UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FERNANDA TROMBETTA DA SILVA

CATALISADORES Pt/C, PtNi/C e PtMo/C MODIFICADOS COM LÍQUIDO IÔNICO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Tese apresentada como requisito parcial para a

obtenção do grau de Doutora em Química

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Orientadores

Porto Alegre, 07/2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FERNANDA TROMBETTA DA SILVA

CATALISADORES Pt/C, PtNi/C e PtMo/C MODIFICADOS COM LÍQUIDO IÔNICO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Tese apresentada como requisito parcial para a

obtenção do grau de Doutora em Química

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Orientadores

Porto Alegre, 07/2014.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 08/2010 e 07/2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação dos Professores Emilse Maria Agostini Martini e Roberto Fernando de Souza. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

Profa.Dra. Michèle Oberson de Souza

Profa. Dra. Janine Padilha Botton

Profa. Dra. Leliz Ticona

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini

Fernanda Trombetta da Silva

À minha querida família, minha mãe Nelsi, meu pai Flavio *in memorian*,
minha irmã Flaviana, minha afilhada Maria Fernanda, Marcelo, Lucas
e meu namorado Tiago.

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho normal"
(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, principalmente ao Instituto de Química pela oportunidade de concretizar meus estudos no âmbito da graduação, mestrado e agora no doutorado.

Aos meus pais, Flavio *in memoriam* e Nelsi, pelo carinho, amor, atenção, dedicação e principalmente pelo incentivo que me deram para seguir a carreira acadêmica. O amor deles é essencial para mim. Pai, você foi o grande incentivador dessa conquista, sei que onde tu estiveres sentirás orgulho.

À minha irmã Flaviana, que sempre esteve do meu lado apoiando e sua dedicação com o trabalho e a família são de grande incentivo para mim. Obrigada por nós dar esse anjinho, Maria Fernanda, que veio para iluminar nossas vidas.

À Professora Dra. Emilse Maria Agostini Martini, pela excelente orientação, apoio, dedicação, empenho e oportunidade no desenvolvimento desta tese. Ter você por perto nesses 10 anos de vida acadêmica fez a minha vida profissional ser mais feliz. A minha eterna gratidão.

Ao Professor Dr. Roberto Fernando de Souza, *in memoriam*, por me acolher em seu laboratório, podendo desfrutar de toda a infraestrutura essencial para o bom rendimento do trabalho, além dos questionamentos pertinentes para a melhoria do trabalho. Tenha certeza que tu plantaste a sementinha da pesquisa em mim.

À Professora Dra. Michèle Oberson de Souza pela colaboração na execução das microscopias e apoio a esse projeto.

Aos colegas do Laboratório de Reatividade e Catálise pelas discussões e apoio ao trabalho realizado.

Ao Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela ajuda prestada, em especial a Aline pelas lindas imagens obtidas.

Ao Sr. Otelo de Machado pelos ensaios de difração de raios-X.

Ao IPEN, em especial ao Prof. Estevam Spinacè e aos colegas Dionísio da Silva, Adriana Napoleão e Marcelo Tusi pelo auxílio no início do doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado concedida.

Aos colegas Ana Gobo e Vicenti Dalmazo pelo auxílio na execução dos experimentos.

Aos amigos Viviane Dalmoro, Yara Patricia da Silva, Lívia Brandão, Fernanda Fiegenbaum, Letícia Trindade, Letícia Zanchet, Fernanda Melo, Katiúscia Nobre, Edson Comin, Alex Sachse, Cristiano Favero, Isabel Vicente por todo o apoio, estímulo, paciência e principalmente pela amizade.

Ao Demétrius William Lima pelas incansáveis discussões e auxílio nas análises de DRX e de TEM. Muito obrigada.

À Márcia Regina Becker pelas inúmeras tardes de discussões, pelo apoio e amizade.

Ao Tiago Giordani pelo carinho, amor, incentivo e dedicação perante meu trabalho.

LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS

– da Silva, F. T.; Dalmazzo V.; Becker, M. R.; de Souza, M. O.; de Souza, R. F; Martini, E. M. A. Effect of Ni proportion on the performance of proton exchange membrane fuel cells using PtNi/C electrocatalysts. In: Ionics – v. 20, p. 381-388, 2014.

– da Silva, F. T.; Lima, D. W.; Becker, M. R.; de Souza de M. O.; de Souza, R. F.; Martini, E. M. Eletrocatalisadores PtMo/C: uma alternativa para o uso em PEMFC. In: 37º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal/RN, Brasil.

– da Silva, F. T.; Lima, D. W.; Becker, M. R.; de Souza de M. O.; de Souza, R. F.; Martini, E. M. PtNi/C electrocatalysts as cathode in the proton exchange membrane fuel cell. In: 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado/RS, Brasil.

– da Silva, F. T.; Gobo, A.; de Souza de M. O.; de Souza, R. F.; Martini, E. M. Síntese e caracterização de nanopartículas a base de PtNi/C para aplicação como catalisadores em células a combustível do tipo PEM. In: XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, 2012, Fortaleza/CE, Brasil.

– Zanchet L.; da Silva, F. T.; Dalmazzo V.; Souza, M. O.; Martini, E. M. A.; de Souza, R. F. Catalyst effect of Ni on the performance of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). In: 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2012, Foz do Iguaçu/PR, Brasil.

– da Silva, F. T.; Dalmazzo V.; de Souza, M. O.; Martini, E. M. A.; de Souza, R. F. Co-catalystic effect of nickel in Pt_xNi_y/C electrocatalysts for oxygen electroreduction. In: 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2012, Praga, República Tcheca.

SUMÁRIO

LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS ..... **VII**
LISTA DE FIGURAS ..... **X**
LISTA DE TABELAS ..... **XV**
LISTA DE ABREVIATURAS ..... **XVII**
RESUMO ..... **XXI**
ABSTRACT ..... **XXII**
1 INTRODUÇÃO **23**
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **24**
2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTON 26
2.1.1 Aspectos termodinâmicos 28
2.1.2 Aspectos cinéticos 30
2.2 COMPONENTES DA PEMFC 35
2.2.1 Eletrólito 36
2.2.2 Eletrodos 40
2.3 SÍNTESE DE CATALISADORES 41
2.3.1 Caracterização dos catalisadores 42
2.4 REAÇÕES CATALÍTICAS NAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL 43
2.4.1 Catalisadores para a Reação de Oxidação do Hidrogênio 43
2.4.2 Catalisadores para a Reação de Redução do Oxigênio 46
2.3 LÍQUIDOS IÔNICOS 52
2.3.1 Líquidos Iônicos em Célula a Combustível 54
3 OBJETIVO **58**
4 PARTE EXPERIMENTAL **59**
4.1 SOLVENTES E REAGENTES 59
4.2 TRATAMENTO DO CARBONO VULCAN XC-72R 59
4.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES PtNi/C E PtMo/C 60
4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CATALISADORES PtNi/C E PtMo/C 60
4.4.1 Caracterização por espectroscopia de energia dispersiva 60
4.4.2 Caracterização por difração de raio-X 61
4.4.3 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão 62
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS CATALISADORES EM MEIA-CÉLULA 62
4.5.1 Voltametria cíclica e voltametria linear 63

4.6 TESTES DE DESEMPENHO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL 64
4.6.1 Tratamento das membranas poliméricas 64
4.6.2 Preparação do conjunto membrana-eletrodo (MEA) 64
4.6.3 Determinação das curvas de polarização 66
4.6.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 69
4.7 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO $C_{16}MI.CF_3SO_3$ 71
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 74
5.1 CATALISADORES PtNi/C 74
5.1.1 Caracterização física 74
5.1.2 Caracterização eletroquímica em meia-célula 83
5.1.3 Testes de estabilidade em meia-célula 85
5.1.4 Desempenho da célula a combustível com o catalisador PtNi/C 89
5.1.5 Efeito do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no cátodo 100
5.2 CATALISADORES PtMo/C 117
5.2.1 Caracterização física 117
5.2.2 Caracterização eletroquímica em meia-célula dos catalisadores 123
5.2.3 Teste de estabilidade em meia-célula 124
5.2.4 Desempenho da célula a combustível 127
5.2.5 Efeito do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no ânodo 130
5.3 CATALISADORES PtNi/C E PtMo/C 136
5.3.1 Efeito do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no ânodo e no cátodo 137
6 CONCLUSÃO 141
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 144

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema adaptado dos tipos de célula a combustível [9]. 26
Figura 2 Esquema de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons utilizando hidrogênio e oxigênio/ar. 27
Figura 3 Curva de polarização típica ilustrando as regiões de controle por três tipos de sobrepotenciais. 33
Figura 4 Estrutura interna de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons, utilizando hidrogênio como combustível. 36
Figura 5 Estrutura química da membrana Nafion® hidratada. 38
Figura 6 Esquema simplificado da condução protônica na membrana Nafion® pelos mecanismos de Grotthuss (estrutural) e veicular [25]. 39
Figura 7 Estrutura interna do conjunto membrana-eletrodos. 40
Figura 8 Estrutura microscópica do tecido de carbono (a) e papel de carbono (b). 41
Figura 9 Modelos da adsorção da molécula de oxigênio sobre a superfície do catalisador metálico. 47
Figura 10 Cátion 1,3-dialquilimidazólio. 53
Figura 12 Modelos de transferência protônica via mecanismo de Grotthuss. 55
Figura 13 Modelos de transferência protônica via mecanismo veicular. 55
Figura 14 Camada de difusão de gás/tecido de carbono (a) e eletrodo de difusão de gás – tecido de carbono com deposição de catalisador (b). 65
Figura 15 Conjunto membrana-eletrodos (MEA) após prensagem com espaçador de Teflon®. 65
Figura 16 Célula a combustível com placas bipolares e canais de fluxo tipo serpentina utilizada neste trabalho. 66
Figura 17 Estação de testes para avaliar o desempenho da célula a combustível (a) e célula a combustível com garrafas umidificadoras acopladas (b). 67
Figura 18 Estrutura do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio. 71
Figura 19 Esquema reacional para síntese do líquido iônico $C_{16}MI.Cl$. 71
Figura 20 Esquema reacional para síntese do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$. 72
Figura 21 Líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio $C_{16}MI.CF_3SO_3$. 72
Figura 22 Espectro de EDX dos catalisadores Pt/C (a) e PtNi 45 (b). 76

Figura 23 Mapeamento por EDX da amostra PtNi/C 15 após a síntese. 76
Figura 24 Difratogramas dos catalisadores: Pt (■); PtNi 15 (■); PtNi 20 (■); PtNi 25 (■); PtNi 45 (■). 77
Figura 25 Micrografias e distribuição do tamanho de partícula das amostras contendo: Pt (a); PtNi 15 (b); PtNi 25 (c) e PtNi 45 (d). 81
Figura 26 Micrografias com alta resolução das nanopartículas difratadas de Pt/C (a), difração de elétron da área selecionada (b), imagem tratada por transformada de Fourier (c). 82
Figura 27 Micrografias com alta resolução das nanopartículas difratadas de PtNi 45 (a), difração de elétron da área selecionada (b), imagem tratada por transformada de Fourier (c). 83
Figura 28 Voltamogramas cíclicos dos materiais PtNi/C e Pt/C em solução desaerada H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a 1000 rpm, a 10 mV s^{-1}. Pt (a); PtNi 15 (b); PtNi 25 (c) e PtNi 45 (d). 84
Figura 29 Voltamogramas dos materiais PtNi/C e Pt/C em solução desaerada H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a 5 mV s^{-1}, 1800 rpm. Pt (a); PtNi 15 (b); PtNi 25 (c) e PtNi 45 (d). 85
Figura 30 Testes de estabilidade de Pt/C e PtNi/C em desaerada H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}, 1800 rpm. Pt (a); PtNi 15 (b) e PtNi 45 (c). 86
Figura 31 Difratogramas dos catalisadores Pt/C antes (■) e após 1000 (■) ciclos voltamétricos. 87
Figura 32 Difratogramas dos catalisadores PtNi 15 antes (■) e após 1000 (■) ciclos voltamétricos. 88
Figura 33 Mapeamento por EDX da amostra PtNi 15 após 1000 ciclos voltamétricos em meio de 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4. 89
Figura 34 Curvas de polarização dos MEAs que contêm PtNi/C no cátodo e Pt/C no ânodo (a). Gráficos de Tafel na região em altos potenciais (b). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 1 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 90
Figura 35 Curvas de polarização dos MEAs PtNi 15C na presença de ar (■) e O_2 (△) no cátodo. Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, $P_{ar/O2}$ = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 93
Figura 36 Diagrama de Nyquist do MEA PtNi 15C na presença de ar (■) e O_2 (△) à 0,85 V. Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 1 bar, $P_{ar/O2}$ = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 94
Figura 37 Curvas de polarização dos MEAs que contêm a liga PtNi/C no ânodo e Pt/C no cátodo (a). Ampliação da região de médios potenciais (b). Membrana Nafion® 117;

fluxo de ar = 500 mL min^{-1}, o fluxo de H_2 = 100 mL min^{-1}, P_{H2} = 1 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 96

Figura 38 Curvas de polarização dos MEAs que contêm PtNi/C no cátodo e no ânodo (a). Gráficos de Tafel na região em altos potenciais, Pt AC (■) e PtNi (★) (b). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 1 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 98

Figura 39 Espectro de FTIR do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$. 100

Figura 40 Espectro de RMN ^1H do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ 101

Figura 41 Espectro de RMN ^{13}C do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$. 102

Figura 42 Curvas de polarização (aberto) e potência (fechado) dos MEAs Pt AC (■), Pt AC LI 15C (★), Pt AC LI 30C (●) e Pt AC LI 50C (▲). LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar}= 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 103

Figura 43 Gráficos de Tafel dos MEAs Pt AC (■), Pt AC LI 15C (★), Pt AC LI 30C (●) e Pt AC LI 50C (▲). LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 104

Figura 44 Diagrama de Nyquist e a simulação de circuito equivalente dos MEAs PtAC (□) e PtAC LI 15C (△) à 0,85 V. LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar}= 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 107

Figura 45 Circuito equivalente $LR_{\Omega}(R_{TM}Q_1)(R_{TC}Q_2)$. 108

Figura 46 Diagrama de Bode do MEA Pt AC LI 15C à 0,85 V. LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar}= 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 109

Figura 47 Diagrama de Nyquist do MEA PtAC LI 15C nos potenciais de *OCP* (△), 0,85 V (▽) e 0,60 V (■). LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar}= 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 110

Figura 48 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs PtNi 15C (■) e PtNi 15C LI 15 C (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{O2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 112

Figura 49 Gráficos de Tafel dos MEAs PtNi 15C (■) e PtNi 15C LI 15C (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{O2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 112

Figura 50 Diagramas de Nyquist dos MEAs PtNi 15C (□) e PtNi 15C LI 15C (△) à 0,85 V. Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{O2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 114

Figura 51 Diagrama de Nyquist do MEA PtNi 15C LI 15C nos potenciais de *OCP* (△), 0,85 V (▽) e 0,60 V (■). LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar}= 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 115

Figura 52 Espectro de EDX do catalisador PtMo 15. 118

Figura 53 Mapeamento por EDX da amostra PtMo 15 após a síntese. 118
Figura 54 Difratogramas dos catalisadores: Pt (■); PtMo 15 (■); PtMo 30 (■)..... 119
Figura 55 Micrografias e distribuição do tamanho de partícula das amostras contendo: PtMo 15 (a); PtMo 30 (b). 121
Figura 56 Micrografias com alta resolução das nanopartículas difratadas de PtMo 30 (a), difração de elétron da área selecionada (b), imagem tratada por transformada de Fourier (c). 122
Figura 57 Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtMo/C em solução desaerada H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , 10 mV s^{-1}. PtMo 15 (a); PtMo 30 (b)..... 123
Figura 58 Testes de estabilidade de PtMo 15 em desaerada H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}, 1800 rpm..... 124
Figura 59 Difratogramas dos catalisadores PtMo/C antes (■) e após 1000 (■) ciclos voltamétricos. Os picos indicados são MoO_2 (#) e MoO_3 (o) [121]..... 125
Figura 60 Mapeamento por EDX da amostra PtMo 15 após 1000 ciclos voltamétricos em meio de 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4. 126
Figura 61 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs que contêm PtMo/C no ânodo e Pt/C no cátodo. Pt AC (■), PtMo 15A (▲), PtMo 30A (●). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 127
Figura 62 Diagrama de Nyquist dos MEAs Pt AC (■), PtMo 15A (△) e PtMo 30A (○) à 0,60 V. Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C..... 129
Figura 63 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs que contêm Pt no ânodo e no cátodo. Pt AC (■), Pt AC LI 15A (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. arrumar figura 130
Figura 64 Gráficos de Tafel dos MEAs Pt AC (■), Pt AC LI 15A (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C..... 131
Figura 65 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs. PtMo 15A (■), PtMo 15A LI 15A (▲) e PtMo 15A LI 33A (●). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{O2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 133
Figura 66 Diagrama de Nyquist dos MEAs PtMo 15A (□) e PtMo 15A LI 15A (△) à 0,60 V. Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{O2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C..... 134
Figura 67 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs PtNi 15C (●), PtMo 15A (▲) e PtNi 15C / PtMo 15A (■). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 136

Figura 68 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs. PtNi 15C / PtMo 15A (■), PtNi 15C / PtMo 15A LI 15AC (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{O2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 137

Figura 69 Diagrama de Nyquist dos MEAs PtNi 15C / PtMo 15A (□) e PtNi 15C / PtMo 15A LI 15AC (△) à 0,60 V. Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{O2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 138

Figura 70 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs Pt AC (■) e Pt AC LI 15AC (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{O2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C. 140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) preparados. 68

Tabela 2 Conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) preparados contendo LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$. 69

Tabela 3 Composição química para os materiais de PtNi/C obtida pela técnica de EDX 75

Tabela 4 Valores de 2θ (220) e parâmetro de rede (a_{cfc}), obtidos pela técnica de DRX. 78

Tabela 5 Valores do tamanho médio de cristalito (d) e a quantidade de Ni inserido na rede cristalina da Pt (% Ni) dos materiais PtNi/C, obtidos pela técnica de DRX. 79

Tabela 6 Potencial em log i=0 (E^0), constante de Tafel (b), corrente à 0,85 V ($i_{0,85\ V}$), corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), obtidos pelas curvas de polarização contendo os catalisadores de PtNi/C no cátodo. 91

Tabela 7 Corrente à 0,85 V ($i_{0,85\ V}$), corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), obtidos pelas curvas de polarização contendo os catalisadores de PtNi/C no cátodo, na presença de ar e O_2..... 93

Tabela 8 Dados dos diagramas de Nyquist obtidos pela simulação do circuito equivalente $R_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$. 95

Tabela 9 Potencial em log i=0 (E^0), constante de Tafel (b), corrente à 0,85 V ($i_{0,85\ V}$), corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), obtidos pelas curvas de polarização contendo os catalisadores de PtNi no ânodo e PtNi 15 no cátodo e no ânodo. 97

Tabela 10 Potencial em log i=0 (E^0), constante de Tafel (b), corrente à 0,85 V ($i_{0,85\ V}$), corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), dos catalisadores de Pt/C na presença de LI no cátodo. 105

Tabela 11 Dados do diagrama Nyquist obtidos pela simulação do circuito equivalente $LR_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$..... 108

Tabela 12 Dados obtidos pela simulação do circuito elétrico equivalente $R_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$ dos MEAs PtAC LI 15C. 111

Tabela 13 Potencial em log i=0 (E^0), constante de Tafel (b), corrente à 0,85 V ($i_{0,85\ V}$), corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima

($P_{máx}$), dos catalisadores de PtNi/C com 15 at.% de Ni na presença de 15 wt.% LI no cátodo. 113
Tabela 14 Dados obtidos pela simulação do circuito elétrico equivalente $R_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$ dos MEAs PtNi 15C e PtNi 15C LI 15C à 0,85 V. 114
Tabela 15 Dados obtidos pela simulação do circuito elétrico equivalente $R_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$ dos MEAs PtNi 15C LI 15C. 116
Tabela 16 Composição química para os materiais PtMo/C..... 117
Tabela 17 Valores de 2θ (220), parâmetro de rede (a_{cfc}), tamanho médio de cristalito (d) dos catalisadores PtMo/C, obtidos pela técnica de DRX. 120
Tabela 18 Corrente a 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), obtidos pelas curvas de polarização contendo os catalisadores de PtMo/C no ânodo. 128
Tabela 19 Potencial de *OCP*, corrente à 0,6 V ($i_{0,6\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), dos catalisadores de Pt/C na presença de LI no cátodo. 131
Tabela 20 Dados obtidos pela simulação do circuito equivalente $R_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$.. 134
Tabela 21 Dados obtidos pela simulação do circuito elétrico equivalente $R_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$ dos MEAs PtNi 15C / PtMo 15A e PtNi 15C / PtMo 15A LI 15AC. 138

LISTA DE ABREVIATURAS

α - coeficiente de transferência de carga

τ - constante de tempo

β - largura a meia altura do pico (220)

η - sobrepotencial

η_{act} - sobrepotencial por ativação

ε_{cel} - eficiência da célula

$\lambda_{k\alpha 1}$ - comprimento de onda do raio-X

η_{massa} - sobrepotencial por transporte de massa

$\theta_{máx}$ - metade do valor do $2\theta_{máx}$ do pico (220)

θ - ângulo de fase

$\eta_{ôhm}$ - sobrepotencial por queda ôhmica

a - parâmetro de rede

a_{cfc} - parâmetro de rede da estrutura cúbica de face centrada

AFC - Célula a combustível alcalina (*alcaline fuel cell*)

AM_{RRO} - atividade mássica para a reação de redução do oxigênio

at.% - porcentagem atômica

b - coeficiente de Tafel

BF_4^- - íon tetrafluoroborato

$BMI.BF_4$ - tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

$C_{16}MI.CF_3SO_3$ - trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio

$C_{16}MI.Cl$ - cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio

CaC - Célula a combustível

CF_3COO^- - íon trifluoroacetato

CILE - *carbon ionic liquid electrode*

Cl^- - íon cloreto

CP - curva de polarização

d - diâmetro médio de cristalito

DRX - difração de raio-X

E^0 - potencial em log *i*=0

E_{cel} - potencial operacional da célula

E_{cross} - potencial de *crossover*

ECSA - área eletroquímica específica (*electrochemical surface area*)

ECS-Hg/Hg_2Cl_2 - eletrodo de calomelano saturado de dupla junção líquida

EDX - espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

EIE - espectroscopia de impedância eletroquímica

E_{misto} - potencial misto

E_{neutro} - potencial termoneutro

E_{rev} - potencial reversível

ERH - eletrodo de referência de hidrogênio

F - número de Faraday

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

GDE - eletrodo de difusão de gás (*gas diffusion electrode*)

GDL - camada de difusão de gás (*gas diffusion layer*)

$H_2PtCl_6.6H_2O$ - ácido hexacloroplatínico (IV) hexaidratado

HRTEM - microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*high resolution transmission electron microscopy*)

HTFSI - ácido bis(trifluorometilsulfonil)imida

$i_{0,60\ V}$ - corrente à 0,60 V

$i_{0,85\ V}$ – corrente à 0,85 V

i_o - corrente de troca

LI - líquido iônico

MEA - conjunto membrana-eletrodos (*membrane electrode assembly*)

$MeBF_3^-$ - íon metiltrifluoroborato

n - número de elétrons

$NaBH_4$ - boroidreto de sódio

$NiCl_2.6H_2O$ - cloreto de níquel (II) hexaidratado

Ni_{total} – quantidade de Ni total

% Ni - quantidade de Ni inserido na rede cristalina da Pt

$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ - heptamolibdato de amônio tetraidratado

NO_3^- - íon nitrato

NTf_2^- - íon bis(triofluorometilsulfonil)imidato

OCP - potencial de circuito aberto (o*pen circuit potential)*

OTf^- - íon trifluorometanosulfonato

PAFC - Célula a combustível com ácido fosfórico (*phosforic acid fuel cell*)

PEMFC - Célula a combustível de membrana trocadora de próton (*proton exchange membrane fuel cell*)

PF_6^- - íon hexafluorofosfato

p_{H_2} - pressão parcial do hidrogênio

$P_{máx}$ - potência máxima

p_{O_2} - pressão parcial do oxigênio

Q - elemento de constante de fase

R_Ω - resistência ôhmica

$RCOO^-$ - íon carboxilato

RMN ^{13}C - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN ^{1}H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

ROH - reação de oxidação do hidrogênio

RRO - reação de redução do oxigênio

R_{TC} - resistência à transferência de carga

R_1 - resistência referente à distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador

SCN^- - íon tiocianato

SOFC - Célula a combustível de óxido sólido (*solid oxide fuel cell*)

T - temperatura

TEM - microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*)

VC - voltametria cíclica

VL - voltametria linear

wt.% - porcentagem em massa

x_S - fração atômica de Ni

ΔG - variação da energia livre de Gibbs

ΔH - variação de entalpia

ΔS - variação de entropia

RESUMO

O esgotamento de combustíveis fósseis e a crescente necessidade de novas fontes de energia sustentáveis nos remetem ao desenvolvimento de tecnologias limpas e eficientes. Neste contexto, encontram-se as células a combustível como uma opção promissora para a geração de energia de forma limpa e eficiente, sendo que o produto residual da reação simplesmente água e calor. O estudo de novos catalisadores, com menor custo e maior eficiência que a Pt, é um dos principais focos de pesquisa neste dispositivo. Este trabalho propõe a substituição do catalisador de Pt/C por aqueles à base de PtNi/C, no cátodo e no ânodo, e PtMo/C no ânodo, além da inserção de líquido iônico nos eletrodos, anódico e/ou catódico. As sínteses das nanopartículas de PtNi e PtMo suportadas em carbono foram realizadas pelo método de redução via boroidreto. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raio-X, espectroscopia de energia dispersiva de raio-X, microscopia eletrônica de transmissão, voltametria cíclica, curva de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. A célula a combustível de membrana trocadora de próton (PEMFC) foi alimentada com H_2 e O_2/ar e o conjunto membrana-eletrodos foi montado com dois eletrodos de difusão de gás, previamente montado com os catalisadores sintetizados, e uma membrana Nafion® 117, como eletrólito. A melhor composição PtNi/C para o cátodo e PtMo/C para o ânodo foi determinada e, após o líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio (LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$) foi inserido nos eletrodos de difusão de gás, ânodo e/ou cátodo. O efeito do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ foi avaliado, inserindo 15, 33 e 50 wt.% de LI no cátodo e/ou ânodo. Os resultados mostram que o método de redução via boroidreto foi efetivo na síntese de nanopartículas PtNi ou PtMo altamente dispersas no suporte de carbono. O catalisador PtNi/C melhora o desempenho da reação de redução do oxigênio, pois o Ni modifica a estrutura eletrônica da Pt. O conjunto membrana-eletrodo com PtNi/C 15 wt.% Ni no cátodo e Pt/C no ânodo apresenta melhor desempenho da PEMFC frente aos demais cátodos estudados. No ânodo, o conjunto membrana-eletrodo com PtMo/C 15 wt.% Mo no ânodo e Pt/C no cátodo apresenta maior potência máxima frente aos demais ânodos estudados. O LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ melhora significativamente o desempenho da PEMFC, diminuindo as resistências à R_1 e R_{TC} quando 15 wt.% de LI é inserido no cátodo ou no ânodo.

ABSTRACT

The depletion of fossil fuel and the crescent necessity of new sources of sustainable energy remit us to the development of clean and efficient technologies. In this context, it is found that the fuel cells are a promising option to the energy generation in a clean and efficient way, once the residual product of the chemical reaction are simply water and heat. The study of new catalysts, with less cost and major efficiency than the Pt, is one of the main focus of research in this device. This work proposes the substitution of the catalysts made of Pt/C by the ones based of PtNi/C, in the cathode and the anode, and PtMo/C in the anode, further the insertion of ionic liquid (IL) in the electrodes, anodic and/or cathodic. The synthesis of nanoparticles of PtNi and PtMo supported in carbon were made by the borohydride reduction method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, cyclic voltammetry, polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. The proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) was feed with H_2 and O_2/air and the membrane electrode assembly was mounted with two gas diffusion electrodes, previously made with two synthesized catalysts, and a Nafion® 117 membrane, as electrolyte. The best composition of PtNi/C for the cathode and the PtMo/C for the anode was determined and after the ionic liquid 1-hexadecyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate was inserted in the gas diffusion electrodes, anode and/or cathode. The effect of the ionic liquid $C_{16}MI.CF_3SO_3$ was evaluated inserting 15, 33 and 50 wt.% of ionic liquid in the cathode and/or the anode. The results show the borohydride reduction method e was effective in the synthesis of PtNi or PtMo nanoparticles highly dispersive on the carbon support. The PtNi/C catalyst enhances the performance of the oxygen reduction reaction, once the Ni modifies the electronic structures of the Pt. The membrane electrode assembly with PtNi/C 15 at.% Ni in the cathode and Pt/C in the anode presents better performance of PEMFC compared to the others studied cathodes. In the anode, the membrane electrode assembly with PtMo/C 15 at.% Mo in the anode and Pt/C in the cathode presents higher maximum power in comparison to other studied anodes. The ionic liquid $C_{16}MI.CF_3SO_3$ enhances significantly the performance of PEMFC, decreasing the resistances to the charge transfer and mass transfer when 15 wt.% of ionic liquid is inserted in the cathode or in the anode.

1 INTRODUÇÃO

Graves impactos ambientais estão sendo observados no mundo devido a queima dos combustíveis fósseis. Governos em todo o mundo estão se preocupando com questões econômico-ambientais envolvidas em seus processos produtivos, principalmente no que tange ao fenômeno de aquecimento global, escassez de petróleo e poluição promovida pelo uso da matriz fóssil. Consequentemente, o desenvolvimento sustentável, cada vez mais, é um objetivo necessário e prioritário na sociedade. No Brasil, crescentes políticas do Governo Federal junto ao Ministério de Minas e Energia estão sendo implementadas, e visam o avanço do emprego de fontes energéticas renováveis, tal como no projeto denominado Estratégia Energético – Ambiental: Ônibus com célula a combustível a hidrogênio. Um dos objetivos deste programa é instigar, nas empresas e nas universidades, o desenvolvimento científico e tecnológico da fabricação e o uso do hidrogênio. A importância deste fator determina a necessidade da pesquisa na área de combustíveis alternativos atenuando o problema ambiental.

A utilização de hidrogênio, como um vetor energético, vem sendo avaliada como uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes para confrontar esses problemas, principalmente quando associada a sua utilização em células a combustível. O hidrogênio pode ser obtido pela reforma de hidrocarbonetos, gaseificação de biomassa ou pela eletrólise da água. Dentre estes processos, o mais versátil é a eletrólise da água que permite a obtenção de hidrogênio com elevada pureza e que, entre muitas outras aplicações, é particularmente apropriado para o uso em células a combustível. Entretanto, a redução de custos e o aumento da eficiência do sistema com o objetivo de tornar a produção de energia através de células a combustível se faz necessária.

Para tanto, grupos de pesquisa buscam desenvolver membranas poliméricas e eletrodos mais baratos e com resistência química adequada; catalisadores mais eficientes para os eletrodos visando aumentar a produção energética em células a combustível; membranas poliméricas resistentes, do ponto de vista químico e mecânico, visando aumentar a temperatura de operação da célula a combustível. Nesse sentido, a contribuição desta tese é o de desenvolvimento de um conjunto membrana-eletrodo, utilizando novos catalisadores à base de PtNi/C e PtMo/C na presença do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio no ânodo e/ou no cátodo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aumento mundial da demanda energética está ocasionando graves impactos ambientais, provocado pela queima dos combustíveis fósseis. A importância deste fator determina a necessidade de pesquisa na área de combustíveis alternativos atenuando o problema ambiental. Portanto, a pesquisa de novos métodos de geração de energia, ambientalmente corretos e com baixo custo de produção, é imprescindível no mundo atual.

Neste contexto, o gás hidrogênio tem se destacado por ser um excelente portador de energia. Sir William Grove, em 1839, desenvolveu a célula a combustível (CaC) seguindo o princípio reverso da eletrólise [1]. A CaC utiliza o gás hidrogênio como combustível e o produto da reação química não consiste na emissão de gases poluentes. Este sistem tem uma elevada eficiência comparada com outros que utilizam combustíveis tradicionais, porém sua utilização está limitada pelo custo dos materiais utilizados [2].

O desenvolvimento tecnológico da CaC ocorreu somente a partir de 1950, no programa espacial norte-americano (*NASA's Gemini Program*). Essa tecnologia tornou-se promissora no cenário mundial de energia devido à obtenção de novos materiais e da crescente exigência de baixo impacto ambiental. Nos anos 60, a célula a combustível de membrana trocadora de próton (PEMFC – do inglês *proton exchange membrane fuel cell*) foi inventada pela empresa *General Electric*, utilizando membranas de poliestireno sulfonadas como eletrólito [1;3].

As células a combustível têm sido um dos temas de pesquisa mais atrativos na área de energias alternativas devido à diversidade de aplicações, à eficiência energética e ao caráter ambiental. Este dispositivo é capaz de transformar energia química em energia elétrica com elevada eficiência quando comparado com os dispositivos atualmente utilizados em grande escala, como as máquinas movidas à combustão interna.

Existem vários tipos de célula a combustível classificadas principalmente conforme o eletrólito e o combustível utilizados, sendo as principais a célula a combustível:

– Alcalina (AFC – do inglês *alcaline fuel cell*), formada por eletrólito alcalino de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, tendo aplicações espaciais da Agência Nacional de Pesquisa Espacial dos Estados Unidos da América (NASA). Esse sistema é vantajoso, podendo alcançar uma eficiência de 51% e uma voltagem de célula de 670 mV [4]. O uso de catalisadores não-nobres, como níquel, favorece a redução de custo desta célula a combustível. Entretanto, a presença de gás carbônico é altamente prejudicial para a eficiência do sistema, pois há a formação de carbonatos insolúveis no eletrólito, e diminui a eficiência da célula a combustível para 30% [5].

– Ácido fosfórico (PAFC – do inglês *phosforic acid fuel cell*), formada por eletrólito à base de ácido fosfórico com concentração que varia entre 85 e 100% e temperatura de operação entre 150 – 200 °C [6]. A platina é o catalisador mais utilizado neste tipo de célula, tanto no cátodo quanto no ânodo, elevando o seu custo.

– Óxido sólido (SOFC – do inglês *solid oxide fuel cell*), formada por eletrólito à base de óxidos cerâmicos, como ZrO_2-Y_2O_3, com deficiências aniônicas no retículo cristalino do sólido, onde ocorre a condução iônica. Os combustíveis utilizados são H_2, CO e CH_4. Há muitas limitações com relação ao material que deve ser utilizado, tanto no eletrólito quanto no eletrodo, pois necessita de elevada temperatura de operação, entre 700 e 1000 °C. Comumente é utilizado como catalisador eletrodos à base de metais não-nobres, como Ni-ZrO_2 para o ânodo e $LaMnO_3$ para o cátodo, o que diminui o custo deste dispositivo [7].

– Membrana trocadora de próton (PEMFC – do inglês *proton exchange membrane fuel cell*) formada por membrana polimérica de troca protônica com elevada resistência química e mecânica, atuando na faixa de temperatura entre 80 a 100 °C. As altas densidades de potência e eficiência, e operações flexíveis, como em veículos, espaçonaves e unidades estacionárias, são as principais vantagens. As desvantagens são os elevados custos da membrana e catalisador e baixa tolerância ao CO, máximo 100 ppm [8].

A Figura 1 apresenta o funcionamento dos principais tipos de célula a combustível.

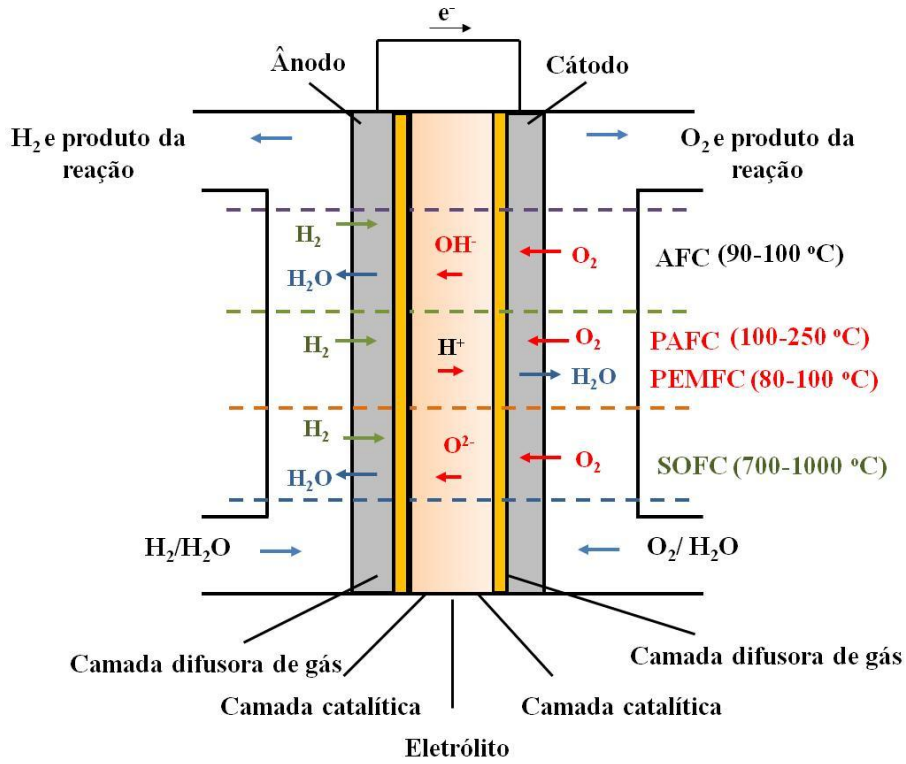


Figura 1 Esquema adaptado dos tipos de célula a combustível [9].

Na AFC há permeação do íon OH^- do cátodo até o ânodo, enquanto que a PAFC e PEMFC o íon H^+ migra do ânodo até o cátodo. A célula a combustível de membrana trocadora de prótons clássica tem o gás hidrogênio como combustível e oxigênio/ar como comburente. Contudo, há ainda estudos que mostram sistemas de PEMFC que contêm metanol, etanol, glicerol ou boroidreto de sódio como combustível [10-18].

2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTON

As células a combustível são basicamente baterias ou pilhas químicas em operação contínua, devido à alimentação constante de seus reagentes. Este dispositivo tem capacidade de converter energia química diretamente em energia elétrica e térmica [8]. Esta conversão ocorre por meio de duas semirreações eletroquímicas em eletrodos

de difusão de gás, que são separados por um eletrólito, isto é, há a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo [19]. Em específico, em uma PEMFC utilizando o hidrogênio como combustível e o oxigênio/ar como comburente, há a passagem dos íons H^+ através da membrana polimérica e formação de água no cátodo, além da produção de calor e da liberação dos elétrons, gerando trabalho elétrico, como pode ser visualizado na Figura 2.

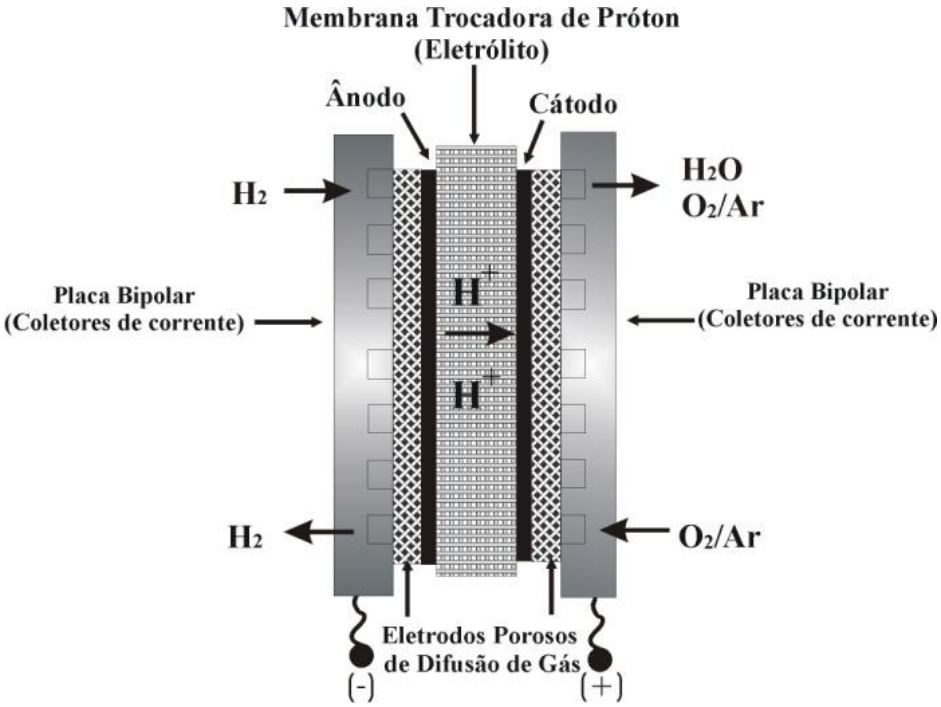


Figura 2 Esquema de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons utilizando hidrogênio e oxigênio/ar.

