



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

LICENCIATURA EM QUÍMICA – FACULDADE DE CIÊNCIAS – BAURU

NICOLAS DE ANDRADE ISHIKI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE INTERMETÁLICOS PtNi COM DIFERENTES
ESTRUTURAS**

BAURU – SP

2017

NICOLAS DE ANDRADE ISHIKI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE INTERMETÁLICOS PtNi COM DIFERENTES
ESTRUTURAS**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de Ciências –
UNESP Bauru para obtenção do grau de
Licenciado em Química, sob a
orientação do Professor Doutor Antonio
Carlos Dias Ângelo**

BAURU – SP

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

NICOLAS DE ANDRADE ISHIKI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE INTERMETÁLICOS PtNi COM DIFERENTES
ESTRUTURAS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de Ciências –
UNESP Bauru para obtenção do grau de
Licenciado em Química, sob a orientação
do Professor Doutor Antonio Carlos Dias
Ângelo

BANCADA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo
Universidade Estadual Paulista

Prof. Dr. Kleper de Oliveira Rocha
Universidade Estadual Paulista

Ma. Francielle Bortoloti
Universidade Estadual Paulista

BAURU
2017

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo, AC, mais do que um professor, um grande amigo que sempre esteve disposto a conversar e me incentivar em situações acadêmicas e pessoais.

Às minhas parceiras e amigas de laboratório Fran e Maria Laura, que me ajudaram em todos os momentos em que precisei.

À todos os professores que participaram de minha graduação, em especial ao Prof. Kleper de Oliveira Rocha que também sempre esteve disposto a me auxiliar.

Aos meus amigos e amigas da Naumteria, DACEL e do curso de química, que estiveram comigo durante todo esse período do TCC.

Ao Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes pelas medidas de DRX, ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais (UNESP-Bauru) pelas medidas de EDX, ao Departamento de Engenharia de Materiais (UFSCar) pelas medidas de HRTEM e ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton pelas medidas de XAS.

Aos meus pais Paula e Niko por todo o apoio financeiro e emocional durante este tempo de graduação.

Ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

“[...] compreendemos a natureza quando resistimos-lhe.”

(Gaston Bachelard)

ISHIKI, NICOLAS A. **Síntese e caracterização de intermetálicos PtNi com diferentes estruturas**, 2017. 37 f. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências, UNESP – Bauru, para obtenção do grau de Licenciado em Química. Bauru, 2017.

RESUMO

Sabe-se que a sociedade atual se desenvolveu com a utilização de energia elétrica, e até hoje é a base da humanidade. Embora o Brasil possua uma condição bastante favorável em relação aos recursos hídricos para a produção de energia hidroelétrica, estas ainda possuem alguns contrapontos como desapropriação e manejo de comunidades atingidas nos desvios de cursos hídricos. É extremamente necessário então dispositivos capazes de gerar energia elétrica numa condição apropriada ao conceito de sustentabilidade. Neste caso as células a combustível (CaC) se encaixam adequadamente por gerarem energia através de combustíveis renováveis e com baixíssima capacidade de poluição. Para as CaCs, a classe dos intermetálicos apresenta-se como ótimos candidatos a materiais eletródicos, incluindo liga metálica, core-shell e intermetálico ordenado, sendo que este último possui uma grande estabilidade físico-química como a estrutura homogênea, superior às análogas ligas metálicas, permitindo assim estudos teóricos mais aprofundados e precisos. As sínteses das nanopartículas de intermetálicos, que funciona como os materiais eletródicos, foram feitas a partir do método de redução dos correspondentes íons metálicos em meio de tetraetilenoglicol (para fases de intermetálicos ordenados), pelo método de microemulsão (para as ligas metálicas) ou via método polirol modificado (para core-shell). Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas como difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x, microscopia eletrônica de transmissão e absorção de raios-x. Possuindo a mesma identidade química e proporções estequiométricas, os intermetálicos apresentaram características diferentes em relação a doação de densidade eletrônica para a banda d da Platina.

Palavras-chave: Intermetálico. Célula a Combustível. Síntese. Nanopartículas.

ISHIKI, NICOLAS A. **Synthesis and characterization of PtNi intermetallics with different structures**, 2017. 37 s. Course completion assignment presented to Faculty of Science, FC UNESP – Bauru, in order to obtain the Licentiate degree in Chemistry. Bauru, 2017.

ABSTRACT

It is known that the current society has developed with the use of electric energy, and to this day it is the basis of humanity. Although Brazil has a favorable condition in water resources for the production of hydropower, these still have some counterpoints as expropriation and management of affected communities in the deviations of water courses. It is extremely necessary then capable devices of generating electrical energy in a condition appropriate to the concept of sustainability. In this case the fuel cells (FCs) fit properly by generating energy through renewable fuels and with very low pollution capacity. For FCs, the intermetallic class presents itself as a good candidate for electrode materials, including metallic alloy, core-shell and ordered intermetallic, being that the later has a great physical-chemical stability as the homogeneous structure, superior to similar alloys, thus allowing more detailed and precise theoretical studies. The synthesis of intermetallic nanoparticles, which functions of electrode materials, were made from the method of reducing the corresponding metal ions tetraethyleneglycol (for the ordered intermetallic phase), by the microemulsion method (for metal alloys) and modified polyol method (for core-shell). The obtained materials were characterized by techniques such as x-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy, transmission electronic microscopy and x-ray absorption spectroscopy. Having the same chemical identity and stoichiometric ratios, the intermetallics presented different characteristics in relation to the electron density donation for the Platinum band d.

Keywords: Intermetallic. Fuel Cell. Synthesis. Nanoparticles.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Funcionamento de uma Célula a Combustível.....	14
Figura 2. Esquema de adsorção do CO no sítio catalítico da Pt (Azul) e o efeito do metal oxofílico (marrom). A) Adsorção em ponte. B) Efeito geométrico e eletrônico. C) Efeito bifuncional.....	15
Figura 3. Modelos ilustrativos para os materiais intermetálicos. (a) Core-shell; (b) Intermetálico Ordenado e (c) Liga Metálica.....	16
Figura 4. Difratogramas de Raios-X do (A) Liga metálica PtNi/C, (B) Core-shell Ni@Pt/C, (C) Intermetálico ordenado PtNi/C. A linha preta refere-se ao perfil obtido e as linhas vermelhas e verdes correspondem aos picos mais intensos dos materiais, obtidos na base de dados Crystmet.....	23
Figura 5. Imagens obtidas através da técnica de HRTEM. Sendo A) Liga metálica, B) Core-shell e C) Intermetálico ordenado.....	27
Figura 6. Histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas (A) Liga metálica PtNi/C, (B) Core-shell Ni@Pt/C, (C) Intermetálico ordenado PtNi/C.....	28
Figura 7. Imagens obtidas com HRTEM e distâncias interplanares estimadas. A) Liga metálica; B) Core-shell e C) Intermetálico Ordenado.....	29
Figura 8. Espectro de XANES para os materiais Pt E-Tek, PtNi: Intermetálico Ordenado, Liga Metálica e Core-shell.....	30
Figura 9. Gráfico em waterfall da intensidade com a variação de potencial na faixa de energia da banda L ₃ da Pt. A) Liga metálica, B) Core-shell e C) Intermetálico Ordenado.....	31
Figura 10. Intensidade da linha branca para os materiais sintetizados de acordo com a variação de potencial aplicado.....	32
Figura 11. Intensidade da linha branca para todos os materiais, nos potenciais de 0,45 V e 0,80 V.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos obtidos pelo Crystmet, de acordo com as respectivas fichas.....	23
Tabela 2. Razão atômica média obtida através da análise de EDX dos materiais nanoestruturados.....	23

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	19
3. METODOLOGIA	19
3.1. Síntese das nanopartículas	19
3.1.1. Liga metálica.....	19
3.1.2. Core-shell	20
3.1.3. Intermetálico ordenado	20
3.2. Caracterização físico-química	21
3.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	21
3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX).....	21
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	21
3.2.4. Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS – região de XANES)	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. Difração de Raios-X (DRX)	22
4.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX)	26
4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	27
4.4. Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS – região de XANES)	30
5. CONCLUSÃO	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

1. INTRODUÇÃO

Através do tempo e da história, a humanidade desenvolveu formas de utilizar fontes de energia provenientes da natureza, proporcionando um grande desenvolvimento econômico e social, mas também diversos problemas relacionados. A utilização da energia se tornou parte do modo de vida, assim é necessário o consumo de grande quantidade de energia, com olhos na sustentabilidade e não deterioração do meio ambiente, fazendo com que a energia limpa esteja sempre atraindo a atenção (OMETTO, 2014).

Os padrões atuais da produção e consumo de energia são baseados em combustíveis fósseis, que gera emissões de poluentes, gases do efeito estufa, além de pôr em risco o suprimento a longo prazo no planeta. É necessário então que os padrões sejam mudados, o que estimula a utilização de energias renováveis (GOLDEMBERG e LUCON, 2007).

A utilização dos combustíveis fósseis, através da queima, como o petróleo, carvão mineral e seus derivados em caldeiras e termoelétricas, liberam no ar substâncias que agravam o efeito estufa aumentando a temperatura média do planeta, como o gás carbônico, metano e dióxido de enxofre (ANEEL, 2005).

O Brasil possui uma condição bastante favorável, em relação ao resto do mundo, na utilização de energia na forma hidroelétrica, devido a grande quantidade de recursos hídricos, e atualmente está investindo em biomassa como cogeração de energia provinda do bagaço da cana. A biomassa da cana-de-açúcar tem se destacado, pois além da produção de etanol, seus subprodutos, como o bagaço e a palha da cana, possuem elevados teores de materiais lignocelulósicos, que são materiais compostos por celulose, fazendo com que se tornem matérias-primas capazes de produzir energia (DIAS et al., 2009).

