador e, durante a varredura de potencial, todo ele seja oxidado

utilizando-se a relação de que a oxidação de CO adsorvido em 1 cm² de platina envolve a transferência de 420 μC . [72] [70]

Para avaliar a influência da velocidade de varredura nas determinações das voltametrias cíclicas, foram realizadas com velocidade de varredura de 20 mV e 50 mV para o catalisador comercial ETEK Pt/C, mostrado na Figura 16. Os experimentos da voltametria cíclica foram realizados na faixa de potencial de 0,05 a 1,2 V, iniciando-se a varredura em 0,05 V, obtiveram-se três ciclos para cada velocidade estudada, apenas o terceiro ciclo obtido é mostrado neste trabalho.

A Figura 17 apresenta os voltamogramas para os catalisadores de Pt₃Cr/C, preparados por poliol, impregnação e o comercial ETEK. Os picos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio estão bem definidos para a faixa de potenciais de 0,05 e 0,4 V e no intervalo entre 0,8 e 1,2 a região de óxidos da Pt onde acontece inicialmente a adsorção de OH⁻ formado pela oxidação de água, e posteriormente a formação de uma monocamada de óxidos de platina; na varredura catódica o pico observado corresponde à redução dos óxidos formados na varredura anódica.

Figura 16 – Voltamograma do catalisador Pt₃Cr/C ETEK utilizando uma membrana de Nafion 115 a diferentes velocidades de varredura.

Figura 17 – Voltamogramas dos catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ comercial ETEK, impregnação e poliol; velocidade de varredura 50 mVs^{-1} .

Para a determinação das áreas utilizando a região de óxidos da platina foram realizadas as voltametrias cíclicas para cada catalisador variando-se a faixa de potenciais com uma velocidade de varredura de 20 mV/s , como pode ser observado nas Figuras 18 (a), (c) e (d). Pode-se observar a partir dos voltamogramas que no potencial de aproximadamente $0,85 \text{ V}$ começa a ocorrer a formação de óxidos de platina. A partir dos potenciais e as áreas correspondentes para cada potencial foi construído os gráficos que permitiram determinar a área superficial do catalisador a partir da carga por unidade de área, correspondente à área superficial do catalisador quando foi recoberto completamente com oxigênio mediante a adsorção (ponto de intercepto), os graficos são apresentados nas Figuras 18 (b), (d) e (f) e. os resultados da determinação das áreas superficiais para os diferentes catalisadores são apresentados na Tabela 11. Os resultados mostram que o catalisador comercial ETEK apresenta a maior área superficial em comparação com os catalisadores sintetizados. O catalisador Pt_3Cr preparado pelo método de impregnação apresentou a menor área superficial, que é reflexo do elevado tamanho médio de partícula obtido em concordância com os resultados de DRX e MET.

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos do catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ para diferentes potências de inversão da varredura, $v = 20 \text{ mV/s}$, e curvas da relação da área de pico vs potencial da voltametria, respectivamente para os catalisadores: (a) e (b) método poliol; (c) e (d) comercial ETEK; (e) e (f) método de impregnação.

Tabela 41 – Potenciais de pico, cargas envolvidas na redução de óxido de platina e área superficial do catalisador.

Catalisadores	E(V) vs ERH	Q $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Área superficial cm^2 eletrodo
Pt₃Cr/C ETEK	1,136	0,03955	824
Pt₃Cr/C poliol	1,126	0,000402	441
Pt₃Cr/C Impregnação	1,077	0,000246	270

O segundo método para determinar a área ativa do material foi o *stripping* de CO. Para melhor comparação entre os materiais, a Figura 19 representa a subtração do primeiro ciclo em relação à uma linha de base (segundo ciclo). Picos múltiplos ou surgimento de ombros podem ser relacionados a vários fatores, que incluem: estrutura de superfície, distribuição das partículas, agregação e fatores eletrônicos. [73]

As áreas superficiais determinadas para cada catalisador de Pt₃Cr/C pelo método de voltametria cíclica foi comparada com a área obtida do *stripping* CO para os catalisadores e estão apresentadas na Tabela 12.

