

**Universidade Estadual Paulista**

**“Júlio de Mesquita Filho”**

**UNESP**

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE  
NANOCATALISADORES BIMETÁLICOS PARA CATODOS  
DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

**Arthur Raposo Malheiro**

**Dissertação apresentada ao Instituto  
de Química da Universidade Estadual  
Paulista como parte dos requisitos  
para obtenção do grau de Mestre em  
Química.**

**Araraquara 2009**

## FICHA CATALOGRÁFICA

M249d Malheiro, Arthur Raposo  
Desenvolvimento e estudo de nanocatalisadores bimetálicos para catodos de células a combustível / Arthur Raposo Malheiro. - Araraquara : [s.n], 2009  
136 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Hebe de las Mercedes Villullas

1. Físico-química. 2. Células a combustível. 3. Nanopartículas.  
4. Redução de oxigênio. I. Título.

---

**ARTHUR RAPOSO MALHEIRO**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 15 de maio de 2009.

**BANCA EXAMINADORA**

Profª Drª Hebe de las Mercedes Villullas (Orientadora)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Drª Elisabete Inacio Santiago  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo



Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Angelo  
Faculdade de Ciências - UNESP, Bauru

---

***Dados pessoais***

Nome: Arthur Raposo Malheiro  
Nascimento: 27 de outubro de 1983  
Nacionalidade: Brasileiro  
Naturalidade: São Paulo-SP  
Estado Civil: Solteiro  
Filiação: Alberto de Moraes Malheiro e Ideli Maria Raposo Malheiro  
Endereço: R. Domingos Barbieri, n. 921, Araraquara-SP  
E-mail: arthur\_malheiro@yahoo.com.br

***Formação acadêmica/Titulação***

Mestrado em Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara. À concluir.

Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara. À concluir.

Graduação em Bacharelado em Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara. Concluído em dezembro de 2006

***Atuação profissional***

Estágio no CPP (Centro de Pesquisa de Paulínia) da Rhodia Poliamida e Especialidades LTD realizando análises físico-química de materiais (ângulo de contato, reologia, potencial zeta, tensão superficial e distribuição de tamanho de partículas por difração da luz) e desenvolvimento de produtos. (janeiro de 2009 – atual).

---

***Artigos completos publicados em periódicos***

MALHEIRO, Arthur Raposo ; PEREZ, Joelma ; Villullas, H. Mercedes . Well-Alloyed PtFe/C Nanocatalysts of Controlled Composition and Same Particle Size: Oxygen Reduction and Methanol Tolerance. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 156, p. B51, 2009.

MALHEIRO, Arthur Raposo ; PEREZ, Joelma ; Villullas, H. Mercedes . Oxygen Reduction on PtFe/C Electrocatalysts Prepared in Microemulsions. *ECS TRANSACTIONS*, v. 6, p. 85, 2008.

MALHEIRO, Arthur Raposo ; VARANDA, Laudemir Carlos ; PEREZ, Joelma ; Villullas, H. Mercedes . The Aerosol OT + n-Butanol + n-Heptane + Water System: Phase Behavior, Structure Characterization, and Application to Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> Nanoparticle Synthesis. *Langmuir*, v. 23, p. 1-6, 2007.

---

Dedico. . . . .

*Dedico este trabalho aos meus pais Alberto e Ideli,  
Pelo incentivo, educação, exemplo, amor e carinho.*

---

## AGRADECIMENTOS

À toda minha família, pela confiança, apoio e incentivo durante toda minha vida.

Aos meus amigos por toda nossa convivência, e em especial ao pessoal do laboratório (Joelma, Denis, Ricardo e Felipe) pela convivência e grande ajuda.

Em especial à Ana Paula por me fazer uma pessoa ainda mais feliz, pela enorme amizade, carinho, apoio, companhia, ajuda, paciência, etc.

À Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas, que eu admiro muito por sua capacidade de orientação, paciência, confiança, respeito, amizade, disponibilidade, personalidade incomparável, etc.

À pesquisadora Dra. Joelma Perez pelas inúmeras idéias, persistência, atenção, confiança, e dedicação à pesquisa.

À pesquisadora Dra. Elisabete Inácio Santiago pela realização dos ensaios em células a combustível.

Ao pessoal da biblioteca pela prontidão, ao pessoal da SPG pelo empenho, ao corpo docente pelos ensinamentos, e à todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Química – UNESP – Araraquara – SP.