As principais semirreações são apresentadas pelas Equações 1, 2 e 3:

Semirreação anódica	$2H_{2(g)} + 4H_2O_{(l)} \rightarrow 4H_3O^+_{(aq)} + 4e^-$	1
Semirreação catódica	$O_{2(g)} + 4H_3O^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 6H_2O_{(l)}$	2
Reação global	$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + \text{calor}$	3

Os princípios eletroquímicos que governam o desempenho de uma célula a combustível são de origem termodinâmica e cinética. Os parâmetros termodinâmicos estão associados às reações que acontecem na interface eletrodo/eletrólito, e os parâmetros cinéticos estão associados com a transferência de carga e a distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador [20].

2.1.1 Aspectos termodinâmicos

Em uma PEMFC H_2/O_2, o calor liberado referente à formação da água líquida é 285,8 kJ mol^{-1}, a 25 ^oC e 1 atm. A energia total da reação é representada pela variação de entalpia (ΔH), enquanto que a energia disponível para realizar trabalho útil é representada pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG = -236,1 kJ mol^{-1}). A diferença entre ΔH e ΔG é consequência da perda de energia devido aos processos entrópicos ($T\Delta S$) envolvidos no sistema [21]. Desta forma, o potencial termoneutro (E_{neutro}), ou seja, o potencial se for considerado que a energia total (ΔH) é utilizada para realizar o trabalho elétrico, corresponde a 1,48 V, conforme Equação 4. Entretanto, a energia associada somente ao ΔG está disponível para a realização de trabalho útil, o que leva a uma eficiência máxima teórica de 83%, a 25 ^oC e a 1 atm, calculada pela Equação 5. O potencial reversível (E_{rev}) é 1,23 V, definido a partir do conceito de ΔG (Equação 6).

$$E_{neutro} = -\frac{\Delta H}{nF} = 1{,}48\ \text{V} \qquad 4$$

$$\varepsilon_{máx} = \frac{\Delta G}{\Delta H} x100 = 83\% \qquad 5$$

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF} = 1{,}23\ \text{V} \qquad 6$$

onde ΔH é -285,8 kJ mol^{-1}, ΔG é -236,1 kJ mol^{-1}, ambos a 25 ^oC e 1 atm, n corresponde ao número de elétrons envolvidos no processo redox para produção de um mol de água (2 e^-) e F representa a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

Conforme os aspectos termodinâmicos, o valor máximo de potencial que pode ser obtido em uma PEMFC H_2/O_2 é de 1,23 V em condições padrões (25 ^oC e 1 atm). O E^0_{rev} é expresso pela diferença entre o potencial padrão de redução no cátodo (E^0_c) e o potencial padrão de redução no ânodo (E^0_a).

$$E^0_{rev} = E^0_c - E^0_a \qquad 7$$

onde E_c^0 é o potencial padrão catódico $E_c^o = 1{,}23 - 0{,}85.10^{-3}(T - 298{,}15)$, dependente da temperatura, portanto E_c^0 = 1,23 V à 25 ^{o}C; E_a^o é o potencial padrão anódico (0,00 V e independe da temperatura). Entretanto, o potencial da célula também é dependente das pressões dos gases e da concentração dos íons H^+, para as semirreações catódica e anódica, conforme Equações 8 e 9, respectivamente (ver Equações 1e 2).

$$E_c^{rev} = E_c^0 + \frac{RT}{4F}\ln(p_{O_2}[H^+]^4) \qquad 8$$

$$E_a^{rev} = E_a^0 + \frac{RT}{4F}\ln(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}) \qquad 9$$

A diferença entre os potenciais E_c^{rev} e E_a^{rev} representa o potencial de circuito aberto teórico (OCP_{teor} - do inglês *open circuit potential*) e esse tem influência tanto da pressão quanto da temperatura, conforme segue na Equação 10.

$$OCP_{teor} = 1{,}23 - 0{,}85.10^{-3}(T - 298{,}15) + \frac{RT}{4F}\ln(p_{O_2})(p_{H_2})^2 \qquad 10$$

onde T (K) é a temperatura absoluta e as pressões parciais do hidrogênio (p_{H2}) e do oxigênio (p_{O2}) são expressas em atm.

O OCP_{teor} tem o mesmo valor do potencial reversível da célula. Contudo, há perdas irreversíveis de potencial, fazendo com que o valor de *OCP* seja inferior ao valor de OCP_{teor}. Basicamente, essa perda é devido à passagem do H_2 pela membrana polimérica até o eletrodo catódico, resultando em uma perda de potencial devido ao fenômeno de *crossover* (E_{cross}). Há também perda de potencial relacionada às reações paralelas que ocorrem no cátodo (O_2/H_2O e Pt/PtO), definido como potencial misto (E_{misto}). Desta forma, o valor de *OCP* é o resultado da diferença entre o OCP_{teor} e os potenciais de *crossover* e misto ($OCP = OCP_{teor} - E_{cross} - E_{misto}$).

A avaliação de uma PEMFC pode ser quantificada pelo valor da eficiência da célula (ε_{cel}), que considera o potencial operacional da célula (E_{cel}) e o potencial reversível, conforme Equação 11. Por exemplo, se o potencial operacional for 0,60 V, a eficiência da célula será aproximadamente 49%. Conforme há um aumento do desempenho da PEMFC, o uso de um maior potencial operacional é possível,

aumentando a eficiência da célula. O E_{cel} é definido pela diferença do *OCP* com as perdas relativas aos sobrepotenciais durante o funcionamento da PEMFC.

$$\varepsilon_{cel} = \frac{E_{cel}}{1{,}23\,\mathrm{V}} x100 \qquad 11$$

2.1.2 Aspectos cinéticos

Durante o funcionamento da célula a combustível, perdas irreversíveis ocorrem e são denominadas de polarização ou de sobrepotencial. Estes diminuem o potencial da célula e aumentam a corrente fornecida pela PEMFC. Os sobrepotenciais são observados por três regiões distintas apresentadas na curva de polarização, conforme Figura 3. A curva de polarização (CP) consiste em um gráfico do potencial da célula *versus* corrente em condições de operação constantes. Esta análise é considerada como uma técnica eletroquímica padrão para avaliar o desempenho de uma célula a combustível durante o seu funcionamento. Na prática, os testes podem ser realizados pela variação de corrente da PEMFC ou pela variação de potencial. Ao analisar as curvas de polarização, é possível caracterizar os efeitos da composição dos catalisadores, da taxa de fluxo dos reagentes, da temperatura da PEMFC e da umidade relativa dos reagentes gasosos no desempenho da PEMFC, e compará-los sistematicamente [1].

Os eletrodos sofrem polarização quando o sistema se afastam do *OCP*, gerando um sobrepotencial (η). Portanto, o potencial da PEMFC (E_{cel}) é igual à diferença entre o *OCP* e os sobrepotenciais, conforme Equação 12. O sobrepotencial total (η_T) de uma PEMFC é definido como o somatório das contribuições de diversos sobrepotenciais individuais, relacionados aos fenômenos físico-químicos que ocorrem quando há passagem de corrente na interface eletrodo/eletrólito [8]. Desta forma, o sobrepotencial total é o somatório do sobrepotencial por ativação (η_{act}), do sobrepotencial por queda ôhmica ($\eta_{ôhm}$) e do sobrepotencial por transporte de massa (η_{massa}).

$$E_{cel} = OCP - \eta_{act} - \eta_{ôhm} - \eta_{massa} \qquad 12$$

O sobrepotencial por ativação (η_{act}) representa uma barreira energética criada para a transferência de elétrons na interface do eletrodo, diretamente relacionado com a cinética das reações na superfície dos eletrodos, e este é observado principalmente nos pequenos valores de corrente. Este sobrepotencial está associado à adsorção das moléculas gasosas na superfície do catalisador, sua ativação, a transferência de carga e a dessorção do produto formado [22]. A relação entre o sobrepotencial de ativação, η_{act}, e a corrente de descarga é dada pela equação de Butler-Volmer, Equação 13.

$$i(\eta) = i_o\left[\exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right)\right] \qquad 13$$

onde i é a corrente, i_o é a corrente de troca, n é o número de elétrons envolvido na reação, α coeficiente de transferência de carga, F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), R é a constante universal dos gases (8,314 J $(mol\ K)^{-1}$), T é a temperatura do sistema (K) e η é o sobrepotencial (V). Esta equação mostra que há uma relação exponencial entre o sobrepotencial (η) e a densidade de corrente do sistema da PEMFC. Aplicando a reação de Butler-Volmer para o ânodo e o cátodo simultaneamente ($\eta_{act\ total} = \eta_{act\ ânodo} + \eta_{act\ cátodo}$) e agrupando os termos semelhantes, a equação do η em junção da corrente tem a forma apresentada na Equação 14 [1].

$$\eta_{act} = \left[-\frac{2{,}303RT}{(1-\alpha_H)\eta_{\alpha,H}F}\log i_{0,H_2} + \frac{2{,}303RT}{(1-\alpha_H)\eta_{\alpha,H}F}\log i\right] + \left[\frac{2{,}303RT}{\alpha_O\eta_{\alpha,O}F}\log i_{0,O_2} - \frac{2{,}303RT}{\alpha_O\eta_{\alpha,O}F}\log i\right] \qquad 14$$

Em uma PEMFC, a reação de oxidação do hidrogênio, catalisada por eletrodos à base de Pt, apresenta maior taxa cinética do que a reação de redução do oxigênio (RRO), portanto o sobrepotencial de ativação é dominado pela reação catódica. Desta forma, a Equação 14 pode ser simplificada, conforme Equações 15 e 16. A Equação 16 é conhecida como a equação de Tafel, e mostra uma relação linear entre o sobrepotencial da célula e o logaritmo da corrente da célula.

$$\eta_{act} = \frac{2{,}303RT}{\alpha_O\eta_{\alpha,O}F}\log i_{0,O_2} - \frac{2{,}303RT}{\alpha_O\eta_{\alpha,O}F}\log i \qquad 15$$

$$\eta = a - b\log i \qquad 16$$

onde:

$$a = \frac{2{,}303RT}{\alpha_O \eta_{\alpha,O} F}\log i_{0,O_2}$$

$$b = -\frac{2{,}303RT}{\alpha_O \eta_{\alpha,O} F}$$

Nessa equação, o coeficiente linear (a) está relacionado com a corrente de troca, que por sua vez está diretamente associada à energia de ativação. Um aumento no valor da corrente de troca evidencia a redução da energia de ativação para a transferência eletrônica. O coeficiente angular é conhecido como coeficiente de Tafel (*b)* e representa uma medida da cinética da reação, ou seja, é o sobrepotencial necessário para aumentar o valor da corrente em uma década. Portanto, quanto menor o valor do *b,* menor energia de ativação e maior a corrente de descarga da célula. Em elevados sobrepotenciais o valor de *b* é próximo a 120 mV s^{-1}, enquanto que em baixos sobrepotenciais este valor é próximo a 60 mV s^{-1}.

O sobrepotencial por queda ôhmica ($\eta_{\hat{o}hm}$) está associado à resistência da membrana protônica ao transporte dos íons, à resistência do eletrodo e do contato elétrico na transferência de elétrons. Essa queda de potencial é representada pela lei de Ohm, Equação 17, que evidencia a linearidade entre o sobrepotencial por queda ôhmica e a corrente do sistema. Esse comportamento é observado nos valores intermediários de potencial na CP.

$$\eta_{\hat{o}hm} = R_{\hat{o}hm} i \qquad 17$$

onde $R_{\hat{o}hm}$ é a resistência interna elétrica, que inclui a resistência iônica, eletrônica e de contato.

O sobrepotencial por transporte de massa (η_{massa}) representa basicamente o esgotamento do gás na interface eletrodo/eletrólito [21]. A diferença entre a difusão do gás hidrogênio e da água formada no cátodo é um fator limitante no fornecimento de combustível, aumentando o sobrepotencial por transporte de massa. Este processo ocorre predominantemente em baixos potenciais na CP. Para um sistema de eletrodos planares onde a difusão linear é semi-infinita, a relação entre a corrente e o sobrepotencial é a apresentada na Equação 18 , onde i_l é a densidade de corrente limite.

$$\eta_{\text{massa}} = \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_l}{i_l - i}\right) \qquad 18$$

Uma curva de polarização típica (*E versus i*) é apresentada na Figura 3, onde é possível observar o potencial termoneutro (E_{neutro}), o potencial reversível (E_{rev}), o potencial de circuito aberto (*OCP*), além dos sobrepotenciais (ativação, queda ôhmica e transporte de massa). O comportamento do conjunto membrana-eletrodos (MEA - do inglês *membrane electrode assembly*) é avaliado pela obtenção de uma curva de polarização durante a descarga da PEMFC,

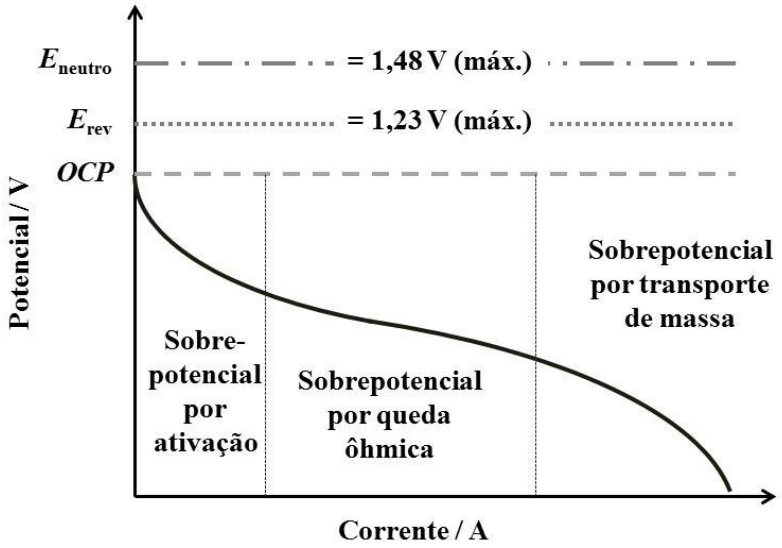


Figura 3 Curva de polarização típica ilustrando as regiões de controle por três tipos de sobrepotenciais.

No início da curva de polarização da PEMFC, a partir do *OCP*, na zona de altos potenciais, o sobrepotencial de ativação, η_{act}, se sobrepõe aos demais sobrepotenciais. Nessa faixa de potencial, a etapa controladora da descarga é a transferência de carga, havendo um decaimento exponencial entre η e i dado pela equação de Butler-Volmer (Equação 13). Na região de médios valores de potencial, o sobrepotencial por queda ôhmica, $\eta_{\text{ôhm}}$, é mais acentuado, sendo a resistência elétrica interna o fator limitante no dispositivo. Na zona de baixos potenciais, o processo é limitado pela escassez de reagentes gasosos na superfície do eletrodo/eletrólito, sendo representada pelo sobrepotencial por transporte de massa, η_{massa}. Cada região apresenta o predomínio de cada um dos fenômenos e, à medida que o potencial diminui durante a descarga, ocorre a soma dos fenômenos decorrentes da sobrepolarização sobre o valor

da corrente. Consequentemente, o potencial da célula inclui a contribuição dos sobrepotenciais no ânodo e no cátodo e o sobrepotencial por queda ôhmica, como segue na Equação 19 [3].

$$E_{\text{cel}} = E^0_{\text{rev}} - \left|\eta_{\text{cátodo}}\right| - \left|\eta_{\text{ânodo}}\right| - R_{\text{ôhm}} i \qquad 19$$

Os estudos com PEMFC têm como objetivo otimizar os projetos relacionados a PEMFC a fim de minimizar as perdas de sobrepotencial. Este aperfeiçoamento pode ser obtido através de melhorias na morfologia dos eletrodos, no desenvolvimento de catalisadores mais ativos, na elaboração de membranas poliméricas com maior condutividade iônica, bem como na modificação de parâmetros operacionais (pressão dos gases, temperatura da célula e eficaz umidificação dos reagentes) [3].

Modelos matemáticos têm sido propostos para elucidar o comportamento eletroquímico de uma PEMFC. Nesse sentido, pesquisadores propuseram uma equação empírica que relaciona o potencial e a corrente nas regiões controladas por processos de ativação e por queda ôhmica, conforme mostrado na Equação 20.

$$E = E^0 - b\log i - Ri \qquad 20$$

onde $E^0 = E^0_{rev} + b\log i_0$, i_0 é a densidade de corrente de troca para a RRO [23].

Outra técnica de análise importante da PEMFC é a voltametria cíclica (VC). Esta é comumente utilizada para caracterizar os processos eletroquímicos na pesquisa de células a combustível, especialmente para descrever a atividade catalítica dos materiais utilizados em PEMFC. Essa técnica é considerada uma análise prévia da atividade catalítica, pois a medida é realizada em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. A área eletroquimicamente ativa é um dos principais parâmetros de avaliação do catalisador para os processos de adsorção/dessorção do hidrogênio, evidenciando a atividade catalítica. Essa técnica constitui na variação do potencial em uma determinada velocidade no sentido anódico e catódico, obtendo a corrente do sistema, como resposta. A presença de picos evidencia os processos de oxidação e redução, e um aumento da corrente de pico revela um aumento da atividade catalítica. Neste trabalho, a VC é utilizada para avaliar as áreas eletroativas dos materiais sintetizados além de observar a estabilidades destes catalisadores.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), de forma similar à curva de CP, avalia a PEMFC *in situ*, ou seja, em uma célula a combustível unitária. A EIE aplica uma pequena perturbação senoidal no potencial da célula, de acordo com o valor de amplitude previamente estabelecido. Assim, a impedância e o ângulo de fase são medidos em função da frequência aplicada. Basicamente, a impedância é a medida da habilidade de um sistema a impedir o fluxo de corrente elétrica. A EIE é uma das técnicas preferidas para um diagnóstico da PEMFC devido [24]:

i. à obtenção de informações microscópicas sobre o sistema eletroquímico;

ii. ao modelamento do sistema com circuito elétrico equivalente;

iii. à capacidade para diferenciar as contribuições de cada componente, tais como a membrana e o eletrodo de difusão de gás, no desempenho da PEMFC;

iv. à capacidade de diferenciar os contribuições de cada processo, tais como a distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador e o transporte de carga na camada catalítica, no desempenho da PEMFC.

Neste trabalho, a técnica de EIE foi utilizada para evidenciar os fenômenos relativos os processos de transferência de carga e a transferência de massa que limitam o desempenho da PEMFC.

2.2 COMPONENTES DA PEMFC

Os componentes da PEMFC são fundamentais para o adequado funcionamento deste dispositivo. A PEMFC é basicamente constituída por placas bipolares, espaçadores, camada de difusão gasosa, eletrólito/membrana polimérica e eletrodos, conforme exposto na Figura 4.

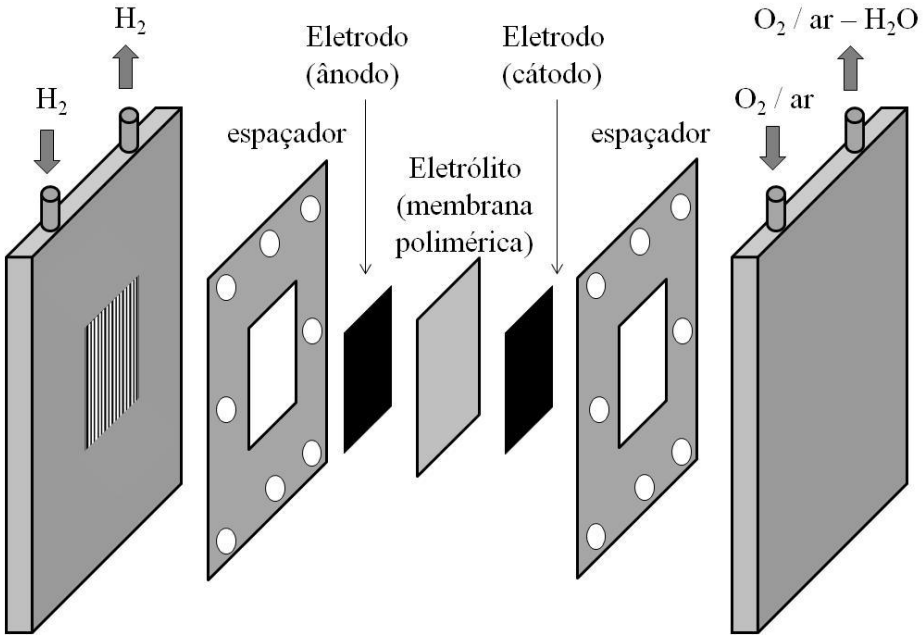


Figura 4 Estrutura interna de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons, utilizando hidrogênio como combustível e oxigênio/ar como comburente.

Dentre os parâmetros de projeto, pode ser destacado o *design* dos canais de permeação gasosa, contidos nas placas bipolares. Estes canais estão dispostos no cátodo e no ânodo e são os principais responsáveis pela dispersão dos gases até os eletrodos. Os espaçadores têm a função de evitar o contato entre as placas de polaridades opostas e a sua espessura deve ser menor a do MEA. Os parâmetros operacionais estão relacionados ao tipo e à confecção dos eletrodos, a espessura e a estrutura da membrana protônica, ao tipo de combustível e o agente oxidante utilizado, à pressão e a temperatura dos gases, dentre outros. Uma das etapas importantes do processo da PEMFC é a montagem do MEA. Este conjunto apresenta uma grande possibilidade de variáveis, sendo primordial a escolha adequada dos catalisadores para as reações de oxidação e de redução, e de uma membrana polimérica protônica que possua menor resistência ao fluxo de íons H^+ e baixa permeabilidade aos reagentes.

2.2.1 Eletrólito

A membrana polimérica protônica tem a função de transportar os íons H^+ formados no ânodo até a interface do eletrodo catódico, a fim de completar o circuito elétrico. Este transporte ocorre pela presença de grupos sulfônicos e pelos canais

hidratados desta membrana. Além disso, a membrana deve ser capaz de separar o combustível e o agente oxidante nas condições de operação da PEMFC, a fim de evitar a permeação do combustível através da membrana.

Um polímero ideal para ser utilizado como membrana de troca protônica deve ter elevada condutividade protônica, estabilidade térmica, química e mecânica, baixa permeação gasosa, além de baixo custo. Dentre as membranas poliméricas existentes, a membrana Nafion® é destacada nas pesquisas de PEMFC. Esta foi desenvolvida por Walther Grot de DuPont no final da década de 60 [8]. A composição química da membrana Nafion® é baseada em tetrafluoroetileno sulfonado. A membrana Nafion® é um copolímero que apresenta domínios hidrofílicos (grupos sulfônicos) e hidrofóbicos (tetrafluoroetileno), tendo organização parcialmente cristalina, responsável pela estabilidade morfológica do polímero. Ao hidratar esta membrana, ocorre a formação de canais hidrofílicos responsáveis pelo transporte de próton e água. Esses canais são formados pelos grupos sulfônicos de aproximadamente 40 Å de diâmetro, representado na Figura 5.

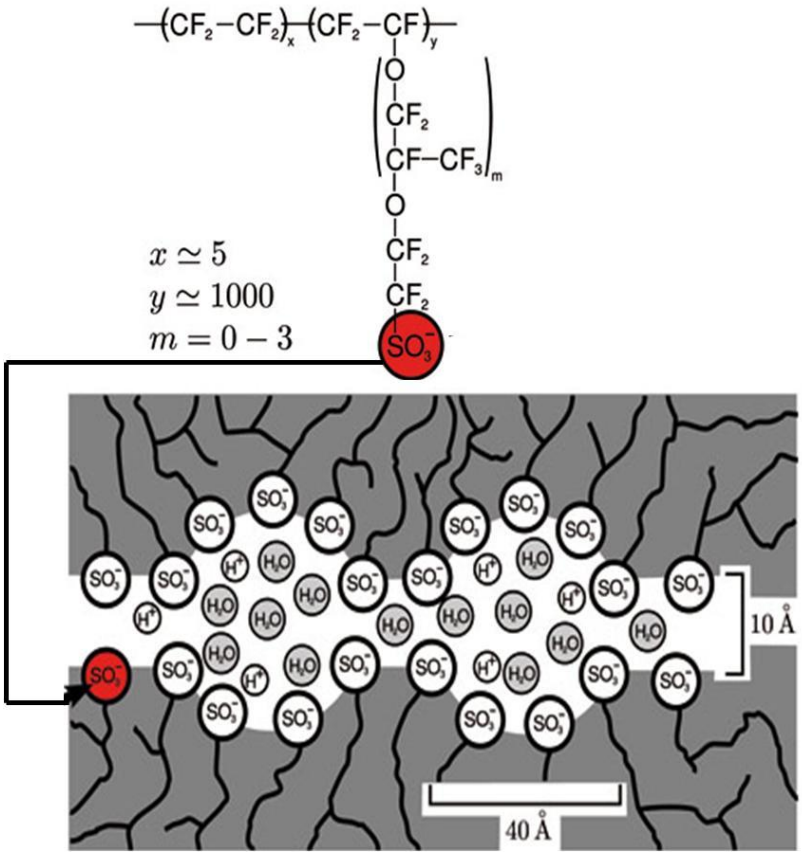


Figura 5 Estrutura química da membrana Nafion® hidratada[1].

A condução protônica na membrana Nafion® ocorre pelos mecanismos de difusão estrutural (Grotthuss), difusão veicular e eletroosmótico [8]. No mecanismo de Grotthuss, a condutividade ocorre pela transição entre duas estruturas complexas denominadas Eigen ($H_9O_4^+$) e Zundel ($H_5O_2^+$), que são formadas pelo excesso protônico em água, sendo o H^+ transportado através da formação e clivagem de ligações de hidrogênio, migrando através de estruturas de *clusters* de água em equilíbrio. A formação e quebra dessas ligações promove o deslocamento do centro de simetria desses complexos no espaço e o centro da região com excesso protônico [25].

Um segundo mecanismo que compete com a difusão estrutural é a difusão veicular. Neste mecanismo a transferência do próton ocorre por uma espécie chamada de veículo, que tem a capacidade de carregar o próton de um ponto ao outro em um meio contínuo. A espécie comumente utilizada como veículo protônico é a água, tendo um elevado valor do coeficiente de difusão. Quando há um elevado grau de hidratação,

[1]*Retirado do site: http://www.mapfre.com/fundacion/html/revistas/seguridad/n126/en/article4.html em 13/06/2014.*

há o predomínio da difusão estrutural, enquanto que em um meio de baixa hidratação, a difusão veicular predomina [25].

Um terceiro mecanismo, o eletroosmótico, é relatado devido à ação de um campo elétrico. Na PEMFC, a reação que ocorre no ânodo é a oxidação do H_2 à H^+, onde o H^+ é hidratado e a espécie $H(H_2O)_n^+$ migra do ânodo para o cátodo impulsionado pela diferença de potencial existente entre as meia-células. Cada próton pode carregar consigo até cinco moléculas de água em sua camada de solvatação, dependendo das condições experimentais [25].

A presença de água e a manutenção da umidade são primordiais para o bom funcionamento da PEMFC, principalmente na presença da membrana Nafion®. O fluxo de água influencia o desempenho no que tange: a desidratação da membrana no lado catódico, afetando diretamente na condutividade protônica, devido ao gradiente de hidratação; o acúmulo de água no cátodo dificulta a difusão do gás oxigênio até o catalisador; a diminuição dos efeitos negativos do fluxo eletroosmótico pela difusão de retorno de água do cátodo para o ânodo [25].

Em suma, esses três mecanismos de transporte ocorrem de forma concomitante, com grau de contribuição que depende da condição de hidratação da matriz polimérica e pode ser visualizado na Figura 6.

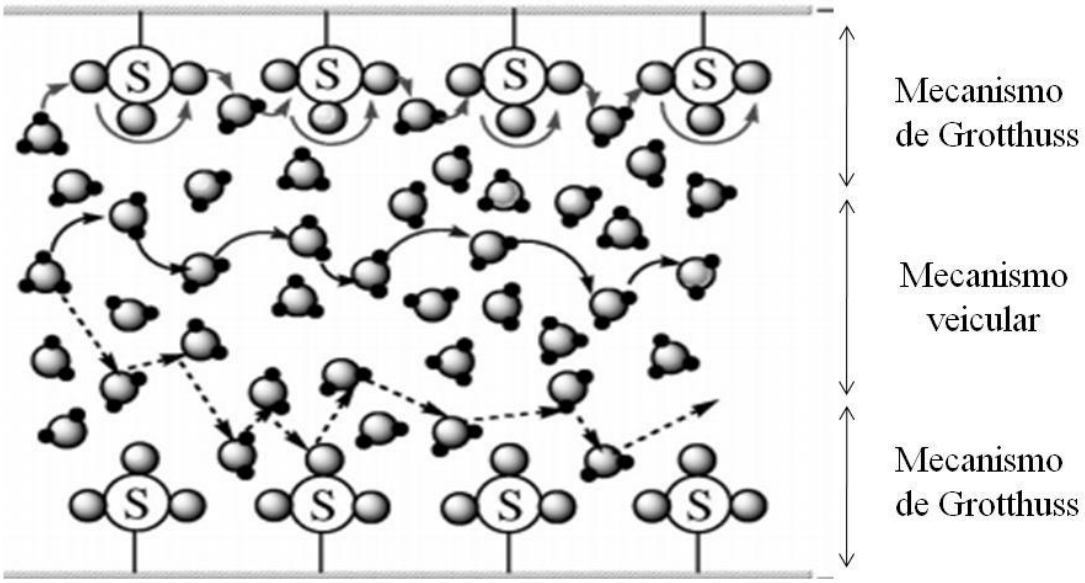


Figura 6 Esquema simplificado da condução protônica na membrana Nafion® pelos mecanismos de Grotthuss (estrutural) e veicular [26].

2.2.2 Eletrodos

A eletrocatálise consiste na modificação estrutural de um eletrodo condutor como forma de obtenção de maiores correntes em um mesmo sobrepotencial. Em uma célula a combustível, tanto a reação anódica quanto a catódica são eletrocatalisadas.

Os eletrodos utilizados em células a combustível são eletrodos de difusão de gás (GDE – do inglês *gas diffusion electrode*), sendo a interface membrana/cátodo ampliada na Figura 7. Estes são constituídos por uma camada de difusão de gás porosa (GDL – do inglês *gas diffusion layer*), geralmente papel ou tecido de carbono (Figura 8), por catalisador e pelo ionômero Nafion®. A reação catalítica ocorre em meio trifásico, isto é, meio sólido, líquido e gasoso que se referem ao catalisador, à água e aos gases, respectivamente. A ampliação mostra o lado catódico da PEMFC. A presença do ionômero Nafion® no GDE facilita o transporte dos íons H^+ do anôdo até a membrana Nafion®.

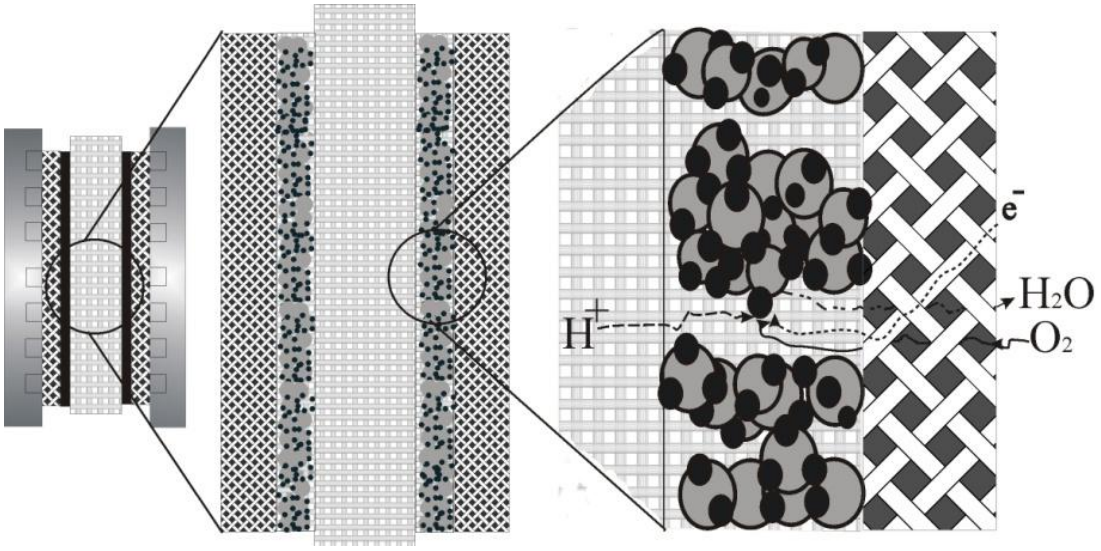


Figura 7 Estrutura interna do conjunto membrana-eletrodos.

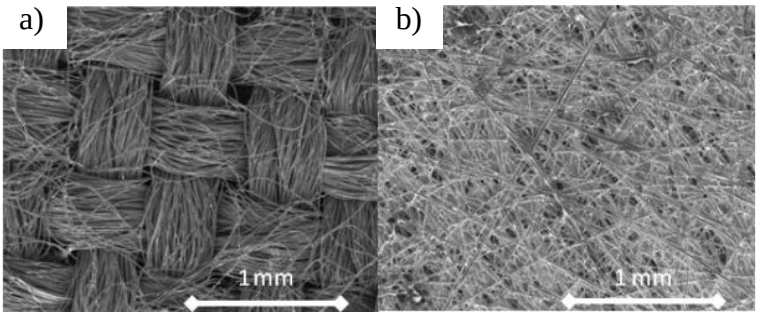


Figura 8 Estrutura microscópica do tecido de carbono (a) e papel de carbono (b)[2].

Os catalisadores são nanopartículas metálicas suportadas em carbono de elevada área específica e têm a função de facilitar a oxidação do combustível e a redução do comburente, reduzindo a energia de ativação desses processos. Esses materiais são sintetizados por diferentes métodos. Cada método prepara catalisadores com diferentes formas, tamanhos, áreas eletroquimicamente ativas, composições entre metais e o suporte, dentre outros.

2.3 SÍNTESE DE CATALISADORES

Os catalisadores à base de Pt/C podem ser sintetizados por diferentes métodos, os quais são os principais responsáveis pela modificação da morfologia, da dispersão da nanopartícula metálica sobre o suporte e da atividade catalítica do material. Os métodos, de uma forma geral, utilizam precursores de metais oxidados, solubilizados em água ou em alcoóis. A composição da solução, o precursor metálico e o agente redutor são modificados e assim catalisadores distintos são produzidos [27].

Os precursores metálicos podem ser reduzidos a metal de forma subsequente ou concomitante. O método subsequente é caracterizado pela redução de um metal e após há a redução do outro precursor metálico. Assim, esse método sintetiza nanopartículas denominadas de *core-shell*, onde o metal nobre (ex. Pt, Pd) forma uma camada superficial na nanopartícula, enquanto que o metal não-nobre (ex. Ni, Mo, Cu) permanece na parte interna da nanopartícula. Esse método auxilia na redução da quantidade de Pt, reduzindo o custo do material catalítico [28-30].

[2]*Retirado do site: http://pemfc.princeton.edu/ em 20/06/2014.*

O método concomitante é o que forma ligas metálicas binárias e/ou ternárias que apresentam diferentes composições entre os metais e o carbono suporte. Os sais precursores são adicionados na solução e reduzidos simultaneamente, acarretando na adição de um metal na rede cristalina do outro metal, conhecido como liga metálica. Esse método auxilia tanto na redução da quantidade de Pt quanto no aumento da atividade catalítica pela presença dos outros metais na superfície da nanopartícula, modificando a estrutura eletrônica da Pt [18;31].

2.3.1 Caracterização física dos catalisadores

Os catalisadores sintetizados na forma de nanopartículas metálicas suportadas em carbono são fisicamente caracterizadas por difração de raio-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM - do inglês *transmission electron microscopy*). O DRX é utilizado para avaliar as fases cristalinas formadas, evidenciando a pureza do material e a formação da liga metálica. Além disso, o cálculo de tamanho de cristalito, do parâmetro de rede e da distância interplanar são informações complementares obtidas por esta técnica. A análise via EDX é utilizada para fazer uma avaliação semiquantitativa da proporção entre os elementos que constituem o catalisador e objetivam identificar a efetividade do método de síntese e a composição final do material sintetizado. A análise de TEM contribui no conhecimento do tamanho médio da partícula, além da distribuição da partícula sobre carbono.

2.4 REAÇÕES CATALÍTICAS NAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

De modo geral, as reações catalíticas em uma célula a combustível ocorrem na superfície dos catalisadores ou eletrocatalisadores. As principais etapas são difusão dos reagentes para a superfície ativa, adsorção do reagente à superfície do catalisador, transferência de elétrons, dessorção dos produtos da superfície e difusão dos produtos para fora da superfície [32].

2.4.1 Catalisadores para a Reação de Oxidação do Hidrogênio

No ânodo, a reação de oxidação do hidrogênio (ROH) ocorre formando elétrons e íons H^+ (prótons), como descrito na Equação 1. Inicialmente, ocorre a adsorção do H_2 sobre o eletrodo de platina, seguido pela ruptura da ligação H-H, conforme os mecanismos de Tafel ou de Heyrovisky, mostradas nas Equações 21, 22 e 23, respectivamente. Após o H_{ads} na presença da água, forma o íon hidrônio, segundo o mecanismo de Volmer, Equação 24. Os elétrons percorrem o circuito externo, enquanto o íon H_3O^+ permeiam pela membrana polimérica até o cátodo. Os mecanismos propostos para a ROH estão representados pelas Equações 21 a 25.

Adsorção	$H_2 \rightleftharpoons H_{2,ads}$	21
Tafel	$H_{2,ads} \rightleftharpoons 2H_{ads}$	22
Heyrovisky	$H_{2,ads} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_{ads} + e^-$	23
Volmer	$H_{ads} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + e^-$	24
Semirreação no ânodo	$H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2e^-$	25

O mecanismo da reação depende principalmente do eletrodo, do pH e do reagente a ser oxidado. Com o uso de catalisadores à base de platina, o mecanismo de Tafel é favorecido, portanto o mecanismo para a ROH via Tafel-Volmer é dominante

frente ao Tafel-Heyrovisky. Desta forma, a energia requerida para a ruptura da ligação do H_2 provém da entalpia de adsorção dos átomos de hidrogênio sobre a superfície catalítica, sendo esta função do material catalítico. Portanto, a cinética da reação referente à ruptura da ligação H-H é favorecida pela maior entalpia de adsorção do hidrogênio sobre o metal. Contudo, a etapa de Volmer é dificultada por esta elevada energia. Consequentemente, um excelente catalisador é aquele que apresenta máxima corrente de troca, referente aos processos de transferência de carga, e um valor médio da entalpia de adsorção. A curva de Vulcano, conforme Anexo, relaciona o logaritmo da corrente de troca e a entalpia de adsorção do hidrogênio para diferentes superfícies metálicas [1;8;33]. Nesse contexto, a Pt, o Pd, o Ru e o Ir apresentam elevada densidade de corrente de troca e valores intermediários de energia de ligação M-H.