Porém, segundo SANCHES e FISCH (2005) ao elaborar os modelos energéticos, devem ser considerados os problemas de ordem social, ambiental, econômico e político, promovendo a descaracterização de um certo ambiente onde será atingido, direta ou indiretamente, pela produção da energia. Como comunidades indígenas ou outras comunidades que também são alvos de desapropriação, muitas vezes de forma violenta, para a instalação de usinas hidroelétricas (OLIVEIRA e ZHOURI, 2007).

Normalmente a geração de energia através de combustíveis fósseis possui várias etapas, como a combustão gerando calor, que aquece a água gerando o vapor, que roda as turbinas convertendo a energia térmica em mecânica e finalmente, a energia mecânica é usada para funcionar um gerador. A célula a combustível (CaC) evita todas essas etapas e gera energia a partir de um único processo (BARBIR, 2012).

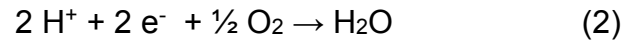
Em 1842 o físico e advogado, Sir William R. Grove (1811-1896) apresentou a bateria voltaica a gás, uma prévia do modelo de funcionamento de uma célula a combustível, onde ele conectou um ânodo de hidrogênio e um cátodo de oxigênio produzindo uma corrente elétrica. Apesar de a célula ter sido construída em 1842 por Grove, os princípios foram descobertos em 1839, pelo cientista alemão Christian Friedrich Schoenbein (1799-1868). Assim em 1845 Grove apresentou a primeira célula a combustível, que consistia em dez células conectadas em série e abastecidas com hidrogênio provido da corrosão de zinco em ácido. Porém com a invenção do motor a combustão por Benz e Daimler e também da grande quantidade de óleo que havia, as CaCs foram esquecidas até o século XX (BOSEL, 2000).

Apenas nas décadas de 60 e 70, a NASA encontrou aplicações para esses dispositivos, primeiramente com a primeira célula à membrana polimérica, que apresentou falhas, não correspondendo às expectativas devido instabilidade da membrana, e depois através do Programa Espacial Apollo, com as células alcalinas, porém sem nenhum impacto no setor civil (WENDT e GÖTZ, 2000). Foi no começo dos anos 90, que o desenvolvimento das células a combustível passou a ganhar maior interesse devido as preocupações com o meio ambiente e também com os recursos na produção de energia. (GARCHE e JÖRISSEN, 2015).

Em princípio, as CaCs são baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, geralmente hidrogênio (APPLEBY e FOULKES, 1989). O hidrogênio é então oxidado a prótons em um eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons, segundo a reação:



No eletrodo oposto, também de difusão gasosa, considerando-se as células a membrana trocadora de prótons (meio ácido), tem-se a reação:

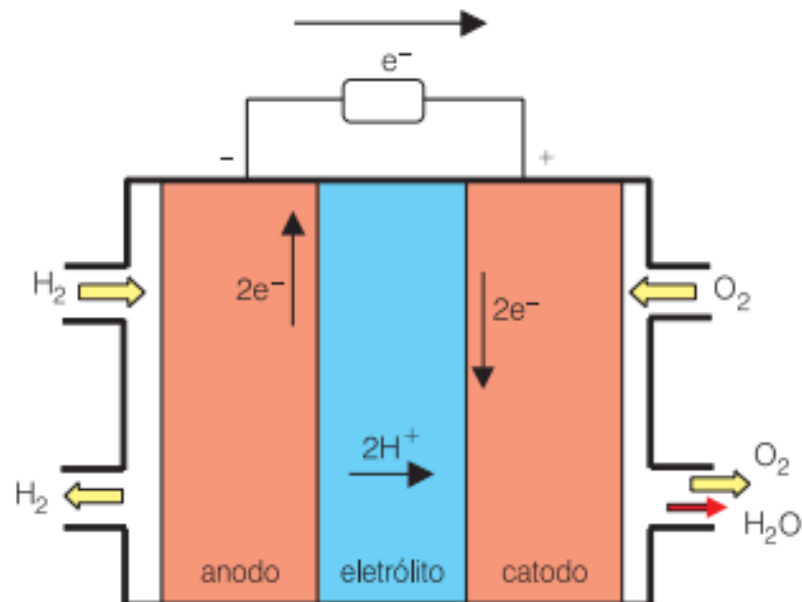


A reação global, é acompanhada de liberação de calor e pode ser escrita da seguinte forma:



A figura 1 a seguir ilustra o funcionamento de uma célula a combustível de acordo com as equações citadas:

Figura 1. Funcionamento de uma Célula a Combustível.



Fonte: usp.br

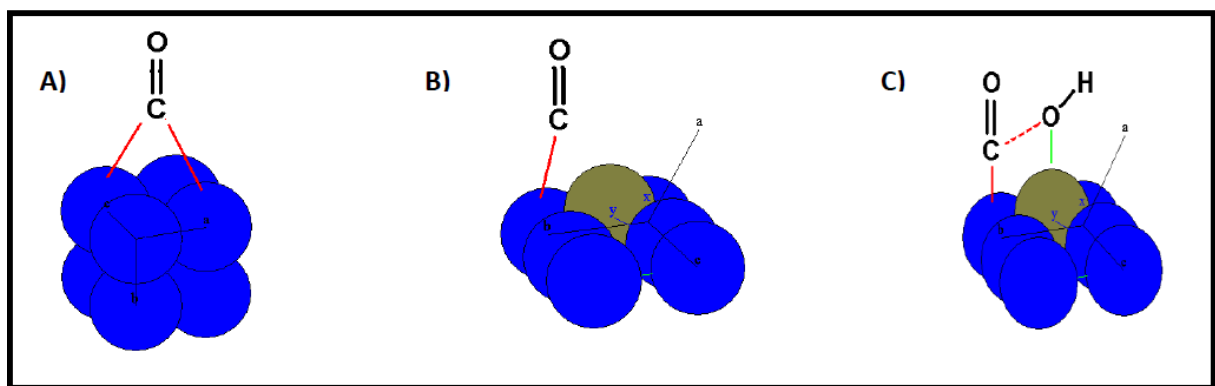
As células são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado: Células de óxidos sólidos (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell); Carbonatos fundidos (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell); Células de membrana trocadora de prótons (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell); Célula a combustível alcalina (AFC, Alkaline Fuel Cell) e a Célula a Combustível de ácido fosfórico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell) (CARRETTE et al., 2001).

A Platina se apresenta como o eletrocatalisador mais eficiente utilizado nas CaCs, porém quando se utiliza hidrogênio provindo de reforma catalítica há a formação de CO, o principal intermediário na oxidação de álcoois, e por possuir uma

forte interação com a Platina, adsorve-se em seus sítios ativos envenenando a superfície eletrocatalítica, comprometendo o seu rendimento e eficiência (VIELSTICH, 1970; GONZALEZ, 2000). Para contornar este problema utiliza-se também um segundo metal e um suporte de carbono, onde este metal, normalmente não nobre, diminui a susceptibilidade dos sítios da Platina e ainda, através do mecanismo bifuncional, o segundo metal que possui caráter oxofílico pode promover a formação de espécies oxigenadas, que oxidam o CO_{ads} a CO_2 em potenciais menos positivos. (WATANABE e MOTTO, 1975).

Além do mecanismo bifuncional há o efeito eletrônico fornecido pela adição do outro metal, onde a espécie inserida irá alterar propriedades eletrônicas do metal de início, proporcionando um possível sítio eletrocatalítico mais efetivo (KOPER, 2004), e por último o efeito geométrico que corresponde ao rearranjo dos átomos, alterando a distância entre eles, sendo estes dois últimos efeitos intimamente ligados às propriedades de adsorção (Fig. 2). De acordo com Leonard et al. (2011) o Níquel é um metal não-nobre de caráter oxofílico e quando adicionado à Platina apresenta uma melhora do desempenho catalítico proporcional ao aumento de sua quantidade (SANTOS, 2006).

Figura 2. Esquema de adsorção do CO no sítio catalítico da Pt (Azul) e o efeito do metal oxofílico (marrom). A) Adsorção em ponte. B) Efeito geométrico e eletrônico. C) Efeito bifuncional.



Fonte: GIANNETTI; ALMEIDA; AGOSTINHO. Ilustrado por A. C. D. Ângelo(2016).

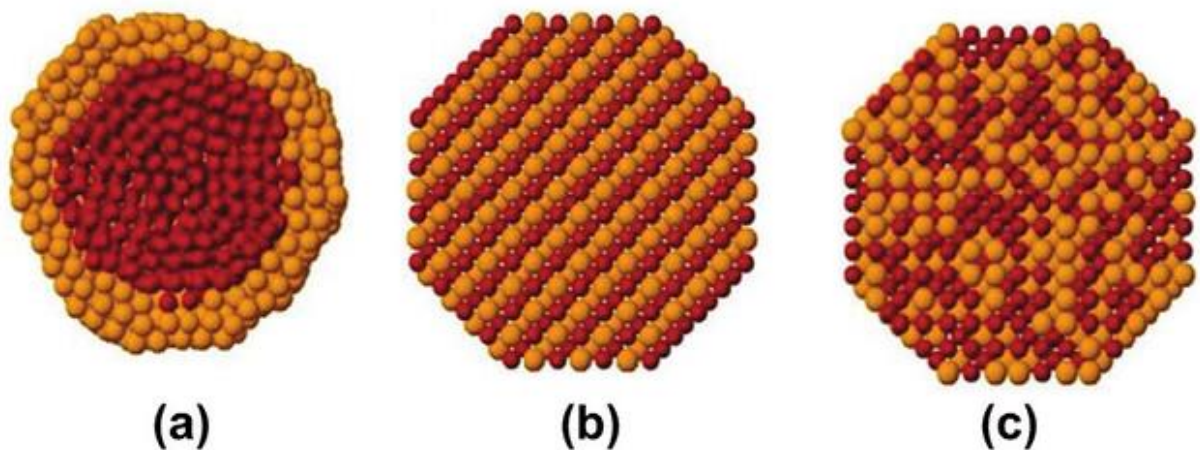
A junção de dois ou mais metais é chamada de intermetálico, composto intermetálico é uma designação de uma classe com uma gama infinita de compostos formados por mais de um metal. Neste contexto, temos a inclusão de ligas metálicas, intermetálicos ordenados, alguns íons complexos onde há a interação com mais do que um íon metálico, materiais do tipo “core-shell”, entre outros (Fig. 3). As ligas

metálicas são soluções sólidas que usualmente não apresentam ordenação característica, analisando um diagrama de uma liga metálica observa-se um número infinito de composições que podem ser alcançadas, elas são amplamente estudadas como materiais alternativos aos metais nobres, para uma melhor eficiência em dispositivos eletroquímicos. Porém a dificuldade de estudo de um material sem homogeneidade em sua estrutura incentivou a procura em materiais como clusters e intermetálicos ordenados.