Ao Cnpq pela bolsa de mestrado concedida (proc. 131775/2007-3) possibilitando o desenvolvimento deste trabalho.

---

## RESUMO

Com o intuito de preparar nanopartículas de PtFe em estado coloidal utilizando-se como metodologia de preparação a síntese em microemulsões, foi estudado o comportamento das fases do sistema pseudo-ternário dioctil-sulfosuccinato de sódio (AOT) + n-butanol/n-heptano/ água construindo-se o diagrama de fases do sistema, com uma razão em massa de AOT/n-butanol = 2. O sistema mostra uma vasta região de formação de microemulsões. A variação da condutividade elétrica em função da composição do sistema mostrou que as transições entre microemulsões w/o e o/w ocorrem sem que aconteça a separação de fases. O sistema pseudo-ternário foi utilizado na síntese de nanopartículas de PtFe 70:30 suportadas sobre carbono. Os resultados mostram que a presença do n-butanol na microemulsão permite preparar nanopartículas de PtFe com maior quantidade de ferro do que as preparadas na microemulsão sem o co-surfactante, mantendo-se o tamanho médio e a distribuição de tamanhos das partículas, sem a utilização de surfactantes funcionalizados e/ou de atmosferas inertes.

Nanopartículas de PtFe com diferentes composições foram preparadas pelo método de microemulsão, e posteriormente, foram suportadas sobre pó de carbono. Os catalisadores de PtFe/C obtidos são monodispersos e possuem tamanhos médios de partícula de ~3,0 nm. O parâmetro de rede dos catalisadores varia linearmente com a composição dos catalisadores até uma composição de 50% em átomos Fe. O estudo da atividade eletrocatalítica para a reação de redução de oxigênio foi realizado em soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturadas com O<sub>2</sub>, utilizando a técnica de eletrodo de disco rotatório. Tanto a atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio quanto a tolerância ao metanol mostraram-se dependentes da composição, sendo em todos os casos superiores às de amostras de Pt/C comercial.

Com fins comparativos, nanopartículas coloidais de Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> e Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> foram preparadas segundo o método do poliol modificado, utilizando um diol de cadeia longa (1,2-hexadecanodiol) como redutor na presença de ácido oléico e oleilamina como estabilizantes, e posteriormente suportadas sobre carbono. Esta rota de síntese produziu catalisadores com elevado grau de liga, tamanho de partícula



---

pequeno (2,2 nm) e estreita distribuição de tamanhos de partícula. O tratamento térmico em atmosfera de H<sub>2</sub> a 550°C por 30 min destes catalisadores provocou um aumento no tamanho médio de partícula (3,4 nm) e um ligeiro aumento da carga de adsorção/dessorção de hidrogênio nos voltamogramas cíclicos acompanhado de uma melhora na definição destes processos, evidenciando a formação de uma camada superficial enriquecida em Pt. A atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio foi superior a do catalisador comercial de Pt/C. Verificou-se também que os catalisadores de PtFe/C tratados termicamente são menos tolerantes à presença do metanol do que os catalisadores não tratados termicamente.

Todos os catalisadores também foram avaliados como catodos de células a combustível de membrana de troca protônica, observando-se que os desempenhos são fortemente dependentes da composição do catalisador.

---

## ABSTRACT

Aiming to prepare colloidal PtFe nanoparticles in microemulsions, the phase diagram of the pseudo-ternary system bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT)+*n*-butanol/*n*-heptane/water was constructed, for a mass ratio of AOT/*n*-butanol = 2. Conductivity measurements showed that within the vast one-phase microemulsion region observed, the structural transition from water-in-oil to oil-in-water microemulsion occurs continuously without phase separation. This pseudo-ternary system was applied to the synthesis of carbon-supported PtFe 70:30 nanoparticles, and it was found that nanoparticles prepared in microemulsions containing *n*-butanol contain more Fe than those prepared in ternary microemulsions of AOT/*n*-heptane/water under similar conditions. It was verified that introducing *n*-butanol as a cosurfactant into the AOT/*n*-heptane/water system, it was possible obtaining the complete reduction of the Fe ions and well alloyed PtFe nanoparticles with similar mean particle size and particle size distribution, without the need of preparing functionalized surfactants and/or the use of inert atmosphere.