A reação de oxidação do hidrogênio (ROH) catalisada por eletrodos à base de Pt tem um pequeno valor de sobrepotencial de ativação e, consequentemente, uma elevada taxa cinética. O valor da corrente de troca para a ROH depende do catalisador utilizado no processo catalítico. Para o catalisador de Pt, o valor de densidade de corrente de troca é 800 $\mu A\ cm^{-2}$, enquanto que para o Ni este valor é 7,0 $\mu A\ cm^{-2}$. Isto demonstra que a diminuição da energia de ativação para o processo em Pt é muito maior do que em Ni [1;8;33]. Contudo, o valor da densidade de corrente de troca para a RRO em Pt é de 0,5 $\mu A\ cm^{-2}$, podendo ser concluído que esta reação é a limitante na célula a combustível H_2/O_2.

O uso de hidrogênio proveniente da reforma de hidrocarbonetos ou espécies orgânicas como combustível resulta no envenenamento do catalisador de Pt, devido à presença de monóxido de carbono como impureza ou como subproduto da oxidação. Esse comportamento ocorre porque o monóxido de carbono é fortemente adsorvido sobre a Pt, bloqueando os sítios catalíticos.

Com o objetivo de facilitar a cinética da reação de oxidação do hidrogênio e diminuir custos, a pesquisa científica busca o desenvolvimento de catalisadores à base de ligas intermetálicas entre platina e outros metais. Os elementos de transição mais estudados na manufatura de ligas metálicas que contêm platina são estanho, ferro, cromo, vanádio, molibdênio, rutênio, níquel, cobalto e cobre [11;13;16;17;34-53].

O molibdênio é um dos principais metais adicionados na rede cristalina da Pt para facilitar da ROH e diminuir o envenenamento devido a impurezas, como o CO.

A adsorção das espécies de CO ocorre somente sobre os sítios ativos da Pt e as espécies oxigenadas ($M\text{-}OH_{ads}$) são formadas nos sítios ativos do Mo. Portanto, esse metal, M, fornece as espécies oxigenadas para o CO adsorvido na Pt, possibilitando a oxidação do CO à CO_2 e sua dessorção, liberando os sítios ativos da Pt. Este mecanismo é conhecido como bifuncional, onde a Pt e o Mo atuam diretamente na oxidação, como pode ser representado pelo mecanismo de Langmuir–Hinshelwood, Equações 26, 27 e 28 [54]. Em adição a esse mecanismo, ocorre à oxidação do CO na presença de água sobre a superfície do Mo, independentemente do potencial aplicado, o que diminui a concentração de CO nos canais gasosos na camada catalítica [55]. Além deste mecanismo, a literatura relata que a presença de um segundo elemento metálico pode levar ao enfraquecimento da ligação Pt-CO devido ao efeito eletrônico, aumentando a tolerância ao CO.

$$CO + Pt \rightleftharpoons Pt{-}CO \qquad 26$$

$$M + H_2O \rightleftharpoons M{-}OH + H^+ + e^- \qquad 27$$

$$Pt{-}CO + M{-}OH \rightleftharpoons Pt + M + CO_2 + H^+ + e^- \qquad 28$$

A atividade catalítica dos catalisadores PtMo/C é dependente do método de síntese. Ramírez e colaboradores estudaram o efeito do tamanho de partícula na eletrooxidação do CO no catalisador PtMo/C. Estes autores concluíram que o menor tamanho de partícula apresenta desempenho superior frente às partículas maiores e este depende do sal precursor metálico [56].

A literatura relata muitos estudos com a liga bimetálica PtMo/C tanto para a oxidação de hidrogênio na presença de CO quanto para a oxidação do metanol [55;57-61]. Essa liga apresenta um aumento significativo da atividade catalítica para as reações de oxidação da CaC, quando comparada ao catalisador Pt/C. Essa melhora é relatada ao mecanismo bifuncional e ao efeito eletrônico, por deslocamento da energia do centro de banda d da Pt. A literatura também mostra que o catalisador PtMo/C apresenta melhor resposta catalítica para a oxidação do metanol frente ao catalisador PtRu/C, tradicionalmente utilizado, devido à rápida oxidação do Mo e à mudança da densidade eletrônica no nível d da Pt [61].

O método de síntese tem influência sobre a resposta catalítica do material preparado. Lebedeva *et al.* sintetizaram a liga PtMo/C utilizando formaldeído e ácido fórmico como agentes redutores. A liga PtMo/C sintetizada pela rota via formaldeído, apresenta um significativo enriquecimento de Mo superficial, na forma de MoO_3. Além disso, uma elevada taxa de dissolução do Mo foi observada independentemente do método de síntese, mas dependente da homogeneidade do material sintetizado. O material mais homogêneo apresenta menor taxa de dissolução do Mo, quando utilizado o ácido fórmico como agente redutor [58].

Recentemente, Hassan *et al.* sintetizaram o catalisador PtMo/C (40:60 at.%) utilizando o ácido fórmico como agente redutor. O estudo consistiu na avaliação da tolerância ao CO, com o tratamento térmico, e da estabilidade do material sintetizado. Esse estudo evidenciou que o catalisador PtMo/C tratado a 600 ^{o}C mostra maior tolerância ao CO em relação ao material não tratado. Adicionalmente, o PtMo/C sofre parcial dissolução durante os testes de estabilidade, mas o material tratado a 600 ^{o}C é mais estável frente aos demais estudados [62].

Há dificuldades em encontrar na literatura trabalhos que avaliam o desempenho de PtMo/C em células a combustível na presença de líquido iônico. Contudo, Padilha *et al.* mostraram a grande capacidade do Mo na produção de hidrogênio por eletrólise da água em meio de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (LI BMI.BF_4). Uma interação diferenciada do LI com o Mo ocorre, alterando a energia de ligação Mo-H e a corrente de troca neste meio, quanto testado para formação de gás hidrogênio [63].

2.4.2 Catalisadores para a Reação de Redução do Oxigênio

No cátodo, a reação de redução do oxigênio (RRO) ocorre por dois mecanismos que diferem pela quantidade de elétrons envolvidos. Primeiramente, ocorre a adsorção da espécie na superfície do catalisador. A adsorção da molécula de oxigênio na superfície das nanopartículas ocorre pelos modelos de Griffith, Pauling e Ponte, como pode ser visualizado na Figura 9 [64].

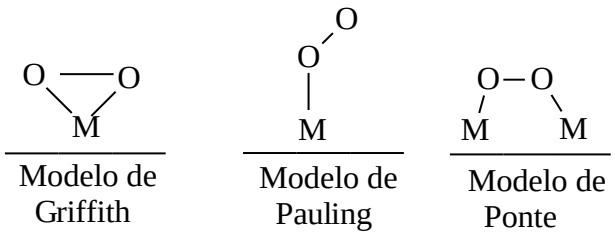


Figura 9 Modelos da adsorção da molécula de oxigênio sobre a superfície do catalisador metálico.

O mecanismo direto ocorre em meio ácido e com redução a 4 elétrons (Equação 29), enquanto que o mecanismo indireto inicia pela adsorção e a redução ocorre via três reações elementares, como apresentado pelas Equações 30, 31, 32 e 33. Ambos os mecanismos levam à formação de água como produto final da semirreação no cátodo apresentada na Equação 34.

Mecanismo direto	$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O$	29
Adsorção	$O_2 \rightleftharpoons O_{2,ads}$	30
Mecanismo indireto	$O_{2,ads} + H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons O_2H_{ads} + H_2O$	31
	$O_2H_{ads} + H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + H_2O$	32
	$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons 4H_2O$	33
Semirreação no cátodo	$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O$	34

Os modelos de adsorção de Griffith e de Ponte são os indicados para o mecanismo da semirreação de redução que envolve quatro elétrons, ou seja, via mecanismo direto. Enquanto, o modelo de Pauling é o indicado para o mecanismo de redução que envolve dois elétrons, denominado de mecanismo indireto. O mecanismo de redução e o tipo de adsorção da molécula de O_2 no substrato preferencial são ditados pelo impedimento estérico entre a molécula de oxigênio e o sítio ativo, além do espaçamento entre os sítios ativos do catalisador [64].

A adsorção do reagente na superfície do catalisador é uma etapa decisiva para o favorecimento da RRO. A atividade catalítica depende principalmente das espécies adsorvidas e das características do catalisador. O valor da densidade de corrente de troca para a RRO em Pt é de 0,5 $\mu A\ cm^{-2}$, significativamente inferior ao observado para a ROH em Pt (800 $\mu A\ cm^{-2}$), portanto a reação de redução do oxigênio é a etapa limitante na célula a combustível H_2/O_2 [1;8;33]. A lenta cinética da RRO é a maior responsável pelo desempenho da PEMFC, e o desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos catalisadores, mais ativos, de menor custo e mais estáveis do que a Pt tem sido objetivo de pesquisa para a efetiva aplicação da célula a combustível.

Uma atrativa alternativa para os catalisadores de uma PEMFC é o uso de ligas metálicas contendo Pt e metais de transição. O uso de ligas metálicas tem a finalidade de aumentar a cinética da RRO, além de favorecer a redução dos custos da aplicação do sistema de PEMFC. A possibilidade de reduzir a quantidade de platina nesses sistemas é favorável, considerando a possível escassez e o alto custo deste metal [35;65].

O uso de ligas metálicas como catalisador melhora o desempenho da PEMFC devido a fatores como [44;66-68]:

i. o estreitamento da distância interatômica Pt–Pt, devido à presença de metais de transição com menor diâmetro atômico, como o Ni, na rede cristalina da platina, conhecido como efeito geométrico;

ii. o deslocamento da energia do centro de banda d da Pt em relação ao nível de Fermi, efeito eletrônico;

iii. o mecanismo bifuncional, que ocorre quando o metal não-nobre fornece espécies oxigenadas para o CO adsorvido na Pt, transformando-o em CO_2, e dessa forma libera os sítios ativos da Pt

A primeira etapa na eletrocatálise ocorre através da adsorção dos reagentes no centro ativo do catalisador. Para a RRO, essa adsorção está diretamente relacionada com o número de elétrons desemparelhados do metal. Um adequado balanço entre o número de elétrons desemparelhados e o grau de cobertura das espécies oxigenadas deve ser controlado a fim de ser obtida uma maior atividade catalítica no sistema [69]. Por exemplo, o Ni possui oito elétrons nos orbitais 3d, sendo dois destes desemparelhados, tal como o átomo de Pt nos orbitais 5d. Portanto, a Pt e o Ni

apresentam um adequado balanço entre o número de elétrons desempalhados e o grau de cobertura das espécies adsorvidas.

A diferença de eletronegatividade entre a Pt e ligas de Pt é outro fator que explica a maior atividade catalítica para as ligas de PtM/C, onde M representa o metal inserido na rede cristalina da Pt. Mukerjee e colaboradores estudaram a variação da força de adsorção das espécies oxigenadas em meio ácido em função da eletronegatividade das ligas metálicas quando comparado com a Pt [66]. Os metais mais eletronegativos, como o Ni, retiram densidade eletrônica dos orbitais 5d da Pt, aumentando a eletronegatividade deste metal. Portanto, há uma diminuição da diferença de eletronegatividade entre a liga PtM/C e as espécies adsorvidas, reduzindo a força de adsorção entre o catalisador e os adsorbatos. Consequentemente, há uma menor cobertura de espécies adsorvidas, ampliando o número de sítios ativos do catalisador. Este efeito é conhecido como efeito eletrônico e auxilia tanto a RRO quanto a ROH.

Mukerjee e Srinivasan pesquisaram a influência das ligas metálicas, Pt-Ni, Pt-Co e Pt-Cr suportadas em carbono, em um sistema PEMFC de ácido fosfórico. A proporção atômica de 3:1 (Pt:M) foi adotada para todos os catalisadores. Estes pesquisadores observaram um aumento na atividade catalítica na região de altos potenciais (0,9 V), atribuído a uma variação do parâmetro de rede devido a inserção de outro metal na rede cristalina da Pt [70].

As ligas metálicas de Pt-Ni suportadas em carbono Vulcan XC-72 com diferentes proporções atômicas (Pt:Ni) foram sintetizadas pela rota com complexo de carbonila por Yang *et al.* [41]. Estes materiais sintetizados apresentaram elevada atividade mássica e atividade específica em meio de ácido perclórico. A atividade máxima foi observada com a presença de 30-40 at.% Ni na liga metálica. A melhora na atividade eletrocatalítica das ligas PtNi/C para a RRO foi atribuída à elevada dispersão das nanopartículas sobre a superfície do carbono, à superfície desordenada, além da favorável distância interatômica Pt-Pt.

Ticianelli *et al.* investigaram a RRO em meio ácido dos catalisadores Pt-Ni/C sintetizados pelo métodos de microemulsão. O estudo consistiu na avaliação de três ligas binárias Pt:Ni (90:10, 75:25 e 60:40 at.%) para a RRO. O método de síntese foi eficiente para o preparo do catalisador apresentando tamanho de partícula médio de cerca de 4 nm. Os difratogramas de raio-X obtidos apresentaram somente picos

referentes à platina, evidenciando que os átomos de Ni estão randomicamente distribuídos na posição dos átomos de Pt. A diminuição do valor de parâmetro de rede também foi observada com a inserção dos átomos de Ni na rede cristalina da Pt. A diferença entre os valores médios de tamanho de partícula e os valores médios de cristalito foi atribuída à formação de pequenos aglomerados de cristalitos. Como conclusão final deste trabalho, os autores relatam uma maior atividade eletrocatalítica para a RRO na presença dos catalisadores à base de PtNi/C em meio ácido. Essa melhora foi atribuída à fraca força de adsorção do oxigênio na superfície dos catalisadores PtNi/C, diminuindo a cobertura de espécies Pt-O [71].

Adicionalmente, Peled e colaboradores avaliaram a influência do suporte na eficiência de eletrocalisadores de PtNi e de PtCo, comparando carbono Vulcan XC-72R e SiO_2 em meio de ácido sulfúrico. Os materiais PtNi suportados em carbono Vulcan XC-72R apresentam maior área eletroquímica específica (ECSA – do inglês *electrochemical surface area*), de 57 m^2g^{-1}, enquanto que os catalisadores PtNi suportados em SiO_2 apresentaram a ECSA igual a 6 m^2g^{-1}. Esse resultado evidencia que o uso de carbono Vulcan XC-72R como suporte de catalisadores é favorável frente à sílica [52].

Stamenkovic *et al.* citam que o catalisador Pt_3Ni aumenta a atividade na RRO com o aumento dos sítios ativos. Isso pode ser atribuído ao deslocamento do centro de banda d com relação à Pt. Os valores de centro de banda d para os materiais Pt (111), Pt (100) e Pt (110) são -2,76, -2,90 e -2,54 eV, respectivamente. Estes valores, para Pt_3Ni (111), Pt_3Ni (100) e Pt_3Ni (110) são -3,10, -3,14 e -2,70 eV, respectivamente. Portanto, o catalisador Pt_3Ni apresenta deslocamento negativo do centro de banda 5d dentre os materiais estudados, sendo a maior variação igual -0,34 eV, que é referente ao plano cristalino (111) [72].

Ligas metálicas PtNi/C (50:50 at.%) foram sintetizadas pelo método de redução por boroidreto de sódio e somente 5 at.% Ni foi inserido na rede cristalina da Pt, indicando um pobre grau de liga. Zignani *et al.* estudaram a estabilidade destas ligas metálicas em meio de ácido sulfúrico. Os resultados obtidos demonstram que há a perda total do Ni não inserido na rede cristalina, além da dissolução da liga PtNi/C e o aumento do tamanho do cristalito [44]. Adicionalmente a esta pesquisa, Cho e colaboradores avaliaram a estabilidade das ligas metálicas PtNi/C (50:50 at.%). Os ensaios foram realizados por 1100 h consecutivas a uma densidade de corrente fixa

(400 mA cm^{-2}) em um MEA com Nafion® 212 com presença de PtNi/C no cátodo e Pt/C no ânodo. O potencial do sistema em operação variou de 0,670 V à 0,350 V, sendo observado um decréscimo significativo no potencial de operação com o uso dos catalisadores sintetizados [73].

As pesquisas relatadas têm como foco principal a síntese de novos catalisadores para aplicação em células a combustível. Contudo, os resultados eletrocatalíticos, em sua maioria, são apresentados em uma célula eletroquímica convencional, sendo o eletrólito um meio ácido, como H_2SO_4 ou $HClO_4$, condições experimentais diferentes a de uma célula a combustível de membrana polimérica. As análises eletroquímicas convencionais são relevantes para uma caracterização eletrocatalítica inicial do material preparado. Entretanto, na literatura dificilmente são encontrados trabalhos que avaliam os catalisadores diretamente em células a combustível, que são fundamentais para uma real uma avaliação do catalisador, além de não haver relatos sobre o uso de líquido iônico inserido nos catalisadores, anódico e catódico, para melhorar o desempenho da PEMFC.

2.3 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LIs) são sais fundidos à temperatura ambiente, sendo constituídos por cátions e ânions. Estes são fracamente coordenantes e não conseguem formar retículo cristalino como ocorre comumente nos sais inorgânicos. Por isso, este apresentam temperaturas de fusão muito baixas (até 100 ^{o}C), permanecendo no estado líquido mesmo à temperatura ambiente.

Atualmente, as composições dos LIs constituem uma combinação de vários cátions e ânions, sendo os principais cátions os derivados de tetraalquilamônio, dialquilimidazólio, alquilpiridínio, alquilpirrolidínio, alquilpiperidínio, entre outros. Entre os ânions, há os inorgânicos que se coordenam fracamente, como o tetrafluoroborato (BF_4^-), o hexafluorofosfato (PF_6^-), o tiocianato (SCN^-), o nitrato (NO_3^-), além dos ânions orgânicos, como o metiltrifluoroborato ($MeBF_3^-$), o carboxilato ($RCOO^-$), o trifluoroacetato (CF_3COO^-), o trifluorometanosulfonato ($CF_3SO_3^-$), entre outros.

As principais propriedades dos LIs incluem pressão de vapor desprezível, elevada estabilidade térmica e química, elevada condutividade iônica, não-inflamabilidade, ampla janela eletroquímica, isto é, ampla faixa de potencial sem decomposição por oxidação ou redução, além de baixa nocividade, o que fazem os LIs serem conhecidos como solventes ambientalmente aceitáveis ou *green solvents* [74-76].

Nos líquidos iônicos à base de 1,3-dialquilimidazólio, as ligações de hidrogênio são as responsáveis pela agregação dos pares iônicos. Estes são estruturados tridimensionalmente, a partir dos três hidrogênios com certa acidez no anel imidazólio, permitindo sua ligação com três ânions, que possam interagir por ligações de hidrogênio, sendo o hidrogênio do C_2 o mais ácido, conforme ilustrado na Figura 10 [77]. As interações que ocorrem nos LIs são: fracas ligações de hidrogênio entre o cátion e o ânion; empilhamento entre os anéis aromáticos e do tipo de van der Waals entre as cadeias alifáticas [78].

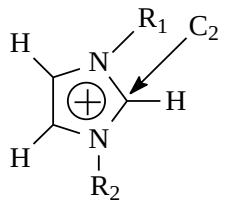


Figura 10 Cátion 1,3-dialquilimidazólio.

Os estudos científicos e as aplicações tecnológicas dos líquidos iônicos estão em ascensão em diversas áreas, principalmente nas áreas tecnológicas que requerem propriedades específicas. Inicialmente, os líquidos iônicos foram utilizados somente como solventes com elevada condutividade [79-81]. Atualmente, outras aplicações específicas têm sido descobertas. A aplicação de líquidos iônicos como solventes e agentes direcionadores da estrutura, *template*, foi descoberta por Cooper e colaboradores [80]. Estes sintetizaram quatro novos tipos de zeólitas à base de aluminofosfatos no líquido iônico (LI) brometo de 1-metil-3-etilimidazólio. Na área catalítica, de Souza *et al.* realizaram a catálise bifásica, utilizando o $BMI.BF_4$ na hidrogenação catalítica com complexos de ródio [81], e na oligomerização em meio bifásico [82]. Há também ênfase para o uso destes compostos em eletroquímica, como em supercapacitores [83], em eletrodeposição [84], em baterias [85], em sensores eletroquímicos [86;87]. Além destas aplicações, há ainda as que utilizam o líquido iônico para a modificação de eletrodos com a finalidade de atuarem como agentes estabilizadores de enzimas, biocatalisadores de glicose e agente redutor, entre outros [88]. Estudos atuais mostram a ação do líquido iônico perclorato de 1-butil-3-metilimidazólio ($BMI.ClO_4$) como agente redutor em óleos de grande massa molecular, formando óleos menores, menos viscosos [89]. As pesquisas mostram também uma favorável aplicação do LI em células a combustível e na eletrólise da água como eletrólito [90-92].

Padilha *et al.* demonstraram uma interação diferenciada entre o molibdênio e o líquido iônico. Esse metal foi utilizado como catalisador na produção de hidrogênio via eletrólise da água em meio de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($BMI.BF_4$). Os resultados obtidos mostraram grande potencial do Mo para a produção do hidrogênio neste meio, devido a uma menor resistência à polarização e uma maior capacitância de dupla camada. Os autores discutem a acidez do cátion imidazólio, que atua como doador protônico e a pequena espessura da dupla

camada elétrica entre o Mo e cátion imidazólio quando comparada com espessura entre a Pt e esse cátion [63].

Recentemente, Safavi *et al.* estudaram o efeito do líquido iônico BMI.BF_4 na redução do hidrogênio na eletrólise da água. Para isso, um eletrodo de carbono com líquido iônico, conhecido como CILE (do inglês *carbon ionic liquid electrode*), na presença de nanopartículas de Pd/Au foi sintetizado e analisado por VC, análise de Tafel e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os autores relatam que a melhora catalítica na presença do líquido iônico está relacionada com a prevenção da agregação das nanopartículas, aumentando a área específica e o número de sítios ativos do metal, o que aumenta os picos de adsorção/dessorção do hidrogênio sobre a superfície metálica [93].

2.3.1 Líquidos Iônicos em Célula a Combustível

Os líquidos iônicos são estudados em distintas maneiras em células a combustível, tais como na síntese de catalisadores, agente aglutinante em eletrodos à base de carbono, eletrólitos e na fabricação de membranas protônicas [88;90;92;94;95].

A inserção de LI no carbono, como agente aglutinante, aumenta a corrente capacitiva e faradaica. Esse resultado ocorre devido à condutividade iônica do material aglutinado e ao aumento do contato com a área eletroativa, isto é, o carbono interage com a parte apolar do LI, e a parte polar do LI interage com o eletrólito aquoso. Desta forma, o LI atua também como ligante hidrofóbico, acumulando substratos menos solúveis na solução na superfície do eletrodo por interações hidrofóbicas e interações π-π [96]. Assim, há o estabelecimento de uma ponte de transferência de carga, o que proporciona reações eletrocatalíticas com taxas de transferência de elétrons mais rápidas [78;88].

Estudos mostram que os líquidos iônicos impregnados em membranas poliméricas protônicas auxiliam na aplicação destes dispositivos em temperaturas acima de 170 ^{o}C, portanto acima do limite de 100 ^{o}C da PEMFC com membrana Nafion®, favorecendo o não-envenenamento do catalisador Pt por CO, além de facilitar o transporte protônico através da membrana polimérica [97]. Crespo *et al.* reportaram que o cátion feniltrimetilamônio ($TEMPA^+$) do LI é incorporado na membrana Nafion® e

este é solvatado por moléculas de água, tornando a membrana modificada capaz de reter mais a água do que a membrana Nafion® [98]. Arof *et al.* estudaram a inserção do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (LI BMI.Cl) no poli(vinil)álcool. A adição de 50 wt.% de LI aumenta a condutividade da membrana polimérica. A condução protônica no polímero ocorre pela desprotonação do hidrogênio mais ácido do anel imidazólio (C_2), formando um carbeno estável e acelerando a condução protônica [99].

Recentemente, os líquidos iônicos têm sido amplamente estudados na transferência protônica em eletrólitos não-aquosos da PEMFC. Os líquidos iônicos próticos à base de imidazólio são ácido-base de Brønsted, sendo doador e receptor de próton. A literatura reporta que o imidazol, precursor dos líquidos iônicos à base de imidazólio, possui dois tipos mecanismos de condução protônica, o mecanismo de Grotthuss e o veicular. O principal deles é o mecanismo Grotthuss, conforme esquema mostrado na Figura 11. Em misturas do imidazol com o ácido bis(trifluorometilsulfonil)imida (HTFSI), o mecanismo de Grotthuss é dominante [100]. O mecanismo veicular é uma etapa mais lenta e está representado na Figura 12. O íon H^+ se liga ao imidazólio, e este é transportado do ânodo até o cátodo pelo o mesmo veículo. Watanabe *et al.* testaram a geração de energia em PEMFC H_2/O_2 utilizando eletrodos de Pt em misturas de imidazol-HTFSI na ausência de água, sendo esta a primeira tentativa em aplicar essas espécies em PEMFC [101].

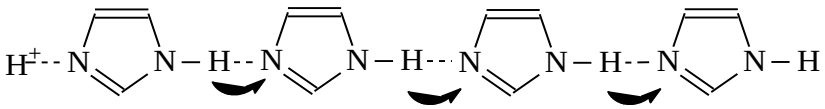


Figura 11 Modelo de transferência protônica via mecanismo de Grotthuss [101].

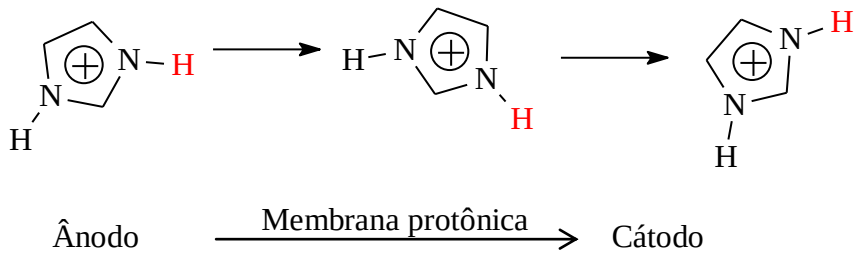


Figura 12 Modelo de transferência protônica via mecanismo veicular, onde o H, em vermelho, é proveniente do íon H^+ formado no ânodo [101].

Além do transporte protônico via cátion do LI, há autores que reportam a ação dos ânions ($H_2PO_4^-$, $CF_3SO_3^-$) do LI como agentes transportadores de prótons, pois estes tendem a formar uma rede infinita via ligação de hidrogênio ocorrendo o transporte pelo mecanismo de Grotthuss [102;103].

Adicionalmente, resultados mostram que a eficiência do sistema de PEMFC com o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($BMI.BF_4$) impregnado em um MEA comercial é superior ao sistema convencional [90]. Há ainda estudos recentes que mostram a atividade catalítica de catalisadores Pt, Pd, Ag/Pd, PtAg sintetizados em meio de líquido iônico. Esses materiais apresentaram atividade catalítica satisfatória para a oxidação do peróxido de hidrogênio, do hidrogênio, do ácido ascórbico, do etanol e redução do oxigênio [104-108]. O líquido iônico $BMI.BF_4$ foi utilizado na síntese de nanopartículas de Pt-Ru/C e estas foram testadas como catalisadores em uma célula a combustível de metanol direto. Os autores enfatizam uma forte interação entre as nanopartículas e o LI, resultando em um filme estável que diminui a agregação das partículas e aumenta a atividade catalítica [95]. Compton *et al.* estudaram a oxidação do hidrogênio em meio de líquido iônico à base de alquil-metilimidazólio e ânions como NO_3^-, PF_6^-, BF_4^-, OTf^-, NTf_2^-, Cl^-. Essa reação foi efetiva nos líquidos iônicos estudados sobre o eletrodo de Pt, evidenciando a difusão das espécies de H_2 neste eletrólito [109].

Em suma, a revisão bibliográfica apresentada mostra que as células a combustível de membrana trocadora de próton têm recebido recentemente muita atenção porque são dispositivos capazes de transformar energia química em energia elétrica com elevada eficiência sem a formação de subprodutos poluentes. As bases termodinâmicas e cinéticas das células a combustível de membrana trocadora de prótons já estão bem estabelecidas. Além disso, muitas pesquisas têm como foco o desenvolvimento de novos catalisadores a fim de substituir a Pt/C por ligas metálicas (PtM/C). Estas ligas favorecem as reações de oxidação do hidrogênio e de redução do oxigênio, além de possibilitar a redução da quantidade de platina no catalisador. Contudo, problemas tecnológicos ainda são visivelmente observados, como a lenta cinética da RRO e o envenenamento dos sítios ativos da Pt com monóxido de carbono, proveniente do hidrogênio de reforma. Adicionalmente, a literatura não mostra de forma clara a ação do líquido iônico no eletrodo de camada de difusão de gás da PEMCF. Portanto, este trabalho vem a contribuir no desenvolvimento de novos catalisadores com

impregnação de líquido iônico para a fabricação do eletrodo de difusão de gás com o objetivo de verificar a influência do líquido iônico na distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador e na atividade catalítica das reações eletroquímicas no ânodo e no cátodo de uma PEMFC.

3 OBJETIVO

Principal é avaliar os desempenhos de catalisadores à base de Pt na presença e na ausência de líquido iônico, a fim de obter materiais que atuem como excelentes catalisadores na PEMFC, elevando sua eficiência**.**

Específicos

- Sintetizar ligas metálicas de PtNi/C e PtMo/C, com diferentes proporções atômicas entre os metais, e caracterizá-las através de técnicas morfológicas e eletroquímicas.
- Avaliar a eficiência dos catalisadores desenvolvidos, através de curva de polarização de uma PEMFC.
- Otimizar as quantidades ideais de Ni, Mo e líquido iônico a ser inserido no eletrodo de difusão de gás para aumentar o desempenho da PEMFC.
- Avaliar a influência do líquido iônico na distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador e na atividade catalítica das reações eletroquímicas da PEMFC.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 SOLVENTES E REAGENTES

Para a síntese dos catalisadores foram utilizados ácido hexacloroplatínico (IV) hexaidratado ($H_2PtCl_6.6H_2O$, Merck), cloreto de níquel (II) hexaidratado ($NiCl_2.6H_2O$, 98%, Synth), heptamolibdato de amônio tetraidratado ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, Sigma-Aldrich) e boroidreto de sódio ($NaBH_4$, 95%, Vetec) sem purificação prévia. O isopropanol desaerado (99,5%, Fmaia) e a água deionizada foram utilizados como solventes. O suporte de carbono (Vulcan XC-72R, Cabot) foi submetido à pré-tratamento com ácido nítrico (HNO_3, 65%, Synth). Para a preparação do conjunto membrana-eletrodos, a membrana polimérica escolhida foi a Nafion 117® (Dupont) previamente tratada e a camada difusora de gás foi um tecido de carbono teflonado.

4.2 TRATAMENTO DO CARBONO VULCAN XC-72R

O carbono Vulcan XC-72R apresenta uma estrutura altamente cristalina compostas de planos de anéis aromáticos empilhados e não porosa, não favorecendo a transferência de carga [110]. Um tratamento com ácido nítrico concentrado (5 mol L^{-1}) foi realizado com objetivo de favorecer a deposição homogênea dos metais sobre o carbono. Isto ocorre devido à quebra da ligação C-C, e a formação de espécies oxidadas, aumentando os sítios ativos do material, tais como formação de carbonilas, carboxilas, hidroxilas, entre outros [111]. A suspensão foi submetida a um sistema de refluxo à 80 ºC por 5 horas, conforme previamente publicado [112]. Esta suspensão foi filtrada e lavada com água destilada até o pH neutro, sendo o sólido levado à estufa a 80 ºC por cerca de 4 horas, e armazenado em frascos sob atmosfera inerte. O carbono tratado foi utilizado como suporte catalítico para as nanopartículas sintetizadas neste trabalho.

4.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES PtNi/C E PtMo/C

As nanopartículas suportadas em carbono foram sintetizadas através do método via redução por boroidreto, a fim de obter os materiais PtNi/C e PtMo/C. A Equação 35 mostra a reação de redução da platina utilizando borohidreto como agente redutor [113]. Inicialmente os sais precursores de Ni ($NiCl_2.6H_2O$) ou Mo ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$) e de Pt ($H_2PtCl_6.6H_2O$) foram dissolvidos em uma solução de 10 mL de água e 10 mL de isopropanol mantidos em um *schlenk* com atmosfera de argônio. Uma suspensão foi formada com a adição de carbono Vulcan XC-72R previamente tratado na proporção de 80 wt.% C / 20 wt.% metal. Esta suspensão foi colocada em um banho de ultrassom por 5 minutos e, após uma solução contendo $NaBH_4$ em 10 mL de KOH 0,01 mol L^{-1} (razão de $NaBH_4$:Metal 5:1) foi adicionada. A suspensão foi mantida sob agitação por 30 minutos a 25 ^oC, sendo posteriormente filtrada com auxílio de um balão Kitasato e um funil de Büchner. O filtrado foi colocado em uma estufa por 2 horas a 80 ^oC. Todos os materiais foram sintetizados na proporção mássica de 20% de metal com relação ao carbono suporte e a proporção molar entre a Pt e o Ni ou Mo foi variada.

$$2PtCl_6^{2-} + BH_4^- + 4H_2O \rightarrow 2Pt + B(OH)_4^- + 8H^+ + 12Cl^- \qquad 35$$

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CATALISADORES PtNi/C E PtMo/C

4.4.1 Caracterização por espectroscopia de energia dispersiva

A quantidade relativa entre o carbono, a platina e o níquel ou molibdênio foi obtida por espectroscopia de energia dispersiva (EDX - do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (JEOL-JSM 5800) com intensidade do feixe de elétrons de 20 kV. Os materiais foram analisados conforme obtidos na síntese, sem nenhum tratamento prévio. Pelo menos cinco regiões foram analisadas e, através dos valores obtidos, a média aritmética foi realizada.

4.4.2 Caracterização por difração de raio-X

A estrutura cristalina, o parâmetro de rede e o diâmetro médio do cristalito foram obtidos pela técnica de difração de raio-X (DRX), utilizando o difratômetro D500 Rigaku (Siemens). Este ensaio foi realizado entre os valores de 2θ de 20 a 90°, a uma velocidade de 0,05° s^{-1}, utilizando a radiação CuK_{α} (1,54056 Å).O diâmetro médio do cristalito (*d*) foi estimado pela equação de Scherrer, Equação 36 [46;114]:

$$d = \frac{k\lambda_{k\alpha 1}}{\beta \cos \theta_{máx}} \qquad 36$$

onde *k* é 0,9 para cristalitos esféricos, $\lambda_{k\alpha 1}$ é 1,54056 Å, β é a largura a meia altura do pico (220) em radianos e $\theta_{máx}$ é a metade do valor do $2\theta_{máx}$ do pico (220) em graus [47;48].

O valor do parâmetro de rede (a_{cfc}) para cada material sintetizado é definido pela Equação 37 [48]:

$$a_{cfc} = \frac{\lambda_{k\alpha 1}\sqrt{2}}{sen\theta_{máx}} \qquad 37$$

onde $\lambda_{k\alpha 1}$ é o comprimento de onda do raio-X (1.54056Å), $\theta_{máx}$ é a metade do valor do $2\theta_{máx}$ do pico (220) em graus.

A quantidade de Ni inserido na rede cristalina da Pt (% Ni) para todos os materiais PtNi/C é obtida pela Equação 38 [44]:

$$\%\,\mathrm{Ni} = \left(\frac{(a_0 - a)}{(a_0 - a_s)}\right) x_s.100 \qquad 38$$

onde a_0 é o parâmetro de rede da Pt (3,919 Å), *a* é o parâmetro de rede para Pt_3Ni (3,820 Å) com 25 at.% de Ni na liga e x_S é a fração atômica de Ni (0,25) [44]. O *software* utilizado para as análises dos picos foi o XRDA X31. As amostras foram analisadas de duas formas, logo após a síntese e após os testes de estabilidade, realizados por ensaios voltamétricos (1000 ciclos) em meio ácido.

4.4.3 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão

A dispersão e o tamanho médio da partícula foram obtidos pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com o microscópio JEM1200 EXII operando a 120 kV. A análise dos planos cristalinos foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM - do inglês *high resolution transmission electron microscopy*) em um microscópio JEM2019 em uma tensão de 200 kV. Estas análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME).

Para a preparação das amostras, uma dispersão dos catalisadores em isopropanol foi realizada e tratada com um banho ultrassônico por 10 min. A suspensão foi depositada sobre um *grid* de Cu coberto com uma fina camada de grafite (3 mm de diâmetro e 200 mesh). As imagens foram analisadas pelo *software* SigmaScan Pro 5 para avaliar a dispersão do tamanho de partículas produzidas para cada composição Pt:Ni, Pt:Mo sintetizadas. As imagens de HRTEM foram analisadas no *software* Gatan Digital Micrograph, em que as microscopias foram tratadas através de transformada de Fourier para a obtenção da difração de elétrons simulada, e a transformada inversa foi aplicada novamente sobre a imagem para a obtenção dos planos cristalinos calculados. As distâncias interplanares também calculadas foram medidas através do *software* SigmaScan Pro 5.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS CATALISADORES EM MEIA-CÉLULA

A atividade catalítica dos materiais Pt/C, PtNi/C e PtMo/C foram analisadas por voltametria cíclica, voltametria linear, curva de polarização e a espectroscopia de impedância eletroquímica. A voltametria cíclica e a voltametria linear foram testes realizados em meia-célula enquanto que a curva de polarização (CP) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em uma célula a combustível unitária.

4.5.1 Voltametria cíclica e voltametria linear

As técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria linear (VL) são medidas potenciodinâmicas, onde há a variação de potencial com o tempo, em uma determinada velocidade. A resposta da corrente do sistema é registrada em função do potencial aplicado. Os picos apresentados nos voltamogramas evidenciam a presença de processos anódicos e catódicos do sistema eletródico.

A VC e a VL foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos. O eletrodo de referência utilizado é o eletrodo de calomelano saturado de dupla junção líquida (ECS-Hg/Hg_2Cl_2). Uma rede de platina foi utilizada como contraeletrodo. Para o eletrodo de trabalho, uma pasta catalítica foi preparada pela técnica da camada porosa [15]. Esta foi constituída de 10 mg de catalisador, 15 mg de solução 5% de Nafion e 30 mg de isopropanol. Após o preparo da pasta catalítica, o conteúdo foi inserido em um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo. O potenciostato PGSTAT 30/Autolab com módulo GPES acoplado foi utilizado para realizar as medidas eletroquímicas em meia-célula. Os valores de corrente foram normalizados pela massa de platina presente no catalisador [15]. A quantidade de platina presente no catalisador foi obtida após secagem deste material até o seu peso constante. As análises eletroquímicas a meia-célula foram realizadas com precisão de 3%.

As VCs foram realizadas na faixa de potencial de -0,05 a +0,95 V *versus* eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) a uma velocidade de varredura de potencial de 0,01 V s^{-1}, em uma solução desaerada de 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4. Os voltamogramas foram expressos em função do potencial do ERH. Os voltamogramas foram gravados após 30 ciclos de ativação com o eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo com velocidade de rotação de 1000 rpm [115]. A área eletroquimicamente ativa foi calculada através da carga de dessorção do hidrogênio pela superfície do eletrodo, assumindo que a carga para a Pt é 0,21 mC cm^{-2} [17;51]. Os testes de estabilidade foram realizados por voltametria cíclica no mesmo meio ácido na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}, durante 1000 ciclos [115].

A atividade catalítica dos materiais de PtNi/C para a redução do oxigênio foi avaliada por voltametria linear em meia-célula em uma solução de 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 saturada com ar e na faixa de potencial de +0,92 até +0,61 V (ERH).

4.6 TESTES DE DESEMPENHO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Para realizar os testes de desempenho das células a combustível estudados neste trabalho, as seguintes etapas foram realizadas: tratamento das membranas poliméricas, preparação do conjunto membrana-eletrodos (MEA – do inglês *membrane electrode assembly*), curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.6.1 Tratamento das membranas poliméricas

As membranas Nafion® 117, com espessura 180 µm, que foram utilizadas neste trabalho para aplicação na célula a combustível foram submetidas a um tratamento prévio. O procedimento realizado tem por finalidade a remoção de possíveis contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos na superfície da membrana. O procedimento consistiu na imersão da membrana por nove ciclos consecutivos, sendo cada ciclo realizado à 80 °C por uma hora. No primeiro ciclo, a membrana foi imersa em água deionizada, após mais um ciclo foi efetuado em solução de H_2O_2 3%, a fim de retirar contaminantes orgânicos [116]. A membrana foi novamente imersa em água deionizada por 3 ciclos consecutivos. Em sequência, esta foi submersa em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 durante um ciclo. Enfim, três ciclos com água ultrapura foram realizados e a membrana foi armazenada em água deionizada até a sua aplicação na confecção do conjunto membrana-eletrodos.