Figura 19 – Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base para os catalisadores de Pt₃Cr/C: (a) método do poliol e (b) ETEK. v: 10 mV.s⁻¹

Tabela 52 – Comparação das áreas superficiais dos catalisadores Pt₃Cr/C, pelo método de Stripping e voltametria cíclica.

Catalisadores	<i>Stripping CO</i>	<i>Voltametria cíclica</i>
	Área superficial cm ²	Área superficial cm ²
Pt₃Cr/C ETEK	1029	824
Pt₃Cr/C poliol	483	441
Pt₃Cr/C Impregnação	270	—

Como se pode observar na Tabela 12 as áreas determinadas por ambos métodos (voltametria cíclica e *stripping*) foram similares, sendo assim a voltametria cíclica na região dos óxidos é uma técnica válida para determinar a área superficial do eletrodo. Na determinação das áreas superficiais dos catalisadores Pt₃Cr/C o catalisador comercial apresentou maior área superficial.

3.3.1 Testes em Célula Unitária

As curvas de polarização foram obtidas em células unitárias alimentadas com H₂ no ânodo e ar ou O₂ no cátodo em várias pressões e temperaturas, as quais permitiram realizar as comparações entre o catalisador Pt/C e os catalisadores Pt-Cr/C e avaliar sua eficiência.

A Figura 20 mostra um estudo utilizando as membranas de Nafion 115 e 212 com o eletrodo de Pt₃Cr/C ETEK. Como pode-se observar a curva de polarização utilizando a membrana de Nafion 212 apresenta um melhor resultado em comparação com a membrana 115.

Nos primeiros estudos das curvas de polarização para os catalisadores foi utilizada a membrana 212, pois apresentava melhor resultado, entretanto ao se fazer alguns testes para acelerar o envelhecimento do catalisador, com a finalidade de avaliar sua estabilidade, esta apresentou problemas de degradação. Portanto, optou-se por trabalhar com a membrana mais espessa, a 115.

A Figura 21 apresenta a influência da temperatura de operação da célula a combustível para o catalisador Pt₃Cr/C comercial da ETEK, a curva de polarização começa a diminuir o rendimento quando a temperatura é maior que 80° C para a célula, obtendo o melhor desempenho da célula trabalhando na temperatura de 70° C.

Figura 20 – Curva de polarização do catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK utilizando membrana Nafion[®] 115 e 212. Cátodo: fluxo de oxigênio (75° C), ânodo: fluxo de hidrogênio (85° C), célula 70° C.

Figura 21 – Curvas de polarização para o catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK, utilizando membrana de Nafion 115, Cátodo: fluxo de oxigênio, ânodo: fluxo de hidrogênio, condições de operação indicada na figura.

Com a finalidade de substituir o oxigênio por ar foi estudada a influência da variação da pressão do gás. As Figuras 22 (a) e (b) apresentam os resultados para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol e EtEK, respectivamente, utilizando ar no cátodo com a pressão de 1 atm e 3 atm para o levantamento das curvas de polarização. Os resultados mostram que ocorre uma elevada diminuição da eficiência da célula, quando é utilizado ar ao invés de oxigênio. Essa queda de potencial é mais pronunciada utilizando ar a 1 atm. Além disso a temperatura de operação da célula não tem muita influência nesta pressão. Por outro lado, ao utilizar-se o ar pressurizado a 3 atm ocorre uma melhora significativa de desempenho, devido ao incremento de oxigênio ao fluxo de ar, para ambos os catalisadores.

Com base nos resultados apresentados acima utilizou-se para os demais experimentos a seguinte configuração: i) gás do cátodo: *oxigênio* a 75°C e do ânodo, hidrogênio a 85°C ; temperatura da célula 70°C e ii) gás do cátodo: *ar* a 70°C e do ânodo, hidrogênio a 70°C ; temperatura da célula 70°C . Em ambos os casos utilizou-se a membrana de Nafion 115.

Figura 22 – Curvas de polarização para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ (a) ETEK e (b) poliol, utilizando membrana de Nafion 115, cátodo: ar em 1 atm e (3atm) e condições de operação da célula descrita na figura.