This pseudo-ternary system was used to prepare PtFe nanoparticles of different compositions that were subsequently supported on carbon powder. The PtFe/C prepared nanocatalysts are monodispersed and have nearly the same mean particle size (~3.0 nm). The lattice parameter of these catalysts varies linearly with iron content up to 50% (in atoms). The study of the effect of catalyst composition on the electrocatalytic activity toward the oxygen reduction reaction was performed using the rotating disk electrode technique in O<sub>2</sub> saturated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. The electrocatalytic activity for oxygen reduction as well as methanol tolerance were found to depend on composition, and were in all cases superior to those of commercial Pt/C samples.

For comparison purposes, Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> and Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> colloidal nanoparticles were obtained by a modified polyol method using 1,2-hexadecanediol as reducing agent in the presence of oleic acid and oleilamine as stabilizers. Then, they were supported on carbon. This methodology produced catalysts with high degree of

---

alloying, very small particle size (2.2 nm) and narrow particle size distribution. Heat treatment under H<sub>2</sub> atmosphere at 550°C, during 30 min, caused an increase of average particle size (3.4 nm), a larger and well-defined hydrogen adsorption/desorption region in the cyclic voltammetry curves, suggesting a platinum enrichment of the catalyst surface. The catalytic activity for the oxygen reduction reaction was larger than that of Pt/C commercial catalysts. It was also verified that heat-treated PtFe/C catalysts are less tolerant to methanol than the as-prepared ones.

All catalysts were also evaluated as cathode materials in proton exchange membrane fuel cells. It was observed that performances are strongly influenced by the catalyst composition.

---

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Quantidades de gás carbônico emitidas por cada país pertencente ao bloco G8 e os principais países emergentes durante os últimos 25 anos. Dados tomados da referência 3. ....	22
Figura 2	Esquema de funcionamento de uma PEMFC, tomado da referência 5. ....	25
Figura 3	Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível $H_2/O_2$ , tomada da referência 6. ....	27
Figura 4	Representação esquemática da curva de polarização de uma célula a combustível mostrando as principais perdas de potencial, tomada da referência 4. ....	27
Figura 5	Esquema reacional para a RRO em meio ácido. $E^0$ é o potencial padrão da reação em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a 25°C. ....	30
Figura 6	Modelos de adsorção para $O_2$ e seus mecanismos de redução <sup>8</sup> . ....	33
Figura 7	Esquema representativo da associação das moléculas de surfactantes nos limites da c.m.c. <sup>45</sup> .....	38
Figura 8	Ilustração das estruturas formadas em microemulsões: (a) gotículas água em óleo (w/o), (b) forma bicontínua e (c) gotículas óleo em água (o/w). ....	38
Figura 9	Mecanismos propostos para a formação de nanopartículas em microemulsões. a) Mistura de duas microemulsões; b) adição direta de redutor. ....	40
Figura 10	Fluxograma para preparação dos catalisadores de PtFe/C pelo método de microemulsão. ....	53
Figura 11	Fluxograma para preparação dos catalisadores de PtFe/C pelo método do poliálcool modificado. ....	55
Figura 12	Diagrama de fases à 25 °C: a) sistema pseudo-ternário AOT/n-butanol/n-heptano/água. Microemulsão w/o ocorre na Região I (área hachurada), sistema bicontínuo (cinza-escuro) e o/w (cinza-claro), b) sistema ternário AOT/n-heptano/água. ....	61
Figura 13	Condutividade específica do sistema AOT/butanol/n-heptano/água em função da quantidade de água adicionado. $R=74$ . ....	64