4.6.2 Preparação do conjunto membrana-eletrodos (MEA)

Os eletrodos foram preparados com a mistura do catalisador (metal+carbono), da solução alcoólica de 5% de Nafion e de isopropanol. A mistura foi submetida ao processo de ultrassom por 15 minutos. Após isso, o isopropanol foi evaporado lentamente até todo o Nafion® ser incorporado ao catalisador. A técnica utilizada para aplicação do catalisador foi à deposição por pintura sobre a camada difusora de gás (GDL). Após a deposição do eletrodo, o eletrodo de difusão de gás (GDE) foi submetido a 80 °C na estufa por 2 h, conforme pode ser visualizado na Figura 13. Os eletrodos de Pt/C e PtNi/C foram compostos por 0,5 mgPt cm^{-2}

(anodo e cátodo), entretanto optou-se por manter a quantidade de 0,5 mgMetal cm^{-2} para os catalisadores de PtMo/C. A quantidade em massa de Pt e Ni ou Mo presente no catalisador foi cerca de 20 wt.% com relação ao carbono Vulcan, 30 wt.% de ionômero Nafion e 30 mg de isopropanol.

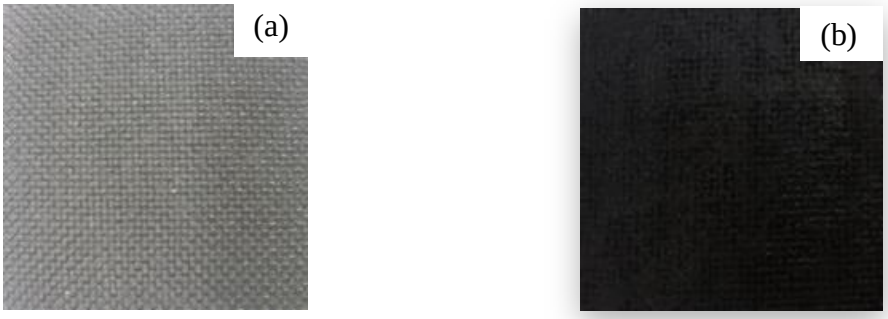


Figura 13 Camada de difusão de gás/tecido de carbono (a) e eletrodo de difusão de gás – tecido de carbono com deposição de catalisador (b).

Os MEAs, ânodo/membrana/cátodo, foram prensados a 50 kgf cm^{-2} por 2 minutos a 125 ^{o}C, conforme Figura 14. O espaçador de Teflon® (120 μm) foi adicionado para isolar as placas bipolares. A PEMFC foi fechada com um torque de 5 N m. Os catalisadores de PtNi/C e de Pt/C foram usados tanto no cátodo quando no ânodo, enquanto que os catalisadores de PtMo/C foram explorados como catalisadores anódicos.

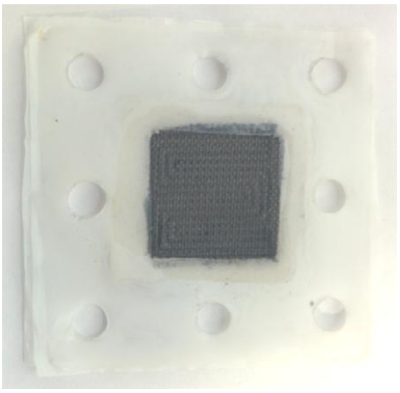


Figura 14 Conjunto membrana-eletrodo (MEA) após prensagem com espaçador de Teflon®.

4.6.3 Determinação das curvas de polarização

O desempenho da PEMFC foi avaliado utilizando uma célula a combustível unitária (FC5-1H Electrocell) com placas bipolares e canais de fluxo tipo serpentina de área 4,84 cm^2, conforme imagem da Figura 15. Os combustíveis utilizados foram hidrogênio no ânodo e oxigênio ou ar no cátodo. Estes gases foram umidificados com água. A célula a combustível foi mantida a temperatura de 80 ^oC. Uma estação de testes (ETC-500 - Electrocell) para avaliar o desempenho da célula a combustível foi utilizada, conforme mostrado na Figura 16. Nesta estação, o controle do *backpressure* dos gases e da temperatura das garrafas umidificadoras e da célula é realizado. Duas garrafas térmicas foram acopladas à célula a combustível para garantir a adequada umidificação dos gases antes de serem alimentados neste dispositivo. Cada MEA foi testado com pelo menos cinco testes de CP e os parâmetros estudados foram obtidos com precisão de 2%.

Figura 15 Célula a combustível com placas bipolares e canais de fluxo tipo serpentina utilizada neste trabalho.

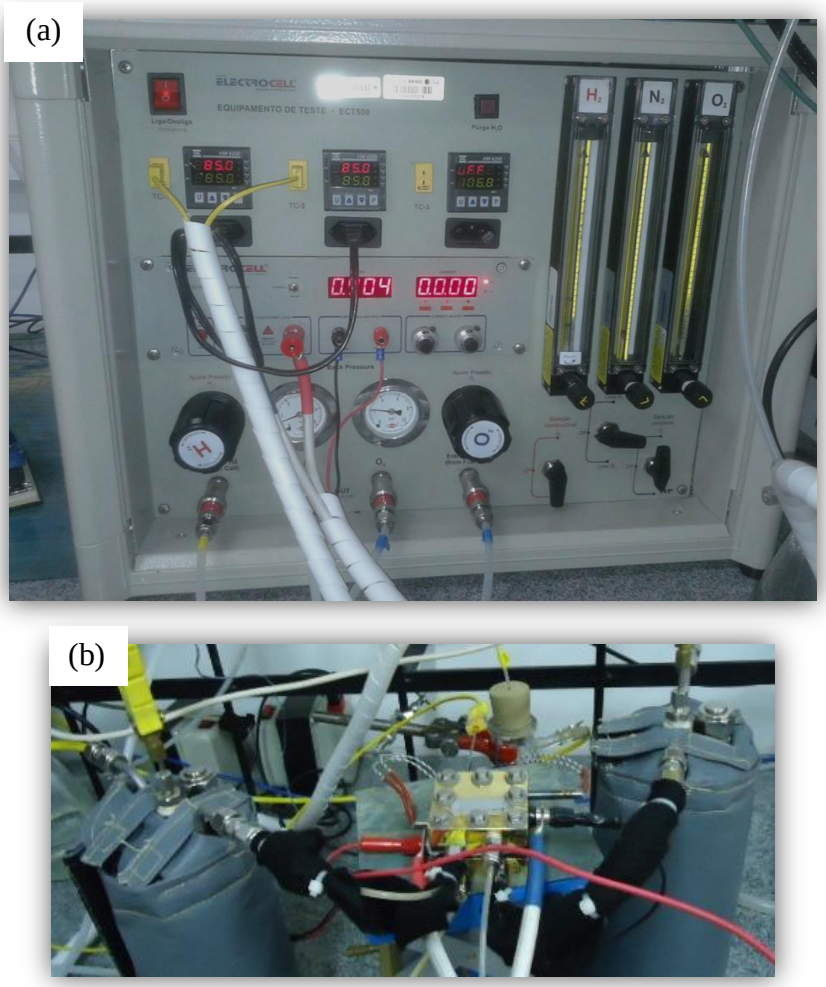


Figura 16 Estação de testes para avaliar o desempenho da célula a combustível (a) e célula a combustível com garrafas umidificadoras acopladas (b).

Os diferentes MEAs foram confeccionados para avaliar o efeito da presença de Ni nos catalisadores de PtNi/C, tanto no ânodo quanto no cátodo, e os efeitos de Mo nos catalisadores de PtMo/C para o ânodo. Os MEAs foram nomeados conforme a modificação no catalisador (Pt, PtNi ou PtMo), a quantidade de Ni ou Mo presente em cada catalisador e se este está presente no ânodo (A) ou no cátodo (C), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 Conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) preparados.

MEA	Cátodo	Ânodo
Pt AC	Pt	Pt
PtNi 15C	PtNi 15	Pt
PtNi 25C	PtNi 25	Pt
PtNi 45C	PtNi 45	Pt
PtNi 15A	Pt	PtNi 15
PtNi 25A	Pt	PtNi 25
PtNi 45A	Pt	PtNi 45
PtNi 15AC	PtNi 15	PtNi 15
PtMo 15A	Pt	PtMo 15
PtMo 30A	Pt	PtMo 30
PtNi 15C / PtMo 15A	PtNi 15	PtMo 15

Os ensaios de curva de polarização também foram realizados para os GDE na presença do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio (LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$). O LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ foi inserido no GDE catódico e anódico. Uma pasta catalítica foi feita contendo catalisador, solução de 5 wt.% Nafion, isopropanol e LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$. Primeiramente, a quantidade ideal deste líquido iônico foi analisada nos GDE que continham somente os catalisadores de Pt/C. As quantidades avaliadas de líquido iônico foram 15, 33 e 50 wt.% frente à quantidade de catalisador adicionada no GDE. Os diferentes MEAs confeccionados para avaliar o efeito do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ nos catalisadores ânodicos e catódicos foram nomeados conforme a Tabela 2. Os MEAs foram nomeados de forma idêntica aos MEAs sem LI, contudo a adição da abreviação LI foi inserida bem como a quantidade deste composto (15, 33 ou 50 wt.%), além de indicar se o LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ está presente no GDE anódico (A) ou catódico (C).

Tabela 2 Conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) preparados contendo LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$.

MEA	Cátodo	Ânodo
Pt AC LI 15C	Pt+ 15wt.% LI	Pt
Pt AC LI 33C	Pt+ 33wt.% LI	Pt
Pt AC LI 50C	Pt+ 50wt.% LI	Pt
PtNi 15C LI 15C	PtNi 15 + 15 wt.% LI	Pt
Pt AC LI 15A	Pt	Pt+ 15 wt.% LI
PtMo 15A LI 15A	Pt	PtMo 15 + 15 wt.% LI
PtMo 15A LI 33A	Pt	PtMo 15 + 33 wt.% LI
Pt AC LI 15AC	Pt+ 15 wt.% LI	Pt 15 wt.% LI
PtNi 15C / PtMo 15A LI 15AC	PtNi 15 + 15 wt.% LI	PtMo 15 + 15 wt.% LI

4.6.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em uma célula a combustível unitária no mesmo sistema montado para obter as curvas de polarização, conforme itens 4.6.2 e 4.6.3.

Os espectros de impedância são basicamente expressos pelos diagramas de Nyquist e Bode. O diagrama de Nyquist apresenta a impedância real *versus* impedância imaginária a cada frequência aplicada. A parte real está associada à resistência ôhmica e a parte imaginária à reatância capacitiva e à reatância indutiva. O diagrama de Bode relaciona o logaritmo do módulo da impedância total do sistema e a diferença do ângulo de fase, θ, em função do logaritmo da frequência. A impedância do sistema eletroquímico é definida como a razão entre a onda senoidal de potencial aplicado e a onda senoidal de corrente resposta (Equação 39):

$$Z = Z' - jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \qquad 39$$

onde $E^{'} + jE^{''}$ representa a notação complexa do fasor de potencial de excitação; $I^{'} + jI^{''}$ representa a notação complexa do fasor de corrente resposta e $j = \sqrt{-1}$ [117].

Independente do sistema apresentado, uma análise precisa do sistema PEMFC pode ser realizada. Na alta frequência, onde a impedância imaginária é igual a zero, a impedância real relacionada basicamente pela resistência da membrana trocadora de prótons, denominada de resistência ôhmica. Além disso, o arco na alta frequência reflete a combinação da capacitância da dupla camada na camada catalítica e a resistência à transferência de carga. Na baixa frequência, o arco corresponde à distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador

De forma semelhante ao que ocorre na curva de polarização, uma separação da contribuição dos processos anódicos e catódicos não é possível. Contudo, os resultados da ROH, na EIE, são negligenciados, devido aos processos cinéticos e de transporte serem rápidos. A principal vantagem do uso de EIE é a capacidade de analisar individualmente as contribuições de vários fatores que determinam o desempenho da PEMFC, tais como as perdas devido aos fatores cinéticos, ôhmicos e transporte de massa principalmente àqueles relacionados com a RRO.

Os experimentos de EIE foram realizados em um potenciostato PGSTAT 30, com módulo FRA/2. As análises foram conduzidas em diferentes potenciais, com amplitude de 10 mV e na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com 10 pontos por década. Esses experimentos foram realizados após os testes de desempenho da célula a combustível nos potenciais de circuito aberto (*OCP*), 0,85 V e 0,70/0,60 V. Os circuitos elétricos equivalentes foram obtidos através do *software* NOVA 10.1.

4.7 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO $C_{16}MI.CF_3SO_3$

O líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio ($C_{16}MI.CF_3SO_3$) foi escolhido para ser inseridos nos GDEs devido a propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, sendo este pouco solúvel em água, além de o ânion apresentar estrutura semelhante a da membrana Nafion®. O $C_{16}MI.CF_3SO_3$ foi sintetizado no Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC) conforme descrito no literatura [118], com pequenas modificações. A Figura 17, representada abaixo, apresenta a estrutura do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$, sendo este o líquido iônico em estudo nesta tese.

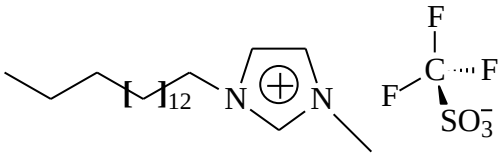


Figura 17 Estrutura do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio.

Nesta síntese, os reagentes utilizados foram 1-metilimidazólio 99% Aldrich, diclorometano *p.a.* Vetec, acetato de etila *p.a.* Vetec, ácido trifluorometanosulfônico Aeros Organic, 1-cloro-hexadecano *p.a.* Aeros Organic.

A mistura de 1-metilimidazólio, previamente purificado, com 1-cloro-hexadecano aquecida foi deixada por 48 h, sob agitação a 100 - 120 ^oC. O produto desta reação é o cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio ($C_{16}MI.Cl$), Figura 18. Após resfriar o balão a temperatura ambiente, o acetato de etila foi adicionado e a solução foi agitada por 5 min. Em seguida, a purificação e a extração do solvente foram realizadas. O produto, um sólido amarelado, constituído por cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio, foi seco sob vácuo.

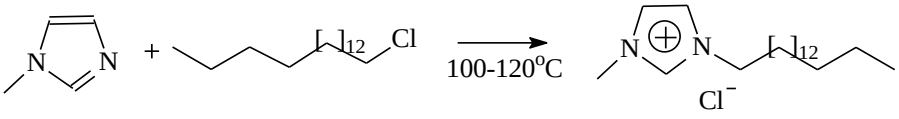


Figura 18 Esquema reacional para síntese do líquido iônico $C_{16}MI.Cl$.

A etapa seguinte da síntese consistiu na troca aniônica entre o cloreto e o trifluorometanosulfonato para formação do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio, conforme reação apresentada na Figura 19. O líquido iônico $C_{16}MI.Cl$ (400 mmol) foi dissolvido em água (30 mL) e o NaOH foi adicionado em excesso estequiométrico (450 mmol), sendo este previamente dissolvido em 10 mL de água. A mistura foi colocada em um balão imerso em banho de gelo e conectado a um funil de adição. Neste funil, o ácido trifluorometanosulfônico (CF_3SO_3H) (450 mmol) foi adicionado vagarosamente. Após algumas horas, a solução começou a ficar amarelada e mais viscosa, evidenciando a formação do $C_{16}MI.CF_3SO_3$. O excesso de água foi retirado sob vácuo à temperatura de aproximadamente 50 ^oC. O produto foi solubilizado em diclorometano, filtrado com uma coluna de Celite e purificado com água para a remoção do NaCl residual. O produto final foi um sólido amarelado à temperatura ambiente, sendo a temperatura de transição vítrea de aproximadamente 80 ^oC, conforme pode ser observado na Figura 20. Esta reação apresentou o rendimento de aproximadamente 80%.

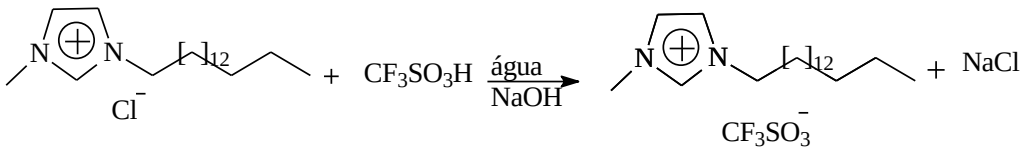


Figura 19 Esquema reacional para síntese do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$.

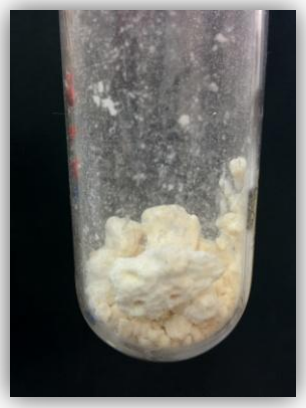


Figura 20 Trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio (LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$) a 25 ^oC, com fusão a aproximadamente 80 °C.

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR - do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*) foi realizada para o produto formado da síntese do líquido iônico em um aparelho Varian-640. As análises de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H) e de carbono (RMN ^{13}C) foram efetuada a fim de certificar a formação e pureza do $C_{16}MI.CF_3SO_3$. Estas análises foram realizadas em um espectrômetro Varian VXR 300 na frequência de 300 MHz, em $CDCl_3$, à temperatura ambiente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta tese, o objetivo principal é avaliar o efeito de líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio (LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$), nos eletrodos de difusão de gás anódico e catódico, na cinética da ROH e RRO e na eficiência da descarga da PEMFC. Para isso, os resultados serão apresentados primeiramente sobre os catalisadores PtNi/C, bem como sua caracterização física e catalítica, a fim de definir a composição entre Pt e Ni adequada para a melhor atividade catalítica tanto no ânodo quanto no cátodo, seguindo da inserção do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no cátodo. Posteriormente, os catalisadores de PtMo/C serão apresentados e inseridos no eletrodo de difusão de gás no ânodo, e adicionalmente será apresentado os resultados sobre a inserção do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no ânodo. Finalmente, os resultados serão apresentados referente aos catalisadores de PtMo/C no ânodo e PtNi/C no cátodo na presença e na ausência de líquido iônico.

5.1 CATALISADORES PtNi/C

5.1.1 Caracterização física

Caracterização por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

Os catalisadores de PtNi/C foram sintetizados pela redução direta do Ni^{+2} para Ni^0 e da Pt^{+4} para Pt^0, utilizando o método de boroidreto de sódio. Esta técnica de redução propiciou a produção de materiais com diferentes proporções de Pt e Ni, sendo mantida a proporção de 20% em peso da carga metálica com relação ao carbono Vulcan. As composições entre os elementos presentes nos catalisadores sintetizados foram avaliadas por EDX. As proporções metálicas obtidas em cada um dos catalisadores são apresentadas na Tabela 3.

A homogeneidade e o teor de incorporação dos metais Pt e Ni no carbono Vulcan foi avaliada por EDX. As amostras são homogêneas e os teores de metais Pt e Ni incorporados ao carbono Vulcan foram de 15 a 18% em massa, indicando que há

uma perda de 2 a 5% de carga metálica durante o processo de síntese, pois o teor metálico adicionado em todas as amostras foi de 20% em massa. Quatro catalisadores PtNi/C foram sintetizados com diferentes proporções de Pt e de Ni. Os catalisadores estão denominados da seguinte forma: PtNi 15, PtNi 20, PtNi 25, PtNi 45. A composição metálica total de Ni (Ni_{total}) nos materiais sintetizados variou entre 13 e 44 at.%.

Os dados obtidos pela EDX também mostram homogeneidade na composição dos materiais, sendo que esta alterou em menos de 3%, nas cinco regiões distintas e aleatórias analisadas, em cada amostra.

Tabela 3 Composição química para os materiais de PtNi/C obtida pela técnica de EDX

Catalisador	Carga metálica massa %	Ni_{total} at.%
PtNi 15	18	13
PtNi 20	18	21
PtNi 25	15	24
PtNi 45	17	44

A Figura 21a mostra os picos representativos da Pt e do carbono, enquanto que a Figura 21b evidencia a presença dos picos relacionados com as energias K_α (7,47 keV) e L_α (0,85 keV) relacionados ao Ni. A análise de mapeamento por EDX foi realizada a fim de verificar se a dispersão qualitativa dos metais Pt e Ni no suporte catalítico após a síntese destes materiais. A Figura 22 mostra a dispersão da Pt, em verde, e do Ni, em amarelo em uma região *bulk* da amostra PtNi/C 15.

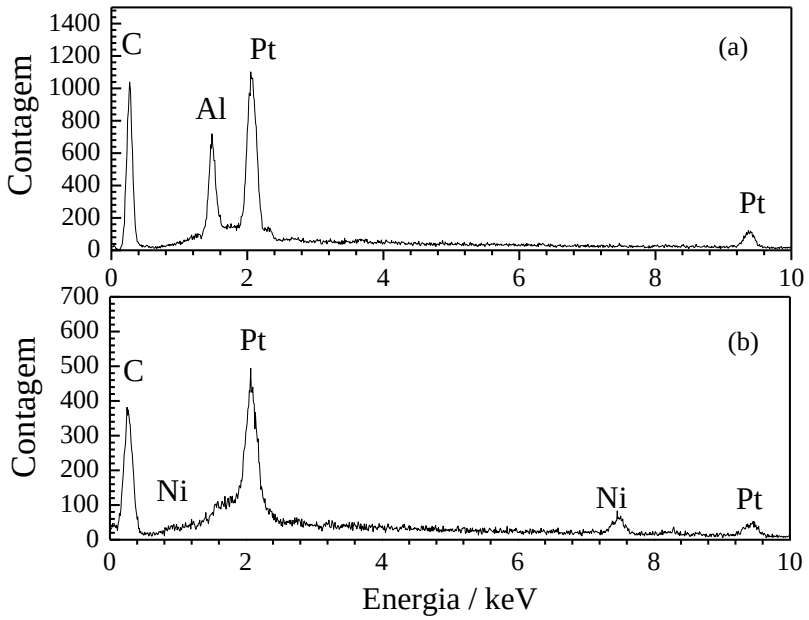


Figura 21 Espectro de EDX dos catalisadores Pt/C (a) e PtNi 45 (b).

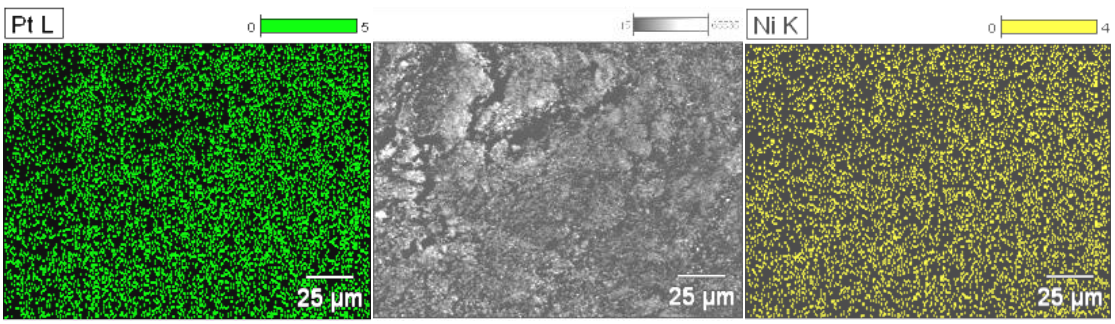


Figura 22 Mapeamento por EDX da amostra PtNi/C 15 após a síntese. Magnificação 700.

O mapeamento por EDX mostra que as nanopartículas de Pt e Ni estão dispersas por todo o carbono, na magnificação avaliada, não tendo acúmulo localizado de cada um destes metais.

Caracterização por difração de raios-X

A estrutura cristalina, o parâmetro de rede, o tamanho médio do cristalito e a quantidade de Ni inserido na rede cristalina da platina para os catalisadores sintetizados à base de PtNi/C foram caracterizados por DRX, como pode ser visualizado na Figura 23.

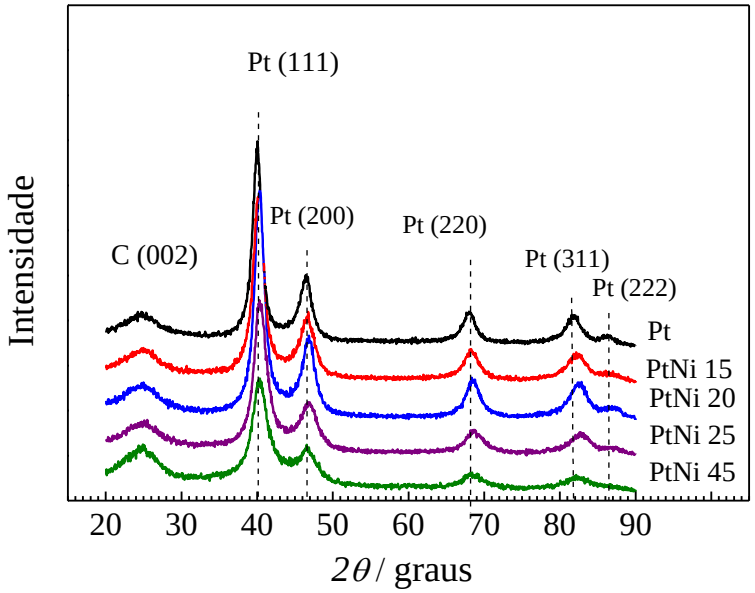


Figura 23 Difratogramas dos catalisadores: Pt (■); PtNi 15 (■); PtNi 20 (■); PtNi 25 (■); PtNi 45 (■).

Em todos os materiais sintetizados neste trabalho foram observados, por DRX, os mesmos picos cristalinos, sendo estes representantes da estrutura cúbica de face centrada (cfc), que é característico dos metais policristalinos, Pt e Ni. Os difratogramas mostram os picos 2θ = 25°, que representa o pico do carbono Vulcan; e os picos 2θ = 39,9°, 46,6°, 67,9°, 81,8° e 86,1°, que representam os planos cristalinos da Pt (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente, evidenciando a formação de materiais policristalinos [16;40;44;119]. Nenhum pico característico de Ni metálico ou óxido/hidróxidos de Ni são encontrados nos difratogramas [11]. Os deslocamentos 2θ dos picos cristalinos representantes da cfc do Ni são 44,4° (111), 51,8° (200), 76,4° (220) (JCPDS-ICPP 000-04-0850). Já os picos cristalinos representativos de óxidos de níquel são 37,2° (101), 43,2° (012), 62,8° (110) (JCPDS-ICPP 000-44-1159). Entretanto,

esta técnica de análise não possibilita descartar a presença destas espécies, pois estas podem estar em fases amorfas ou em pequenas quantidades [44].

Os picos dos difratogramas dos catalisadores PtNi/C, mostrados na Figura 23, estão levemente deslocados para valores de 2θ maiores com relação aos picos do difratogramas da Pt/C. Ao analisar o pico (220), uma mudança no valor de 2θ de 67,9° (Pt/C) para 68,2° no PtNi 15 e 69,2° no PtNi 45 é observada. Este deslocamento reflete a alteração do valor do parâmetro de rede destes materiais, isto é, uma alteração na distância entre os metais presentes na rede cristalina.

O valor do parâmetro de rede (a_{cfc}) para cada material sintetizado é definido pela Equação 37 [48]. Os valores obtidos do parâmetro de rede, encontrados na Tabela 4, apresentaram um aumento que é proporcional ao aumento da quantidade níquel no catalisador. Os valores variaram entre 3,886 Å (PtNi 15) e 3,836 Å (PtNi 45). A diminuição do parâmetro de rede revela uma contração da distância entre os átomos da rede cristalina. Esta contração pode ser atribuída à presença de átomos de Ni na rede cristalina da Pt, evidenciando a formação de uma liga bimetálica entre estes metais, i.e., há uma inserção de átomos de Ni na rede cristalina da Pt na posição dos átomos de Pt [51]. Este resultado pode ser explicado pelo menor diâmetro do raio atômico do Ni (0,1246 nm) frente ao raio atômico da Pt (0,1387 nm), acarretando uma distorção da estrutura cristalina [120].

Tabela 4 Valores de 2θ (220) e parâmetro de rede (a_{cfc}), obtidos pela técnica de DRX.

Catalisadores	2θ (220) / ° (±0,1)	a_{cfc} /Å (±0,003)
Pt	67,9	3,919
PtNi 15	68,2	3,886
PtNi 20	68,2	3,884
PtNi 25	68,7	3,861
PtNi 45	69,2	3,836

O diâmetro médio do cristalito (*d*) para cada uma das amostras sintetizadas foi estimado pela equação de Scherrer, Equação 36 [46]. A Tabela 5 mostra que os tamanhos médios dos cristalitos variam de 5 nm (PtNi 15) a 2 nm (PtNi 45). A diminuição no tamanho médio do cristalito é proporcional ao aumento da quantidade de Ni no material, da mesma forma que foi observada para o catalisador trimetálico PtSnNi/C descrito na literatura [15]. Isso indica que o Ni presente nestes catalisadores diminui a distância interplanar, aproximando os planos cristalinos (220).

Tabela 5 Valores do tamanho médio de cristalito (*d*) e a quantidade de Ni inserido na rede cristalina da Pt (% Ni) dos materiais PtNi/C, obtidos pela técnica de DRX.

Catalisadores	*d* / nm (±0,1)	% Ni at.%	Ni_{total} at.%
Pt	5,2	-	-
PtNi 15	5,4	8	13
PtNi 20	4,2	9	21
PtNi 25	3,8	15	24
PtNi 45	2,0	21	44

A quantidade de Ni inserido na rede cristalina da Pt (% Ni) foi determinada para todos os catalisadores (Tabela 5). A % Ni variou entre 8 e 21 at.% para os materiais PtNi 15 e PtNi 45. Contudo, a quantidade de Ni incorporado na liga é inferior ao teor de Ni total. Desta forma, o excesso de Ni presente no catalisador sintetizado pode ser atribuído à presença de níquel metálico amorfo ou de óxido/hidróxido de níquel amorfo. A literatura relata uma grande dificuldade para que haja a inserção de uma quantidade superior a 6% de Ni na liga metálica com a Pt, sendo os valores encontrados neste trabalho superiores aos normalmente relatados para a liga PtNi/C sintetizadas por outros métodos de redução [40;44].

Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), ilustradas na Figura 24, mostram a formação de nanopartículas esféricas, em preto, que estão dispersas sobre no carbono, em cinza. A distribuição do tamanho de partículas foi obtida pela análise de mais de 600 nanopartículas, que variaram o tamanho de partícula de 1 a 16 nm.

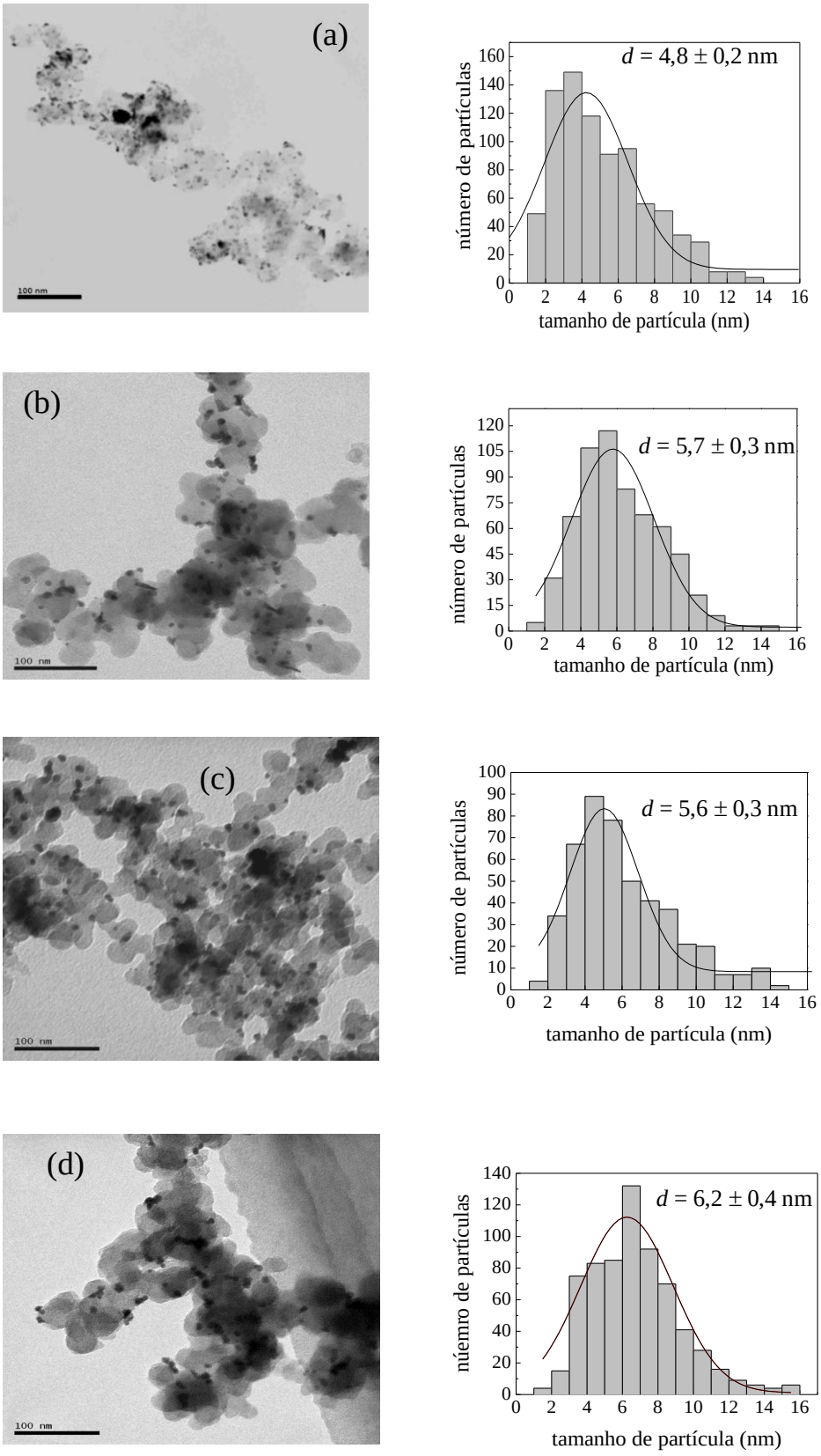


Figura 24 Micrografias e distribuição do tamanho de partícula das amostras contendo: Pt (a); PtNi 15 (b); PtNi 25 (c) e PtNi 45 (d).

Os catalisadores apresentaram tamanho médio de partículas que variaram de 4,8 nm para Pt/C e de 5,6 a 6,2 nm (± 5%), para PtNi 15 a PtNi 45, respectivamente. Isto significa que o tamanho médio de partícula e a distribuição do metal sobre carbono sofre efeitos pequenos com relação à composição Pt:Ni. Este resultado difere do obtido para o tamanho médio do cristalito, que diminui com o aumento da inserção de Ni no material, indicando que o Ni tende a não modificar drasticamente o crescimento da partícula. Além disso, o tamanho médio das partículas obtido por TEM é maior do que o determinado por DRX, principalmente para PtNi 45, podendo indicar que as partículas são aglomerados de cristalitos menores, conforme comprovado por microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM). Conforme a literatura, isto também foi observado para os catalisadores de PtNi/C sintetizados pelo método de microemulsão [121].

A análise de microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM) foi realizada a fim de observar os planos cristalinos presentes nas nanopartículas suportadas em carbono, Pt e PtNi 45. Esta técnica corrobora com os dados obtidos por DRX. As micrografias com alta resolução estão mostradas nas Figura 25 e Figura 26.

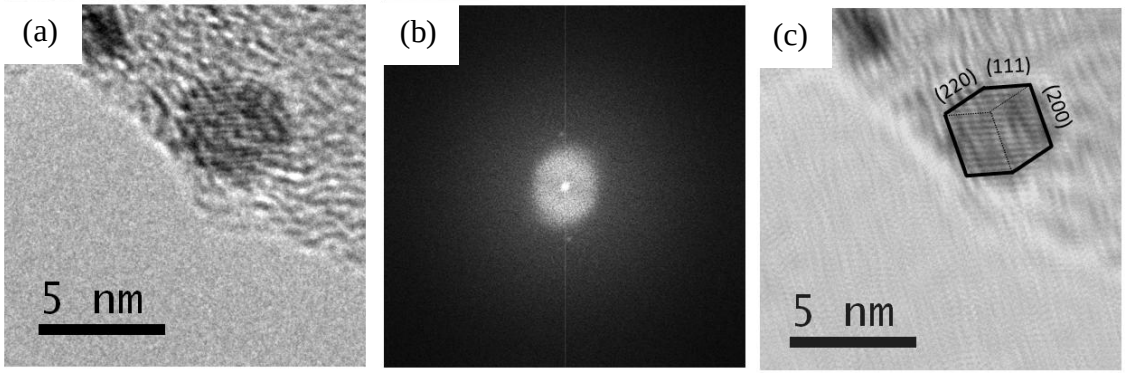


Figura 25 Micrografias com alta resolução das nanopartículas difratadas de Pt/C (a), difração de elétron da área selecionada (b), imagem tratada por transformada de Fourier (c).

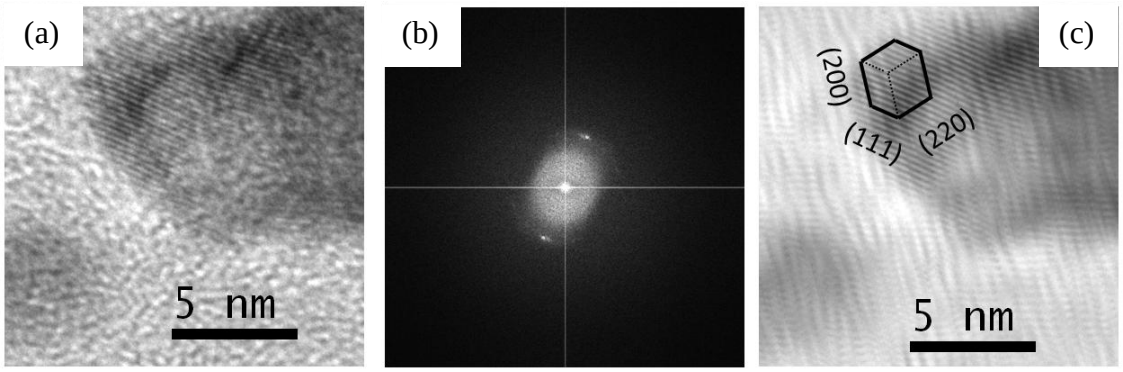


Figura 26 Micrografias com alta resolução das nanopartículas difratadas de PtNi 45 (a), difração de elétron da área selecionada (b), imagem tratada por transformada de Fourier (c).

As nanopartículas difratadas de Pt/C foram analisadas e a distância interplanar média é 0,24 ± 0,03 nm, característico do plano (111), conforme (JCPDS-ICPP 000-04-0802). A imagem tratada por transformada de Fourier mostra a estrutura cúbica que evidencia os planos (111), (200) e (220), sendo os valores obtidos de 0,24, 0,19 e 0,17 ± 0,03 nm, respectivamente. Da mesma forma, as nanopartículas difratadas de PtNi 45 foram analisadas, tendo como resultado a distância interplanar média de 0,240 ± 0,042 nm do plano (111) (Figura 26). Esta técnica permite visualizar que uma partícula de PtNi 45 apresenta mais de um cristalito, o que corrobora com os resultados obtidos por DRX. A imagem tratada por transformada de Fourier da amostra PtNi 45 também evidencia os planos (111), (200) e (220), sendo os valores obtidos de 0,23, 0,22 e 0,18 ± 0,03 nm, respectivamente.

5.1.2 Caracterização eletroquímica em meia-célula

Os ensaios catalíticos foram desenvolvidos pela técnica de voltametria cíclica (VC) dos materiais contendo Pt/C e PtNi/C, como mostrado na Figura 27. Os voltamogramas foram registrados após 30 ciclos a velocidade de rotação de 1000 rpm [115].