A Figuras 23 (a) e (b) apresentam as comparações das curvas de polarização obtidas para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ preparados e o catalisador comercial da ETEK, utilizando oxigênio e ar no cátodo, respectivamente. Os resultados do levantamento das curvas de polarização mostraram que o catalisador sintetizado pelo método de poliol apresentou melhor desempenho em comparação ao

catalisador comercial ETEK, especialmente quando se utilizou ar no cátodo. O catalisador sintetizado pelo método de impregnação apresentou o menor rendimento em todos os casos.

As Figuras 24 (a) e (b) apresentam as comparações das curvas de polarização e potência obtidas para os catalisadores (a) $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK, poliol e impregnação e (b) PtCr/C ETEK. Utilizando membrana de Nafion 115, gás do cátodo: **ar** pressurizado (3 atm) e temperatura de todo o sistema 70 °C. O catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ preparado pelo método do poliol apresentou o melhor resultado em ar. Para o catalisador PtCr/C , os resultados mostraram que o catalisador sintetizado pelo método de poliol apresentou eficiência inferior ao catalisador comercial ETEK. Uma vez que os catalisadores PtCr/C apresentaram baixo rendimento não foram realizadas as medidas em ar para estes catalisadores.

A Figura 25 apresenta um gráfico de barras com a comparação da densidade de potência máxima obtidas das Figuras 23 e 24 para todos os catalisadores utilizando oxigênio ou ar no cátodo. Tanto para o catalisador preparado pelo método do poliol como para o comercial. Com o aumento da quantidade de cromo obteve-se um pior desempenho dos catalisadores, fato também observado por Antolini et al. [33]. O catalisador Pt_3Cr preparado pelo método de impregnação apresentou o pior desempenho, muito provavelmente devido ao seu elevado tamanho de partícula (8,1 nm) e distribuição não uniforme. O tamanho ótimo de partícula para a RRO está na faixa de (2-3nm) [74]. Os catalisadores Pt_3Cr preparado pelo método do poliol e comercial apresentaram desempenho similares, estes possuem tamanho de partículas similares (2,6 e 2,4 nm). Por outro lado possuem diferentes grau de liga, sendo que cromo no catalisador poliol apresenta-se quase que totalmente na forma oxidada, como demonstrado pelos dados de XPS, este fato não afetou a eficiência do catalisador no início de operação da célula, mas alterou sua estabilidade como veremos posteriormente.

Figura 23 – Curva de polarização para os catalisadores (a) $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK, poliol e impregnação e , (b) PtCr/C ETEK e poliol. Utilizando membrana de Nafion 115, gás do cátodo: **oxigênio** (75°C) e do ânodo: hidrogênio (85°C); temperatura da célula 70°C .

Figura 24 – Curva de polarização para os catalisadores (a) $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK, poliol e impregnação e (b) PtCr/C ETEK. Utilizando membrana de Nafion 115, gás do cátodo: **ar** pressurizado (3 atm) e temperatura de todo o sistema 70°C .

Figura 25– Comparação da densidade de potência máxima obtidas das Figuras 23 e 24 para todos os catalisadores utilizando oxigênio ou ar no cátodo.

3.3.2 Teste de estabilidade

Os testes de estabilidade foram executados para os catalisadores Pt₃Cr/C preparado pelo método do poliol e comercial, em virtude dos melhores resultados obtidos na célula unitária.

A estabilidade é um dos fatores mais importantes para a aplicação prática das células a combustível. Os testes de estabilidade permitem identificar a estabilidade do catalisador em função de imposição de condições similares as de operação da célula. Foram feitos os testes de estabilidade envolvendo degradação acelerada e posteriormente foram levantadas curvas de polarização, que permitem estimar o tempo de vida útil dos catalisadores.

A Figura 26 (a) e (b) apresentam as sucessivas voltametrias cíclicas para os catalisadores Pt₃Cr/C, preparado pelo método do poliol e ETEK respectivamente. Nos intervalos de 1000, 2000 e 3000 ciclos foram realizadas *stripping* de CO e/ou voltametrias nas regiões de óxidos para acompanhamento da área. Os resultados obtidos para áreas estão apresentados na Tabela 13 (os gráficos estão apresentados no anexo A). Estes resultados mostram que a medida que se vai realizando as ciclagens começa a ter uma diminuição da área superficial, este fato pode acarretar em uma diminuição da eficiência da célula a combustível. A diminuição da área foi mais pronunciada para o catalisador comercial.