Os intermetálicos ordenados, diferentemente das liga metálicas, possuem um corpo homogêneo, logo em qualquer parte do material será a mesma composição, isso porque os novos metais não se encaixam nos interstícios da estrutura cristalina do metal solvente, e o que acontece de verdade é uma fusão criando uma nova rede cristalina, em um arranjo ordenado e periódico (ANGELO, 2014).

Já as partículas do tipo core-shell, que recebem esse nome por serem constituídas normalmente por um núcleo (core) de um metal não nobre e um escudo ou casca (shell) de um metal nobre, elas modulam algumas respostas ópticas e magnéticas do metal core, além da proteção ao metal não nobre em relação à corrosão de soluções ou da atmosfera (CHEN et al., 2008).

Figura 3. Modelos ilustrativos para os materiais intermetálicos. (a) Core-shell; (b) Intermetálico Ordenado e (c) Liga Metálica.



Fonte: Adaptado de WU; KUSADA; KITAGAWA (2016).

É possível encontrar na literatura alguns autores que estudaram os materiais Pt e Ni como intermetálicos, seja para detecção de glicose em urina humana (GAO et al. 2011), reforma catalítica de metano, etanol e acetona (MORAES et al. 2015),

hidrogenação hidrolítica da celulose (LIANG et al. 2014) e melhora da performance em células a combustível (NAVARRO et al. 2015).

Lee et al. (2012) sintetizaram o material PtNi/C em diferentes proporções atômicas, 3:1, 2:1 e 1:1, com a intenção de ser um eletrodo para catalisar o glicerol em meio ácido, caracterizou-os com as técnicas de DRX, MET, EDX, ICP-AES e XPS, e com as avaliações eletroquímicas concluíram uma melhor atividade eletrocatalítica fornecida pela adição do Ni, em relação ao material Pt/C. Segundo os autores, a maior efetividade do eletrodo ocorre por causa da modificação do parâmetro de rede do material, que teve a reação favorecida, além da modificação eletrônica que promoveu a eletro-oxidação do glicerol.

Do et al. (2015) também sintetizaram ligas PtNi suportadas em carbono em várias proporções para uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons. Em todas as estequiometrias identificaram a formação da liga PtNi e repararam que com o tratamento térmico, através do aumento de temperatura, os picos obtidos se tornaram mais nítidos e as respectivas larguras diminuíram, onde propõem que a transição das partículas do metal de fase amorfa para cristal e o aumento delas no processo de formação da liga seja a causa. Constataram também uma melhora dos resultados eletroquímicos em relação ao catalisador Pt/C.

Oliveira (2012) trabalhou com materiais core-shell Ni@Pt/C e Co@Pt/C e observaram melhores resultados eletroquímicos em relação à Pt/C. Observaram que as estruturas evoluem para materiais do tipo hollow ou Pt, com pouca quantidade do metal não nobre, tendendo a zero depois de longo tempo de ciclagens. As nanopartículas hollow apresentou maiores atividades e atribuiu-se ao efeito eletrônico induzido pelos átomos de Ni e Co remanescentes.

Moraes et al. (2015) fizeram a adição de Pt no catalisador de Ni/CeO₂ e notou uma nova fase de Ni através dos resultados de XANES, além de observar uma redução da perda de atividade catalítica em relação ao eletrocatalisador inicial.

Torna-se de extrema importância o estudo das estruturas que envolvem estes intermetálicos já que, segundo Cui et al. (2012), na maioria dos estudos de PtNi, são as imperfeições da geometria e a superfície ativa que tornam as eletro-oxidações destes materiais menos eficientes.

Existem vários fatores que influenciam diretamente na atividade eletrocatalítica do material e podemos trabalhar através da seguinte equação:

$$\mu_e^\alpha = \mu_c^\alpha + z.F.\phi \quad (4)$$

Onde: μ_e^α é o potencial eletroquímico da espécie na fase α ; μ_c^α é o potencial químico da mesma espécie na mesma fase; z é a carga da partícula; F é a constante de Faraday e ϕ é o potencial do eletrodo onde está inserida. Como os intermetálicos agem como um sítio de adsorção superficial, pode-se considerar o seu potencial químico através da equação proposta, e este potencial μ_c^α também está intimamente ligado ao ambiente químico, assim como mostra a equação 5:

$$\mu_c^\alpha = \mu^o + \chi_{int}^\alpha \quad (5)$$

Onde: μ^o é a capacidade química da natureza da espécie e χ_{int}^α é a sua capacidade de interação com o meio em que está inserida, o que corresponde à adição do Ni. Logo, com a informação das duas equações é possível inferir a potencialidade do material sintetizado de acordo com as variadas estruturas de estudo, já que o ambiente será diferente de acordo com a interação em relação à vizinhança através de suas estruturas geométricas e os efeitos resultantes destas interações.

Com as informações expostas nesta introdução, percebe-se que, as diferentes estruturas intermetálicas podem gerar também propriedades distintas, que irão proporcionar alterações nas características eletrônicas do sítio ativo superficial, influenciando diretamente na atividade eletrocatalítica do material. Observa-se que cada tipo de estrutura fornece uma interação diferente com o metal de início Pt, porém ainda faltam na literatura resultados principalmente a respeito da configuração de intermetálico ordenado. Portanto este trabalho tem o intuito de contribuir à respeito das estruturas dos materiais PtNi para esta área de pesquisa, através das caracterizações físico-químicas e os possíveis resultados obtidos.

2. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho é sintetizar nanopartículas PtNi em configurações de liga metálica, core-shell e intermetálico ordenado, todos suportados em carbono. Com interesse em verificar, através de caracterizações físico-químicas, o efeito que o ordenamento do material e sua estrutura cristalina possa apresentar.

3. METODOLOGIA

Os materiais bimetálicos de Pt e Ni foram sintetizados nas suas formas de liga metálica, core-shell e intermetálico ordenado, suportados em carbono Vulcan XC72 (Cabot®) previamente tratado por um processo térmico em atmosfera inerte de Argônio (White Martins®) a 400 °C por 4 horas, este procedimento foi adotado para a remoção de impurezas que poderiam estar adsorvidas sobre o carbono (GROLLEAU et al., 2008).

A proporção utilizada para as sínteses foi de 20% em peso dos metais e 80% em peso do suporte.

3.1. Síntese das nanopartículas

3.1.1. Liga metálica

A síntese da liga foi baseada no método da microemulsão, que consiste num sistema formado por água e óleo (dois líquidos imiscíveis), estabilizados por um surfactante (ERIKSSON et al., 2004).

Em um balão de três bocas, foi adicionado o suporte disperso em 40 mL de água e após 30 minutos foi adicionado o Acetato de Níquel II tetrahidratado (SigmaAldrich 98%) dissolvido em água e o surfactante, Dioctil Sulfoctanoato de Sódio (SigmaAldrich, 98%) dissolvido em 20 mL de n-heptano (Merck, 99%), o Ácido Oleico (SigmaAldrich®, 99%) e a Oleinamina (Sigma-Aldrich, 70%). Foram aguardados novamente 30 minutos e adicionado o agente redutor Borohidreto de Sódio (Sigma-Aldrich, 98%). Transcorridos 30 minutos colocou-se o sal que contém o metal de maior potencial de redução o Ácido Hexacloroplatínico IV (SigmaAldrich®, 99,9%). Esse sistema foi mantido sob agitação por 12h e o produto obtido foi lavado com etanol (Merck, 96%), acetona (Dinâmica®, 99,5%) e água deionizada por meio de centrifugação e seco em estufa a uma temperatura de 60 °C. Por fim as nanopartículas foram tratadas termicamente por 1 hora a uma temperatura de 300 °C sob atmosfera

de gás argônio para eliminar resquícios de materiais de síntese porventura remanescentes.

3.1.2. Core-shell

O material core-shell foi sintetizado via método polirol modificado com base no trabalho de Chen e colaboradores (CHEN et al., 2008).

Montou-se o sistema com um agitador magnético, uma manta aquecedora e um balão de três bocas de 100 mL. O suporte foi adicionado ao balão juntamente com 10 mL de Tetraetilenoglicol (TEG) (Merck®, 98%) e deixado sob agitação em atmosfera de N₂ (White Martins®) por cerca de 20 minutos. Logo dissolveu-se hidróxido de sódio (Merck®, p.a.) e o Acetato de Níquel II tetrahidratado em 20 mL de TEG cada e adicionou-se ao balão, mantidos sob agitação por 30 minutos. Adicionou-se na mistura 155 µL de ácido oleico e 299 µL de oleinamina, elevou-se a temperatura até 138 °C. Nessa temperatura adicionou-se o agente redutor Borohidreto de Sódio dissolvidos em 5 mL de TEG. Após 40 minutos adicionou-se a solução contendo o Ácido Hexacloroplatínico IV em 15 mL de TEG. Passados 60 minutos o balão foi deixado descansando sob agitação e atmosfera de N₂. O material foi lavado com etanol, acetona e água deionizada, sendo centrifugado e seco em estufa a 40 °C, em seguida tratado em forno por 1 hora a 315 °C em atmosfera de Argônio.

3.1.3. Intermetálico ordenado

O método de síntese para a preparação das nanopartículas intermetálicas ordenadas foi baseado no processo de redução por polirol descrito no trabalho de Cable e Schaak (CABLE; SCHAAK, 2005), com algumas modificações.