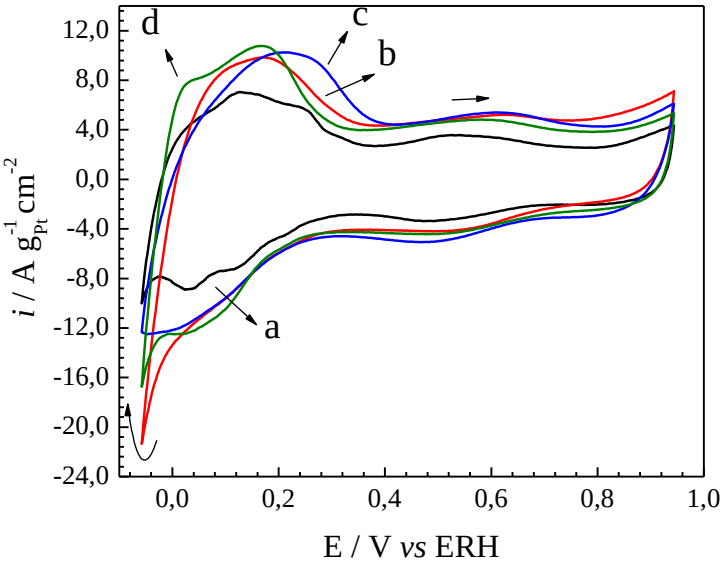


Figura 27 Voltamogramas cíclicos dos materiais PtNi/C e Pt/C em solução desaerada H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a 1000 rpm, a 10 mV s^{-1}. Pt (a); PtNi 15 (b); PtNi 25 (c) e PtNi 45 (d).

Todos os materiais apresentaram voltamogramas com picos de adsorção/dessorção de hidrogênio, observados na região de +0,4 a -0,05 V *vs* ERH. Estes picos são mais bem definidos para o catalisador Pt/C do que os dos catalisadores PtNi/C. Isto pode ser atribuído à presença de materiais policristalinos com uma estrutura da superfície mais desordenada [41]. A região de +0,4 a +0,95 V *vs* ERH representa a região da dupla camada elétrica, característica do carbono suporte. Os picos desta região são atribuídos a óxidos/hidróxidos de platina. As áreas eletroativas são 29, 43, 51 e 55 m^2 g_{Pt}^{-1} para Pt, PtNi 15, PtNi 25 e PtNi 45, respectivamente. Estes resultados mostram há um aumento no valor da área eletroquimicamente ativa quando há 13 a 44 at.% de Ni, indicando que a presença de Ni nos catalisadores aumenta a atividade catalítica da platina na adsorção/dessorção do hidrogênio em meio ácido.

Como já citado, a reação de redução do oxigênio ainda é um fator limitante para a efetiva aplicação da célula a combustível. Assim, a atividade mássica para a reação de redução do oxigênio (AM_{RRO}) foi determinada pela corrente mássica a 0,85 V, que corresponde ao potencial de trabalho do cátodo na PEMFC, como apresentado na Figura 28.

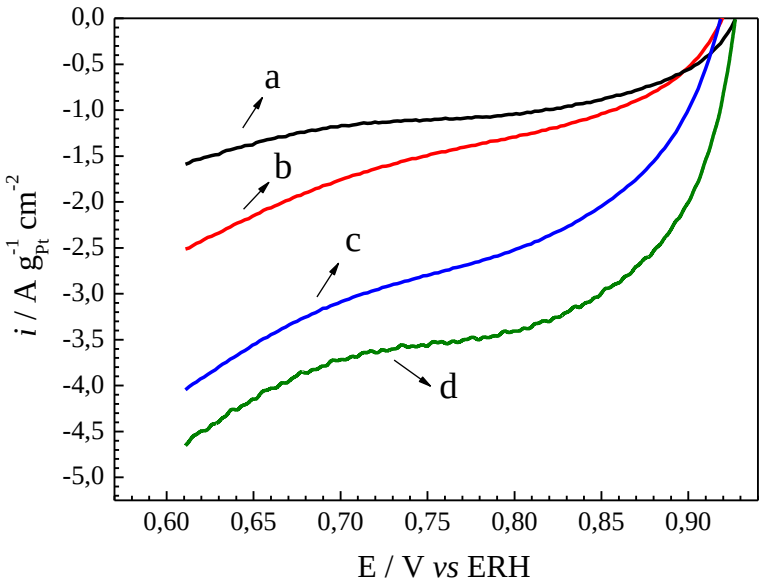


Figura 28 Voltamogramas lineares dos materiais PtNi/C e Pt/C em solução desaerada H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a 5 mV s^{-1}, 1800 rpm. Pt (a); PtNi 15 (b); PtNi 25 (c) e PtNi 45 (d).

Os valores obtidos são 447, 521, 764 e 1027 A g_{Pt}^{-1} para os catalisadores de Pt, PtNi 15, PtNi 25 e PtNi 45, respectivamente. A AM_{RRO} é proporcional à quantidade de Ni inserido na liga metálica. A adição de Ni na rede cristalina da Pt provoca um deslocamento negativo no centro de banda d da Pt, favorecendo uma fraca adsorção das espécies oxigenadas sobre o catalisador [71;122].

5.1.3 Testes de estabilidade em meia-célula

Os testes de estabilidade foram realizados para avaliar se há variação na área eletroativa dos materiais sintetizados pelo método de redução via boroidreto após 1000 ciclos voltamétricos em meio ácido, Figura 29.

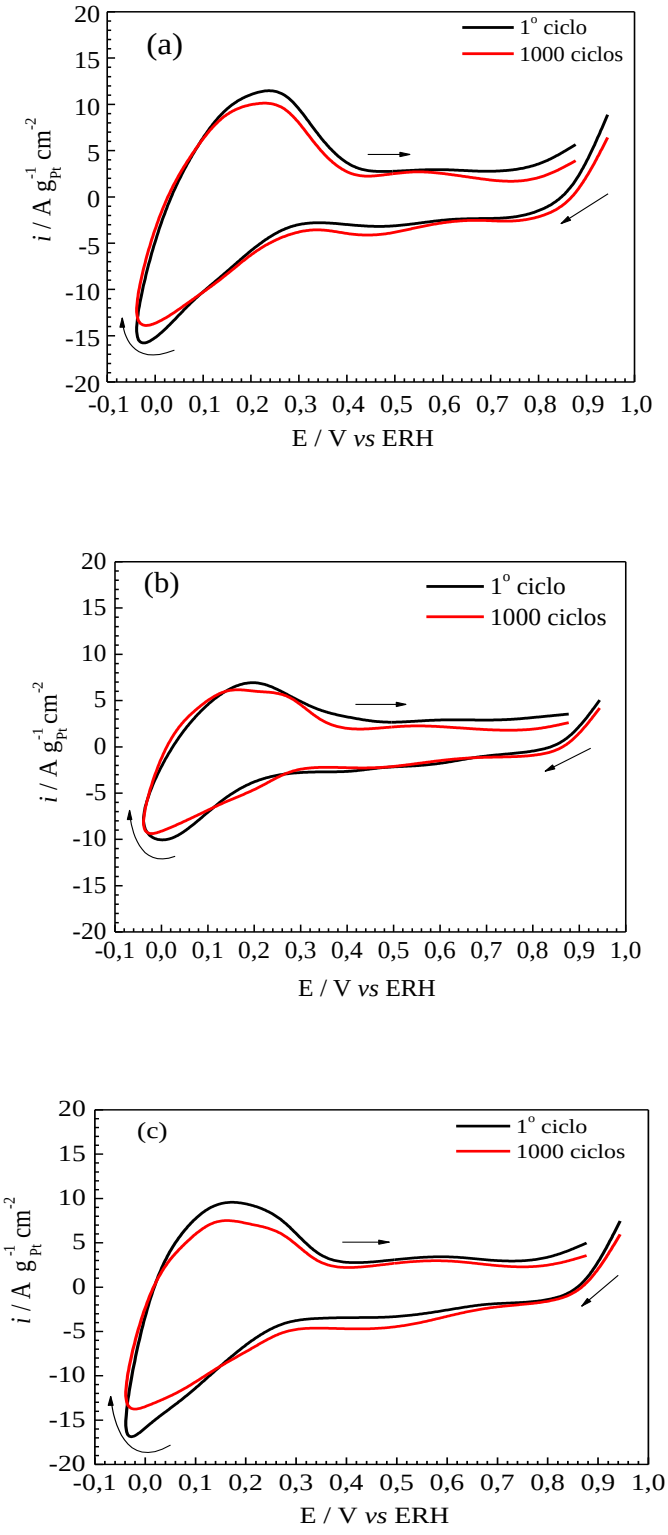


Figura 29 Testes de estabilidade de Pt/C e PtNi/C em desaerada H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}, 1800 rpm. Pt (a); PtNi 15 (b) e PtNi 45 (c).

Os resultados mostram que os catalisadores PtNi/C apresentaram uma diminuição na área eletroquimicamente ativa de 5-7%. Além disso, não há alteração nos perfis voltamétricos, indicando que não há variação da superfície dos materiais bimetálicos, isto é, não ocorre enriquecimento da superfície do catalisador tanto de Pt quanto de Ni, nas condições experimentais [39]. Estes resultados mostram uma estabilidade dos catalisadores, o que incentiva o uso destes materiais em células a combustível.

Os catalisadores Pt e PtNi 15 após o teste de estabilidade foram analisados por DRX, conforme Figura 30 e Figura 31, respectivamente.

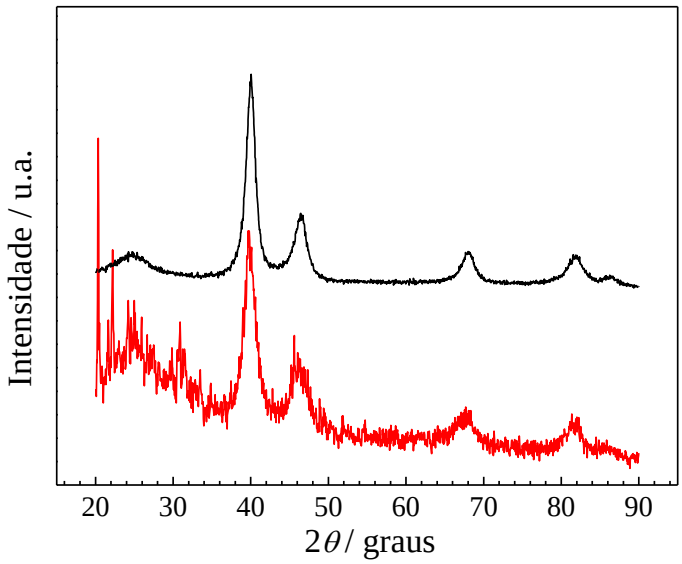


Figura 30 Difratogramas dos catalisadores Pt/C antes (■) e após 1000 (■) ciclos voltamétricos.

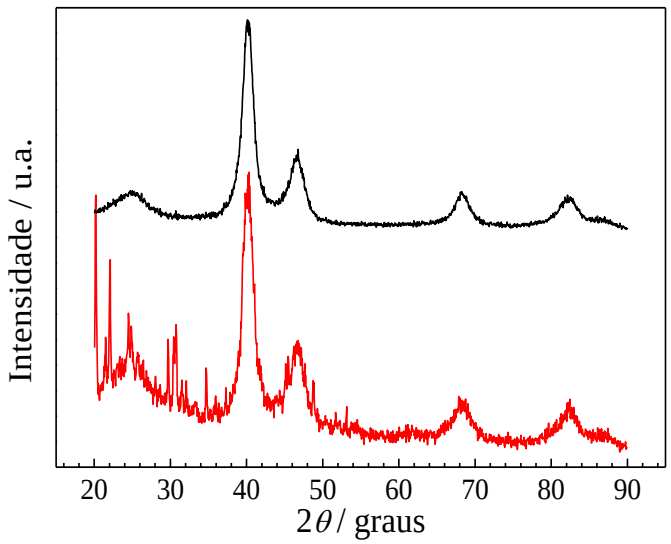


Figura 31 Difratogramas dos catalisadores PtNi 15 antes (■) e após 1000 (■) ciclos voltamétricos.

Após 1000 ciclos voltamétricos, os mesmos picos nos difratogramas são apresentados tanto para a Pt quanto para PtNi/C. A diferença dos difratogramas está na região de deslocamento 2θ de 20 a 35 ^{o}. Os difratogramas da Pt/C e do PtNi 15 após 1000 ciclos apresentam ainda os picos referente a Pt/C. São observados picos na região de 20-35^{o}, característicos da fases de SiO_2, presente no suporte utilizado durante a análise, e um ruído referente à pequena quantidade de amostra restante.

A análise de mapeamento por EDX foi realizada, a fim de verificar a dispersão qualitativa dos metais Pt e Ni no suporte catalítico após 1000 ciclos voltamétricos em meio ácido. A Figura 32 mostra a dispersão da Pt, em verde, e do Ni, em amarelo em uma região *bulk* da amostra PtNi/C 15.

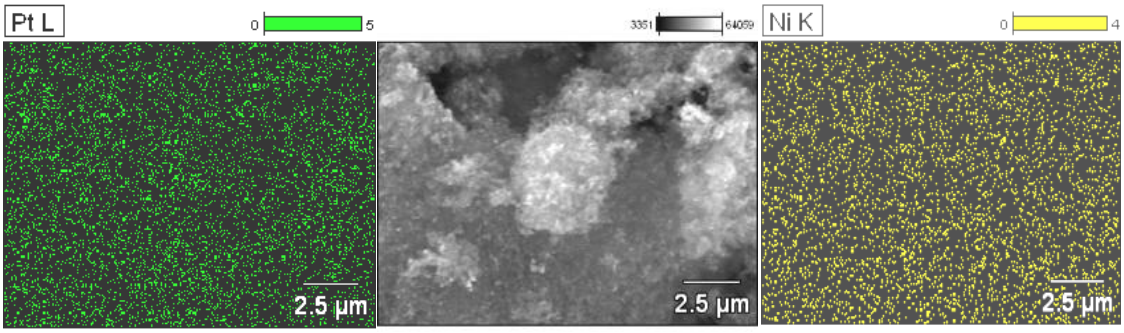


Figura 32 Mapeamento por EDX da amostra PtNi 15 após 1000 ciclos voltamétricos em meio de 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4. Magnificação 10000.

O mapeamento por EDX após o teste de estabilidade mostra que as nanopartículas de Pt e Ni estão ainda dispersas sobre o carbono, não tendo acumulação localizada destes metais, na magnificação avaliada. Este resultado, em conjunto com os obtidos por VC após 1000 ciclos, é extremamente satisfatório, indicando que os catalisadores PtNi/C sintetizados neste trabalho apresentam elevada estabilidade, dentro dos limites testados.

5.1.4 Desempenho da célula a combustível com o catalisador PtNi/C

O efeito catalítico dos materiais à base de PtNi/C foi testado através de curvas de polarização (E *versus i*) durante a descarga da CaC. A Figura 33 mostra as curvas de polarização dos MEAs contendo os catalisadores PtNi/C no cátodo e o catalisador Pt/C no ânodo (Figura 33a) e o gráfico de Tafel em elevados valores de potenciais (Figura 33b).

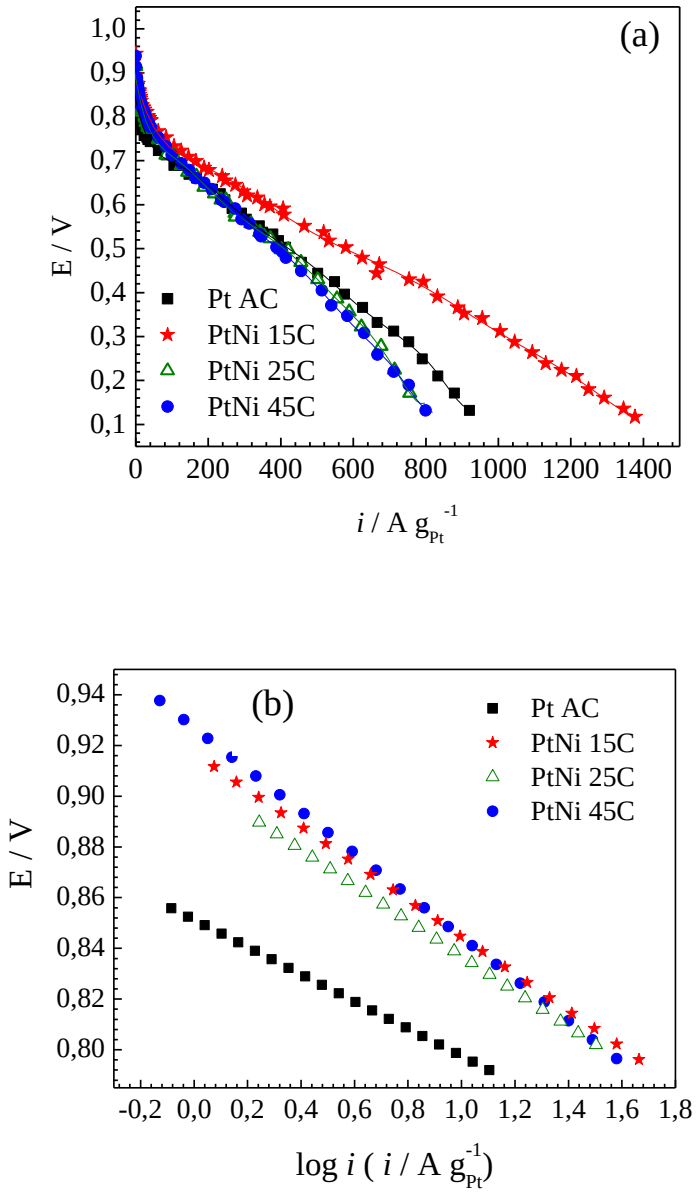


Figura 33 Curvas de polarização dos MEAs que contêm PtNi/C no cátodo e Pt/C no ânodo (a). Gráficos de Tafel na região em altos potenciais (b). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 1 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

A Figura 33a apresenta curvas de polarização típicas para todos os testes de desempenho da célula a combustível [123]. O MEA PtNi 15C mostra elevados valores de densidade de corrente máxima (0,1 V) e um melhor desempenho do que as amostra que contem MEAs com PtNi 25, 45 ou Pt dispostos no cátodo. Na região controlada por ativação (0,75–0,95 V), Figura 33b, a presença de Ni na rede cristalina favorece a atividade catalítica da Pt para a ORR e produz maiores valores de densidade de

corrente. A melhora na atividade catalítica no desempenho do catalisador PtNi/C para a RRO pode ser explicada pela menor resistência à adsorção de espécies intermediárias oxigenadas sobre a superfície da Pt e menor recobrimento de Pt-O, consequentemente, há um aumento dos sítios catalíticos devido à presença do Ni no catalisador [44;71]

Os resultados das curvas de polarização foram analisados conforme Equação 20. Os parâmetros estudados para os MEAs testados foram obtidos, sendo estes: *i*) o potencial de circuito aberto (*OCP*), *ii)* o potencial em log i=0 (E^0), *iii*) a corrente à 0,85 V ($i_{0,85\ V}$), que mostra o efeito catalítico; *iv*) a corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), que mostra o efeito do fluxo dos íons no eletrólito e o fluxo de elétrons através do eletrodo; *v*) a potência máxima ($P_{máx}$) e *vi*) a resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$), que é representada pela inclinação da região linear da curva de polarização. Os valores dos parâmetros estudados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 Potencial em log i=0 (E^0), constante de Tafel (b), corrente à 0,85 V ($i_{0,85\ V}$), corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), obtidos pelas curvas de polarização contendo os catalisadores de PtNi/C no cátodo.

MEA	E^0 V (±0,004)	b mV dec^{-1} (±2)	$i_{0,85\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±1)	$i_{0,60\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±2)	$R_{ôhm}$ Ω cm^2 (±0,02)	$P_{máx}$ A g_{Pt}^{-1} (±4)
Pt AC	0,851	54	1	265	1,37	233
PtNi 15C	0,917	73	10	355	0,94	336
PtNi 25C	0,906	70	7	250	1,38	218
PtNi 45C	0,927	83	9	254	1,48	207

O aumento nos valores de E^0 para os catalisadores que contem níquel é uma consequência da melhora na catalítica para a reação de redução do oxigênio relativo à menor energia de ativação. Todos os valores de constante de Tafel são próximos a 70 mV dec^{-1}, característico para as RRO em catalisadores à base de Pt, indicando que dois elétrons são necessários para que ocorra a etapa cinética determinante, como

previamente reportado e a RRO ocorre na região de altos recobrimentos com óxidos superficiais [124]. Se para o mecanismo determinante for necessário quatro elétrons o valor de b é de aproximadamente 120 mV s^{-1}.

O aumento da atividade catalítica para a RRO também pode ser observada pelos valores de corrente à 0,85 V. Como esperado, a presença de Ni na rede cristalina da Pt favorece a RRO, mas não da mesma maneira que ocorre nos testes de meia-célula. Na célula a combustível, o MEA PtNi 15C apresentou o melhor desempenho à 0,85 V frente aos demais MEAs confeccionados com PtNi/C (MEAs PtNi 25C ou PtNi 45C), tendo um aumento de 44% na potência máxima da PEMFC. Isso pode ser atribuído à maior massa de catalisador utilizada para o preparo dos eletrodos de PtNi 25 e PtNi 45, a fim de manter a mesma quantidade mássica de Pt no catalisador. A maior quantidade de massa no catalisador promove uma maior resistência do sistema, diminuindo os valores de corrente à 0,60 V. Esse argumento pode ser confirmado pelos maiores valores de $R_{ôhm}$ com o aumento da proporção de Ni na liga. Portanto, o desempenho da PEMFC depende da proporção Pt:Ni na liga bimetálica e do preparo do MEA. O MEA PtNi 15C é o sistema que apresenta melhor resultado devido a sua elevada atividade catalítica, a menor resistência ôhmica do sistema e, consequentemente, ao maior valor de potência máxima, quando comparado com os catalisadores PtNi/C sintetizados e o catalisador Pt/C.

Outro fator que influência no desempenho da PEMFC é o uso de ar ou oxigênio como comburente. A Figura 34 mostra as curvas de polarização dos MEAs PtNi 15C na presença de ar e O_2. A análise dos dados está apresentada na Tabela 7.

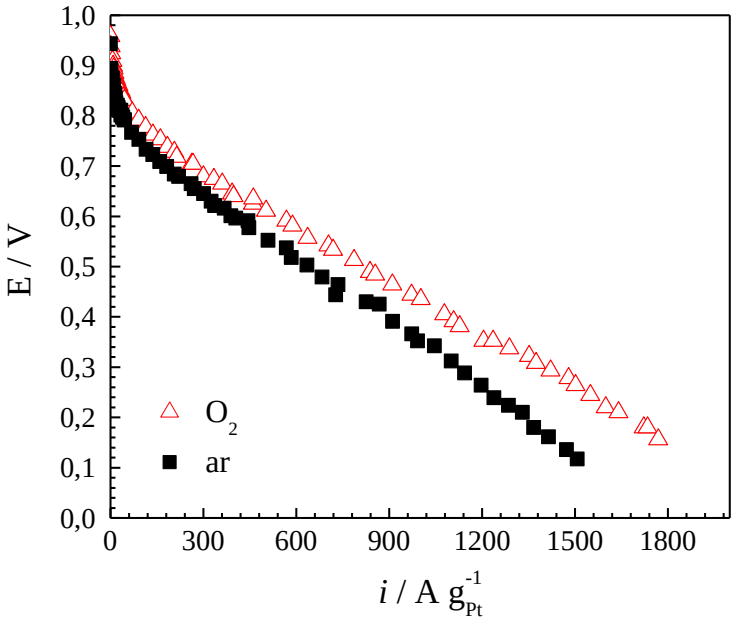


Figura 34 Curvas de polarização dos MEAs PtNi 15C na presença de ar (■) e O_2 (△) no cátodo. Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{ar/O_2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Tabela 7 Corrente à 0,85 V ($i_{0,85\ V}$), corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), obtidos pelas curvas de polarização contendo os catalisadores de PtNi/C no cátodo, na presença de ar e O_2.

MEA PtNi 15C	$i_{0,85\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±0,1)	$i_{0,60\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±1)	$R_{ôhm}$ Ω cm^2 (±0,02)	$P_{máx}$ W g_{Pt}^{-1} (±2)
Ar	10	355	0,94	368
O_2	32	532	0,79	436

Como esperado, os resultados de curva de polarização mostram um aumento significativo no valor de corrente à 0,85 V, evidenciando processos cinéticos mais efetivos na presença de somente O_2, além de maiores valores de corrente à 0,60 V e de potência máxima. A presença de N_2 no ar comprimido dificulta os processos de transferência de carga e de distribuição de gases reagentes através da camada difusora

de gás até o catalisador, devido à menor concentração de O_2 para a RRO e impedimento da dessorção das espécies oxigenadas no substrato catalítico.

A Figura 35 apresenta os diagramas de Nyquist, obtidos nos experimentos de EIE durante a descarga da célula a combustível, do sistema alimentado com ar e com O_2 no cátodo. Os diagramas apresentam um arco capacitivo achatado, em frequências altas e médias, e uma dispersão de pontos na baixa frequência. Os resultados experimentais podem ser simulados pelo circuito equivalente $R_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$. Nesse circuito, R_Ω representa resistência ôhmica, R_1Q_1 representa a distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador, incluindo a difusão dentro dos poros, com constante de tempo τ_1 igual a 0,13 s, e $R_{TC}Q_2$ representa o sistema de transferência de carga para as reações ROH e principalmente RRO, com constante de tempo τ_2 igual a 0,012 s. A resistência ôhmica pode ser expressa como as soma das contribuições da membrana, camada catalítica, camada difusora dos gases e das placas bipolares, sendo que a maior contribuição é da membrana polimérica [125]. Os dados obtidos pela simulação do circuito equivalente estão apresentados na Tabela 8.

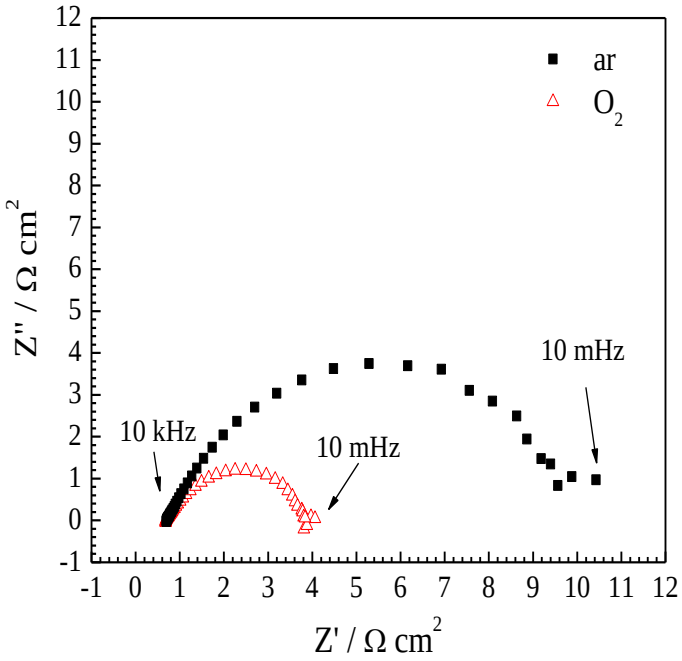


Figura 35 Diagrama de Nyquist do MEA PtNi 15C na presença de ar (■) e O_2 (△) à 0,85 V. Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 1 bar, P_{ar/O_2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Tabela 8 Dados dos diagramas de Nyquist obtidos pela simulação do circuito equivalente $R_{\Omega}(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$.

MEA	R_{Ω}	R_1	Q_1	n_1	R_{TC}	Q_2	n_2
PtNi 15C	Ω cm^2	Ω cm^2	mF cm^{-2}		Ω cm^2	mF cm^{-2}	
ar	0,7	8,5	15,3	0,9	0,7	16,8	0,9
O_2	0,7	2,8	12,0	0,6	0,3	8,0	0,8

O sistema alimentado com ar apresenta uma resistência total mais elevada quando comparado com o sistema contendo O_2. A resistência à transferência de carga, referente ao processo de redução do oxigênio, principalmente, é significativamente menor quando o oxigênio puro está presente no cátodo. Além desses processos, o uso do O_2 também afeta a distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador, mostrando uma diminuição representativa no valor da R_1. Portanto, o uso do ar comprimido não é o ideal para aperfeiçoar o sistema de PEMFC, devido à maior resistência dos processos de transferência de carga e de distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador. Contudo, a redução dos custos é um dos principais fatores para propiciar a comercialização das PEMFC, o que torna o uso de ar, como comburente, justificável. Portanto, comercialmente o uso de ar é o mais adequado, mas o O_2 trás mais benefícios científicos.

A Figura 36 mostra o desempenho da PEMFC que contém os catalisadores PtNi/C inseridos no eletrodo anódico e Pt/C no eletrodo catódico (Figura 36a) e a ampliação na região de valores médios de potencial (Figura 36b).

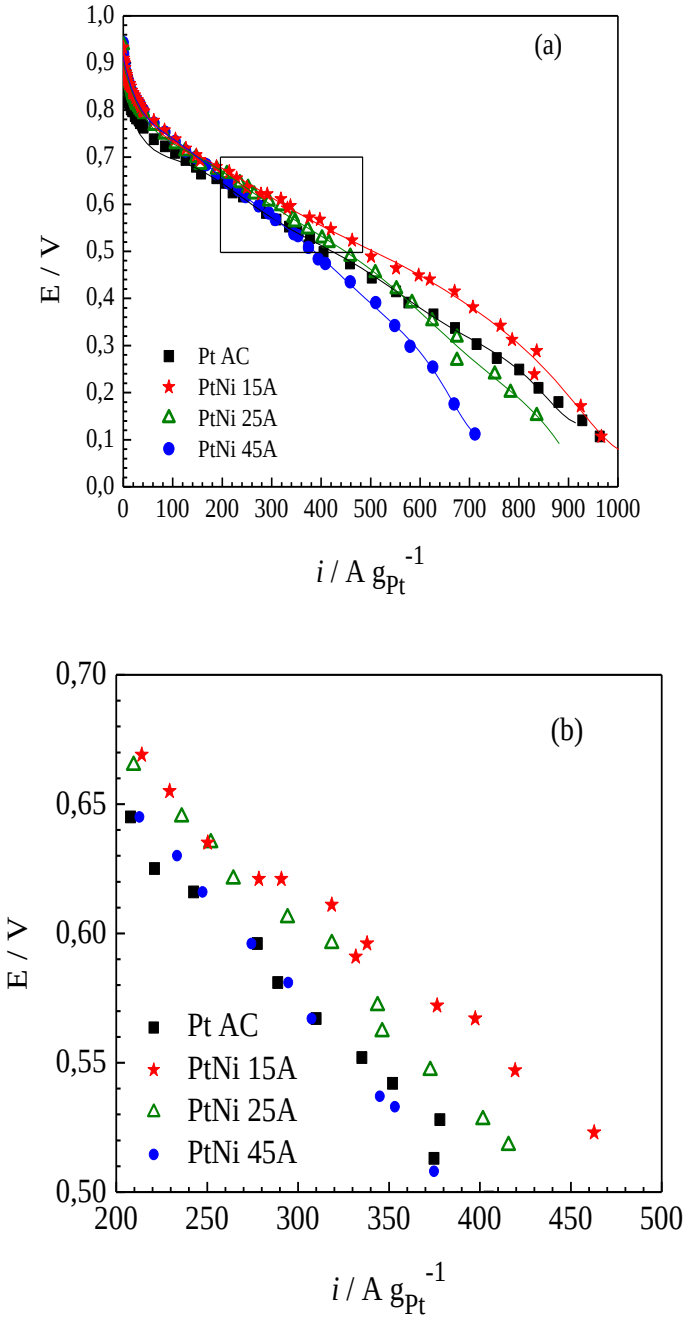


Figura 36 Curvas de polarização dos MEAs que contêm a liga PtNi/C no ânodo e Pt/C no cátodo (a). Ampliação da região de médios potenciais (b). Membrana Nafion® 117; fluxo de ar = 500 mL min^{-1}, o fluxo de H_2 = 100 mL min^{-1}, P_{H2} = 1 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Similarmente ao sistema anterior, as curvas de polarização, contendo os catalisadores de PtNi/C no ânodo e Pt/C no cátodo, foram analisadas e a Tabela 9 apresenta os dados obtidos.

Tabela 9 Potencial em log *i*=0 (E^0), constante de Tafel (*b*), corrente à 0,85 V ($i_{0,85\ V}$), corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), obtidos pelas curvas de polarização contendo os catalisadores de PtNi no ânodo e PtNi 15 no cátodo e no ânodo.

MEA	E^0 V (±0,004)	$i_{0,60\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±2)	$R_{ôhm}$ Ω cm^2 (±0,02)	$P_{máx}$ W g_{Pt}^{-1} (±4)
Pt AC	0,851	265	1,37	233
PtNi 15A	0,907	328	1,15	276
PtNi 25A	0,901	298	1,35	232
PtNi 45A	0,906	268	1,65	198
PtNi 15AC	0,923	262	1,44	218

O MEA PtNi 15A também mostra maiores valores de corrente máxima e melhor desempenho frente aos demais MEAs que contém os catalisadores PtNi/C e Pt/C no ânodo. Os valores de corrente à 0,60 V são 328, 298 e 268 A g_{Pt}^{-1} para os MEAs PtNi 15A, PtNi 25A e PtNi 45A, respectivamente. Isso indica que o Ni modifica a estrutura eletrônica da Pt, afetando a melhora na ROH [126]. Similarmente ao observado no lado catódico, o aumento da massa do catalisador influenciou no desempenho da PEMFC, aumentando a resistência do sistema e diminuindo a potência máxima.

A fim de avaliar o desempenho do catalisador PtNi 15 no cátodo e no ânodo, foi realizado medidas de polarização do MEA PtNi 15AC. Estes dados foram comparados com o sistema de MEA Pt AC e apresentados na Figura 37a. Os gráficos de Tafel em elevados valores de potenciais estão mostradas na Figura 37b.

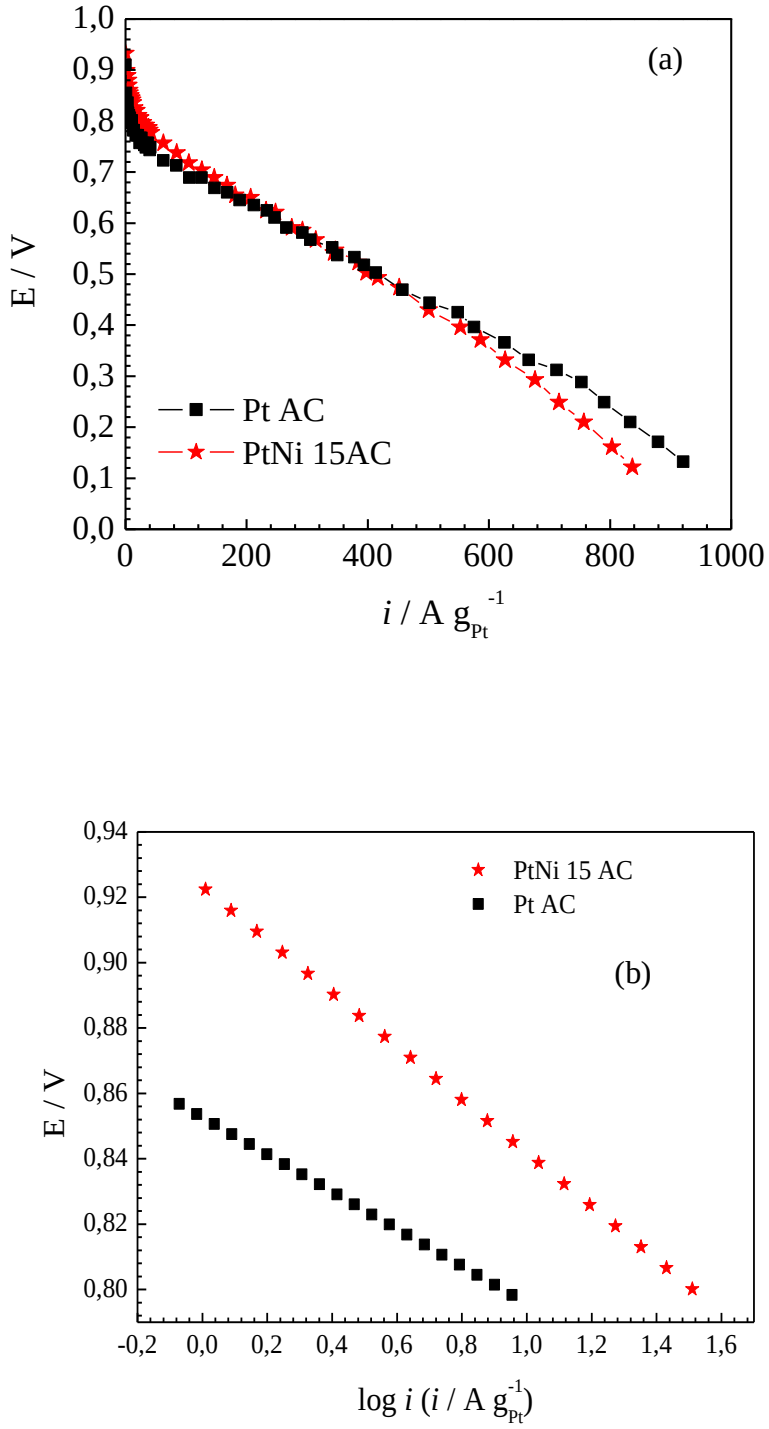


Figura 37 Curvas de polarização dos MEAs que contêm PtC e PtNi/C no cátodo e no ânodo (a). Gráficos de Tafel na região de altos potenciais, Pt AC (■) e PtNi (★) (b). Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 1 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

O MEA PtNi 15AC apresenta menor valor de corrente máxima quando comparado com MEA Pt AC, que pode ser atribuído a um excesso de água no eletrodo catódico, diminuindo o contato do gás oxigênio com o catalisador. A MEA PtNi 15AC parece manter os valores de $i_{0,85\ V}$ (8,2 A g_{Pt}^{-1}), E^0 (0,923 V) e b (80 mV dec^{-1}) similares ao apresentado pelo MEA PtNi 15C, indicando que a presença de PtNi 15 no ânodo não afeta a RRO. Entretanto, o MEA PtNi 15AC tem valores de $i_{0,60\ V}$ e potência máxima menor que os apresentados nos sistemas montados com os MEAs PtNi 15A e PtNi 15C. Esse resultado mostra que a presença de uma maior quantidade de massa, no ânodo e no cátodo, para o MEA PtNi 15AC, comparado com o MEA Pt AC, influencia no aumento da resistência ôhmica do sistema, diminuindo o desempenho da PEMFC. Além disso, uma grande umidificação do eletrodo catódico dificulta a chegada do oxigênio até o catalisador, diminuindo a corrente máxima.

5.1.5 Efeito do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no cátodo

Análise do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio

O líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio ($C_{16}MI.CF_3SO_3$) sintetizado foi analisado por FTIR (Figura 38) e RMN ^1H e RMN ^{13}C. A Figura 39 e a Figura 40 mostram o espectro de RMN ^1H e RMN ^{13}C, respectivamente.

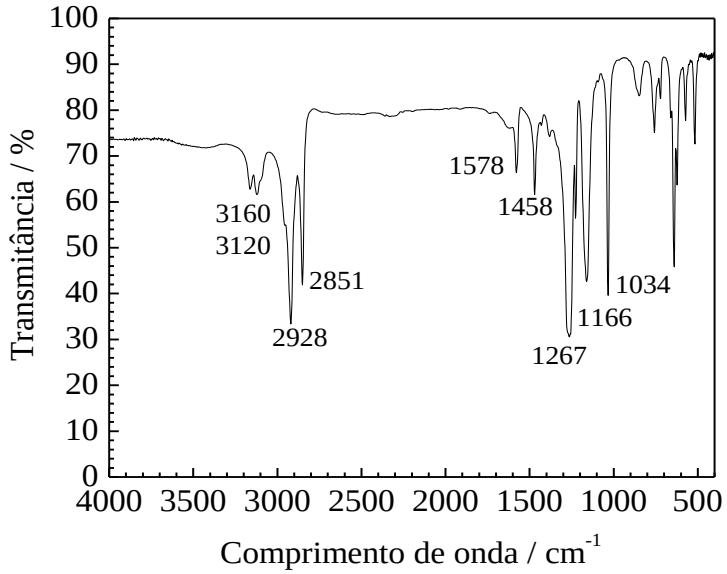


Figura 38 Espectro de FTIR do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$.