Figura 26– Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV S^{-1} (após as ciclagens entre 0,05 e 1,2 mV) para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ (a) poliol e (b) ETEK; do início até 3000 ciclos.

Tabela 63 – Áreas superficiais dos catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol e ETEK após sucessivas ciclagens, pelo método de *Stripping* de CO e voltametria cíclica na região dos óxidos.

$\text{Pt}_3\text{Cr/C}$			
	Poliol		ETEK
	Stripping CO	Voltametria cíclica	Voltametria cíclica
Número de ciclos	cm^2	cm^2	cm^2
Início	483	441	824
1000	449	-	624
2000	425	-	569
3000	416	438	413

As Figuras 27 e 28 apresentam separadamente a comparação das curvas de polarização entre as sucessivas ciclagens (início, 1000, 2000 e 3000 ciclos) para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol e ETEK, respectivamente. Estes resultados mostram como o desempenho do catalisador ETEK

diminui com as ciclagens (degradação acelerada), mostrando uma maior queda após de 2000 ciclos, enquanto o catalisador poliol a queda é bem discreta.

Figura 27 – Curvas de polarização, para o catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol. Temperatura da célula=70 °C, ânodo = 85 °C e o cátodo =75 °C, utilizando no cátodo o gás oxigênio.

Figura 28– Curvas de polarização, para o catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK. Temperatura da célula=70 °C, ânodo = 85 °C e o cátodo =75 °C, utilizando no cátodo o gás oxigênio

Para melhor visualização dos resultados obtidos entre o catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ preparado pelo método poliol e o comercial ETEK, a Figura 29 apresenta as diferenças do início e após 3000 ciclos. Observa-se como a eficiência da célula a combustível vai diminuindo conforme aumenta o número de ciclagens, e de forma mais acentuada para o catalisador comercial.

Figura 29- Comparação das curvas de polarização para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol e ETEK, Temperatura da célula=70 °C, ânodo = 85 °C e o cátodo =75 °C, gás cátodo: **oxigênio**. Número de ciclagens indicada na figura.

As Figuras 30 e 31 apresentam as curvas de polarização entre as sucessivas ciclagens (início, 1000 e 3000 ciclos) para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol e ETEK, respectivamente, com a célula operando com ar no cátodo a 3 atm. Assim como observado para a célula operando com oxigênio, os resultados mostram como a eficiência do catalisador ETEK vai diminuindo com a ciclagem de forma muito mais acentuada que o catalisador preparado pelo método do poliol mostrando uma estabilidade muito maior que o catalisador comercial.

A Figura 32 apresenta as diferenças obtidas entre o catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ preparado e o catalisador comercial operando com ar, no início e após 3000 ciclos, como indicado nas figuras.

Observa-se como a eficiência da célula a combustível vai diminuindo conforme aumenta as ciclagens, e de forma mais acentuada para o catalisador comercial.

Figura 30 – Curvas de polarização para o catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol. Temperatura da célula = 70°C , ânodo = 70°C e o cátodo = 70°C , gás cátodo: **ar** (3 atm).

Figura 31 – Curvas de polarização para o catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK. Temperatura da célula = 70°C , ânodo = 70°C e o cátodo = 70°C , gás cátodo: **ar** (3 atm).

Figura 32 – Curvas de polarização para os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol e ETEK no início e após 3000 ciclos. Temperatura da célula=70 °C, ânodo = 70 °C e o cátodo =70 °C, gás cátodo: ar (3 atm).

A Figura 33 apresenta um gráfico de barras com a comparação da densidade de potência máxima obtidas da Figuras 23 e 24 para todos os catalisadores utilizando oxigênio ou ar no cátodo.