Em um balão de três bocas, foram homogeneizados em 40 mL de TEG o suporte, e em 20 mL cada um, o Ácido Hexacloroplatínico IV, Acetato de Níquel II tetrahidratado, 680 mg de Polivinilpirrolidona (PVP) (SigmaAldrich®), 229 µL de Oleinamina e 160 µL de Ácido Oleico, por meio da agitação em um banho ultrassônico. Um sistema de refluxo foi montado e a solução foi deaerada e agitada por 45 min sob atmosfera de gás nitrogênio (White Martins, 5.0). Lentamente adicionou-se 100 mg do agente redutor Borohidreto de Sódio, previamente dissolvido em 10 mL de TEG. Iniciou-se o aquecimento sob atmosfera de gás nitrogênio e agitação constante, sendo este sistema mantido por 4 horas, na temperatura de 260 °C. Com o término dessa

etapa o material foi lavado através de uma Centrífuga Excelsa® II Modelo 206 BL com acetona e etanol. Após a lavagem as nanopartículas foram submetidas a uma Estufa de Secagem e Esterilização Modelo 315 SE por 24 horas, a 60 °C. Para remover impurezas orgânicas que pudessem estar contidas sobre as nanopartículas, os materiais foram tratados termicamente por 1 hora a uma temperatura de 300 °C sob atmosfera de gás argônio em um forno resistivo de temperatura controlável.

3.2. Caracterização físico-química

3.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização dos materiais nanoestruturados foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Funcionais Nanoestruturados (LDMFN), UNESP/Bauru, utilizando a técnica de Difração de Raios – X (DRX), pelo método de pó, através de um difratômetro RIGAKU, MiniFlex600, cuja fonte de radiação foi um cátodo de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) gerada em 40 kV e 15 mA. Os difratogramas foram registrados em 2θ variando de 20 a 90° (exceto core-shell até 80°), com velocidade de varredura de 10°C/min e varredura de degrau de 0,04°.

3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX)

A técnica de EDX foi realizada através de um detector de EDX da Oxford Instruments, utilizando uma tensão de 15 kV e workdistance de 10 a 8mm, acoplado a um Microscópio Eletrônico Zeiss, modelo LS-15 Evo. Estas análises foram feitas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP/Bauru.

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As imagens de HRTEM foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI G² F20, com 200 kV de aceleração e câmera HRTEM da Gatan no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa / UFSCar).

3.2.4. Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS – região de XANES)

Os espectros XANES na borda Pt L₃ (11,564 eV) foram medidos na linha de luz D06A-DXAS do Laboratório Brasileiro de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). O D06A-DXAS é uma linha de luz dispersiva equipada com um monocromador de Si (1

1) com curva de focagem, operando no modo Bragg, que seleciona a largura da banda de energia de raios-x (11.400-12.000 eV) e com um detector de estado sólido CCD 1152 x 1242 (500 x 900) com pixels que converte raios-x em luz visível para análise do espectro. As amostras foram preparadas suportadas em uma pastilha contendo uma pasta pressionada sobre uma fita de fibra de carbono.

Os métodos voltamétricos de resolução XANES foram adquiridos durante a medição *in situ* em uma célula acrílica preparada para o modo de transmissão. Para o contato elétrico do eletrodo foi utilizado um fio de ouro em contato com manta de fibra de carbono de pastilhas suportadas, uma malha de Pt foi utilizada como o contra eletrodo e um eletrodo de reversível de hidrogênio (ERH) H₂ / Pt como referência. Uma solução KOH 0,5 M foi utilizada como eletrólito e para o monitoramento do potencial do eletrodo foi utilizado um potenciostato Autolab.

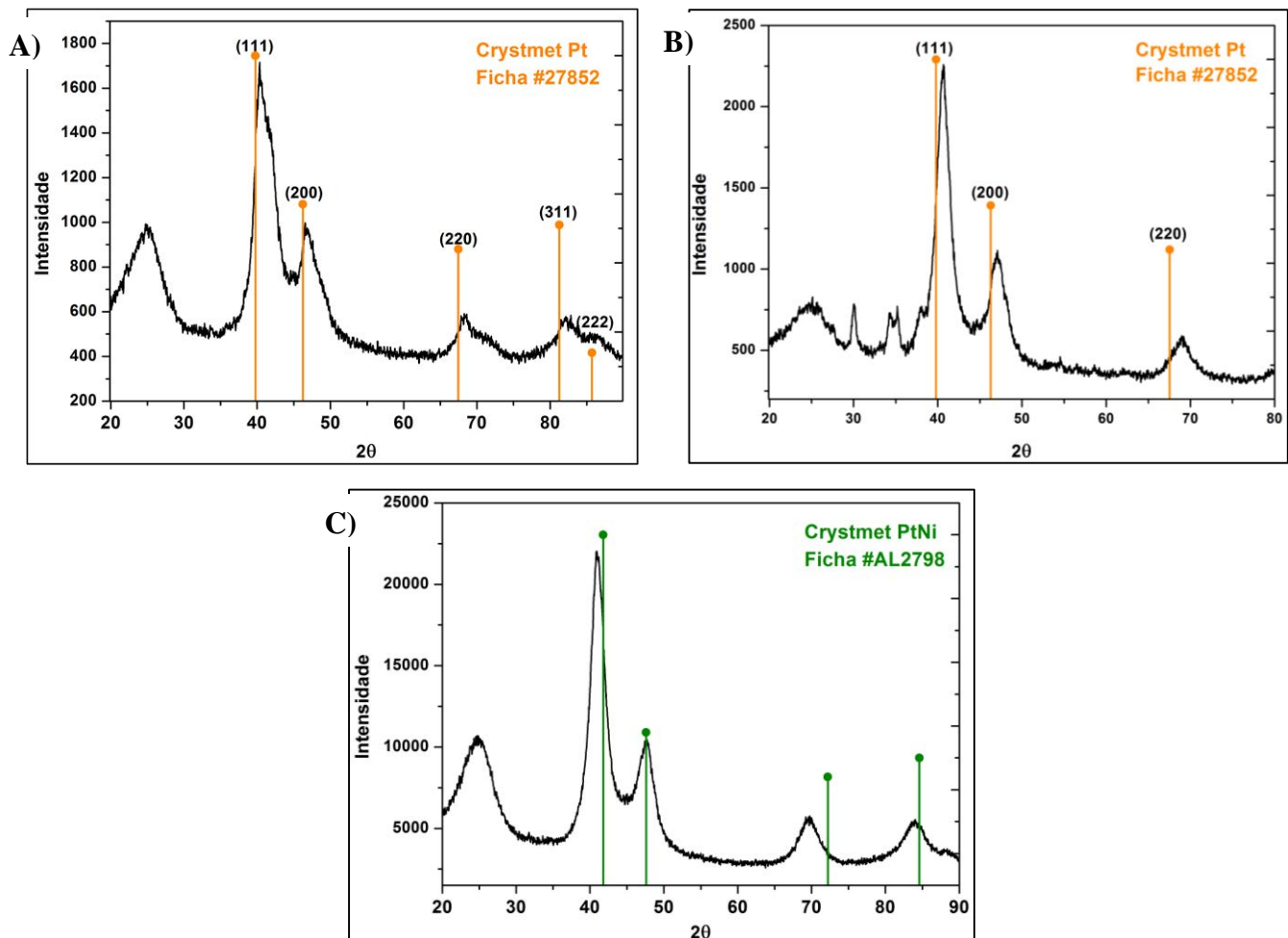
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difração de Raios-X (DRX)

Através da difração de Raios-x foram obtidos difratogramas para cada amostra de PtNi (Fig. 4) nas diferentes estruturas de liga metálica, core-shell e intermetálico ordenado. Comparou-se então com a base de dados Crystmet (WHITE, RODGERS, LE PAGE, 2002), utilizando as fichas cristalográficas de Pt (ID: 27852), Ni (ID: AL3274) e de PtNi (ID: 29105) onde foram utilizados os quatro picos de maiores intensidades.

Os picos de DRX da platina (ID: 27852) em 2θ correspondem a: 39,8° (111), 46,3° (200), 67,5° (220), 81,3° (311) e 85,8° (222), para o níquel (ID: AL3274) os valores de 2θ são: 44,5° (111), 51,8° (200) e 76,4° (222).

Figura 4. Difratogramas de Raios-X do (A) Liga metálica PtNi/C, (B) Core-shell Ni@Pt/C, (C) Intermetálico ordenado PtNi/C. A linha preta refere-se ao perfil obtido e as linhas alaranjadas e verdes correspondem aos picos mais intensos dos materiais, obtidos na base de dados Crystmet.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No material sintetizado os picos de DRX obtidos para a liga (Figura 4.A) foram aproximadamente de: 40° , 46° , 68° , 83° e 86° que se encontram bem próximos aos picos da platina cúbica de face centrada (FCC) e podem ser indexados, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311) e (222). Observa-se um pequeno deslocamento dos picos obtidos para a direita, no sentido de valores maiores dos ângulos, esse desvio indica uma interação do metal não nobre (níquel) com a rede cristalina do metal nobre (platina) e a formação da liga PtNi na estrutura cúbica da Pt (DO et al, 2015)

Além do pico em 25° que representa o suporte carbono, não há nenhum pico de níquel ou seus óxidos, porém apenas com a técnica de DRX não podemos descartar a existência dessas espécies, pois elas podem se encontrar em fases amorfas ou em pequenas quantidades (ZIGNANI, 2009).

Foi possível também calcular o teor de níquel na liga metálica através da lei de Vegard (NISHIKAWA, 2010) na equação 6:

$$x_{exp} = x_{liga} \frac{\alpha_{Pt} - \alpha_{exp}}{\alpha_{Pt} - \alpha_{liga}} \quad (6)$$

onde: x_{exp} é a fração molar do metal presente na liga da amostra; α_{exp} é o valor experimental do parâmetro de rede; $\alpha_{Pt} = 3,94 \text{ \AA}$, parâmetro de rede da platina e $\alpha_{liga} = 3,750 \text{ \AA}$, parâmetro de rede da liga PtNi, obtidos pela base de dados do Crystmet. O teor de níquel obtido na liga foi de 15,78%, abaixo do esperado de 50% de acordo com a proporção molar utilizada na hora da síntese, este resultado pode ser explicado por possível presença de óxidos de níquel, porém em suas fases amorfas (SANTOS, 2006).