---

Figura 14 Condutividade específica do sistema AOT/butanol/n-heptano/água em função da quantidade de água adicionado. R=82.....	65
Figura 15 Condutividade específica do sistema AOT/butanol/n-heptano/água em função da quantidade de água adicionado. R=87.....	66
Figura 16 Diagrama de fases do sistema pseudo-ternário AOT/n-butanol/n-heptano/água, a 25 °C. Microemulsão w/o ocorre na Região I (área achurada), sistema bicontínuo (cinza-escuro) e o/w (cinza-claro).....	67
Figura 17 Condutividade específica do sistema AOT/n-heptano/água em função da quantidade de água adicionado. a) R=40; b) R=87. ....	68
Figura 18 (a) Difratomogramas de raios-X dos catalisadores PtFe/C 70:30 sintetizados nas microemulsões AOT/n-butanol/n-heptano/água (I) e AOT/n-heptano/água (II). Se inclui o difratograma de Pt/C com fins comparativos (b) Ajuste de uma função Pseudo-Voigt do pico de difração (220) dos catalisadores PtFe/C 70:30. A linha indica a posição do pico (220) do catalisador Pt/C. ....	69
Figura 19 Parâmetro de rede das ligas (soluções sólidas) em função do conteúdo de Fe (dados tomados da referência 35). A linha representa a lei de Vegard. ....	72
Figura 20 Micrografias de TEM e distribuição de tamanhos de partícula para os catalisadores PtFe/C preparados em microemulsões: a) AOT/n-butanol/n-heptano/água; b) AOT/n-heptano/água. ....	74
Figura 21 Difratomogramas de raio X dos catalisadores PtFe/C sintetizados. Gráfico inserido: Ajuste de uma função Pseudo-Voigt do pico de difração (220) dos catalisadores PtFe/C e Pt/C. A linha indica a posição do pico (220) do catalisador Pt/C. ....	77
Figura 22 Parâmetro de rede dos catalisadores PtFe/C em função da composição nominal da liga (O). Dados publicados por Toda et al. <sup>35</sup> para comparação (*). ....	79
Figura 23 Imagens de TEM e histogramas de distribuição de tamanho de partícula dos catalisadores PtFe/C de diferentes composições Pt:Fe: I) 90:10, II) 80:20, III) 70:30, IV) 60:40 e V) 50:50.....	81

- 
- Figura 24 Tamanho médio de partícula dos catalisadores PtFe/C em função da quantidade de Fe nominal. .... 82
- Figura 25 a) Voltametrias cíclicas obtidas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em meio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (saturado com  $\text{N}_2$ ), após 10 ciclos. b) Carga correspondente à dessorção de hidrogênio em função da composição nominal (% Fe em átomos)..... 84
- Figura 26 Curvas de polarização para RRO em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ , a  $25^\circ\text{C}$  e  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Velocidades angulares ( $\omega$ ) indicadas na Figura. Catalisador PtFe/C 80:20..... 85
- Figura 27 a) Gráficos de Levich para RRO dos catalisadores de PtFe/C preparados, composições indicadas na Figura. b) Digramas de Koutecky-Levich, para o catalisador PtFe/C 80:20. .... 87
- Figura 28 Curvas de polarização de redução de oxigênio obtidas  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ , a 2500 rpm. Os catalisadores estão indicados na Figura. Gráfico inserido: Diferença entre as varreduras de potencial positivas e negativas para a curva de polarização de redução de oxigênio obtidas  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ , a 2500 rpm para Pt/C..... 88
- Figura 29 a) Densidades de corrente cinéticas a 0,9 V, 2500 rpm, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$  e b) Corrente cinéticas a 0,9 V, normalizadas pela massa de Pt no catalisador contra a quantidade nominal de Fe no catalisador. Barra hachurada indica a densidade de corrente cinética a 0,9 V obtida utilizando-se o catalisador de 20% Pt/C comercial. .... 89
- Figura 30 Curvas de Tafel corrigida por transporte de massa para a RRO sobre o catalisador PtFe/C 80:20. Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ ,  $\omega = 2500 \text{ rpm}$ ..... 91
- Figura 31 Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO sobre catalisadores PtFe/C de diferentes composições e de Pt/C, composições indicadas na Figura. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , saturada com  $\text{O}_2$ ..... 92