De um modo geral, os catalisadores apresentaram um decréscimo da área superficial com o número de ciclagens (Tabela 13), mas acentuado para o catalisador comercial. Fato que pode ser devido a aglomeração das partículas, acarretando de maneira geral decréscimo na atividade do catalisador. As nanopartículas tendem a aglomerar devido à sua alta energia superficial, sendo que, quanto menor o tamanho maior é a energia de superfície. Entretanto, os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ preparado pelo método poliol e o comercial apresentam tamanho de partícula muito próximo.

Outro fator responsável pela diminuição da área ativa é dissolução das nanopartículas no eletrólito que as envolvem. A principal diferença entre os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ está na quantidade de Cr metálico na superfície e no grau de liga apontados pelos dados de XPS e difração de raios-X. Aparentemente a liga formada no catalisador comercial perde rapidamente sua estabilidade nas condições de operação da célula; já para o catalisador preparado a maior quantidade de cromo na forma de óxido na superfície está conferindo ao catalisador uma maior estabilidade e eficiência.

Análises no catalisador após as ciclagens serão necessárias para melhor avaliar essas hipóteses. Na literatura um estudo de estabilidade para o catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ para a RRO preparado com duas rotas de síntese distintas [42], apenas conclui que a adição de Cr nestes catalisadores estabiliza este material e previne destruição das partículas durante tratamentos eletroquímicos comparado ao catalisador de Pt/C .

Figura 33 – Comparação da densidade de potência máxima obtida das Figuras 27, 28, 30 e 31 para todos os catalisadores utilizando oxigênio ou ar no cátodo após o início, 1000, 2000 e 3000 ciclos.

CONCLUSÕES

Os estudos eletroquímicos dos catalisadores, através das curvas de polarização na célula unitária, preparados pelo método do poliol e comercial indicaram que com o aumento da quantidade de cromo obteve-se um decréscimo do desempenho como cátodos em células a combustível de eletrólito polimérico sólido. O catalisador Pt_3Cr preparado pelo método de impregnação apresentou o pior desempenho, muito provavelmente devido ao seu elevado tamanho de partícula e distribuição não uniforme.

Os catalisadores Pt_3Cr preparado pelo método do poliol e comercial apresentaram desempenho similares. Estes catalisadores possuem tamanho de partícula muito próximo, mas possuem diferentes graus de liga, sendo que o cromo no catalisador produzido pelo método do poliol apresenta-se quase que totalmente na forma oxidada, como demonstrado pelos resultados de XPS e de raios-X, este fato não afetou a eficiência do catalisador no início de operação da célula, mas alterou sua estabilidade.

Os resultados da degradação acelerada avaliados para os catalisadores comercial e o preparado pelo método do poliol apresentaram um decréscimo da área superficial com o número de ciclagens, sendo este mais acentuado para o catalisador comercial. Os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ preparado pelo método poliol e o comercial apresentaram tamanho de partícula muito próximo, sendo que a principal diferença entre os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ está na quantidade de Cr metálico na superfície e no grau de liga. Aparentemente a liga formada no catalisador comercial perde rapidamente sua estabilidade nas condições de operação da célula; já para o catalisador preparado a maior quantidade de cromo na forma de óxido na superfície está conferindo ao catalisador uma maior estabilidade e eficiência. Análises no catalisador após as ciclagens serão necessárias para melhor avaliar essas hipóteses.

Capítulo IV

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova**, v. 15, n. 7, p. 28-34, 2002.
2. ALVES, J. E. D. **O crescimento da demanda de energia no mundo**. 2012. Disponível em: <<<http://www.ecodebate.com.br/2012/03/12/o-crescimento-da-demanda-de-energia-no-mundo-artigo-de-jose-eustaquio-diniz-alves/>>>. Acesso em: 18 Nov. 2013.
3. BRITISH PETROLEUM. **BP's energy outlook 2030**. London, 2012. 88 p. (Relatório técnico).
4. EMPRESA DE PESQUISA ENERGETICA. **Anuário estatístico de energia elétrica**. Brasília: Ministério de Mina e Energia, 2013. 258 p. (Relatório técnico)
5. PEIGHAMBARDoust, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 36, 2010.
6. GÖTZ, H. W.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 9, p. 538-546, 2000.
7. BARBIR, F. **Proton exchange membran fuel cells: Theory and practice**. California: Elsevier, 2013. p. 73-95.
8. MAYANDÍA AGUIRRE, A. **Descripción y modelado de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico**. 2009. 241 f. (Especialização) - Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, 2009.
9. PERLES, C. E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros**, v. 18, n. 8, p. 281-288, 2008.
10. ORIOL, G. G.; GARCÍA-VALLS, R.; GIAMBERINI, M. Membranes for artificial photosynthesis. **Seguridad y Medio Ambiente**, v. 126, n. 68, p. 48 – 57, 2012.
11. SCHMITTINGER, W.; VAHIDI, A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 14, p. 1-14, 2008.
12. CALDEIRA FERNANDES, A. **Estudo do desempenho e degradação de catalisadores e membranas em células a combustível de eletrólito polimérico**. 2009. 115 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