Para o material core-shell (Figura 4.B) os picos da síntese, obtidos pelo DRX foram próximos de 41° , 48° e 69° , se assemelhando então aos picos da platina pura com um pequeno deslocamento de ângulos maiores, indicando uma interação do níquel metálico com a rede cristalina da platina. No caso do core-shell, o DRX é determinado pela casca, equivalente nesse caso à platina, que atua como shell, e da pequena contração na estrutura da casca que faz com que os picos se alterem (WANG et al, 2012).

Utilizando-se o valor da intensidade do pico (220) calculou-se para liga e core-shell o parâmetro de rede, sendo que para o core-shell foi utilizado o parâmetro da casca (shell) de Pt, através da equação:

$$\alpha_{CFC} = \frac{\lambda_{k\alpha_1} \sqrt{2}}{\text{sen } \theta_{m\acute{a}x}} \quad (7)$$

onde: α é o parâmetro de rede; λ é o comprimento de onda da radiação do Cu ($k\alpha_1$), sendo então, $1,54056 \text{ \AA}$ e Θ é a metade do valor do pico (220) em graus.

O valor encontrado para o parâmetro de rede da liga foi de $3,88 \text{ \AA}$, mostrando que houve então uma ligeira contração no parâmetro de rede da platina cristalina, que de acordo com WHITE, RODGERS e LE PAGE(2002), corresponde a $3,94 \text{ \AA}$. Este resultado pode ser explicado pelo menor diâmetro do raio atômico do níquel de $0,1246 \text{ nm}$ em relação ao raio atômico da platina de $0,1387 \text{ nm}$ (CALISTER JR., 2008). O

menor raio atômico do Ni facilita esta contração do parâmetro de rede do metal solvente Pt, onde substitui-se átomo de Pt por Ni (VARSHNEY. et al. 2017).

Para o material core-shell o valor foi de 3,85 Å. Comparando-se então o valor obtido com o correspondente da platina (3,94 Å), houve também uma pequena contração na distância dos átomos de platina no material sintetizado, indicando a formação do material Ni@Pt (CAMACHO et al. 2013). Além disso não foi observado nenhum pico de níquel, indicando que foi envolto por uma camada de platina. Alguns picos como em 25° representam o suporte, e os picos em 30°, 34° e 35° são de óxidos de platina (respectivamente PtO, PtO₂, Pt₃O₄) onde, embora a síntese tenha sido feita em atmosfera inerte, a formação destes óxidos pode ter ocorrido no pós-tratamento do material (CHEN, et al. 2008).

Com a Figura 4.C do intermetálico ordenado foi possível comparar os picos obtidos nos ângulos de 2 θ (41°, 48°, 70° e 84°) com os quatro picos de maior intensidade da ficha cristalográfica de PtNi tetragonal, correspondente aos planos (111), (200), (220) e (311) com alguns deslocamentos. As estruturas cúbica (referente à Pt) e tetragonal são parecidas, diferindo-se apenas em uma dimensão (Tabela 1) e por isso apresenta um difratograma semelhante com a liga metálica, porém, de acordo com a base Crystmet, os valores de 2 θ obtidos se aproximam mais da estrutura intermetálica ordenada, mas não foi encontrada uma explicação para os deslocamentos observados.

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos obtidos pelo Crystmet, de acordo com as respectivas fichas.

Material	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede (Å)		
			a	b	c
Pt – ID:27852	Cúbico	<i>Fm-3m</i> (225)	3,923	3,923	3,923
PtNi – ID:29105	Tetragonal	<i>P4/mmm</i> (123)	3,815	3,815	3,582

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX)

De modo a calcular a razão atômica média dos elementos de cada material (Tabela 2), aplicou-se a técnica de EDX em cinco pontos diferentes das amostras e para o tratamento dos dados fez-se as médias dos valores.

Tabela 2. Razão atômica média obtida através da análise de EDX dos materiais nanoestruturados.

Material	Razão		Razão Atômica	
	Atômica Nominal		EDX	
	Pt	Ni	Pt	Ni
PtNi/C – Liga metálica	1	1	1,1	1,0
Ni@Pt/C – Core-shell	1	1	1,0	1,2
PtNi/C – Intermetálico Ordenado	1	1	1,1	1,0

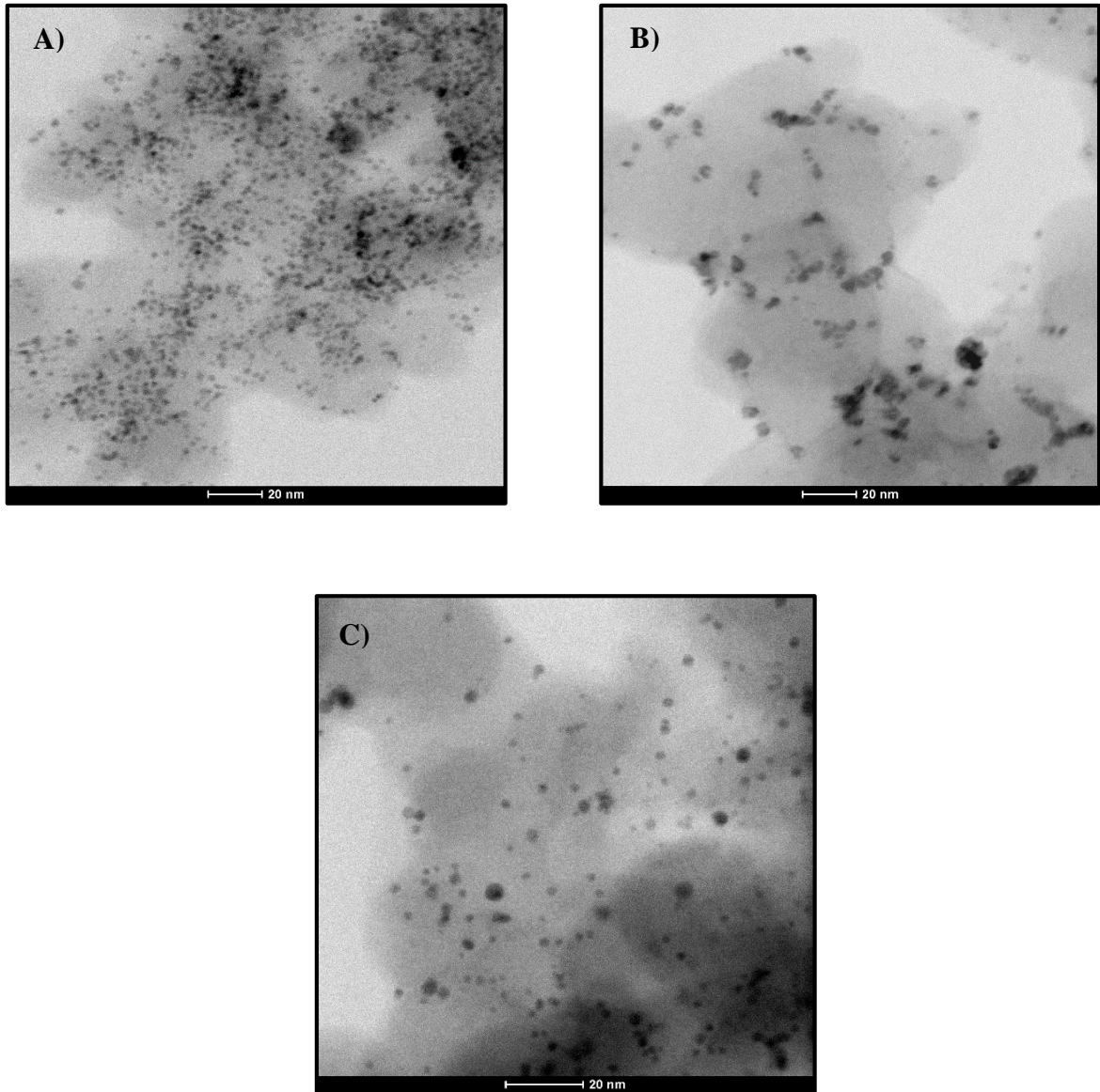
Fonte: Elaborado pelo autor.

As proporções obtidas foram próximas à desejada, de acordo com a Tabela 2, onde atingiram-se valores muito próximos à razão nominal de 1:1 (Pt:Ni). Isto mostra também que, mesmo que houve pequenas variações da proporção esperada, os métodos de síntese, principalmente a relação das massas entre os metais e o suporte foram eficazes.

4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As imagens obtidas através da técnica de HRTEM são mostradas na figura 5.

Figura 5. Imagens obtidas através da técnica de HRTEM. Sendo A) Liga metálica, B) Core-shell e C) Intermetálico ordenado.