O espectro do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ apresenta as seguintes bandas de vibração das ligações: C-H aromáticos em 3160 e 3120 cm^{-1}; C-H alifáticos 2928 e 2851 cm^{-1}; C-N em 1578 cm^{-1}; C=C em 1458 cm^{-1}; C-F em 1267 cm^{-1}; O=S=O em 1034 cm^{-1} e a S-O em 1166 cm^{-1}. No espectro de FTIR não é possível observar a banda referente à vibração O-H (3650 – 3584 cm^{-1}), presente no precursor CF_3SO_3H, evidenciando que este reagiu e foi transformado no ânion $CF_3SO_3^-$ [127].

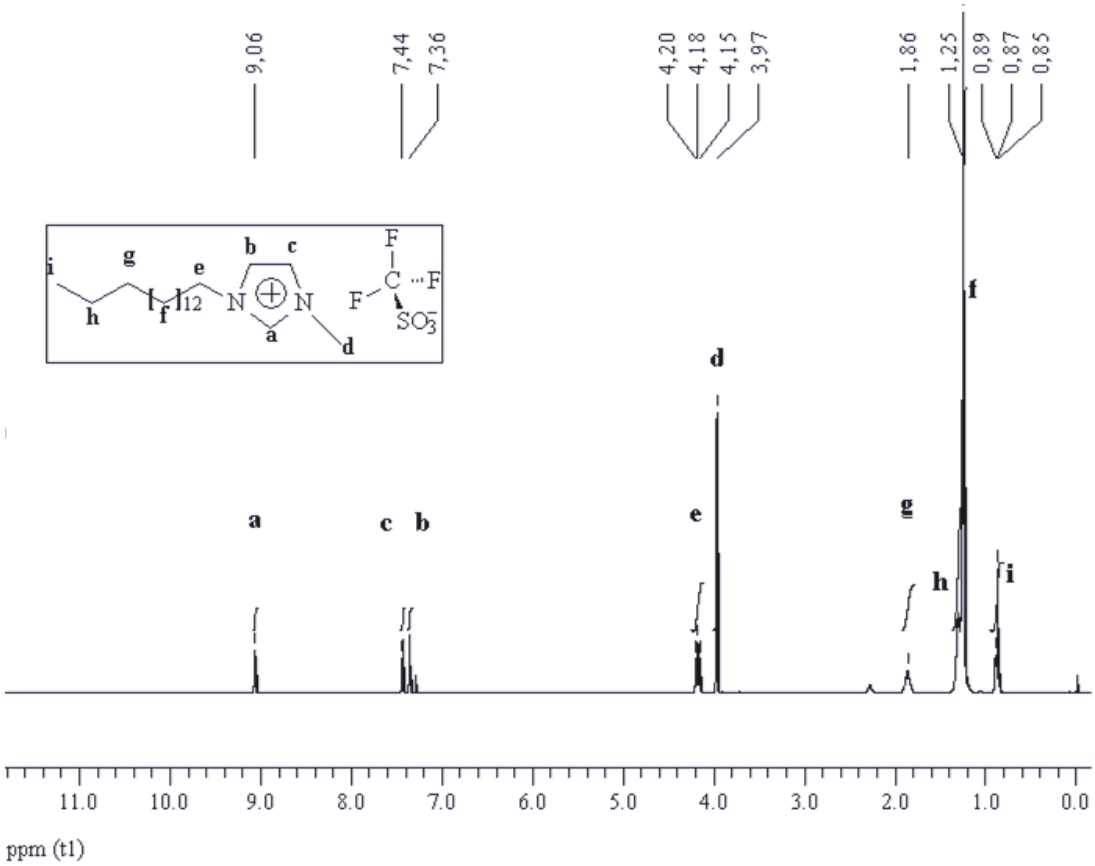


Figura 39 Espectro de RMN ^{1}H do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$.

A análise de RMN ^{1}H $C_{16}MI.CF_3SO_3$ apresentou o seguinte resultado: RMN ^{1}H (300MHz, $CDCl_3$): δ/ppm: 0,895-0,850 (t, 3H), 1,248 (m, 26 H), 1,86 (m, 2H), 3,97 (s, 3H), 4,20 – 4,15 (m, 2H), 7,36 (s, 1H, H(4)), 7,43 (s, 1H, H(5)), 9,06 (s, 1H).

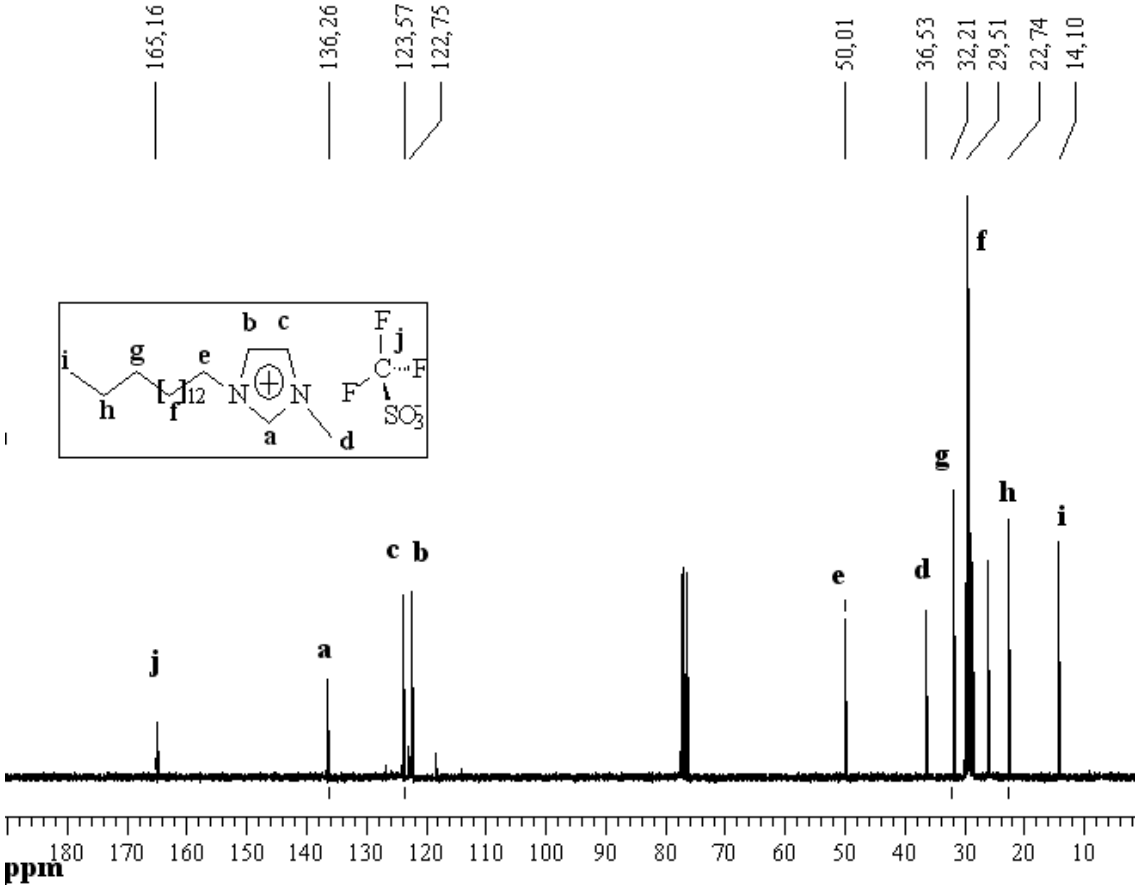


Figura 40 Espectro de RMN ^{13}C do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$.

A análise de RMN ^{13}C $C_{16}MI.CF_3SO_3$ apresentou o seguinte resultado: RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm: 0,895-0,850 (t, 3H), 1,248 (m, 26 H), 1,86 (m, 2H), 3,97 (s, 3H), 4,20 – 4,15 (m, 2H), 7,36 (s,1H, H(4)), 7,43 (s, 1H, H(5)), 9,06 (s, 1H). Portanto, o líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ foi sintetizado com elevado grau de pureza.

Testes de desempenho em célula a combustível

O efeito da presença do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no cátodo foi avaliado primeiramente no catalisador Pt/C através da curva de polarização durante a descarga da célula a combustível. Este ensaio foi realizado a fim de avaliar a quantidade de LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ a ser inserida no cátodo para que haja uma melhora no desempenho do eletrodo catódico. A Figura 41 mostra as curvas de polarização e de potência dos MEAs contendo diferentes proporções mássicas do líquido iônico em estudo, sendo estas 15, 33 e 50 wt.% em relação à quantidade de catalisador. Os gráficos de Tafel em elevados valores de potenciais exploram a influência do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ na cinética das reações na superfície dos eletrodos, observada principalmente nos pequenos valores de corrente, conforme pode ser visto na Figura 42.

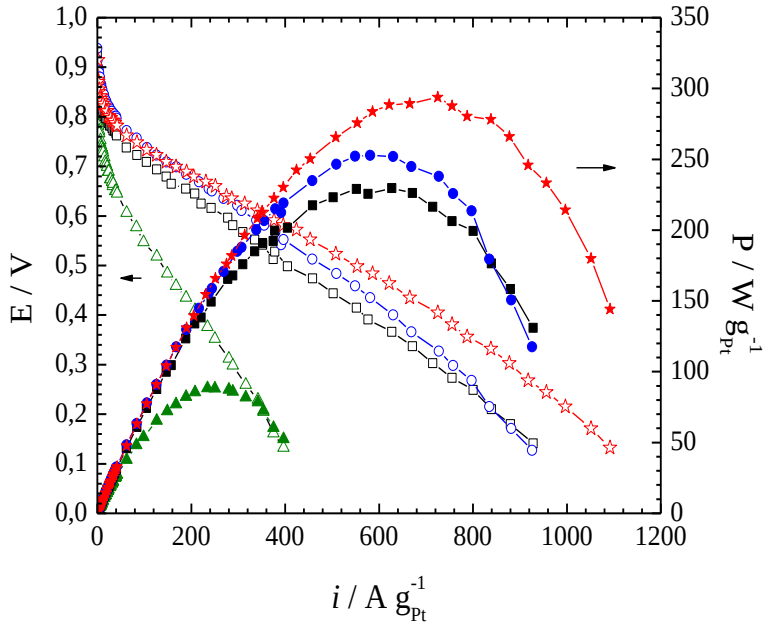


Figura 41 Curvas de polarização (aberto) e potência (fechado) dos MEAs Pt AC (■), Pt AC LI 15C (★), Pt AC LI 33C (●) e Pt AC LI 50C (▲). LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar}= 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

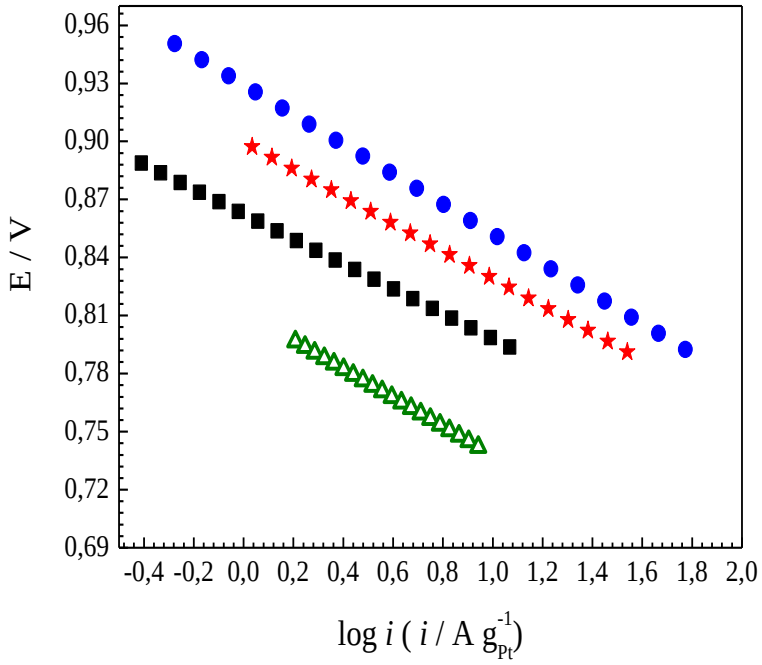


Figura 42 Gráficos de Tafel dos MEAs Pt AC (■), Pt AC LI 15C (★), Pt AC LI 33C (●) e Pt AC LI 50C (▲). LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Os dados obtidos pela análise das curvas de polarização, dos gráficos de Tafel e da densidade de potência dos MEAs que contém Pt AC e LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no cátodo são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 Potencial em log i=0 (E^0), constante de Tafel (b), corrente à 0,85 V ($i_{0,85\ V}$), corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), dos catalisadores de Pt/C na presença de LI no cátodo.

MEA	E^0 V (±0,005)	b mV dec^{-1} (±2)	$i_{0,85\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±1)	$i_{0,60\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±5)	$R_{ôhm}$ Ω cm^2 (±0,02)	$P_{máx}$ W g_{Pt}^{-1} (±2)
Pt AC	0,851	54	1	265	1,37	233
Pt AC LI 15C	0,899	70	6	370	0,96	293
Pt AC LI 33C	0,929	77	13	338	1,24	252
Pt AC LI 50C	0,811	74	-	62	2,69	88

As curvas de polarização com a inserção de LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no eletrodo catódico para o catalisador Pt/C apresentam um perfil semelhante ao sistema que contém somente Pt/C como catalisador, conforme Figura 41. Contudo, uma melhora no desempenho total da PEMFC com a inserção de até 33 wt.% de LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ é observada. Essa melhora é destacada tanto na região de ativação quanto na região de queda ôhmica.

Na região de maiores valores de potenciais, os valores de $i_{0,85\ V}$ variaram de 1 A g_{Pt}^{-1} (Pt AC) para 6 A g_{Pt}^{-1} (Pt AC LI 15C) e 13 A g_{Pt}^{-1} (Pt AC LI 33C), tendo um decréscimo no MEA Pt AC LI 50C. Esse resultado demonstra que a quantidade de LI inserido no eletrodo catódico influência na atividade catalítica. Até 33 wt.% LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, uma melhora na atividade catalítica é observada, considerando um aumento da condutividade do eletrodo difusão de gás com a inserção dos íons $C_{16}MI^+$ e $CF_3SO_3^-$ presentes no líquido iônico, o que pode favorecer a transferência eletrônica no GDE. Contudo, a inserção de muitas espécies do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ (Pt AC LI 50C) pode bloquear os sítios ativos da Pt o que desfavorece a transferência eletrônica entre a Pt e o O_2, diminuindo a atividade catalítica. Ou ainda, a grande concentração de LI pode aumentar a quantidade de pares iônicos neutros entre o cátion imidazólio e o ânion e de agregados iônicos, tornando o cátion imóvel, o que reduz a condução protônica [99].

Na região de valores médios de potenciais, os valores de $i_{0,60\ V}$ variaram de 265 A g_{Pt}^{-1} (Pt AC) para 370 A g_{Pt}^{-1} (Pt AC LI 15C) e 338 A g_{Pt}^{-1} (Pt AC LI 33C), tendo novamente uma queda no MEA Pt AC LI 50C (62 A g_{Pt}^{-1}), evidenciando uma maior facilidade no transporte dos íons H^+ pela presença do LI, o que novamente pode estar relacionado com a maior presença de espécies portadoras de carga, como o ânion $CF_3SO_3^-$ e o cátion $C_{16}MI^+$.

A potência máxima obtida por uma PEMFC é um dos principais parâmetros a ser aperfeiçoado neste dispositivo. Nesse sentido, a presença do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ presente no MEA Pt AC LI 15C resultou em um aumento de 25% na $P_{máx}$ e de 39% na corrente referente aos processos de transferência eletrônica, bem como elevada potência máxima (293 W g_{Pt}^{-1}), refletido na menor resistência ôhmica, indicando que a inserção do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ é favorável na quantidade de 15 wt.% no eletrodo catódico.

A fim de elucidar cada fenômeno de polarização devido a reações cinéticas e efeitos difusivos e resistivos, as análises de EIE foram realizadas no potencial de 0,85 V. A Figura 43 mostra os diagramas de Nyquist dos MEAs Pt AC e Pt AC LI 15C e as simulações de circuito equivalente.

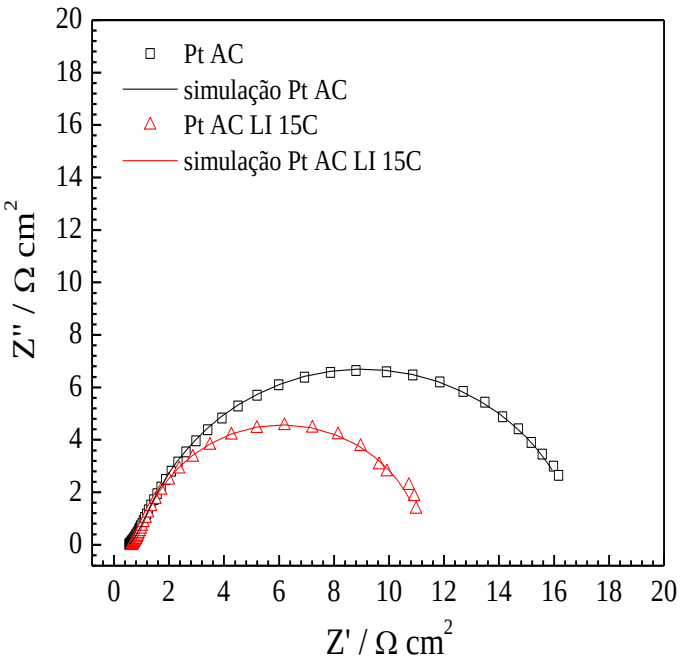


Figura 43 Diagrama de Nyquist e a simulação de circuito equivalente dos MEAs PtAC (□) e PtAC LI 15C (△) à 0,85 V. LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar}= 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Os diagramas de Nyquist mostram dois semicírculos achatados e acoplados, um na baixa frequência e outra na alta frequência. A transferência de carga é observada na alta frequência, enquanto que a distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador é observada na baixa frequência. Este fenômeno domina sobre o da transferência de carga devido à maior impedância associada a esse processo. O circuito que melhor representa a descarga da CaC com o MEA Pt AC LI 15C à 0,85 V é o acoplamento em paralelo do sistema RC, conforme $LR_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$, onde L é a indutância referente aos cabos e conecções da PEMFC, R_Ω representa a resistência ôhmica, R_1Q_1 representa a distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador e $R_{TC}Q_2$ a transferência de carga, conforme representado na Figura 44. A capacitância da dupla camada é substituída por um elemento de constante de fase (Q) porque essa capacitância é distribuída ao longo de toda a extensão dos poros no GDE [128]. Na Tabela 11, os valores obtidos da simulação do circuito equivalente estão representados.

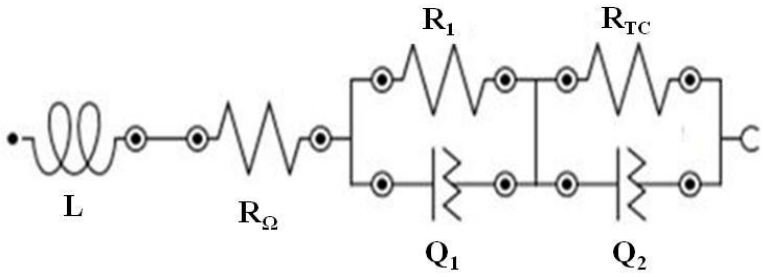


Figura 44 Circuito equivalente $LR_{\Omega}(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$.

Tabela 11 Dados do diagrama Nyquist obtidos pela simulação do circuito equivalente $LR_{\Omega}(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$.

MEA	R_{Ω} Ω cm^2	R_1 Ω cm^2	Q_1 mF cm^{-2}	n_1	R_{TC} Ω cm^2	Q_2 mF cm^{-2}	n_2
Pt AC	0,5	16	17	0,5	0,8	16	0,89
Pt AC LI 15C	0,6	10	24	0,6	0,5	21	0,93

Nas altas frequências, o sistema de PEMFC é dominado pelos processos de troca protônica realizados pela membrana Nafion®, e há pequena diferença no valor da R_{Ω} com a inserção do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no GDE catódico. Adicionalmente, o LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ diminui a R_1 e a R_{TC}, sendo os valores de 10 Ω cm^2 e 0,5 Ω cm^2, respectivamente. Portanto, o MEA Pt AC LI 15C fornece uma rápida reação de transferência de carga para RRO no eletrodo. Isso ocorre devido ao melhor contato entre a camada catalítica e a membrana, favorecendo a aumento na área eletroquímica ativa e maior contato entre as três fases reacionais [129]. A constante de tempo τ_1, referente à distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador, diminui de 0,27 s para 0,24 s, na presença do líquido iônico. A constante de tempo τ_2, relacionada com a transferência de carga, também diminui de 0,013 s para 0,010 s, no MEA com líquido iônico. A diminuição das constantes de tempo também indica um aumento da atividade catalítica. O grande achatamento dos arcos capacitivos evidencia uma grande porosidade do eletrodo, destacada pelo valor do ângulo de fase próximo a

50 °, característicos de transportes difusionais dentro dos poros, como pode ser visto no diagrama de Bode do MEA Pt AC LI 15C à 0,85 V, Figura 45.

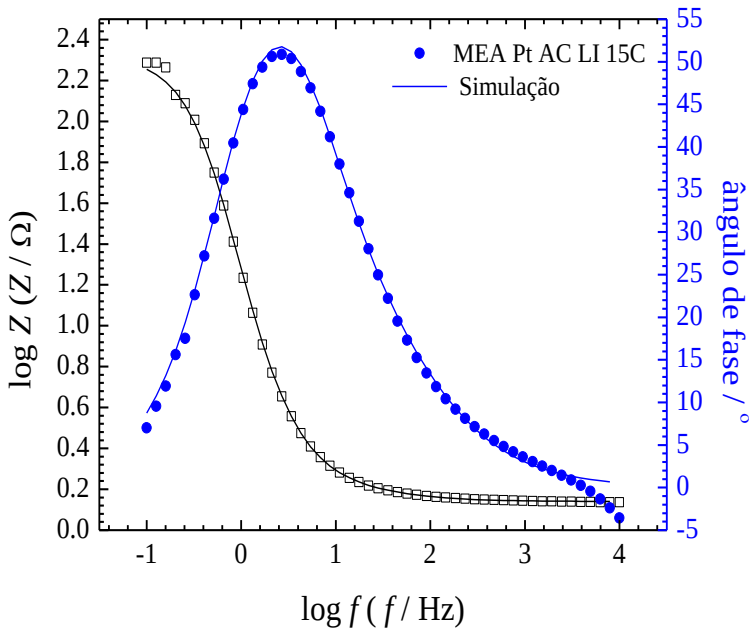


Figura 45 Diagrama de Bode do MEA Pt AC LI 15C à 0,85 V. LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{ar}= 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

O diagrama de Bode mostra duas constantes de tempo (τ = R x C) acopladas, apresentando um ângulo de fase de aproximadamente 50º, na frequência intermediária, característicos de sistemas com difusão dentro dos poros. As duas constantes de tempo são observadas pela simulação do circuito elétrico equivalente onde os sistemas RQ estão em paralelo. Estas representam a distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador e de carga, como já visto. A transferência de carga está relacionada com processos faradaicos devido à oxi-redução que ocorrem nos eletrodos de camada porosa.

Ensaios de FTIR foram realizado na água residual do ânodo e do cátodo após os testes de curvas de polarização e EIE, a fim de avaliar a presença do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$. Os resultados mostram que não há bandas características do líquido iônico, evidenciando que este não é arrastado para fora da PEMFC. O radical hexadecil é o responsável por esse resultado, pois o LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ é pouco solúvel em água, nas condições experimentais.

A Figura 46 mostra os diagramas de Nyquist referente ao MEA Pt AC LI 15C nos potenciais de *OCP*, 0,85 V e 0,60 V.

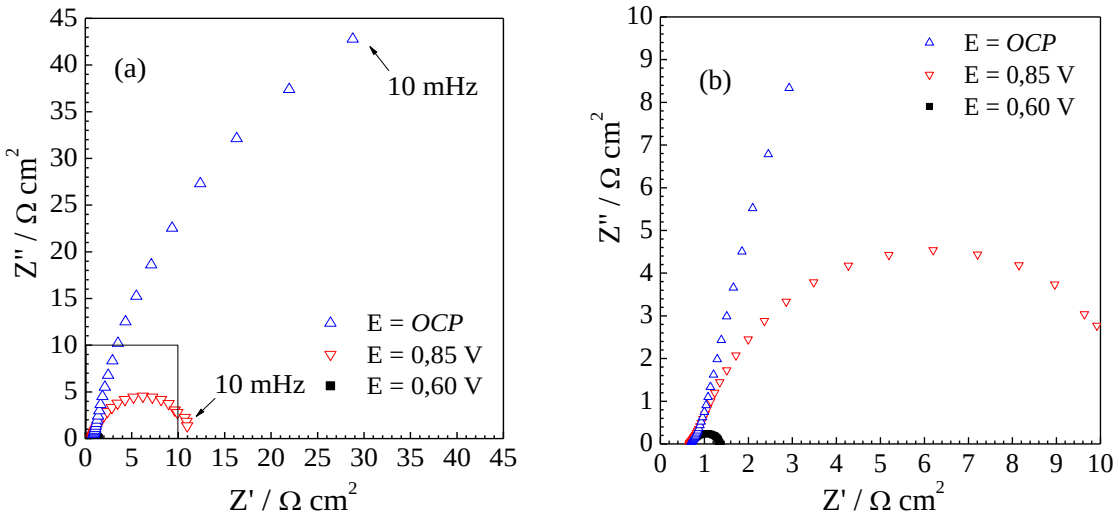


Figura 46 Diagrama de Nyquist do MEA PtAC LI 15C nos potenciais de *OCP* (△), 0,85 V (▽) e 0,60 V (■) (a); Ampliação (b). LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar}= 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Em *OCP*, a resistência do sistema é máxima e a corrente que flui é mínima, tendo como resultado um semicírculo incompleto no diagrama de Nyquist, indicando um comportamento capacitivo porque não há escoamento de corrente faradaica. À medida que a resistência imposta ao sistema diminui a diferença de potencial também diminui e a corrente total de descarga aumenta, e a resposta de impedância é um arco capacitivo que diminui de diâmetro com o aumento da corrente de descarga. Quando a diferença de potencial tende a zero, a PEMFC está em curto circuito e a corrente do sistema é máxima. Desta forma, a análise de EIE pode evidenciar os diferentes processos que ocorrem na PEMFC ao variar a diferença de potencial aplicado. Cada valor de diferença de potencial enfatiza um dos processos da PEMFC durante a descarga, sendo a transferência de carga e a distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador, como também observado nas curvas de polarização. Durante a descarga da PEMCF, os arcos apresentados são achatados, característicos dos sistemas porosos. A Tabela 12 mostra os valores das R_1 e R_{TC} e obtidas pela simulação do circuito equivalente $R_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$.

Tabela 12 Dados obtidos pela simulação do circuito elétrico equivalente $R_{\Omega}(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$ dos MEAs PtAC LI 15C.

Potencial	R_{Ω} $\Omega\ cm^2$	R_1 $\Omega\ cm^2$	Q_1 $mF\ cm^{-2}$	n_1	R_{TC} $\Omega\ cm^2$	Q_2 $mF\ cm^{-2}$	n_2
0,85 V	0,6	10	24	0,6	0,5	22	0,9
0,60 V	0,6	0,4	38	0,7	0,2	11	0,9

Quando a diferença de potencial é 0,85 V, uma baixa corrente de descarga flui da célula e a impedância do subcircuito $R_{TC}Q_2$ é menor do que do subcircuito R_1Q_1, mostrando, tal como nos experimentos de CP, que a transferência de carga é facilitada nessa região de potencial. Ao diminuir a diferença de potencial para 0,60 V, uma maior corrente flui da célula e a impedância total do sistema diminui, observando-se uma diminuição significativa no valor da R_1 quando comparado ao potencial de 0,85 V, representando os fenômenos observados na região do sobrepotencial ôhmico da CP.

A continuação deste estudo é feita com os catalisadores de PtNi/C sintetizados neste trabalho que obtiveram melhor resposta catalítica, o MEA PtNi 15C, como visto no item 5.1.4, e a proporção de 15 wt.% de LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ inseridos no cátodo. Para isso, foram realizados testes de curvas de polarização da descarga da CaC com o MEA PtNi15 C LI 15C. A Figura 47 mostra as curvas de polarização dos sistemas que contém os MEAs PtNi 15C e PtNi 15C LI 15C a fim de avaliar a influência do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ em estudo no cátodo com a presença de Ni no catalisador, além dos gráficos de Tafel (Figura 48).

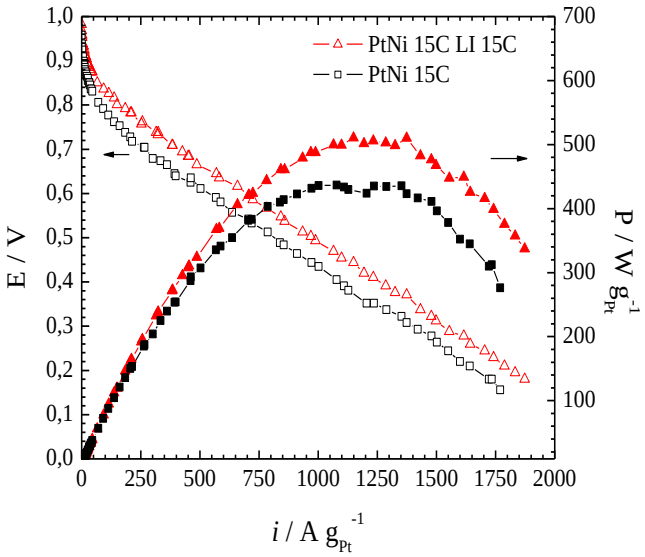


Figura 47 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs PtNi 15C (■) e PtNi 15C LI 15C (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{O2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

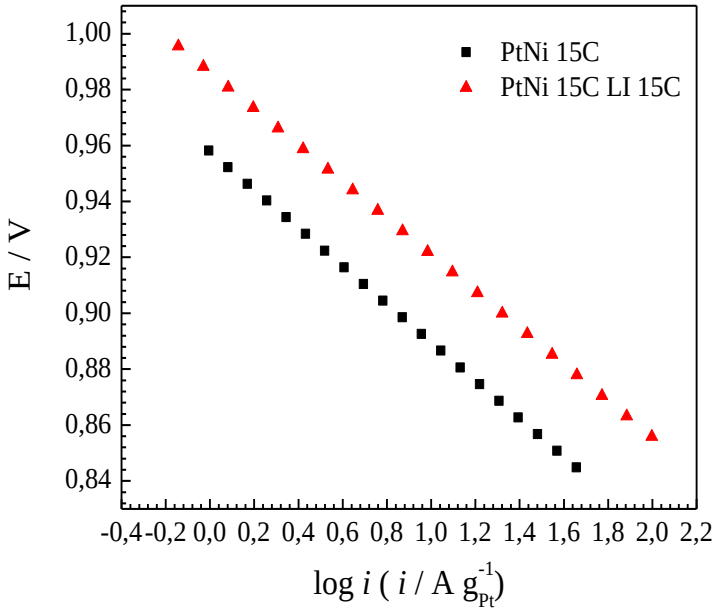


Figura 48 Gráficos de Tafel dos MEAs PtNi 15C (■) e PtNi 15C LI 15C (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{O2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Os resultados de curva de polarização mostram que a presença do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no eletrodo de PtNi 15C melhora o desempenho da célula a combustível, apresentando maior valor de corrente máxima (0,1 V). Na região controlada por ativação (altos potenciais), é possível observar, pelos gráficos de Tafel (Figura 48), um significativo aperfeiçoamento da atividade catalítica do sistema que contém LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no cátodo. Esse resultado reforça a proposta da ação do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ como facilitador da reação de redução do oxigênio [78]. Os resultados das curvas de polarização estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 Potencial em log i=0 (E^0), constante de Tafel (b), corrente à 0,85 V ($i_{0,85\ V}$), corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), dos catalisadores de PtNi/C com 15 at.% de Ni na presença de 15 wt.% LI no cátodo.

MEA	E^0 V (±0,005)	b mV dec^{-1} (±2)	$i_{0,85\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±5)	$i_{0,60\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±3)	$R_{ôhm}$ Ω cm^2 (±0,02)	$P_{máx}$ W g_{Pt}^{-1} (±3)
PtNi 15C	0,957	68	33	540	0,81	435
PtNi 15C LI 15C	0,986	65	66	706	0,77	510

O aumento no valor de E^0 para o MEA PtNi 15C LI 15C é uma consequência da favorável cinética da reação da redução do oxigênio, reduzindo a energia de ativação deste processo. Os valores de b são similares e característicos do mecanismo de dois elétrons para a RRO. Além disso, os maiores valores de corrente a 0,85 V (66 A g_{Pt}^{-1}) do MEA PtNi 15C LI 15C frente ao MEA PtNi 15C (33 A g_{Pt}^{-1}) também evidenciam que o LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ auxilia no processo catódico.

Na região do sobrepotencial por queda ôhmica, um aumento significativo no valor de $i_{0,60\ V}$ com a inserção do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no cátodo é observado. Esse resultado indica que o LI auxilia no transporte dos íons H^+ dentro do eletrodo catódico poroso, aumentando a quantidade de espécies oxigenadas dessorvidas da superfície da Pt, resultando em maior quantidade de produto formado.

Os diagramas de Nyquist e as simulações do circuito dos MEAs PtNi 15C e PtNi 15C LI 15C estão apresentados na Figura 49. O circuito equivalente representativo para os dois sistemas é $LR_{\Omega}(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$, conforme pode ser visualizado na Tabela 14.

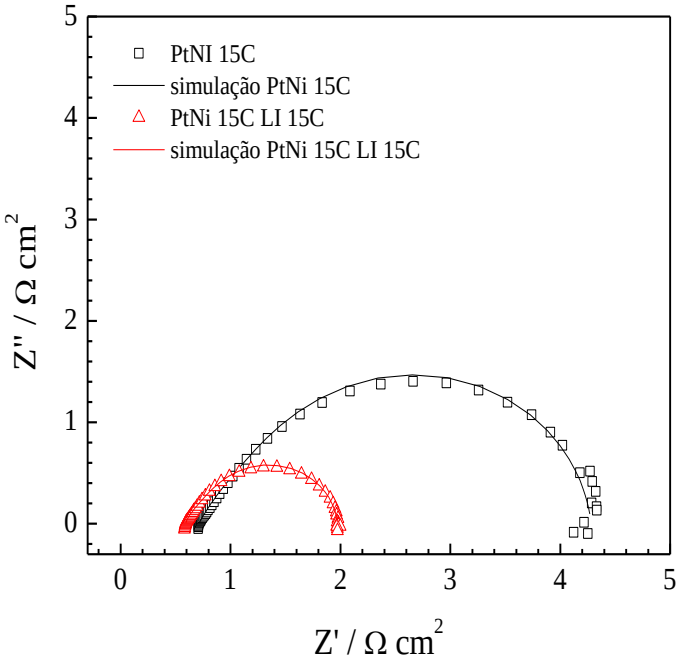


Figura 49 Diagramas de Nyquist dos MEAs PtNi 15C (□) e PtNi 15C LI 15C (△) à 0,85 V. Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{O_2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Tabela 14 Dados obtidos pela simulação do circuito elétrico equivalente $R_{\Omega}(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$ dos MEAs PtNi 15C e PtNi 15C LI 15C à 0,85 V.

MEA	R_{Ω} Ω cm^2	R_1 Ω cm^2	Q_1 mF cm^{-2}	n_1	R_{TC} Ω cm^2	Q_2 mF cm^{-2}	n_2
PtNi 15C	0,7	2,9	14	0,7	0,7	9	1,0
PtNi 15C LI 15C	0,6	1,2	5	0,8	0,2	7	0,9

Ao analisar os valores das resistências obtidos pela simulação do circuito elétrico equivalente, é possível observar que as três resistências (ôhmica, transferência

de carga e distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o eletrocatalisador) são menores do que o sistema sem o líquido iônico no MEA. Esse resultado reafirma o que foi observado para o MEA Pt AC LI 15C, ou seja, o efeito do líquido iônico parece não estar relacionado com o material do cátodo, ou seja, independentemente se o catalisador é Pt ou liga PtNi, o líquido iônico atua como um facilitador tanto da transferência de carga quanto da distribuição de gases reagentes, melhorando o desempenho da PEMFC. Da mesma forma, a constante de tempo relacionada com o tempo de relaxação de processos de distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás, τ_1, diminui de 0,041 s para 0,006 s, na presença de líquido iônico. A constante de tempo do processo de transferência de carga, τ_2, também diminui no MEA contendo líquido iônico, de 0,0063 s para 0,0014 s. A diminuição das constantes de tempo são um indicativo do aumento da atividade catalítica.

A fim de elucidar cada fenômeno de polarização devido aos processos cinéticos e os efeitos difusivos e resistivos, as análises de EIE foram realizadas nos potenciais de *OCP*, 0,85 V, 0,70 V no MEA PtNi 15C LI 15C, Figura 50.

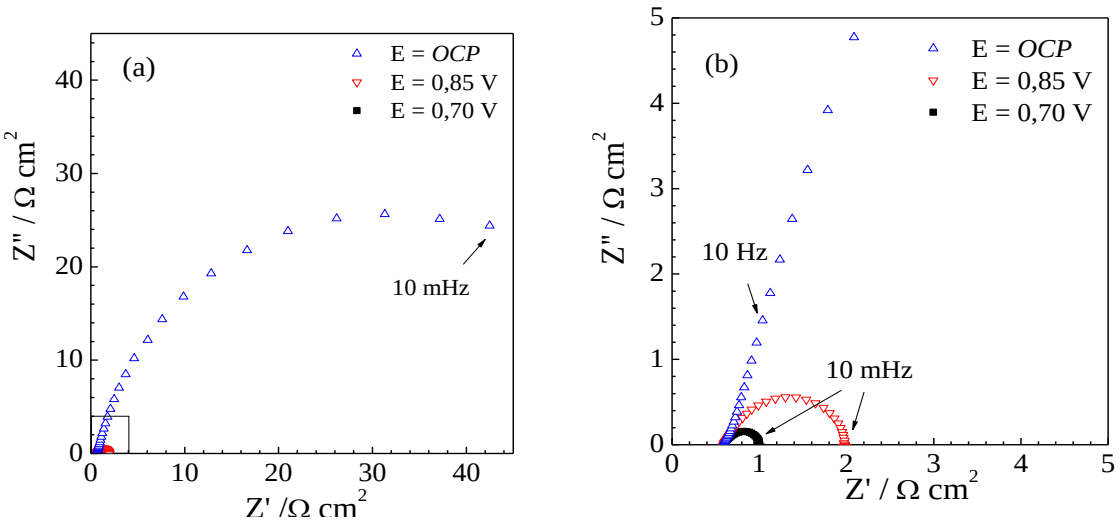


Figura 50 Diagrama de Nyquist do MEA PtNi 15C LI 15C nos potenciais de *OCP* (△), 0,85 V (▽) e 0,70 V (■) (a). Ampliação (b). LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, membrana Nafion® 117; P_{H2} = 2 bar, P_{ar}= 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Os diagramas de Nyquist para o MEA PtNi 15C LI 15C mostram o comportamento similar ao apresentado por Pt AC LI 15C, em diferentes potenciais. A Tabela 15 mostra os valores das R_1 e R_{TC} obtidos pela simulação do circuito equivalente $R_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$ a 0,85 e 0,70 V.

Tabela 15 Dados obtidos pela simulação do circuito elétrico equivalente $R_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$ dos MEAs PtNi 15C LI 15C.