13. JEON, M. K.; ZHANG, Y.; MCGINN, P. J. A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 19, p. 5318-5325, 2010
14. MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SOIAGA, M. P. Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction-XRD, XAS, and electrochemical studies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 13, p. 4577-4589, 1995.
15. ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 3, p. 563-573, 2003.
16. FERNANDES, A.; PAGANIN, V.; TICIANELLI, E. Degradation study of Pt-based alloy catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. 2010. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 648, n.7, p. 156-162, 2010
17. SONG, C.; ZHANG, J. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In: ZHANG, J. (Ed.). **PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layer: fundamentals and applications**. London: Springer, 2008. p.47.
18. ANTOINE, O.; BULTEL, Y.; DURAND, R. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles in side Nafion®. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 499, n. 9, p. 85-94, 2001.
19. TICIANELLI, E.; CAMARA, G.; SANTOS, L. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
- 20.; KNIGHTS, LI. H.; SHIZ, S.; VAN, Z. J.; ZHANG, J. **Proton exchange membrane fuel cells: contamination and mitigation strategies**. New York: Taylor & Francis, 2010. 401 p.
21. RASCIO, D. C.; SOUZA F. B.; TEIXEIRA N. E.; SUFFREDINI H. B.; SANTOS M. C.; CALEGARO M. L. Reaproveitamento de óxidos de manganês de pilhas descartadas para eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em meio básico. **Química Nova**, v. 33, p. 730-733, 2010.
22. RIBEIRO DE AMORIM, L. G. **Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em meio ácido em ligas de platina dispersa em carbono**. 2008. 117 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São carlos, 2008.
23. YEAGER, E.; Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, n.11, p. 1527-1537, p. 1984.
24. TARASEVICH, M. R.; SADKOWSKI A.; YEAGER E. Oxygen electrochemistry. In. CONWAY, J.M.; BOCKRIS, E.; YEAGER, S.M; WHITE, K. R. (Ed.). **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Plenum, 1985. p. 301-398.
25. MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P.; MCBREEN, J. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction an in situ XANES and EXAFS investigation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1409-1422, 1995.

26. XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 4, p. A697-A703,
27. TELISKA, M.; MURTHI, V. S.; MUKERJEE, S.; RAMAKER, D. E. Correlation of water activation, surface properties, and oxygen reduction reactivity of supported Pt-M/C bimetallic electrocatalysts using XAS. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 11, p. A2159-A2169, 2005.
28. YANO, H.; KATAOKA, M.; YAMASHITA, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method. **Langmuir**, v. 23, n. 11, p. 6438-6445, 2007.
29. SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 3146-3151, 2007.
30. MURTHI, V. S.; URIAN, R. C.; MUKERJEE, S. Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment: Correlation of water activation and surface properties in supported Pt and Pt alloy electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 30, p. 11011-11023, 2004.
31. XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Nanostructured Pt-M/C (M = Fe and Co) catalysts prepared by a microemulsion method for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 11, p. 2323-2329, 2005.
32. JEON, M. K.; MCGINN, P. J. Co-alloying effect of Co and Cr with Pt for oxygen electro-reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 64, n. 6, p. 147-153, 2012.
33. ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; SANTOS, L. G. R. A.; GARCIA, G.; TICIANELLI, E. A.; PASTOR, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt-Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 3, p. 355-362, 2006.
34. STASSI, A.; D'URSO, C.; BAGLIO, V.; DI BLASI, A.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A. S.; LUNA, A. M.; BONESI, A.; TRIACA, W. E. Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic Pt-M supported catalysts. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 10, p. 1143-1149, 2006.
35. LI, W. Z.; ZHOU, W. J.; LI, H.; ZHOU, Z. H.; ZHOU, B.; SUN, G. Q.; XIN, Q. Nano-structured Pt-Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 7, p. 1045-1055, 2004.
36. SHUKLA, A. K.; SHUKLA, A. K.; RAMAN, R. K.; CHOUDHURY, N. A.; PRIOLKAR, K. R.; SARODE, P. R.; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 2, p. 181-190, 2004.