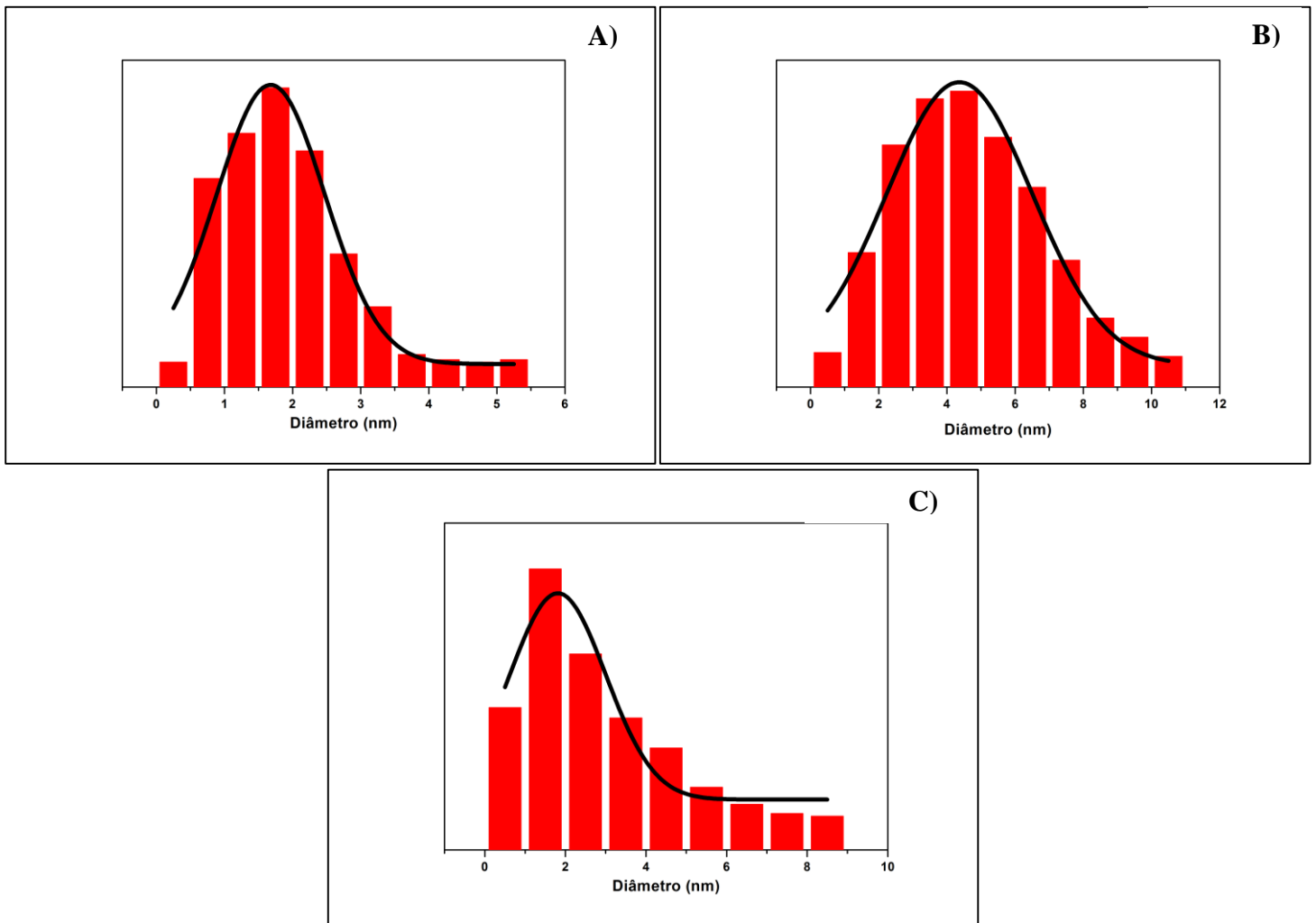


Fonte: Elaborado pelo autor.

Através desta técnica pode-se observar uma boa dispersão das partículas, com poucos pontos onde houve algumas aglomerações, que evidencia a necessidade de um maior esforço na parte experimental, para que as dispersões sejam melhores e as partículas mais bem distribuídas.

Foi possível também estimar o tamanho médio das partículas através do software ImageJ, os resultados são apresentados na forma de histogramas na figura 6.

Figura 6. Histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas (A) Liga metálica PtNi/C, (B) Core-shell Ni@Pt/C, (C) Intermetálico ordenado PtNi/C.

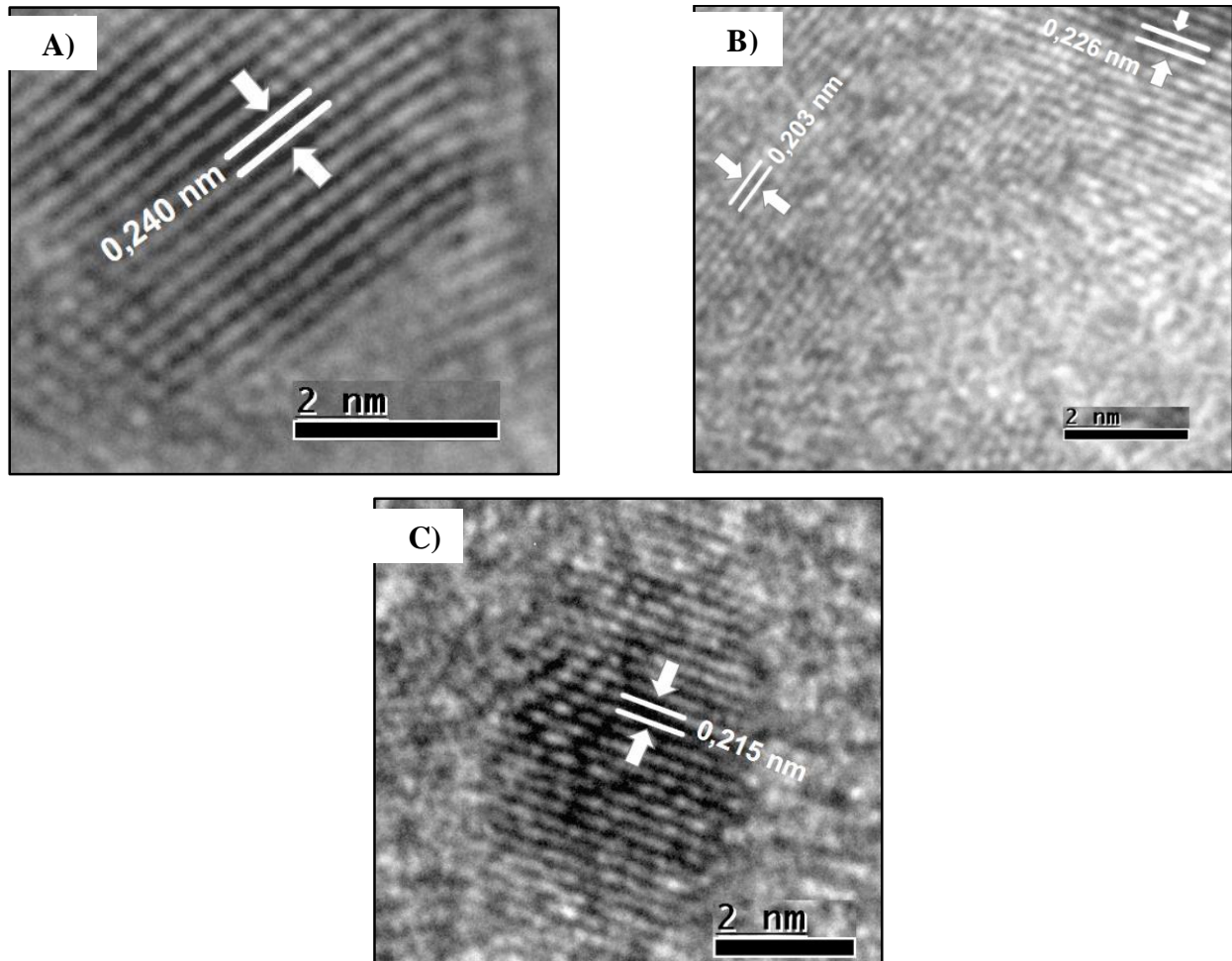


Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os histogramas da figura 6 obteve-se que o tamanho médio das partículas foi de aproximadamente 2 nm para a liga e o intermetálico ordenado, porém para o material core-shell o tamanho chega ao dobro com aproximadamente 4 nm. Alguns valores altos são devido às aglomerações das partículas já citadas.

Foi possível também estimar as distâncias interplanares (Fig. 7) dos 3 materiais de estudo através das imagens obtidas desta mesma técnica, com o auxílio do software ImageJ.

Figura 7. Imagens obtidas com HRTEM e distâncias interplanares estimadas. A) Liga metálica; B) Core-shell e C) Intermetálico Ordenado.



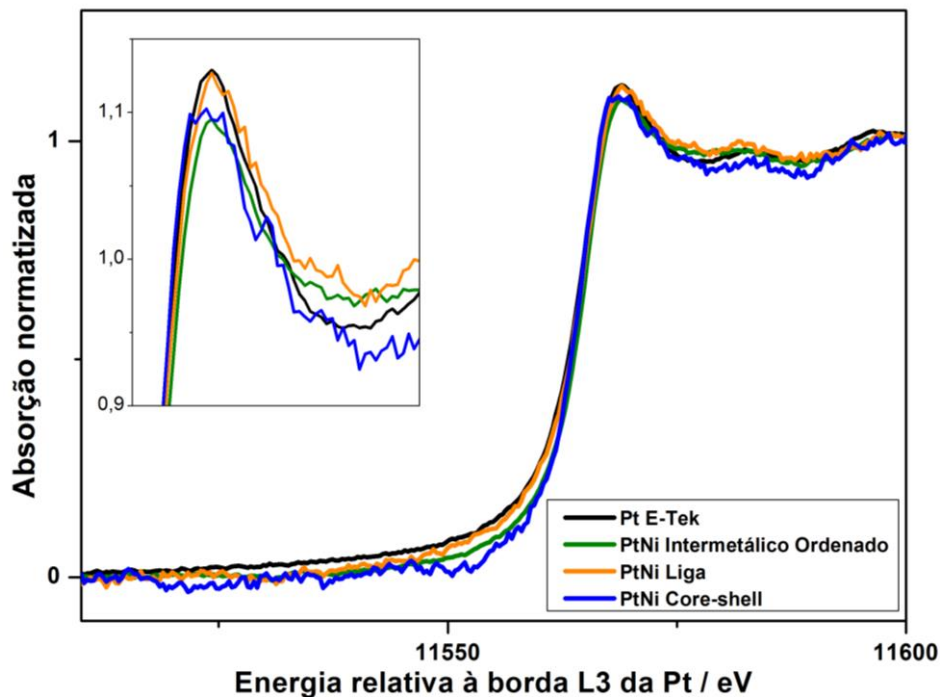
Fonte: Elaborado pelo autor.