Figura 32 Densidades de corrente em 0,8 V, em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ saturada com $\text{O}_2$ , com metanol 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ normalizadas pela massa de Pt. ( $\omega = 2500$ rpm). .....	94
Figura 33 a) Curvas de polarização obtidas 5 $\text{mV s}^{-1}$ para redução de oxigênio no catalisador PtFe/C 80:20, em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ + metanol 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ saturada mol $\text{L}^{-1}$ com $\text{O}_2$ , a 2500 rpm. b) Varreduras lineares de potencial para oxidação de metanol obtidas a 50 $\text{mV s}^{-1}$ , em meio ácido $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ + metanol 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ (saturado com $\text{N}_2$ ). .....	95
Figura 34 Densidades de corrente de RRO em 0,8 V em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ saturada com $\text{O}_2$ , na presença (hachurado) ou na ausência (cinza) de metanol 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ . ( $\omega = 2500$ rpm). .....	96
Figura 35 a) Curvas de polarização obtidas usando PtFe/C como catalisador catódico de uma células a combustível $\text{H}_2/\text{O}_2$ unitárias. A curva obtida com uma catodo Pt/C (E-TEK) é mostrada para comparação. b) Comparação entre as curvas de polarização obtidas usando PtFe/C e Pt/C (E-TEK) como catalisador catódico de uma células a combustível $\text{H}_2/\text{O}_2$ unitárias. $T_{\text{H}_2} = 95^\circ\text{C}$ ; $T_{\text{O}_2} = 85^\circ\text{C}$ ; $T_{\text{célula}} = 80^\circ\text{C}$ . Pressão = 1 atm. Anodo: Pt/C (E-TEK). .....	97
Figura 36 Difratogramas de raios-x dos catalisadores PtFe/C.(a) $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C}$ , (b) $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C}$ TT, (c) $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C}$ , (d) $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C}$ TT. (TT indica os catalisadores tratados a $550^\circ\text{C}/30$ min em $\text{H}_2$ ). .....	100
Figura 37 Imagens de TEM e histogramas de distribuição de tamanho de partícula dos catalisadores PtFe/C. I) $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C}$ , II) $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C}$ TT, III) $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C}$ , IV) $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C}$ TT. .....	103
Figura 38 Voltamogramas cíclicos obtidos em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol/L, a 50 $\text{mV/s}$ . .....	105
Figura 39 Curvas de polarização obtidas 5 $\text{mV s}^{-1}$ para redução de oxigênio dos catalisadores estudados, em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ saturada com $\text{O}_2$ , a 2500 rpm. ....	106
Figura 40 Densidades de corrente cinéticas dos catalisadores para RRO a 900 mV, 2500 rpm, em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ saturada com $\text{O}_2$ . Os catalisadores estão indicados na figura. ....	107

---

Figura 41 Corrente cinéticas a 900 mV, normalizadas pela massa de Pt dos catalisadores, em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> saturada com O <sub>2</sub> . $\omega = 2500$ rpm.....	108
Figura 42 Gráficos de Levich para RRO dos catalisadores de PtFe/C preparados, composições indicadas na Figura.....	109
Figura 43 Diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa para a RRO sobre catalisadores PtFe/C e Pt/C comercial, amostras indicadas na Figura.....	110
Figura 44 Voltametrias lineares para oxidação de metanol obtidas a 50 mV s <sup>-1</sup> , em meio ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> + metanol 0,1 mol L <sup>-1</sup> (saturado com N <sub>2</sub> ). ....	112
Figura 45 Curvas de polarização para RRO obtidas 5 mV s <sup>-1</sup> do catalisador Pt <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub> /C TT, em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> + metanol 0,1 mol L <sup>-1</sup> saturada mol L <sup>-1</sup> com O <sub>2</sub> , $\omega = 2500$ rpm. ....	112
Figura 46 Correntes lidas a 0,8 V, 2500 rpm, em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> saturada com O <sub>2</sub> , com e sem metanol 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	113
Figura 47 Curvas de polarização obtidas usando Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /C ou Pt <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub> /C como catalisador catódico de uma células a combustível H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> unitárias. T <sub>H2</sub> = 95°C; T <sub>O2</sub> = 85°C; T <sub>célula</sub> = 80°C. Pressão = 1 atm. Anodo: Pt/C (E-TEK). A curva obtida com uma catodo Pt/C (E-TEK) é mostrada para comparação. ....	114
Figura 48 Curvas de polarização obtidas usando Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /C TT ou Pt <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub> /C TT como catalisador catódico de uma células a combustível H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> unitárias. T <sub>H2</sub> = 95°C; T <sub>O2</sub> = 85°C; T <sub>célula</sub> = 80°C. Pressão = 1 atm. Anodo: Pt/C (E-TEK). A curva obtida com uma catodo Pt/C (E-TEK) é mostrada para comparação. ....	115
Figura 49 Difractogramas de raios-x dos catalisadores PtFe/C 70:30 e Pt <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub> /C TT. ....	117
Figura 50 Imagens de TEM e histogramas da distribuição de tamanhos de partícula dos catalisadores a) PtFe/C 70:30 e b) Pt <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub> /C TT. ....	118
Figura 51 Voltamogramas cíclicos obtidos em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L, a 50 mV/s para os catalisadores Pt <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub> /C TT e PtFe/C 70:30. ....	120