Potencial	R_Ω $\Omega\ cm^2$	R_1 $\Omega\ cm^2$	Q_1 $mF\ cm^{-2}$	n_1	R_{TC} $\Omega\ cm^2$	Q_2 $mF\ cm^{-2}$	n_2
0,85 V	0,6	1,4	11	0,7	0,3	7	0,9
0,70 V	0,6	0,3	12	0,7	0,1	4	1

A transferência de carga é dominante em relação à distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador, quando a medida de EIE é realizada à 0,85 V, sendo observada uma menor R_{TC}. Ao diminuir a diferença de potencial (0,70 V), há uma redução significativa no valor da R_1 quando comparado no potencial de 0,85 V. Portanto, os fenômenos de distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador são mais favorecidos nessa faixa de potencial.

5.2 CATALISADORES PtMo/C

5.2.1 Caracterização física

Caracterização por espectroscopia energia dispersiva de raios-X

Os catalisadores de PtMo/C foram sintetizados pelo método de redução utilizando o agente redutor boroidreto de sódio, igualmente aos PtNi/C já discutidos. Os materiais foram sintetizados com diferentes razões atômicas Pt:Mo. As proporções metálicas semiquantitativas foram obtidas para cada um dos catalisadores, e são mostradas na Tabela 16. Os materiais sintetizados apresentaram 18 ± 2% em massa de metais (Pt e Mo) frente ao carbono suporte. Dois catalisadores de PtMo/C foram sintetizados com diferentes proporções de Pt e de Mo. Os catalisadores sintetizados foram nomeados conforme o percentual em mol de Mo presente em cada amostra, sendo estes o PtMo 15 e o PtMo 30, que representam 13 e 31 at.%, respectivamente.

Tabela 16 Composição química para os materiais PtMo/C.

Catalisador	Carga metálica massa %	Mo at.%
PtMo 15	18	13
PtMo 30	18	31

A Figura 51 mostra a presença do pico relacionado com a energia Lα em 2,293 keV. A análise de mapeamento por EDX foi realizada a fim de verificar a dispersão qualitativa dos metais Pt e Mo no suporte catalítico após a síntese destes materiais. A Figura 52 evidencia a dispersão da Pt e do Mo em uma região *bulk* da amostra PtMo 15.

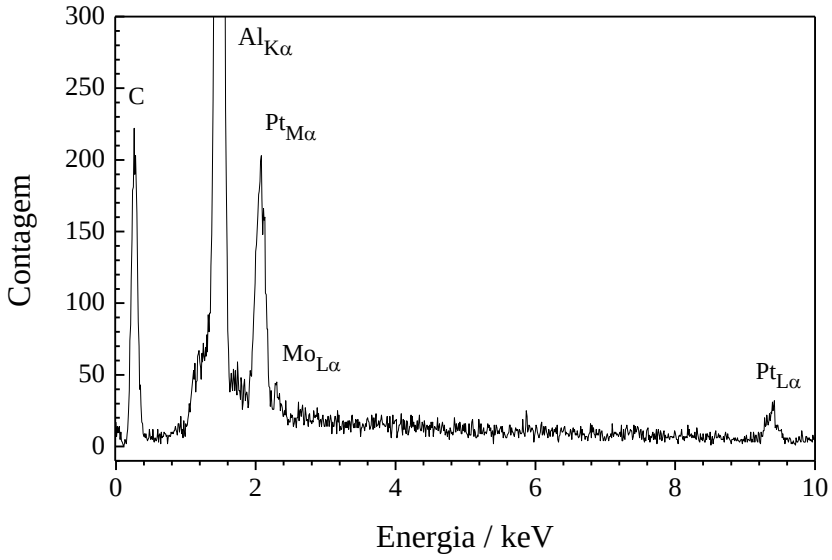


Figura 51 Espectro de EDX do catalisador PtMo 15.

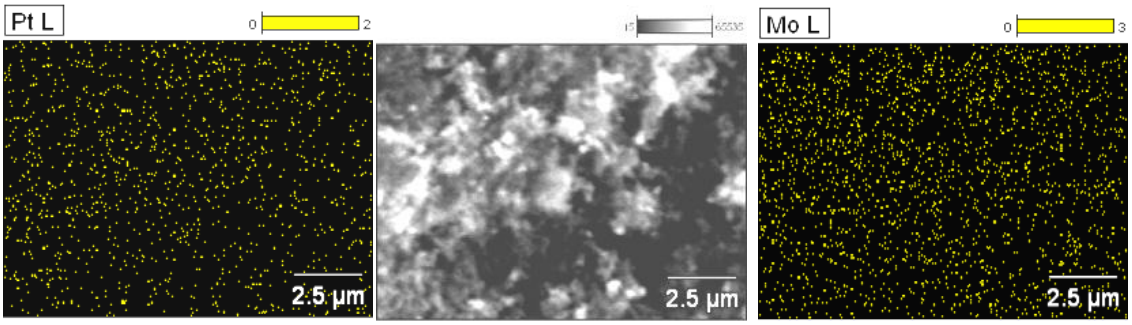


Figura 52 Mapeamento por EDX da amostra PtMo 15 após a síntese. Magnificação 10000.

O mapeamento por EDX mostra que as nanopartículas de Pt e Mo estão dispersas por todo o carbono, na magnificação avaliada, não tendo partes aglomeradas de um determinado metal, igualmente ao reportado previamente por Zinola *et al*. [130].

Caracterização por difração de raios-X

A estrutura cristalina, o parâmetro de rede, a tamanho médio do cristalito dos catalisadores PtMo/C são caracterizados por DRX, como pode ser visualizado na Figura 53.

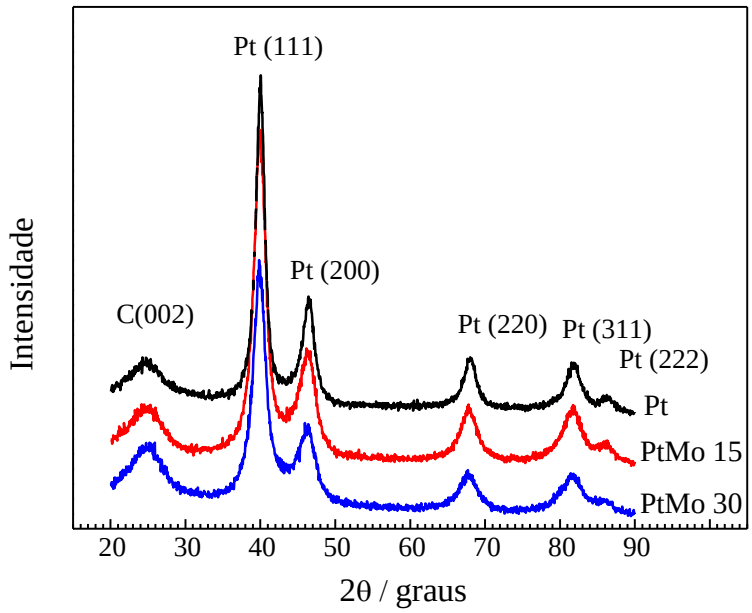


Figura 53 Difratogramas dos catalisadores: Pt (■); PtMo 15 (■); PtMo 30 (■).

Os materiais sintetizados apresentam os mesmos picos cristalinos, como igualmente ao observado nos difratogramas dos catalisadores PtNi/C. Os picos cristalinos referentes a estrutura cúbica de corpo centrado do Mo não foram registrados nos difratogramas, portanto pode ser considerado que o Mo está em pequena quantidade ou em fase amorfa. No valor de $2\theta = 25^{o}$, há o pico do plano (002) do carbono Vulcan. Os demais picos são em $2\theta = 40{,}1^{o}$, $46{,}5^{o}$, $67{,}9^{o}$, $81{,}7^{o}$, $86{,}2^{o}$, que representam os planos cristalinos da Pt (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, sendo também sintetizados materiais policristalinos. É importante reiterar que não foram observados os picos cristalinos da estrutura cúbica de corpo centrado do molibdênio, tais como os picos referentes aos planos cristalinos (110) e (211) em $40{,}5^{o}$ e $73{,}7^{o}$, respectivamente (JCPDS-ICPP 000-42-1120).

Os valores do parâmetro de rede obtidos pela Equação 37, como podem ser visualizados na Tabela 17, não apresentaram uma variação significativa devido a não

modificação do valor 2θ do pico (220). Isto pode estar relacionado com o fato do Mo ter um raio atômico similar ao da Pt, isto é, o raio atômico do molibdênio é 0,1363 nm e o da Pt é 0,1387 nm [120], e isto reflete na pequena variação do parâmetro de rede. Desta forma, não foi possível calcular a quantidade de Mo incorporado na liga bimetálica PtMo/C, isto é o grau de liga do Mo. Esse mesmo comportamento também foi observado por Santiago *et al.* ao sintetizar PtMo/C pelo método ácido fórmico [55].

Tabela 17 Valores de 2θ (220), parâmetro de rede (a_{cfc}), tamanho médio de cristalito (d) dos catalisadores PtMo/C, obtidos pela técnica de DRX.

Catalisadores	2θ (220) / ^{o} (±0,01)	a_{cfc} /Å (±0,002)	d / nm (±0,1)
Pt	67,9	3,919	5,2
PtMo 15	67,78	3,906	3,7
PtMo 30	67,75	3,911	3,1

O tamanho médio do cristalito (d) foi obtido através da equação de Scherrer, Equação 36**.** A Tabela 17 mostra que os tamanhos médios dos cristalitos são 3,7 e 3,1 nm para os catalisadores PtMo 15 e PtMo 30, respectivamente. Portanto, não houve alteração significativa no tamanho do cristalito com a alteração da composição de Pt:Mo. O parâmetro de rede não apresentou variação com a adição de Mo no catalisador, que pode ser atribuído à pequena diferença entre os raios atômicos da Pt e do Mo. Contudo, há uma redução no tamanho médio do cristalito no material PtMo/C quando comparado com Pt/C, que pode estar relacionado com a grande dispersão dos cristalitos sobre o carbono, sendo o método de redução via boroidreto eficiente para a formação de nanopartículas.

Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostram a distribuição das partículas sobre o suporte de carbono, Figura 54. Os tamanhos de partículas variam de 1 a 10 nm para todas a amostras sintetizadas de PtMo/C.

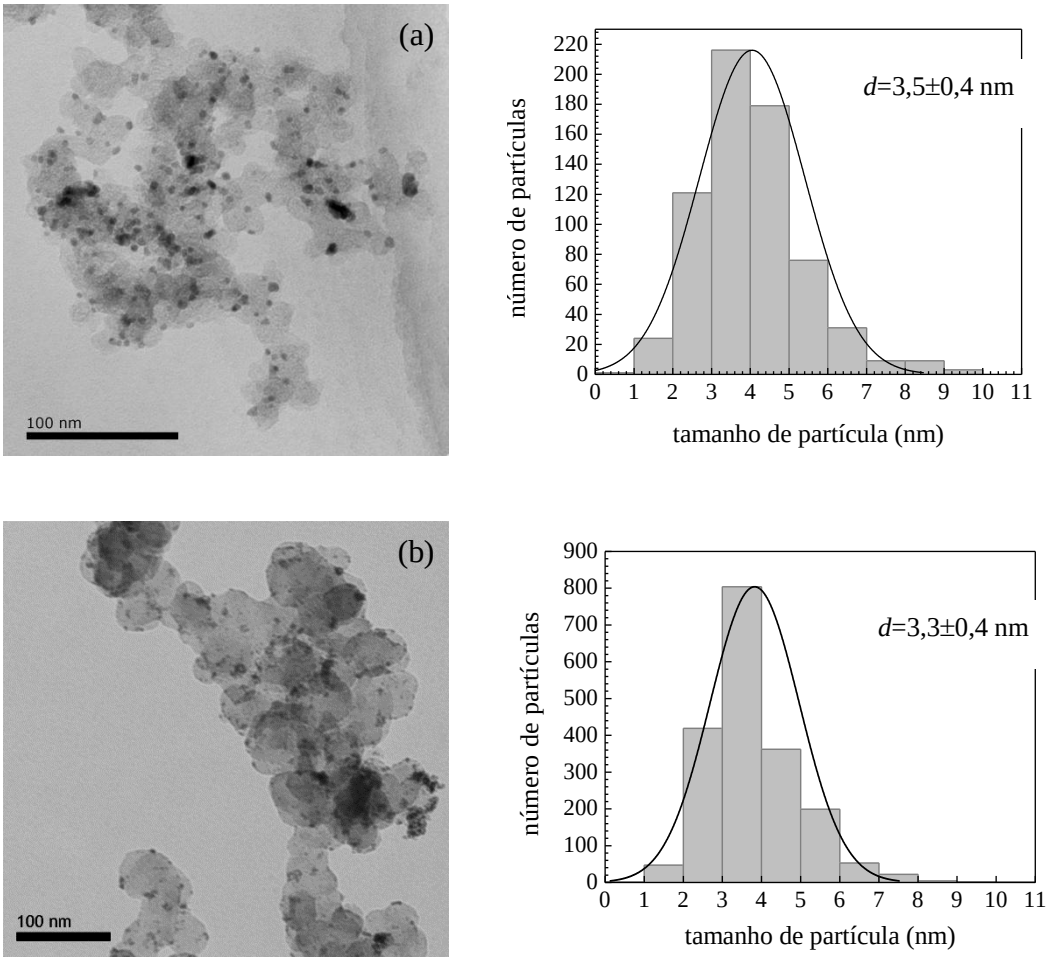


Figura 54 Micrografias e distribuição do tamanho de partícula das amostras contendo: PtMo 15 (a); PtMo 30 (b).

Os catalisadores apresentaram tamanho médio de partículas de cerca de 3,3-3,5 nm (± 0,4 nm), que são menores do que os encontrados para os catalisadores PtNi/C. Os tamanhos médios de partícula foram similares para todas as amostras, mostrando pequeno efeito da composição Pt:Mo sobre o tamanho de partícula. Este resultado está de acordo com o valor do tamanho médio de cristalito obtido pela análise de DRX (ver

Figura 53), indicando que cada partícula é formada por somente um cristalito. Diferentemente ao observado por Zinola *et al.*, as nanopartículas de PtMo estão altamente dispersas sobre o suporte de carbono, tendo somente pequenos núcleos de aglomeração, provavelmente formados devido ao pequeno tamanho de partículas que tendem a aglomerá-las [130].

A análise de HRTEM foi realizada a fim de observar os planos cristalinos presentes nas nanopartículas PtMo suportadas em carbono. Esta técnica corrobora com os dados obtidos por DRX. As micrografias com alta resolução estão ilustradas na Figura 55.

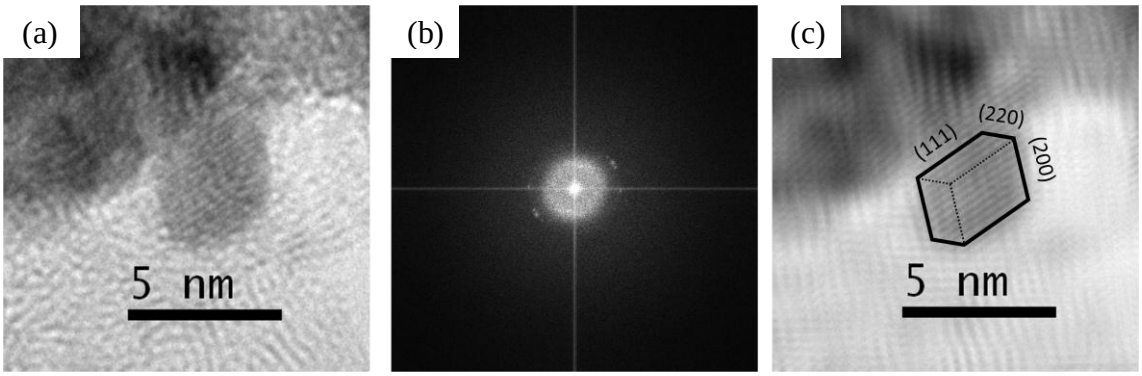


Figura 55 Micrografias com alta resolução das nanopartículas difratadas de PtMo 30 (a), difração de elétron da área selecionada (b), imagem tratada por transformada de Fourier (c).

As nanopartículas difratadas de PtMo 30 foram analisadas e a distância interplanar média é de 0,243 ± 0,035 nm, o que representa o plano (111), conforme JCPDS-ICPP 000-04-0802. A imagem tratada por transformada de Fourier mostra três planos distintos e a distância interplanar, conforme Figura 55c. Os picos visualizados são (111), (220) e (200). É necessário destacar a visualização de somente um cristalito por partícula analisada e uma estrutura cúbica, com planos cristalinos representativos da platina.

5.2.2 Caracterização eletroquímica em meia-célula dos catalisadores

A caracterização eletroquímica foi prosseguida do mesmo modo ao realizado com os catalisadores PtNi/C. Os voltamogramas foram registrados após 30 ciclos a velocidade de rotação de 1000 rpm [28], conforme mostrado na Figura 56.

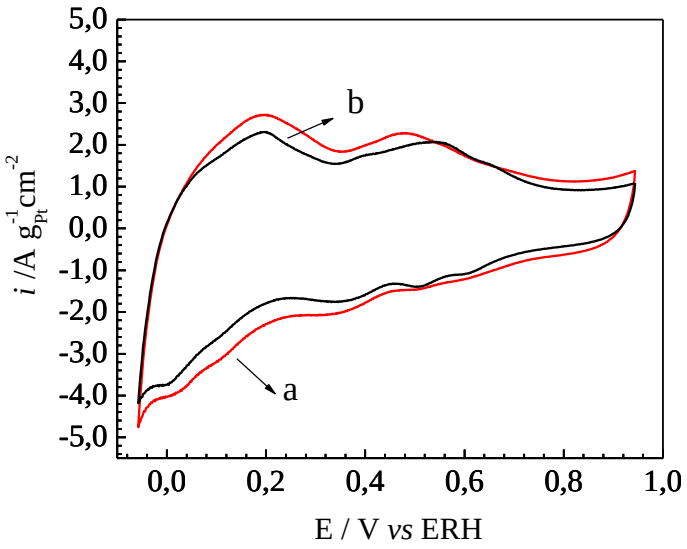


Figura 56 Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtMo/C em solução desaerada H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , 10 mV s^{-1}. PtMo 15 (a); PtMo 30 (b).

Todos os catalisadores de PtMo/C apresentaram voltamogramas com picos de adsorção/dessorção de hidrogênio, observado na região de +0,4 a -0,05 V *vs* ERH. A região de +0,4 a +0,95 V *vs* ERH representa a região da dupla camada elétrica, característica do carbono suporte e a presença de espécies de molibdênio. As áreas eletroquimicamente ativas são 13 m^2 g^{-1} Pt e 10 m^2 g^{-1} Pt para PtMo 15 e PtMo 30, respectivamente. Estes resultados mostram um maior valor de área eletroquimicamente ativa para o catalisador PtMo 15, contudo este valor menor do que o da Pt (29 m^2 g^{-1} Pt). Os picos apresentados entre 0,4 e 0,6 V podem estar relacionados com a oxidação do Mo^{4+} para Mo^{6+}. Este mesmo comportamento foi relatado por pesquisas anteriores [54;62].

5.2.3 Teste de estabilidade em meia-célula

Os testes de estabilidade foram realizados para avaliar se há variação na área eletroquimicamente ativa dos catalisadores sintetizados pelo método boroidreto após 1000 ciclos voltamétricos em meio ácido, Figura 57.

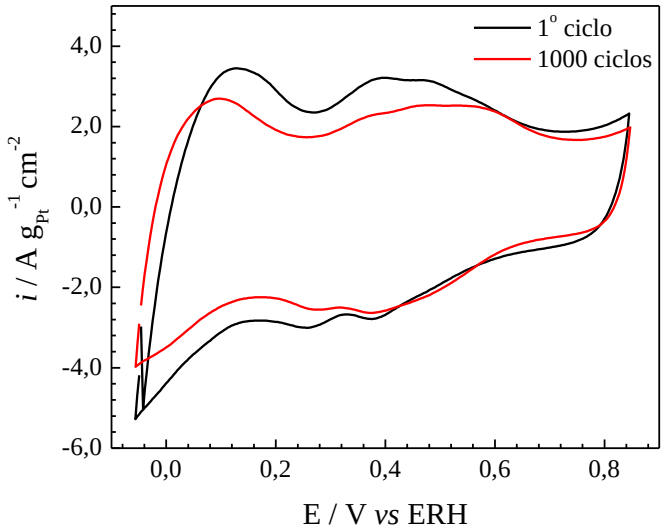


Figura 57 Testes de estabilidade de PtMo 15 em desaerada H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, velocidade de varredura 20 mV s^{-1}, 1800 rpm.

Os resultados mostram que os catalisadores PtMo/C apresentaram uma diminuição na área eletroquimicamente ativa de 18% (16 para 13 m^2 g_{Pt}^{-1}). Além disso, há um deslocamento para menores valores de potenciais de 34 mV dos picos de dessorção/adsorção de hidrogênio, indicando uma maior dificuldade em realizar essas reações nos catalisadores após 1000 ciclos. Estes resultados mostram uma instabilidade destes catalisadores, com dissolução das espécies de Mo em meio ácido, indicando que há Mo fora da rede cristalina da Pt. Essa instabilidade também foi observada por Janssen *et al.* ao sintetizarem catalisadores PtMo/C (60:40 at.%) utilizando o ácido fórmico como agente redutor [58]. Portanto, ainda é necessário novos métodos de síntese que produzam nanopartículas de PtMo suportadas em carbono com maior estabilidade.

O catalisador PtMo 15, após o teste de estabilidade, foi analisado por DRX, conforme Figura 58.

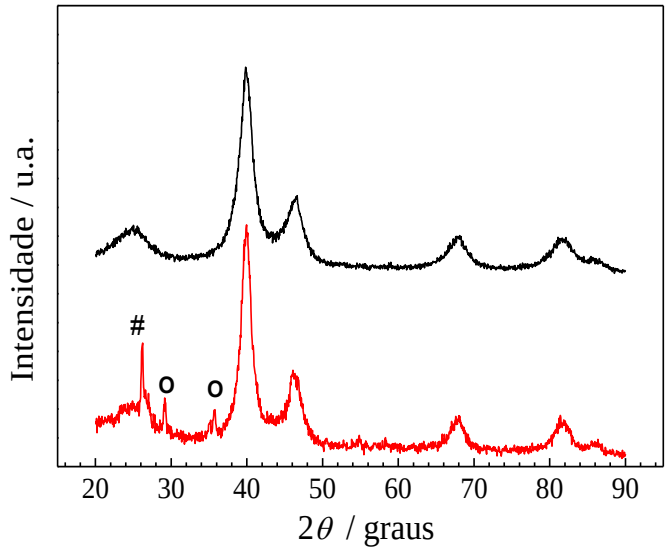


Figura 58 Difratogramas dos catalisadores PtMo 15 antes (■) e após 1000 (■) ciclos voltamétricos. Os picos indicados são MoO_2 (#) e MoO_3 (o) [131].

Após 1000 ciclos voltamétricos, os mesmos picos nos difratogramas são apresentados. A diferença dos difratogramas está na região de deslocamento 2θ de 20 a 35 ^{o}, igualmente ao apresentado nos catalisadores Pt/C e PtNi/C. Para o catalisador PtMo 15 após 1000 ciclos, a permanência dos picos da estrutura cristalina cfc é observada. Contudo, o difratograma apresenta dois picos intensos nos deslocamentos 2θ em 26,6, 29,2 e 35,7^{o}, sendo o pico em 26,6^{o} referente ao plano (011) do MoO_2 (ICDD: 04-003-1961) e os picos em 29,2 e 35,7^{o} são característicos de MoO_3 [132;133].

Uma análise de mapeamento por EDX foi realizada a fim de verificar a dispersão qualitativa dos metais Pt e Mo no suporte catalítico após 1000 ciclos voltamétricos em meio ácido. A Figura 59 mostra a dispersão da Pt, em verde, e do Mo, em amarelo em uma região *bulk* da amostra PtMo/C 15.

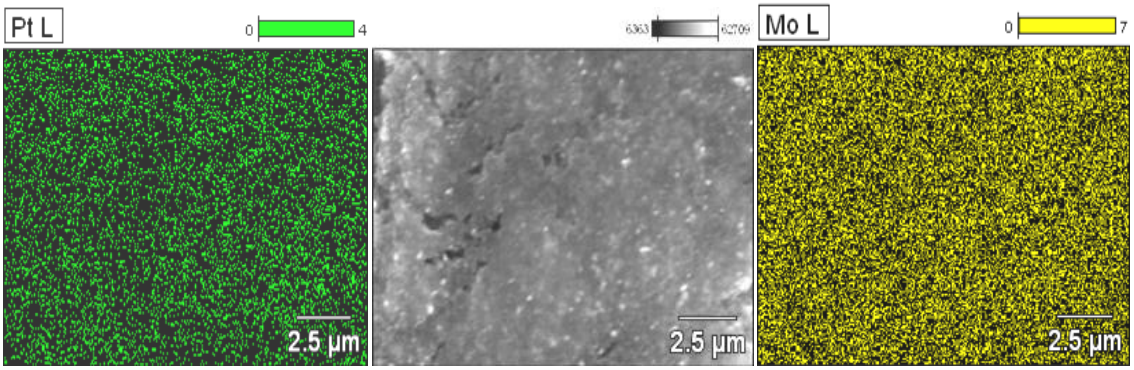


Figura 59 Mapeamento por EDX da amostra PtMo 15 após 1000 ciclos voltamétricos em meio de 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4. Magnificação 10000.

O mapeamento por EDX após o teste de durabilidade mostra que as nanopartículas de Pt e Mo ainda estão dispersas sobre o carbono, na magnificação avaliada, não sendo observado uma acumulação localizada destes metais. Esse resultado indica que a diminuição da atividade catalítica não está relacionada com uma possível aglomeração das nanopartículas.

5.2.4 Desempenho da célula a combustível

O efeito catalítico dos materiais à base de PtMo/C também foi observado pelas curvas de polarização. A Figura 60 mostra as curvas de polarização e de potência dos MEAs contendo os catalisadores PtMo/C no ânodo e o catalisador Pt/C no cátodo.

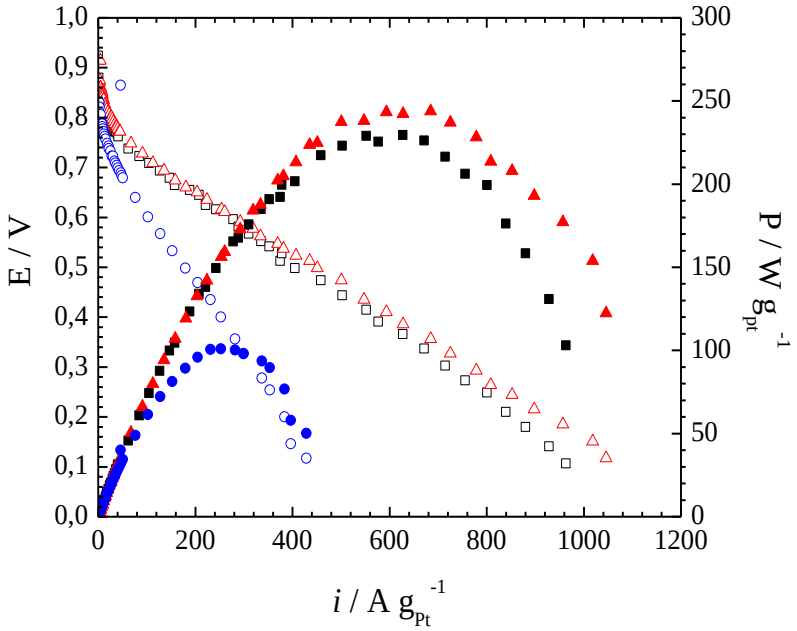


Figura 60 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs que contêm PtMo/C no ânodo e Pt/C no cátodo. Pt AC (■), PtMo 15A (▲), PtMo 30A (●). Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

As curvas de polarização mostram um grande decaimento no potencial com o aumento da corrente do sistema, indicando um grande sistema resistivo no MEA PtMo 30A. Esta resistência pode estar associada à resistência do eletrodo, do contato elétrico na transferência de elétrons e à penetração dos íons de molibdênio na membrana polimérica, pois a mesma membrana Nafion® 117 foi utilizada em ambos os sistemas. Uma menor quantidade de Mo (15 at.%) no catalisador anódico melhorou o desempenho da PEMFC, sendo este um pouco superior (4%) ao do MEA Pt AC. Portanto, o MEA PtMo 15A fornece maior valor de corrente máxima (0,1 V) e um melhor desempenho da PEMFC quando comparado com os sistemas que contem os MEA PtMo 30A e Pt AC.

As curvas de polarização foram tratadas, utilizando a Equação 20. Os valores dos parâmetros estudados estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 Corrente à 0,60 V ($i_{0,60\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), obtidos pelas curvas de polarização contendo os catalisadores de PtMo/C no ânodo.

MEA	$i_{0,60\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±3)	$R_{ôhm}$ Ω cm^2 (±0,02)	$P_{máx}$ W g_{Pt}^{-1} (±3)
Pt AC	265	1,37	233
PtMo 15A	292	1,36	243
PtMo 30A	102	3,79	101

Os valores de corrente a 0,6 V são 292 A g_{Pt}^{-1} e 102 A g_{Pt}^{-1} para os MEAs PtMo 15A e PtMo 30A, respectivamente. Isso indica que o Mo favorece a reação de oxidação do hidrogênio na quantidade de 15 at.% Mo na rede cristalina da Pt. Esse resultado pode estar relacionado com o aumento do número de espécies H^+ que permeiam pela membrana polimérica e/ou a menor energia de ligação do Mo-H.

De forma similar ao observado no sistema de meia-célula, o MEA PtMo 30A apresenta um desempenho da PEMFC inferior ao MEA PtMo 15A, devido a maior resistência e menor potência. Esse resultado pode estar relacionado com a grande quantidade de espécies de Mo oxidado, tornando os sítios inativos da Pt.

A Figura 61 mostra os diagramas de Nyquist dos MEAs Pt AC, PtMo 15A e PtMo 30A à 0,60 V.

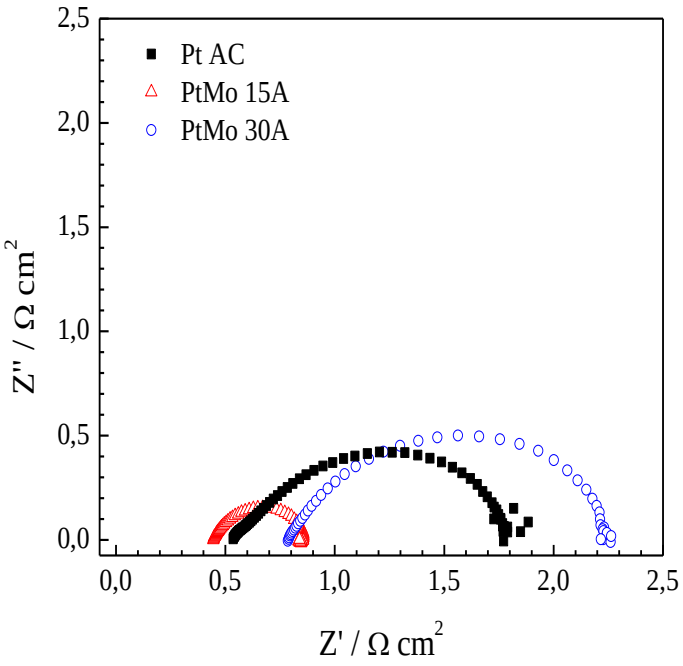


Figura 61 Diagrama de Nyquist dos MEAs Pt AC (■), PtMo 15A (△) e PtMo 30A (○) à 0,60 V. Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Os diagramas de impedância mostram que o MEA PtMo 15A apresenta menor resistência ôhmica (0,44 Ω cm^2), na alta frequência, isto é, uma menor resistência iônica, eletrônica e de contato frente aos demais MEAs estudados. Os valores de resistência ôhmica (R_Ω) são 0,54 e 0,79 Ω cm^2 para os MEAs Pt AC e PtMo 30A, respectivamente. A resistência à polarização, soma de R_1 e R_{TC} são 1,25, 0,42 e 1,44 Ω cm^2 para os MEAs Pt AC, PtMo 15A e PtMo 30A, respectivamente. Portanto, o MEA PtMo 15A apresenta a menor resistência à polarização, quando comparados com o sistema que contém somente Pt e com o sistema que contém PtMo 30 no ânodo. Desta forma, a diminuição da resistência à transferência de carga e à distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador são os dois principais fatores que favorecem o desempenho da PEMFC referente ao MEA que contém o catalisador PtMo 15 no ânodo e Pt no cátodo.

5.2.5 Efeito do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no ânodo

O efeito da presença do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no ânodo também foi avaliado, através de curva de polarização durante a descarga e EIE. Estes ensaios foram realizados a fim de avaliar a quantidade de LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ que deve ser inserida no ânodo para favorecer a transferência de carga e distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador neste eletrodo. Primeiramente, o MEA que contém somente Pt no ânodo e no cátodo, e 15 wt.% de LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no ânodo, foi avaliado pela curva de polarização, como pode ser visualizado na Figura 62. Os dados obtidos pelas curvas de polarização são apresentados na Tabela 19.

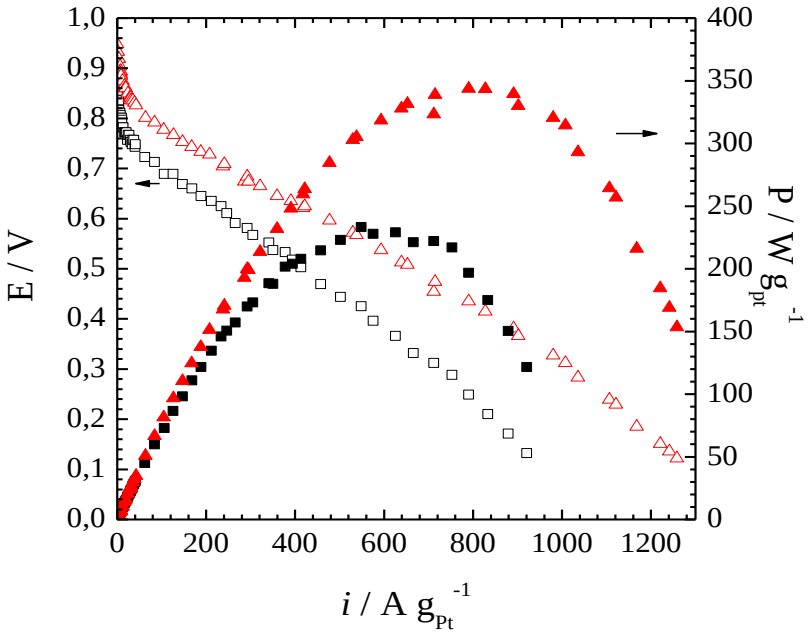


Figura 62 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs que contêm Pt no ânodo e no cátodo. Pt AC (■), Pt AC LI 15A (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

As curvas de polarização mostram que o sistema que contém LI apresenta maiores valores de corrente máxima (0,1 V) em relação ao sistema sem LI, tendo um aumento de 47% na potência máxima da PEMFC. O LI também influencia na região de queda ôhmica, diminuindo a resistência total do sistema de 1,37 Ω cm^2 (Pt AC) para 0,92 Ω cm^2 (Pt AC LI 15A). Esse resultado indica que a espécie $C_{16}MI^+$ auxilia no

transporte dos íons H^+ através da membrana polimérica, devido principalmente a acidez do hidrogênio presente no anel imidazólio [99]. O transporte protônico também pode estar relacionado com a presença do ânion $CF_3SO_3^-$, capaz de efetuar o mecanismo de Grotthuss [102].

Os gráficos de Tafel foram obtidos em elevados valores de potenciais a fim de elucidar a influência do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ na cinética das reações na superfície dos eletrodos, conforme Figura 63.

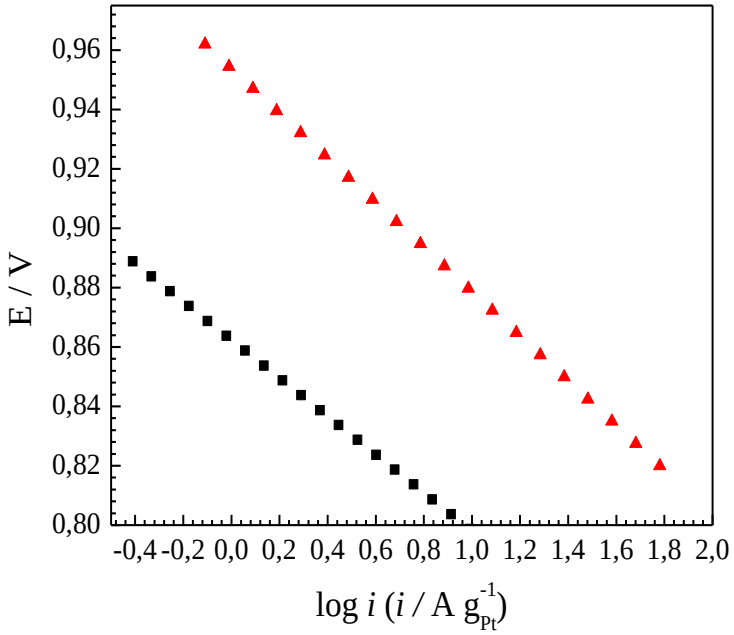


Figura 63 Gráficos de Tafel dos MEAs Pt AC (■), Pt AC LI 15A (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Tabela 19 Potencial de *OCP*, corrente à 0,6 V ($i_{0,6\ V}$), resistência ôhmica do sistema ($R_{ôhm}$) e potência máxima ($P_{máx}$), dos catalisadores de Pt/C na presença de LI no cátodo.

MEA	*OCP* V (±0,006)	*B* mV dec^{-1} (±1)	$i_{0,85\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±1)	$i_{0,6\ V}$ A g_{Pt}^{-1} (±1)	$R_{ôhm}$ Ω cm^2 (±0,02)	$P_{máx}$ W g_{Pt}^{-1} (±3)
Pt AC	0,929	54	1	265	1,37	233
Pt AC LI 15A	0,948	75	24	477	0,94	343

Os gráficos de Tafel evidenciam que o MEA Pt AC LI 15A apresenta uma maior corrente de transferência de carga frente ao MEA Pt AC. Os valores de constante de Tafel foram obtidos pela inclinação da reta, e os valores são 54 e 75 mV dec^{-1} para os MEAs Pt AC e Pt AC LI 15A, respectivamente. Esses valores são característicos da RRO. O valor de *OCP* evidencia que a eficiência máxima é de 75 e 77% para os MEAs Pt AC e Pt AC LI 15A, respectivamente. O valor de corrente à 0,85 V do MEA Pt AC LI 15A é 24 A g_{Pt}^{-1}, muito superior ao do MEA Pt AC (1 A g_{Pt}^{-1}). Os resultados evidenciam que a transferência eletrônica é facilitada na presença do LI. O líquido iônico pode atuar como ligante hidrofóbico, acumulando substratos menos solúveis, na solução aquosa, na superfície do eletrodo através de interações hidrofóbicas e aumentando a área de contato entre as fases sólida, líquida e gasosa. Adicionalmente, o LI atua como fonte de íons transportadores de cargas entre as camadas do carbono, preenchendo completamente os interstícios vazios entre as partículas do eletrodo, formando uma ponte condutora que proporciona uma reação catalítica com taxas de transferência de elétrons mais rápidas [78]. Adicionalmente, o LI pode aumentar o pH local da região despolarizando a RRO e facilitando-a.

O efeito da presença do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no ânodo também foi avaliado na presença do catalisador PtMo/C. As curvas de polarização foram realizadas com 15 wt.% e 33 wt.% de LI no ânodo de PtMo/C, Figura 64.