37. MALHEIRO, A. R.; VARANDA, L. C.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. The aerosol OT plus n-butanol plus n-heptane plus water system: Phase behavior, structure characterization, and application to Pt₇₀Fe₃₀ nanoparticle synthesis. **Langmuir**, v. 23, n. 22, p. 11015-11020, 2007.
38. MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Well-alloyed PtFe/C nanocatalysts of controlled composition and same particle size: oxygen reduction and methanol tolerance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 1, p. B51-B58, 2009.
39. SEO, S. J.; JOH, H.; KIM, H. T.; MOON, S. H. Properties of Pt/C catalyst modified by chemical vapor deposition of Cr as a cathode of phosphoric acid fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 4, p. 1676-1682, 2006.
40. KOFFI, R. C.; COUTANCEAU, C.; GARNIER, E.; LÉGER, J. M.; LAMY, C. Synthesis, characterization and electrocatalytic behaviour of non-alloyed PtCr methanol tolerant nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 20, p. 4117-4127, 2005.
41. ANTOLINI, E.; LOPES, T.; GONZALEZ, E. R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461, n. 1-2, p. 253-262, 2008.
42. TAUFANY, F.; PAN, C. J.; CHOU, H. L.; RICK, J.; CHEN, Y. S.; LIU, D. G.; LEE, J. F.; TANG, M. T.; HWANG, B. J. Relating structural aspects of bimetallic Pt₃Cr₁/C nanoparticles to their electrocatalytic activity, stability, and selectivity in the oxygen reduction reaction. **Chemistry-a European Journal**, v. 17, n. 38, p. 10724-10735, 2011.
43. ACRES, G. J. K.; BIRD, A. J.; JENKINS, J. W.; KING, F. The design and preparation of supported. **Catalysis**, v. 4, n. 30, p. 1-30, 1981.
44. FIEVET; LAGIER; FIGLARZ. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **Materials Research Bulletin**, v. 14, n. 6, p. 29-34, 1989.
45. SUN, S. H.; SHOHENG, S.; MURRAY B.; WELLER D.; FOLKS L.; MOSER A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 4. p. 1989-1992, 2000.
46. EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. 297 p.
47. ABBATE M.; VICENTIN F. C.; COMPAGNON-CAILHOL V.; ROCHA M. C.; TOLENTINO H. The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 6, n. 5, p. 964-972, 1999.
48. TOLENTINO H. C. N.; RAMOS A. Y.; ALVES M. C. M.; BARREA R. A.; TAMURA E.; CEZAR J. C.; WATANABE N. A 2.3 to 25keV XAS beamline at LNLS. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, n. 3, p. 1040--1046, 2001.