- 
- Figura 52 Curvas de polarização de redução de oxigênio obtidas  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ , a 2500 rpm. Os catalisadores estão indicados na Figura..... 121
- Figura 53 Densidades de corrente cinéticas a 0,9 V, 2500 rpm, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ ..... 121
- Figura 54 Densidades de corrente de RRO em 0,8 V em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ , na presença (hachurado) ou na ausência (cinza) de metanol  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . ( $\omega = 2500 \text{ rpm}$ )..... 122
- Figura 55 Curvas de polarização obtidas usando PtFe/C como catalisador catódico de uma células a combustível  $\text{H}_2/\text{O}_2$  unitárias.  $T_{\text{H}_2} = 95^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{O}_2} = 85^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{célula}} = 80^\circ\text{C}$ . Pressão = 1 atm. Anodo: Pt/C (E-TEK). A curva obtida com um catodo Pt/C (E-TEK) é mostrada para comparação. Gráfico inserido: Aplicação da região de baixas correntes..... 123

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Características dos diferentes tipos de células a combustível <sup>4</sup> . .....	24
Tabela 2 Propriedades físicas e atividade catalítica para RRO de catalisadores PtFe/C informadas na literatura. ....	47
Tabela 3 Composição das microemulsões utilizadas nas sínteses dos catalisadores de PtFe/C.....	53
Tabela 4 Composições percentuais das misturas iniciais e das correspondentes aos pontos de transição para o sistema AOT/n-butanol/n-heptano/H <sub>2</sub> O. ....	60
Tabela 5 Composições percentuais das misturas iniciais e dos pontos de transição para o sistema AOT/n-heptano/H <sub>2</sub> O. ....	62
Tabela 6 Resultados obtidos da análise de DRX e composição pela análise de EDX para os catalisadores PtFe/C 70:30 preparados em microemulsão com ou sem n-butanol. ....	73
Tabela 7 Resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores PtFe/C. ....	79
Tabela 8 Resultados obtidos pela análise das imagens de TEM dos catalisadores PtFe/C.....	82
Tabela 9 Coeficientes de Tafel da RRO para os catalisadores PtFe/C e Pt/C.....	93
Tabela 10 Resultados obtidos da análise de DRX para os catalisadores PtFe/C preparados pelo processo poliol modificado.....	101
Tabela 11 Resultados obtidos da análise de TEM e composição pela análise de EDX para os catalisadores PtFe/C. ....	102
Tabela 12 Parâmetros cinéticos da RRO para os catalisadores PtFe/C preparados e Pt/C E-TEK. ....	111
Tabela 13 Resultados obtidos da análise de DRX, TEM e EDX dos catalisadores PtFe/C.....	119

## SUMÁRIO

1	Introdução .....	20
1.1	Aspectos sócio-ambientais da geração de energia .....	20
1.2	Células a combustível .....	23
1.3	A reação de redução de oxigênio.....	29
1.4	Catalisadores nanoparticulados .....	35
1.4.1	Método de microemulsões.....	36
1.4.2	Método do polioliol .....	43
1.5	Revisão da bibliografia: PtFe/C para a eletrocatalise da reação de redução de oxigênio .....	46
2	OBJETIVOS .....	49
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	50
3.1	Diagramas de fases dos sistemas AOT/n-butanol/n-heptano/água e AOT/n-heptano/água .....	50
3.2	Caracterização dos domínios microemulsionados do sistema AOT/n-heptano/água na ausência e presença de cosurfactante .....	51
3.3	Preparação dos catalisadores de PtFe/C pelo método de microemulsão	51
3.4	Preparação dos catalisadores de PtFe/C pelo método do polioliol modificado	54
3.5	Caracterização física.....	55
3.6	Caracterização eletroquímica.....	56
3.7	Medidas em células a combustível unitária.....	57
4	RESULTADOS e DISCUSSÃO .....	58
4.1	Microemulsões AOT/n-butanol/n-heptano/água e AOT/n-heptano/água .	58
4.1.1	Diagrama de fases e domínios microemulsionados .....	58
4.1.2	Catalisadores de PtFe/C 70:30 preparados em microemulsões AOT/n-butanol/n-heptano/água e AOT/n-heptano/água .....	68
4.2	Catalisadores de PtFe/C com diferentes composições preparados por microemulsões.....	76
4.2.1	Caracterização física dos catalisadores .....	76
4.2.2	Caracterização eletroquímica .....	83
4.2.3	Atividade eletrocatalítica para RRO.....	85
4.2.4	Atividade eletrocatalítica para RRO na presença de metanol .....	93
4.2.5	Desempenho em células a combustível unitárias.....	97
4.3	Catalisadores de PtFe/C preparados pelo método do polioliol modificado..	99
4.3.1	Caracterização física dos catalisadores .....	99
4.3.2	Caracterização eletroquímica .....	104
4.3.3	Atividade eletrocatalítica para RRO.....	105
4.3.4	Atividade eletrocatalítica para RRO na presença de metanol .....	111
4.3.5	Desempenho em células a combustível unitárias.....	114
4.4	Influência do método de preparação na atividade catalítica: método do polioliol modificado vs. método de microemulsão .....	116
5	Conclusões .....	124