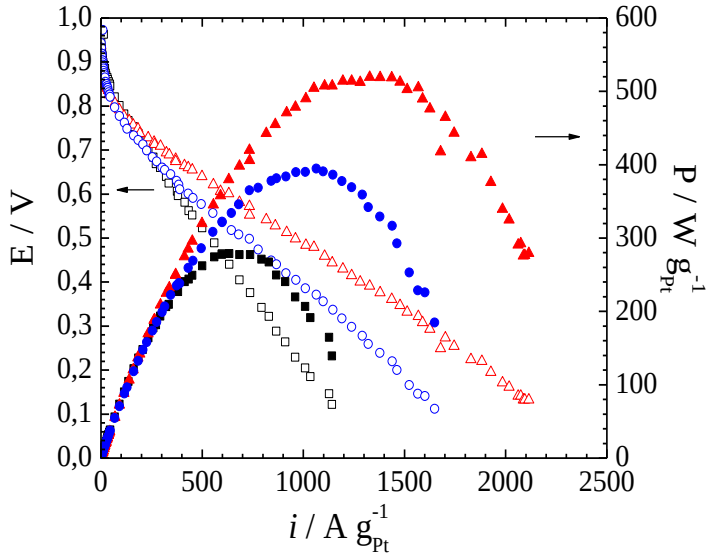


Figura 64 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs. PtMo 15A (■), PtMo 15A LI 15A (▲) e PtMo 15A LI 33A (●). Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{O_2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Os resultados obtidos pela curva de polarização mostram que o LI melhora o desempenho da PEMFC tanto no MEA PtMo 15A LI 15A quanto no MEA PtMo 15A LI 33A, frente ao sistema na ausência de LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$. Em altos valores de potenciais, é possível observar um comportamento similar no sistema que contém LI 15 e 33 wt.% o que corrobora novamente o caráter catalítico do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$, havendo diminuição da resistência à transferência de carga e consequente aumento da corrente. O MEA PtMo 15A LI 15A é o sistema que apresenta melhor desempenho da PEMFC, pois apresenta maiores correntes em toda a faixa de potencial analisada, e um aumento de 88% na potência máxima frente ao MEA PtMo 15A. Esse resultado está refletido em uma maior potência máxima (519 W g_{Pt}^{-1}) e maior corrente a 0,60V (637 A g_{Pt}^{-1}).

Os diagramas de Nyquist e a obtenção do circuito equivalente por simulação dos valores obtidos por EIE para os MEAs PtMo 15A e PtMo 15A LI 15A estão apresentados na Figura 65.

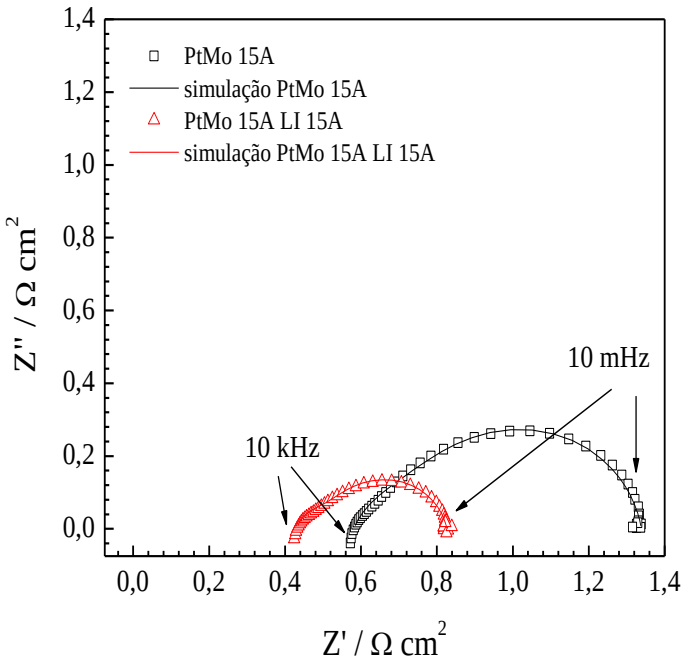


Figura 65 Diagrama de Nyquist dos MEAs PtMo 15A (□) e PtMo 15A LI 15A (△) à 0,60 V. Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{O_2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

O diagrama de Nyquist mostra dois semicírculos acoplados, sendo um na alta frequência e outro na baixa frequência. Na alta frequência é observado um sistema indutivo, relacionado aos cabos e conexões, além da resistência ôhmica. O circuito equivalente representativo para os dois sistemas é $LR_{\Omega}(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$, conforme pode ser visualizado na Tabela 20.

Tabela 20 Dados obtidos pela simulação do circuito equivalente $R_{\Omega}(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$.

MEA	R_{Ω} Ω cm^2	R_1 Ω cm^2	Q_1 mF cm^{-2}	n_1	R_{TC} Ω cm^2	Q_2 mF cm^{-2}	n_2
PtMo 15A	0,6	0,6	23	0,74	0,2	7	0,91
PtMo 15A LI 15A	0,4	0,3	21	0,83	0,09	4	0,88

A resistência ôhmica do MEA PtMo 15A LI 15A evidencia que o sistema que contém LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ apresenta uma menor resistência para os processos de transporte dos íons H^+, além de uma menor resistência tanto à transferência de carga

quanto à distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás. As constantes de tempo para os processos de relaxação da distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás (τ_1) e da transferência de carga (τ_2) diminuem de 0,0138 s e 0,0014 s, no MEA sem líquido iônico, para 0,0063 s e 0,00036 s, respectivamente, na presença do líquido iônico, também evidenciado o aumento da atividade catalítica. Esses resultados da EIE corroboram os dados apresentados pelas curvas de polarização, reafirmando o efeito benéfico do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no eletrodo anódico da PEMFC, de forma similar ao apresentado pelo MEA Pt AC LI 15A.

5.3 CATALISADORES PtNi/C E PtMo/C

As análises prévias evidenciaram que os catalisadores PtNi/C 15 at.% Ni no cátodo e PtMo/C 15 at.% Mo no anodo, separadamente, melhoram o desempenho da PEMFC. Desta forma, um MEA contendo PtNi/C 15 at.% Ni no cátodo e PtMo/C 15 at.% Mo no ânodo foi montado e avaliado pelas curvas de polarização. A Figura 66 mostra as curvas de polarização dos MEAs PtNi 15C, PtMo 15A e PtNi 15C / PtMo 15A.

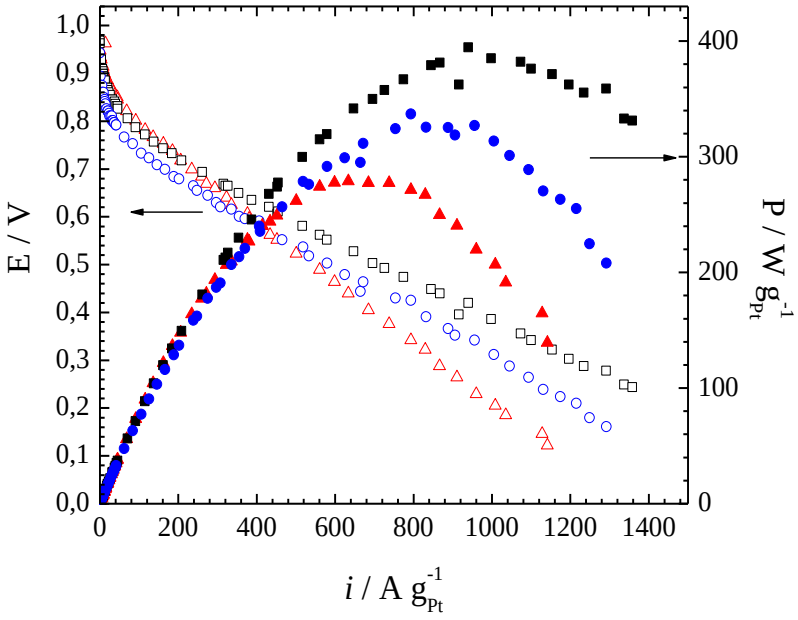


Figura 66 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs PtNi 15C (●), PtMo 15A (▲) e PtNi 15C / PtMo 15A (■). Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{ar} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Nesse teste, um efeito sinérgico foi observado, pois a presença de PtNi/C 15 at.% Ni no cátodo e PtMo/C 15 at.% Mo no ânodo melhoram o desempenho da PEMFC quando comparado com o sistema contendo cada um dos materiais binários separadamente. Um maior valor corrente máxima (1360 A g_{Pt}^{-1}) e maior potência máxima (394 W g_{Pt}^{-1}) evidenciam essa melhora. Esse resultado mostra a importância do estudo de catalisadores tanto para o ânodo e quanto para o cátodo, levando a um

aperfeiçoamento da PEMFC. Portanto, é possível obter um dispositivo mais efetivo utilizando materiais que reduzam seu custo e aumentam sua eficiência.

5.3.1 Efeito do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no ânodo e no cátodo

A Figura 67 mostra as curvas de polarização e de potência dos MEAs PtNi 15C / PtMo 15A e PtNi 15C / PtMo 15A LI 15AC .

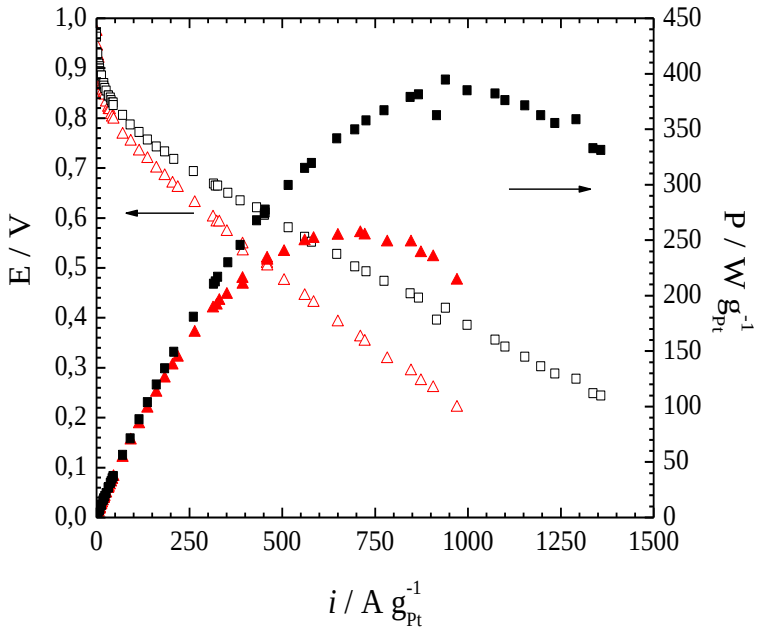


Figura 67 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs. PtNi 15C / PtMo 15A (■), PtNi 15C / PtMo 15A LI 15AC (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{O_2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

As curvas de polarização mostram uma diminuição da corrente máxima (954 A g_{Pt}^{-1}) e da potência máxima (256 W g_{Pt}^{-1}) com a inserção de LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no ânodo e no cátodo. Esse resultado indica um maior sobrepotencial de ativação e de queda ôhmica frente ao sistema sem LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$. Isto é contrário aos resultados prévios obtidos neste trabalho quando foi inserido LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ no ânodo ou no cátodo separadamente, o que indica a necessidade de um maior gradiente de

concentração entre o cátodo e o ânodo, para que o LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ auxilie no transporte de íons H^+ e na atividade catalítica.

Os diagramas de Nyquist dos MEAS PtNi 15C / PtMo 15A e PtNi 15C / PtMo 15A LI 15AC estão apresentados na Figura 68. O circuito equivalente representativo para os dois sistemas é $LR_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$, conforme pode ser visualizado na Tabela 21.

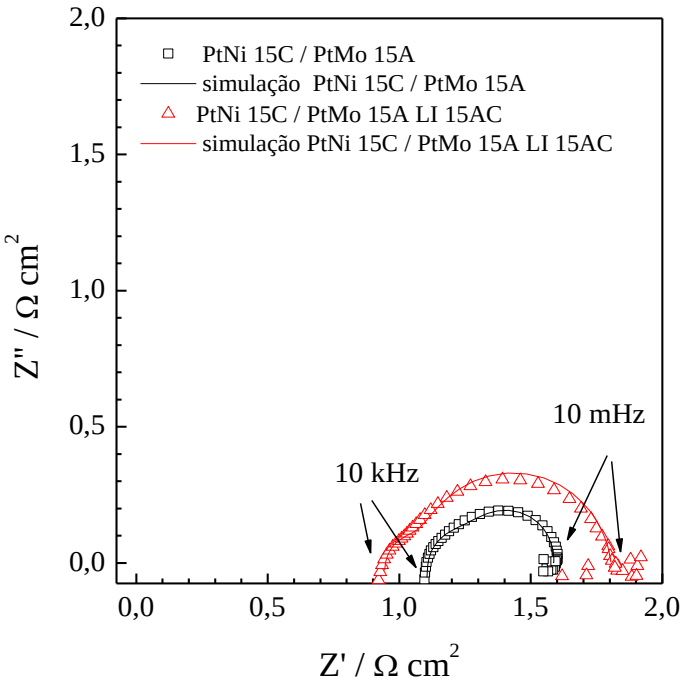


Figura 68 Diagrama de Nyquist dos MEAs PtNi 15C / PtMo 15A (□) e PtNi 15C / PtMo 15A LI 15AC (△) à 0,60 V. Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{O_2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Tabela 21 Dados obtidos pela simulação do circuito elétrico equivalente $R_\Omega(R_1Q_1)(R_{TC}Q_2)$ dos MEAs PtNi 15C / PtMo 15A e PtNi 15C / PtMo 15A LI 15AC.

MEA	R_Ω Ω cm^2	R_1 Ω cm^2	Q_1 mF cm^{-2}	n_1	R_{TC} Ω cm^2	Q_2 mF cm^{-2}	n_2
Sem LI	1,1	0,3	8	1,0	0,2	2	0,93
Com LI 15AC	0,9	0,7	5	0,9	0,1	1	0,95

Ao analisar os dados obtidos pela simulação do circuito elétrico equivalente é possível observar os exatos fenômenos que estão sendo influenciados nestes experimentos. Há uma pequena diminuição na resistência ôhmica na presença do líquido iônico, mostrando um aumento da condutividade eletrolítica no MEA PtNi 15C / PtMo 15A LI 15AC. A R_1 aumenta, enquanto que a R_{TC} diminui. A constante de tempo referente à transferência de carga (τ_2) diminui de 0,0035 s para 0,0001 s, o que é um indicativo de aumento da atividade catalítica, entretanto, a constante de tempo relacionada com os processos de distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás (τ_1) aumenta de 0,0024 s para 0,0035 s no sistema contendo LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$. Esse resultado enfatiza o efeito do líquido iônico como facilitador na reação de transferência eletrônica e da distribuição de gases reagentes parece ser o fenômeno responsável pela diminuição do desempenho da PEMFC com a presença do LI no ânodo e no cátodo, provavelmente devido à diminuição do gradiente de concentração das espécies H^+.

A fim de identificar se o efeito negativo do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ era somente apresentada nos MEAs que contém juntamente PtNi/C no cátodo e PtMo/C no ânodo, o MEA Pt AC com 15 wt.% de LI no ânodo e no cátodo foi montado e analisado por curvas de polarização e EIE. A Figura 69 mostra as curvas de polarização e de potência dos MEAs Pt AC e Pt AC LI 15AC.

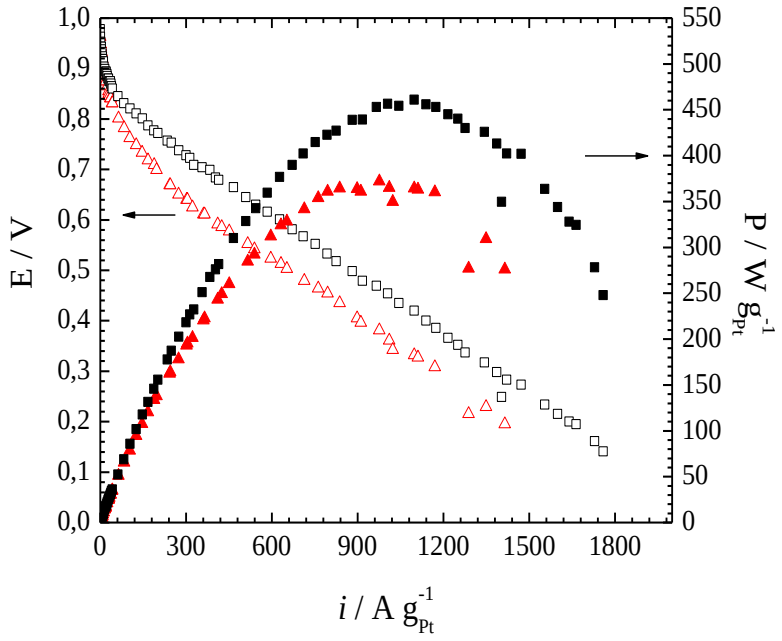


Figura 69 Curvas de polarização (aberto) e de potência (fechado) dos MEAs Pt AC (■) e Pt AC LI 15AC (▲). Membrana Nafion® 117; P_{H_2} = 2 bar, P_{O_2} = 2 bar. T_{PEMFC} = 80 °C.

Os resultados experimentais também mostram uma diminuição das correntes durante a descarga da PEMFC e um menor valor de potência máxima quando é utilizado o MEA que contém somente Pt/C. De forma análoga ao apresentado para o MEA PtNi 15C / PtMo 15A LI 15, houve uma diminuição dos valores da corrente à 0,85 V bem como nos valores de corrente à 0,60 V. Esse resultado evidencia que a redução do desempenho da PEMFC, quando inserido LI em ambos os eletrodos, não está relacionada com o tipo de metal ou liga metálica presente no catalisador, mas sim com a montagem do conjunto membrana-eletrodos.

6 CONCLUSÃO

Os catalisadores PtNi/C e PtMo/C foram sintetizados pelo método de redução via boroidreto de sódio. Todos os materiais apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada e nanopartículas altamente dispersas sobre o carbono suporte, além de diferentes proporções atômicas entre a Pt e o Ni, e a Pt e o Mo. O aumento da quantidade de Ni na mistura conduziu à formação de uma liga intermetálica com menores parâmetro de rede, com relação à Pt pura. A inserção de Ni na rede cristalina da Pt variou de 8 a 21 at.% Ni, enquanto que a quantidade de Ni total nos catalisadores variou de 13 a 44 at.% Ni. Os catalisadores de PtMo/C foram sintetizados com quantidade de Mo total de 15 e 33 at. % Mo e não apresentaram uma variação no parâmetro de rede. As microscopias eletrônica de transmissão mostraram que o tamanho médio das partículas foi similar para todos os materiais sintetizados, sendo estas altamente dispersas sobre o carbono suporte, onde o PtMo/C apresentou o tamanho médio de partícula inferior ao obtido nos materiais de PtNi/C. Desta forma, o método de boroidreto apresentou grande eficiência para a síntese dos materiais nanoestruturados de PtNi/C e PtMo/C.

Os materiais sintetizados foram testados como catalisadores das reações de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio. Os catalisadores PtNi/C e PtMo/C foram ativos para a adsorção/dessorção de hidrogênio. Os catalisadores PtNi/C apresentaram elevada estabilidade eletroquímica em meio ácido, devido à pequena perda de área eletroquimicamente ativa nos picos de adsorção/dessorção do hidrogênio (5-7%). O catalisador PtMo/C apresentou uma perda de 18% na área eletroquimicamente ativa após 1000 ciclos em meio ácido. Contudo, os testes estabilidade mostraram a permanência dos picos da estrutura cristalina cúbica de face centrada para os catalisadores PtMo 15 e PtNi 15 após 1000 ciclos.

O desempenho da PEMFC foi avaliado na presença dos catalisadores de PtNi/C, no cátodo e no ânodo, apresentando um aumento na corrente a 0,85 V, quando comparado com o sistema comercial Pt/C. Além disso, há um aumento na potência máxima (44%) do MEA PtNi 15C, com relação ao MEA Pt AC. Similarmente, o MEA PtNi 15A apresenta maiores valores de corrente à 0,60 V, indicando que o Ni modifica a estrutura eletrônica da Pt, afetando o desempenho da PEMFC tanto no cátodo quanto no

ânodo. Os sistemas testados com os catalisadores PtMo/C evidenciaram que o MEA PtMo 15A fornece um maior valor de corrente máxima e um melhor desempenho da PEMFC quando comparado com os MEAs PtMo 30A e PtAC. A diminuição da resistência à transferência de carga da resistência à distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador são os dois principais fatores que favorecem o desempenho da PEMFC referente ao MEA que contém o catalisador PtMo 15 no ânodo e Pt no cátodo.

O efeito do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ foi avaliado, inserindo 15, 33 e 50 wt.% de LI no cátodo e/ou ânodo. A quantidade de 15 wt.% de LI, no ânodo ou no cátodo, apresentou melhor resposta na PEMFC, tendo um aumento de até 88% na potência máxima. Os principais parâmetros aperfeiçoados foram à diminuição da resistência à transferência de carga e da resistência à distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás. O sistema na presença de LI apresentou o mesmo comportamento quando estudado nos MEAs Pt AC LI 15A, PtMo 15A LI 15A, Pt AC LI 15C e PtNi 15C LI 15C, indicando que a presença do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ melhora o desempenho da PEMFC independentemente do tipo de catalisador e o eletrodo de camada difusora de gás, anódico ou catódico, que este está inserido. O LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ favorece tanto as reações de redução do oxigênio e oxidação do hidrogênio, quanto na transferência protônica na interface eletrodo/membrana. A inserção de 15 wt.% de LI no ânodo e no cátodo, MEAs Pt AC LI 15AC e PtNi 15 C/ PtMo 15A LI 15 AC, apresentaram um desempenho inferior ao comparado àquele sem o LI. O grande responsável por esse resultado é o aumento da resistência a distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás, relacionada à maior quantidade de espécies presentes nos eletrodos de camada porosa.

Os catalisadores à base de PtNi/C no cátodo e PtMo/C no ânodo são uma ótima alternativa para o uso em células a combustível de membrana trocadora de próton, devido ao maior desempenho do dispositivo na presença destes materiais. Esse trabalho tem um caráter altamente inovador ao inserir um líquido iônico nos eletrodos de camada difusora de gás e investigar os fenômenos responsáveis pelo desempenho deste dispositivo. O líquido iônico favorece o desempenho da célula a combustível de membrana trocadora de próton tanto na transferência eletrônica quanto na transferência protônica. Contudo, um gradiente de concentração do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ é necessário

para facilitar a distribuição de gases reagentes através da camada difusora de gás até o catalisador.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Zhang J.; *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamental and Applications*, Springer: Vancôver, 2008.

[2] Crabtree G.W.; Dresselhaus M.S.; Buchanan M. V.; *Phys. Today* **2004**, *57*, 39.

[3] EG&G Technical Services; *Fuel Cell Handbook* Morgantown, 2004.

[4] Gouérec P.; Poletto L.; Denizot J.; Sanchez-Cortezon E.; Miners J.H.; *J. Power Sources* **2004**, *129*, 193.

[5] Mclean G.F.; Niet, T.; Prince-Richard S.; Djilali N.; *Int. J. Hydrogen. Energy* **2002**, *27*, 507.

[6] Neergat M.; Shukla A.K.; *J. Power Sources* **2001**, *102*, 317.

[7] Prakash B.S.; Kumar S.S.; Aruna S.T.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *36*, 149.

[8] Linardi M.; *Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível*, Artliber Ltda: São Paulo, 2010.

[9] Singh M.P.; Singh R.K.; Chandra S.; *Progress in Materials Sci.* **2014**, *64*, 73.

[10] Jung D.H.; Kim C.S.; Shin D.R.; *J. Power Sources* **1998**, *71*, 169.

[11] Chen M.; Ding Y.; Yin G.; *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 443.

[12] Carmo M.; Poco J.G.R.; *Appl. Catal. A: General* **2009**, *355*, 132.

[13] Antolini E.; Gonzalez E.R.; *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *580*, 145.

[14] Neto A.O.; Polanco N.S.O.; da Silva S.G.; dos Santos M.C.; Spinacè E.V.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 10522.

[15] Correa P.S.; da Silva R.F.; Radtke C.; Moreno B.; Chinarro E.; Malfatti C.F.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 9314.

[16] Spinacé E.V.; Neto A.O.; *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 365.

[17] Wang G.; Wang Z.; Du C.; Wang J.; Yin G.; *J. Power Sources* **2010**, *195*, 185.

[18] Seonhwa L.; Kim H.J.; Choi S.M.; Seo M.H.; Kim W.B.; *Appl. Catal. A: General* **2012**, *429*, 39.

[19] Baldo W.R.; Desenvolvimento de um método de preparação de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) In: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2003.

[20] Bockris J.O´M.; Conway B.E.; Yearger E.; White R.E.; *Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Electrochemical Energy Conversion and Storage*, Plenum Press: Nova Iorque, 1981.

[21] Ticianelli E.A.; Ernesto R.; *Eletroquímica Princípios e Aplicações*, Editora Edusp, 2005.

[22] da Silva D.F.; Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C E PtSn/C utilizando feixe de elétrons para aplicação como ânodo na oxidação direta de metanol e etanol em células a combustível de baixa temperatura In: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

[23] Antolini E.; Ticianelli E.A.; *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 263.

[24] Zhang J.; *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamental and Applications*, Springer: Vancôver, 2008.

[25] Perles C.E.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2008**, *18*, 281.

[26] Choi P.; Jalani N. H.; Datta R.; *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, E123.

[27] Martínez-Casillas D.C.; Calderon H.A.; Collins-Martínez V.; Solorza-Feria O.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 1267.

[28] Muraviev D. N.; Ruiz P.; Muñoz M.; *Phys. Stat. Sol.* **2008**, *205*, 1460.

[29] Muthuswamy N.; Fuente J.LG.; Tran D. T.; Walmsley J.; Tsypkin M.; Raaen S.; Sunde S.; Rønning M.; Chen D.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 16631.

[30] Guillén-Villafuerte O.; García G.; Rodríguez J.L.; Pastor E.; Guil-López R.; Nieto E.; Fierro J.L.G.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 7811.

[31] da Silva F.T.; Dalmazzo V.A.; Becker M.R.; de Souza M.O.; de Souza R.F.; Martini E.M.A.; *Ionics* **2013**, *20*. 381.

[32] Franco E.G.; Desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para células a combustível a membrana polimérica trocadora de prótons In: Instituto de pesquisa espaciais e nucleares, São Paulo, 2005.

[33] Greef R.; *Instrumental Methods in Electrochemistry* John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1985.

[34] Pozio A.; Giorgi L.; Antolini E.; Passalacqua E.; *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 555.

[35] Siracusano S.; Stassi A.; Baglio V.; Aricò A.S.; Capitanio F.; Tavares A.C.; *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4844.

[36] Aricò A.S.; Modica E.; Ornelas R.; Gatto I.; Passalacqua E.; Antonucci V.; *J. Power Souces* **2008**, *178*, 525.

[37] Wang Z.B.; Yin G.P.; Lin Y.G.; *J. Power Sources* **2007**, *170*, 242.

[38] Hsieh C.; Chen W.; Hsieh Y.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 15766.

[39] Zhao Y.; Fan L.; Qiu Y.; Yang S.; *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5873.

[40] Antolini E.; Gonzalez E.R.; *J. Power Sources* **2006**, *155*, 161.

[41] Yang H.; Lamy C.; Alonso-Vante N.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11024.

[42] Ayoub J.M.S.; Geraldes A.N.; Tusi M.M.; Spinacé E.V.; Neto A.O.; *Ionics* **2011**, *17*, 559.

[43] Piasentin R,M.; Tusi M.M.; Neto A.O.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 2255.

[44] Zignani S.C.; Gonzalez E.R.; *J. Power Sources* **2009**, *191*, 344.

[45] Carmo M.; Poco J.G.R.; Linardi M.; *J. Power Sources* **2007**, *173*, 860.

[46] Brandalise M.; Piasentin R.M.; Linardi M.; Spinacé E.V.; Neto A.O.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, *5*, 39.

[47] Wang Z.; Yin G.; *Fuel Cells* **2009**, *9*, 106.

[48] de Souza R.F.B.; Calegaro M.L.; Santos E.A.; Martinho H.S.; dos Santos M.C.; *Electrocatal.* **2011**, *2*, 28.

[49] Nagarajan M.; Kalaignan G.P.; Pathanjali G.A.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 14829.

[50] Brandalise M.; Verjulio-Silva R.W.R.; Tusi M.M.; Correa O.V.; Farias L.A.; Linardi M.; Spinacé E.V.; Neto A.O.; *Ionics* **2009**, *15*, 743.

[51] Fang B.; Njoki P.N.; Loukrakpam R.; Wanjala B.; Hong J.; Yin J.; Hu X.; Last J.; Zhon C.; *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8230.

[52] Travitsky N.; Ripenbein T.; Golodnitsky D.; Rosenberg Y.; Burshtein L.; Peled E.; *J. Power Sources* **2006**, *161*, 782.

[53] Martínez-Casillas D.C.; Calderon H.A.; Collins-Martínez V.; Solorza-Feria O.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 12674.

[54] Nepel T.C.M.; Lopes P.P.; Paganin V.A.; Ticianelli E.A.; *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 217.

[55] Santiago E.I.; Ticianelli E.A.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3527.

[56] Ordóñez L.C.; Roquero P.; Sebastian P.J.; Ramírez J.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3147.

[57] Mukerjee S.; Urian R.C.; Lee S.J.; Ticianelli E.A.; McBreen J.; *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1094.

[58] Janssen G.J.M.; Lebedeva N.P.; *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 29.

[59] Bang J.H.; Kim H.; *B. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 3660.

[60] Mukerjee S.; Lee S.J.; Ticianelli E.A.; McBreen J.; Grgur B.N.; Markovic N.M.; Ross P.N.; Giallombardo J.R.; de Castro E.S.; *Electrochem. Solid St.* **1999**, *2*, 12.

[61] Mylswamy S.; Wang C.Y.; Liu R.S.; Lee J.F.; Tang M.J.; Lee J.J.; Weng B.J.; *Chem. Phys. Lett*. **2005**, *412*, 444.

[62] Hassan A.; Carreras A.Trincavelli J.; Ticianelli E.A.; *J. Power Sources* **2014**, *247*, 712.

[63] Padilha J.C.; Brum C.; Martini E.M.A; de Souza M.O.; de Souza R.F.; *J. Power Sources* **2009**, *194*, 482.

[64] Conway B. E.; Bockris J. O'M.; Yeager E.; Khan S.U.M.; White R.E; *Comprehensive treatise of electrochemistry.* Plenum Press:Nova Iorque, 1983.

[65] Antolini E.; *Mat. Chem. and Phys.* **2003**, *78*, 563.

[66] Mukerjee S.; Srinivasan, S.; Soriaga, M.P.; McBreen, J.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1409.

[67] Nørskov J.K.; Rossmeisl J.; Logadottir A.; Lindqvist L.; Kitchin J.R.; Bligaard T.; Jónsson H.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886.

[68] Bing Y.H.; Liu H.S.; Zhang L.; Ghosh D.; Zhang J.J.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2184.

[69] Rao M.L.B.; Damjanovic A.; Bockris J.O'M.; *J. Phys. Chem. B* **1963**, *67*, 2508.

[70] Mukerjee S.; Srinivasan S.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *357*, 201.

[71] Santos L.G.R.A.; Moraes I.R.; Ticianelli E.A.; *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *596*, 141.

[72] Stamenkovic V.R.; Mun B.S.; Wang G.; Ross P.N.; Lucas C.A.; Marković N.M.; *Science* **2007**, *315*, 493.

[73] Cho Y.H.; Jeon T.Y.; Yoo S.J.; Lee K.S.; Ahn M.; Kim O.H.; Cho Y.H.; Lim J.W; Jung N.; Yoon W.S.; Choe H.; Sung Y.E.; *Electrochim. Acta* **2012**, *59*, 264.

[74] Ue M.; *Curr. Top. Electrochem.* **2000**, *7*, 49.

[75] Song Y.Z., X.; Wang, X.; Wang, M.; *J. Power Sources* **2006**, *157*, 610.

[76] Yuyama G.; Yoshida, H.; Sato, T.; *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1401.

[77] Consorti C.S.; de Souza R.F.; Dupont J.; Suarez P.A.Z.; *Quím. Nova* **2001**, *24*, 830.

[78] Franzoi A.C.; Brondani D.; Zapp E.; Moccelini S.K.; Fernandes S.C.; Vieira I.C.; Dupont J.; *Quím. Nova* **2011**, *34*, 1042.

[79] Dupont J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.

[80] Cooper C.D.; Wheatley P.S.; Webb P.B.; Wormald P.; Morris R.E.; *Nature* **2004**, *430*, 1012.

[81] Suarez P.A.Z.; Einloft S.; de Souza R.F.; Dupont J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.

[82] de Souza R.F.; Thiele D.; Ribeiro A.L.; *J. Catal.* **2006**, *241*, 232.

[83] Mastragostino C.; Beninati S.; Lazzari M.; Soav F.; *J. Power Sources* **2007**, *174*, 648.

[84] Caporali A.; Lavacchi A.; Bard U.; *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 534.

[85] Armand M.; *Nature* **2008**, *451*, 652.

[86] Wei A.; *Analytica Chim. Acta* **2008**, *607*, 126.

[87] Xiao F.; Zhao F.; Zeng J.; Zeng B.; *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1550.

[88] Opallo M.; Lesniewski A.; *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *656*, 2.

[89] Saaid I.M.; Mahat S.I.Q.A.; Lal B.; Mutalib M.I.A.; Sabil K.M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 8279.

[90] Padilha J.C.; Trindade L.G.; Martini E.M.A.; de Souza M.O.; de Souza R.F.; *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6483.

[91] Loget G.; Padilha J.C.; Martini E.M.A.; de Souza M.O; de Souza R.F.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 84.

[92] de Souza R.F.; Padilha J.C.; Gonçalves R.S.; Dupont J.; *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 728.

[93] Safavi A.; Kazemi S.H.;Kazemi H.; *Fuel* **2014**, *118*, 156.

[94] Liu Y.J.; Huang Y.Q.; Xie Y.; Yang Z.H.; Huang H.L.; Zhou Q.Y.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *197*, 80.

[95] Xue X.Z.; Lu T.H.; Liu C.P.; Xu W.L.; Su Y.; Lv Y.Z.; Xing W.; *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3470.

[96] Maleki N.; Safavim A.; Tajabadi F.; *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 3820.

[97] Gao J.; Liu J.; Liu W.; Li B.; Xin Y.; Yin Y.; Jungu; Zou Z.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 6115.

[98] Neves L.A.; Beavente J.; Coelhoso I.M.; Crespo J.G.; *J. Membrane Sci.* **2010**, *347*, 42.

[99] Liew C.; Ramesh S.; Arof A.K.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 2917.

[100] Ohno H.; *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons: Nova Iorque, 2005.

[101] Susan M.A.B.H.; Mitsushima S.; Watanabe M.; *Chem. Commun.* **2003**, *15*, 938.

[102] Ye H.; Huang J.; Xu J.J.; Kodiweera N.K.A.C.; Jayakody J.R.P.; Greenbaum S.G.; *J. Power Sources* **2008**, *178*, 651.

[103] Lee S.; Ogawa A.; Kanno M.; Nakamoto H.; Yasuda T.; Watanabe M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9764.

[104] Safavi A.; Momeni S.; Tohidi M.; Khanipour M. P.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 3380.

[105] Safavi A.; Maleki N.; Moradlou O.; Tajabadi F.; *Anal. Biochem.* **2006**, *359*, 224.

[106] Safavi A.; Maleki N.; Tajabadi F.; Farjami E.; *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1963.

[107] Zhao Z.W.; Guo Z.P.; Ding J.; Wexler D.; Ma Z.F.; Zhang D.Y.; Liu H.K.; *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 245.

[108] Lv J.; Feng J.; Li S.; Wang Y.; Wang A.; Zhang Q.; Chen J.; Feng J.; *Electrochim. Acta* **2014**, *133*, 4007.

[109] Silvester D.S.; Ward K.R.; Aldous L.; Hardacre C.; Compton R.G.; *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *618*, 53.

[110] Ye J.S.; Xiao L.; Cui H.F.; Zhang W.; Sheu F.; Lim T.M.; *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 249.

[111] Wang J.Y.; Shao Y.; Zhang S.; Wang Z.; Gao Y.; *J. Power Sources* **2007**, *171*, 331.

[112] Guha A.; Lu W.; Zawodzinski Jr. T.A.; Schiraldi D.A.; *Carbon* **2007**, *45*, 1506.

[113] Deivaraj T.C.; Lee J.Y.; *J. Power Sources* **2005**, *142*, 43.

[114] Cullity B.D.; Stock S.R.; *Elements of X-ray diffraction*; Prentice Hall: Nova Jérsei, 2001.

[115] Chen S.; *Langmuir* **1999**, *15*, 1075.

[116] Cai K.D.; Yin G.P.; Zhang H.; Wang Z.B.; Du C.Y.; Gao Y.Z.; *Electrochem. Commun*. **2008**, *10*, 238.

[117] Bard A.J.; Faulkner L.R.; *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1980.

[118] Cassol C.C.; Ebeling G.; Ferrera, B.; Dupont *J.; Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.

[119] Radimilovic V.; Ross P.N.; *J. Catal.* **1995**, *154*, 98.

[120] Calister Jr. W.D.; Ciência e engenharia de materiais: uma introdução; LTC: São Paulo, 2008.

[121] Angelucci C.A., Nart F.C.; *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7293.

[122] Min M.; Cho J.; Cho K.; Kim H.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4211.

[123] Antolini E.; Passos R.R.; Ticianelli E.A.; *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 263.

[124] Negro E.; *J. Power Sources* **2008**, *178*, 634.

[125] Yuan X.Z.; Sun J.C.; Wang H.J.; Zhang J.J.; *J. Power Sources* **2006**, *161*, 929.

[126] Cho Y.H.; Cho Y.H.; Lim J.W.; Park H.Y.; Jung N.; Ahn M.; Choe H.; Sung Y.E.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 5884.

[127] Silverstein R.M.; Webster F.X.; Kiemle D.J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, LTC: Rio de Janeiro, 1992.

[128] Yuan X.Z.; Wang H.J.; Sun J.C.; Zhang J.J.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 4365.

[129] Thanasilp S.; Hunsom M.; *Fuel* **2010**, *89*, 3847.

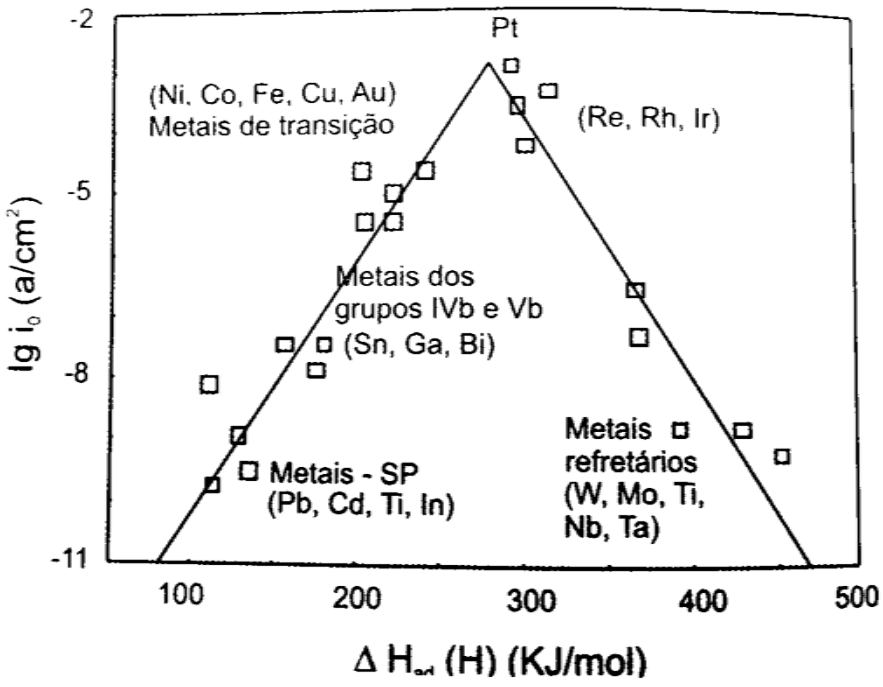
[130] Teliz E.; Díaz V.; Pérez I.; Corengia M.; Zinola C.F.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 14761.

[131] Dieterle M.; Mestl G.; Jäger J.; Uchida Y.; Hibst H.; Schlögl R.; *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2001**, *174*, 169.

[132] Guillén-Villafuerte O.; García G.; Rodríguez J.L.; Pastor E.; Guil-López R.; Nieto E.; Fierro J.L.G.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 7811.

[133] Besnardiere J.; Petrissans X.; Surcin C.; Buissette V.; Mercier T.L.; Morcrette M.; Portehault D.; Cassaignon S.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21208.

ANEXO



Curva de Vulcano para a adsorção de hidrogênio em diferentes metais [8].