Consultando-se a base de dados Crystmet é possível comparar os espaços entre os planos encontrados nestes materiais à base de Pt, com as respectivas fichas cristalográficas. Na Figura 7.A encontrou-se uma distância de 0,240 nm para a liga metálica, este valor não pode ser indexado à nenhum plano da ficha cristalográfica da Pt, pode ser explicado pela introdução do Ni na rede cristalina da Pt, alterando as distâncias entre os átomos do metal solvente. No material core-shell (7.B) foram encontradas as duas distâncias interplanares dos metais que compõem o intermetálico, a Pt com valor de 0,226 nm e do Ni 0,203 nm, que podem ser indexadas ao plano (111) das respectivas fichas cristalográficas. Para o intermetálico a distância interplanar foi de 0,215 nm, de forma que foi possível indexar ao plano (111) da ficha de PtNi. Estas distâncias medidas, exceto da liga, são correspondentes ao pico de intensidade 100% das fichas cristalográficas de cada metal.

4.4. Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS – região de XANES)

Utilizando a técnica de XAS foi possível obter perfis dos materiais no potencial de 0,45 V (Figura 8) onde a superfície ainda não apresenta nenhum processo faradaico, podendo analisar então a vacância ou ocupação da banda L_3 da Platina de acordo com a interação do segundo metal adicionado.

Figura 8. Espectro de XANES para os materiais Pt E-Tek, PtNi: Intermetálico Ordenado, Liga Metálica e Core-shell.



Fonte: Elaborado pelo autor.

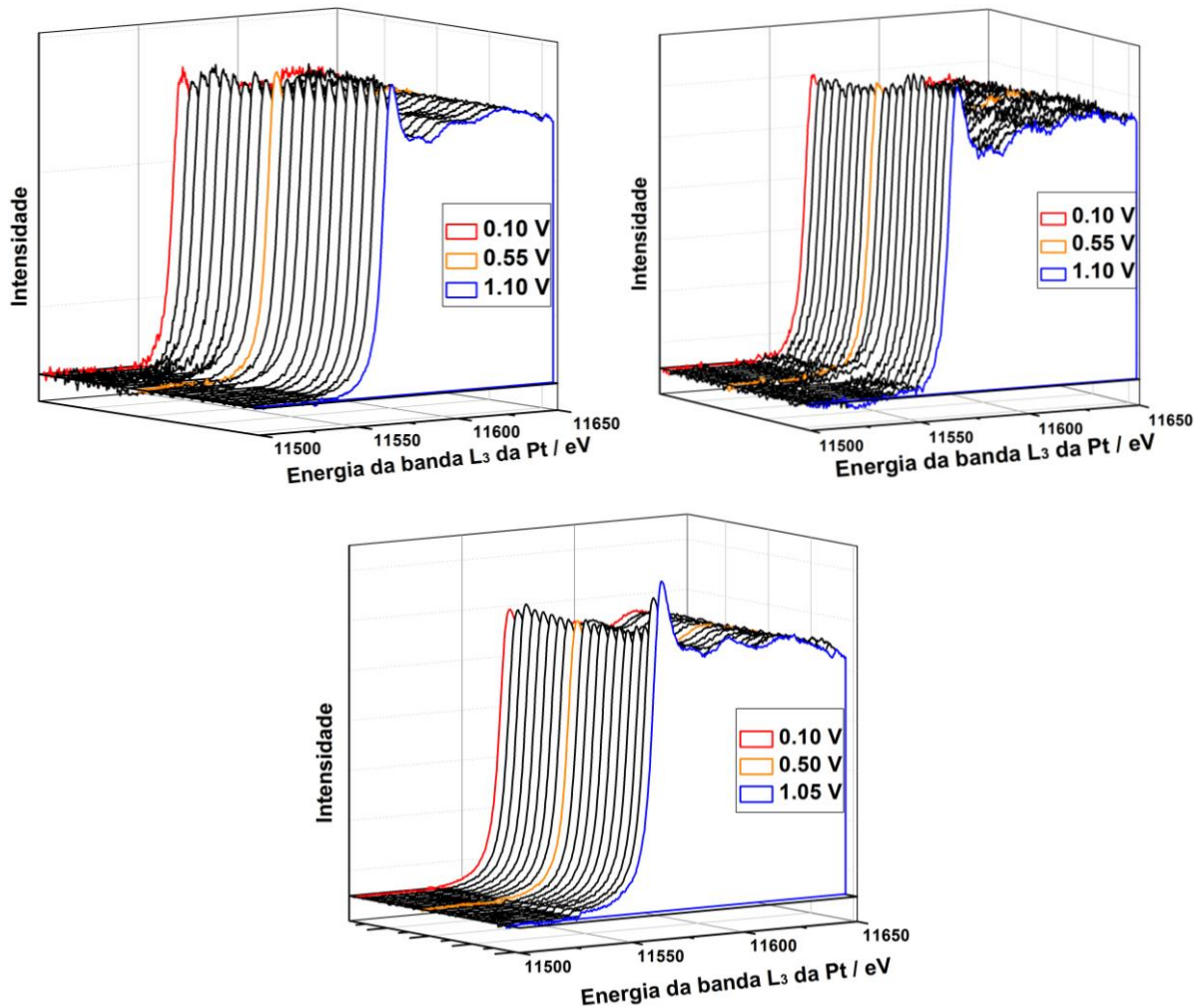
Observa-se através da sobreposição dos espectros de absorção de raios-X que a intensidade da linha branca, em relação à borda L_3 da Platina analisada, diminui de acordo com os materiais.

As menores intensidades são evidenciadas nos materiais core-shell e intermetálico ordenado que possuem estruturas bem definidas, onde há uma diminuição na intensidade da linha branca comparado ao material Pt E-Tek, e pouca alteração para o material liga metálica que possui a mesma estrutura da platina (cúbica) com o níquel em seus interstícios. Esta diminuição de intensidade da linha branca dos intermetálicos pode ser explicada pelo efeito eletrônico obtido com a junção do níquel, que de acordo com Mukerjee e McBreen (1999) a respeito do Sn, o

aumento da ocupação da banda 5d da platina representa uma diminuição na vacância devido doação de densidade eletrônica do segundo metal.

A figura 9 representa as variações da intensidade da linha branca em relação à aplicação de potencial de cada material:

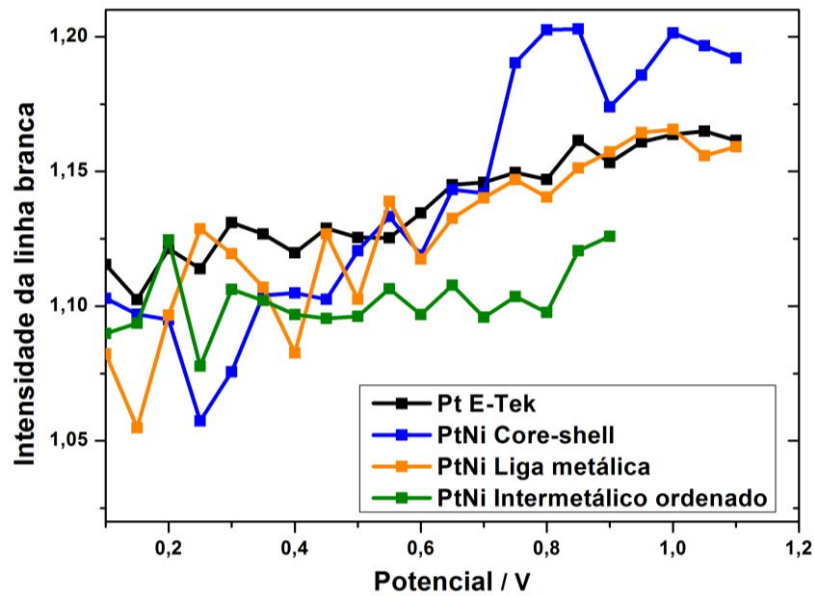
Figura 9. Gráfico em waterfall da intensidade com a variação de potencial na faixa de energia da banda L₃ da Pt. A) Liga metálica, B) Core-shell e C) Intermetálico Ordenado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através destes gráficos fez-se um único, reunindo os três materiais a fins de comparação da densidade eletrônica da Pt referente à variação de potencial aplicado (Fig. 10).

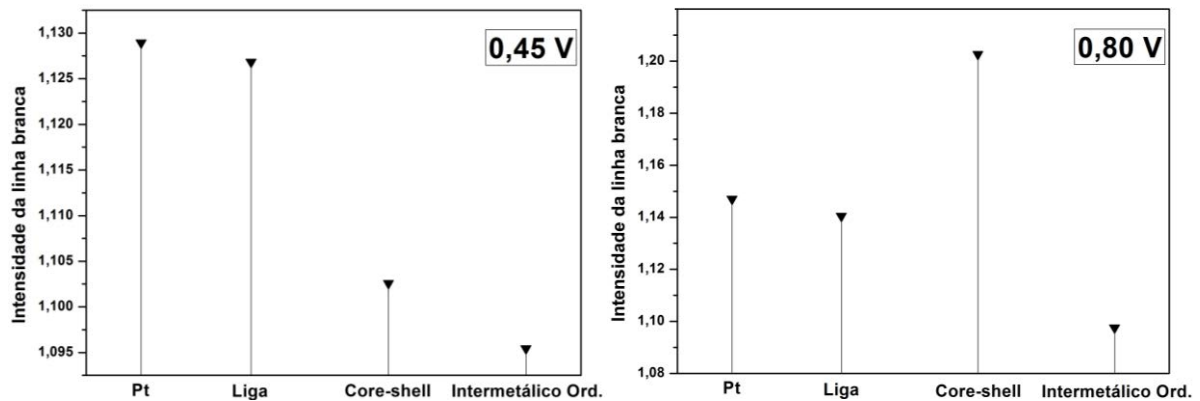
Figura 10. Intensidade da linha branca para os materiais sintetizados de acordo com a variação de potencial aplicado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Todos os materiais na figura 10 experimentam um aumento discreto na intensidade da linha branca com o potencial, exceto o core-shell que evidencia um abrupto aumento a partir de 0,7 V. Por outro lado, no intermetálico ordenado essa mudança permanece quase que constante. Este esvaziamento da densidade eletrônica na banda d da Pt pode ser explicado pelo fato dos elétrons desta banda estarem sendo utilizados para interações com espécies da solução utilizada, como por exemplo adsorção de OH e formação de óxidos durante a reação. Podendo ser concluído que, o core-shell é o mais susceptível à transformação superficial, e o intermetálico ordenado menos. Esta propriedade dos bimetálicos é melhor evidenciada na figura 11, onde observa-se a linha branca correspondente nos potenciais de 0,45 V onde ainda não há processos faradaicos envolvidos e em 0,80 V que já apresenta características totalmente diferentes devido as interações já citadas. No material core-shell em 0,80 V por exemplo, a intensidade mostra uma vacância na Pt maior do que a própria Pt pura.