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Aspectos sócio-ambientais da geração de energia

O século 20 foi caracterizado por um rápido e expressivo crescimento mundial, tanto em termos tecnológicos como populacionais. Como consequência disto, atualmente existem algumas preocupações em relação ao fornecimento mundial de energia elétrica, do crescente consumo de combustível fóssil, e à poluição ambiental.

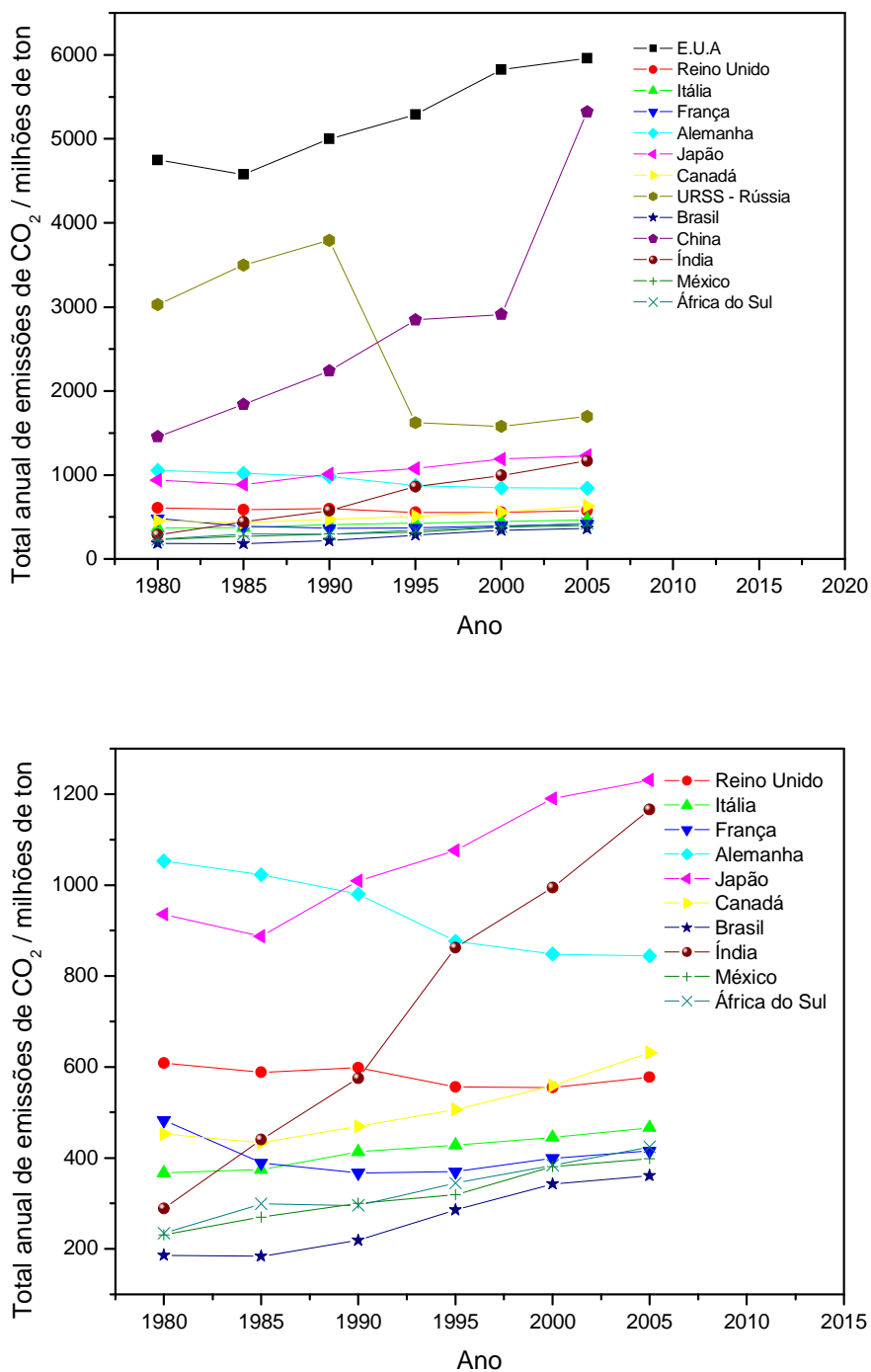
O rápido crescimento populacional associado ao expressivo desenvolvimento do setor industrial, do setor de transportes e a melhora no padrão de vida no setor residencial, foram os principais responsáveis pelo drástico crescimento no consumo de energia elétrica durante o século 20<sup>1</sup>. O aumento na demanda energética mundial teve como consequência imediata o aumento da emissão de gases do efeito estufa, que resultaram num quadro de aquecimento global.