49. MAZALI, I. O. **EXAFS como técnica de caracterização estrutural de matérias: fundamentos teóricos e aplicações**. 1998. 33 f. Monografia (Bacharelado) - Laboratório de Química do Estado Sólido, Universidade de Campinas, Campinas, 1998.
50. CIAPINA, E. G.; TICIANELLI, E. A. The effect of electrochemical CO annealing on platinum–cobalt nanoparticles in acid medium and their correlation to the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 58, n. 7, p. 172-178, 2011.
51. WEST, A. R. **Solid state chemistry and its application**. New Delhi: John Wiley, 2014. 238 p.
52. SANGSTER, M. J. L.; COX, A. Vegard's rule and volumes of formation for impurity ions. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 18, n. 36, p. L1123, 1985.
53. LUBARDA, V. A. On the effective lattice parameter of binary alloys. **Mechanics of Materials**, v. 35, n. 16, p. 53-68, 2003
54. DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161-3164, 1991.
55. GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt–Ru/C nanocatalysts of the same particle size. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 8518-8525, 2009.
56. MYOUNG-KI, M.; JIHOON C.; KYUWOONG, C.; HASUCK, K. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 7, p. 4211-4217, 2000.
57. SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 9, p. 77-85, 2003.
58. KINOSHITA, K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 3, p. 845-848, 1990.
59. MOULDER, F.A.; STIKLE, W.F.; SOBOL, P. E.; BOMBEM K.D. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. Minnesota: Perkin-Elmer, 1992. 191 p.
60. ROTH, M. GOETZ, H. FUESS, Synthesis and characterization of carbon-supported Pt-Ru-WO_x catalysts by spectroscopic and diffraction methods. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 5, p. 793-798. 2001
61. ANTOLINI E., GIORGI L., CARDELLINI F., PASSALACQUA E., Physical and morphological characteristics and electrochemical behaviour in PEM fuel cells of PtRu/C catalysts. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.5, n. 9, p.131-140. 2001.
62. BIESINGER, M.; BROWN, C.; MYCROFT, J.; DAVIDSON, R.; MCINTYRE, N. X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 14, p. 1550-1563. 2004

63. TODA, T.; IGARASHI, H.; WATANABE, M. Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 460, n. 5, p. 258-262, 1999.
64. MUKERJEE, S.; MCBREEN J.; Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 8, p. 163-171. 1998.
65. PEREZ, J.; PAGANIN, V.A.; ANTOLINI, E. Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 654, n. 7, p. 108-115, 2011.
66. SRINIVASAN, S.; TICIANELLI, E. A.; DEROUIN, C. R.; REDONDO, A. Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 22, n. 17, p. 359-375, 1988.
67. LOWDE, D. R.; WILLIAMS, J. O.; MCNICOL, B. D. The characterisation of catalyst surfaces by cyclic voltammetry. **Applications of Surface Science**, v. 1, n. 26, p. 215-240, 1978. ISSN 0378-5963.
68. WOODS, R. Hydrogen adsorption on platinum, iridium and rhodium electrodes at reduced temperatures and the determination of real surface area. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 49, n. 10, p. 217-226, 1974.
69. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: Edusp, 2013. 224 p.
70. VIDA KOVIĆ, T.; CHRISTOV, M.; SUNDMACHER, K. The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 8, p. 5606-5613, 2007.
71. GILMAN, S. A study of the adsorption of carbon monoxide and oxygen on platinum. significance of the "polarization curve"¹. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 2657-2664, 1962.
72. VELÁZQUEZ, P.; CABOT, P.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J.A.; ARIAS, C.; RODRÍGUEZ, R.M.; ENRIC, B. Electroactivity of high performance unsupported Pt-Ru nanoparticles in the presence of hydrogen and carbon monoxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 11591-11600, 2010.
73. LÓPEZ, C. A.; SOLLA, G. J.; HERRERO, E.; ALDAZ, A.; FELIU, J. M. CO electrooxidation on carbon supported platinum nanoparticles: effect of aggregation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 644, n. 10, p. 117-126, 2010.

ANEXO A

Figura A1 – Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base para os catalisadores de Pt₃Cr/C polirol após várias ciclagens. v : 10 mV.s⁻¹. Dado normalizado por área geométrica.

Figura A2 – a) Voltamogramas cíclicos do catalisador Pt₃Cr/C polirol após 3000 ciclos para diferentes potências de inversão da varredura, $v = 20$ mV/s, e b) curva da relação da área de pico vs potencial da voltametria. Dados de corrente normalizados por área geométrica.

Figura A3 – a) Voltamogramas cíclicos do catalisador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK para diferentes potencias de inversão da varredura, $v = 20 \text{ mV/s}$, e curva da relação da área de pico vs potencial da voltametria, após a) 1000 ciclos; b) 2000 ciclos e c) 3000 ciclos. Dados de corrente normalizados por área geométrica.