Figura 11. Intensidade da linha branca para todos os materiais, nos potenciais de 0,45 V e 0,80 V.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados apresentados no presente trabalho observou-se que as sínteses dos materiais foram bem sucedidas, levando a alterações estruturais que puderam ser caracterizadas pelas técnicas apropriadas. Verificou-se que o material intermetálico ordenado provocou um maior efeito doador de elétrons do elemento Níquel para o sítio superficial de Platina. Tal efeito pode ser constatado visto que outros parâmetros tais como identidade química dos elementos, proporção estequiométrica e tamanho de partículas permaneceram invariáveis. Sendo assim estes materiais poderão ser avaliados como eletrocatalisadores para reações de interesse em células a combustível, para verificar a influência da estrutura dos materiais nas correspondentes reações eletroquímicas.

5. CONCLUSÃO

As sínteses foram bem sucedidas em relação aos materiais de estudo. Os resultados de difração de raios-x evidenciaram a formação da liga metálica, core-shell e intermetálico ordenado. Embora não se encontraram explicações para os deslocamentos de alguns picos obtidos no intermetálico ordenado, sabe-se que as estruturas cúbica e tetragonal são semelhantes e diferem-se apenas em uma dimensão.

Os tamanhos das nanopartículas obtidas foram próximos, variando-se entre 2-4nm, e mesmo assim verificou-se que há dependência da vizinhança do sítio ativo através da adição do segundo metal nas diferentes estruturas. A variação da distância entre as espécies de mesma identidade química e proporções estequiométricas geraram variações na densidade eletrônica no sítio de adsorção, em relação à ocupação na vacância da banda d da Platina. Além disso, através dos espectros de XAS observou-se que esta doação de elétrons do Níquel para a Platina sofreu variações quando se aplicou potencial, sendo o intermetálico ordenado que evidenciou uma maior interação entre os metais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Atlas**, 2005.
- APPLEBY, A. J.; FOULKES, F. R.; Fuel Cell Handbook; **Ed. Van Nostrand Reinhold**; Nova York, 1989.
- ANGELO, A. C. D.; O desenvolvimento de nanopartículas de intermetálicos ordenados de metais nobres e estudo da atividade eletroquímica nas reações de oxidação de combustíveis orgânicos e hidrogênio. **Projeto FAPESP**, 2014.
- BARBIR, F. PEM fuel cells: theory and practice. **Academic Press**, 2012.
- BOSSEL, U. "The Birth of Fuel Cell 1835-1845". **The European Fuel Cell Forum**, Suíça, 2000.
- CABLE, R.E.; SCHAACK, R.E. Low-Temperature Solutions Synthesis of Nanocrystalline Binary Intermetallic Compounds Using the Polyol Process. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 26, p. 6835-6841, 2005.
- CALISTER Jr. W. D.; **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**; LTC: São Paulo, 2008.
- CAMACHO, B. R. et al. Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites. **Catalysis Today**, v. 202, p. 36-43, 2013.
- CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K.; STIMMING, U. Fuel Cells – fundamentals and applications. **Fuel Cells**, v.1, n. 1, 2001.
- CHEN, Y. et al. Ni@Pt core-shell nanoparticles: synthesis, structural and electrochemical properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 5, p. 1645-1649, 2008. ISSN 1932-7447.
- CUI, C. et al. Octahedral PtNi Nanoparticle Catalysts: Exceptional Oxygen Reduction Activity by Tuning the Alloy Particle Surface Composition. **Nano letters**. v 12, 2012
- DIAS, M. O. et al. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: integration to conventional bioethanol production process. **Chemistry Engineering Research and Design**, v. 87, n. 9, 2009.
- DO, L. C. et al. Synthesis and characterization of alloy catalyst nanoparticles PtNi/C for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. **Vietnam Academy of Science & Technolgy**, v. 6, n. 2, 2015.
- ERIKSSON, S. et al. Preparation of catalysts from microemulsion and their applications in heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, n. 2, p. 207-219, 2004.
- GAO, H. et al. One-Step Electrochemical Synthesis of PtNi Nanoparticle-Graphene Nanocomposites for Nonenzymatic Amperometric Glucose Detection. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 3, p. 3049-3057. 2011.
- GARCHE, J.; JÖRISSEN, L. Applications of Fuel Cell Technology: Status and Perspectives. **Electrochemical Society Interface**, 2015.

GIANNETTI, B.F.; ALMEIDA, C.M.V.B.; AGOSTINHO, F. Advances In Cleaner Production. Ilustração de A. C. D. Ângelo. **Nova Science Publishers**, v. 2, 2016.

GOLDEMBERG, J; LUCON. O. Energia e meio ambiente no Brasil. **Estud. Av.** vol 21, nº 59. São Paulo, 2007.

GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Quimica Nova**. v.23(2), p. 263-266. 2000.

GROLLEAU, C. et al. Effect of potential cycling on structure and activity of Pt nanoparticles dispersed on different carbon supports. **Electrochimica Acta**. v.53, 2008.

KOPER, M.T.M. Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces. **Surface Science**, v. 548, n. 1-3, p. 1-3; 2004.

LEE, S. et al. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 429-430, p. 39-47; 2012.

LEONARD, B. et al. Facile Synthesis of PtNi Intermetallic Nanoparticles: Influence of reducing Agent and Precursors on Electrocatalytic Activity. **Chemistry of Materials**. v. 23, p. 1136-1146, 2011.

LIANG, G. et al. The Pt-Enriched PtNi Alloy Surface and its Excellent Catalytic Performance in Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose. **CHEMSUSCHEM**, v. 7, Is. 5, p. 1415-1421, 2014.

MORAES, T. S. et al. The study of the performance of PtNi/CeO₂-nanocube catalysts for low temperature steam reforming of ethanol. **Catalysis Today**, v. 242 part A, p. 35-49, 2015.

MUKERJEE, S.; MCBREEN, J.; An In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of the Effect of Sn Additions to Carbon-Supported Pt Electrocatalysts Part I. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 2, p. 600-606, 1999.

NAVARRO, R. M. et al. Ni- and PtNi-catalysts supported on Al₂O₃ for acetone steam reforming: Effect of the modification of support with Ce, La and Mg. **Catalysis Today**, v. 242, part A, p. 60-70, 2015.

NISHIKAWA, H. et al. Synthesis of Pt-Co Alloy by Ultra-Low Catalyst Loading Technology for PEFC. **Technical Report**, v. 1. 2010

O que é uma célula a combustível, Outubro de 2012. São Paulo: Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.usp.br/portaliobiosistemas/?p=4316>> . Acesso em 12 nov. 2017.

OLIVEIRA, R.; ZHOURI, A. Desenvolvimento, conflitos sociais e violência no Brasil rural: o caso das usinas hidrelétricas. **Ambiente & sociedade**, v. 10, n. 2, 2007.

OLIVEIRA, F. E. R. Síntese e Estudo da Atividade Eletrocatalítica de Nanopartículas com Estruturas do Tipo Core-shell e Hollow para a redução de O₂. Dissertação de mestrado em Ciências – Fisico-química - IQ-USP. São Carlos. 2012.

OMETTO, F.B. Estudo do efeito da decomposição e da nanoestrutura de nanopartículas de 'Pt/Ni' suportadas em carbono na eletrocatalise da reação de redução do oxigênio. Dissertação de mestrado em Química - IQ-UNESP. Araraquara. 2014.

REIMER, L. Transmission Electron Microscopy. 4 ed. **Berlim: Springer Verlag**, 1997.

SANCHES, F.; FISCH, G. As possíveis alterações microclimáticas devido a formação do lago artificial da hidrelétrica de Tucuruí-PA. **Acta Amaz**, v. 35, n. 1, 2005.

SANTOS, L. G. R. A.; et al. Oxygen reduction reaction in acid médium on Pt-Ni/C prepared by a microemulsion method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 596, p. 141-148. 2006.

VARSHNEY, M. et al. Influence of Ni doping on PtNi nanoparticles: Synthesis, electronic/atomic structure and photocatalyst investigations. **Journ. Of Phys. And Chem. Of Solids**, v, 110, p. 187-194. 2017.

VIELSTICH, W. **Fuel Cells London: Wiley**. 1970.

WANG, X. et al. Pt/Sn Intermetallic, core/shell and alloy nanoparticles: colloidal synthesis and structural control. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 8, p. 1400-1407, 2012. ISSN 0897-4756.

WATANABE, M.; MOTOO, S.; Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Electroanal. Chem. Interf. Electrochem**. 1975, 60, 1975.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; Tecnologias de células a combustível. **Química Nova**. v. 23. n. 4. São Paulo, 2000.

WHITE, P. S.; RODGERS, J. R.; LE PAGE, Y. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 58, n. 3, p. 343-348, 2002. ISSN 0108-7681.

WU, D.; KUSADA, K.; KITAGAWA, H.; Recent progress in the structure control of Pd-Ru bimetallic nanomaterials, **Sci Tech. Adv. Mater**. v 17. 2016.

ZIGNANI, S. C.; GONZALEZ E. R.; Stability of Pt-Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: Effect of ageing tests. **J. Power Sources**, 2009, 191, 344.