Em razão da preocupação atual com a mudança climática, medições sistemáticas são realizadas com o intuito de indicarem a concentração atmosférica de dióxido de carbono. O aumento da concentração atmosférica de CO<sub>2</sub>, por exemplo, é resultado principalmente da queima de combustíveis, mas também resulta de processos de desflorestamento e das contínuas trocas de carbono efetuadas entre a atmosfera, os oceanos e a biosfera continental<sup>2</sup>.

Em 5 de Junho de 2008, o jornal O Estado de São Paulo publicou um mapa de emissão de gás carbônico proveniente da queima de combustíveis fósseis para cada país no período de 1980 – 2005<sup>3</sup>. As quantidades de gás carbônico emitidas por cada país pertencente ao bloco G8 mais as dos principais países emergentes durante os últimos 25 anos estão resumidas na Figura 1. Os dados foram coletados da ONG “Trees for the Future” e da “Energy Information Administration” (órgão do governo americano que acompanha o setor de energia). A análise resumida dos dados mostra a crescente contribuição dos países emergentes para o total da emissão de gás carbônico. Em 1995, os Estados Unidos eram o maior

emissor de CO<sub>2</sub> seguido, pela China, Rússia, Japão e Alemanha. Durante os dez anos seguintes observamos que a fonte das emissões mudou dramaticamente. A medida que a emissão de CO<sub>2</sub> cresce devagar em muitos países desenvolvidos, as nações em desenvolvimento, principalmente as potências asiáticas como China e Índia, aumentaram seus níveis de emissão de gás carbônico muito rapidamente. As estimativas mais recentes sugerem que a Índia possa ter ultrapassado o Japão em 2002, a China tornou-se o maior emissor em 2006 e a Índia poderia ter passado a Rússia como terceiro maior emissor, ainda em 2008.

As previsões pessimistas resultantes da crise do petróleo da década de 70 não se concretizaram, e os combustíveis fósseis continuam sendo as fontes mais importantes de energia hoje, mesmo conhecendo-se todos os efeitos causados ao meio ambiente. A fim de alterar o quadro apresentado acima, no que diz respeito aos níveis de gás carbônico lançados à atmosfera, o desenvolvimento de tecnologias alternativas de geração de energia elétrica limpa tem adquirido importância estratégica e econômica. Dentre estas tecnologias, destacam-se as células a combustível, dispositivos químicos limpos e silenciosos capazes de converter energia química em energia elétrica com elevada eficiência. Atualmente as células a combustível são consideradas uma alternativa promissora para a solução de problemas como a geração de energia elétrica com baixa ou nula emissão de gases prejudiciais<sup>4</sup>.



**Figura 1** Quantidades de gás carbônico emitidas por cada país pertencente ao bloco G8 e os principais países emergentes durante os últimos 25 anos. Dados tomados da referência 3.

## 1.2 Células a combustível

A primeira célula a combustível foi desenvolvida no século XIX pelo cientista britânico Sir William Robert Grove. O dispositivo criado por Grove utilizava os gases hidrogênio e oxigênio como reagentes e eletrodos de platina para catalisar a formação de água. Em 1955, W. Thomas Grubb, um químico que trabalhava na General Electric Company (GE), fez algumas modificações no dispositivo original das células a combustível, utilizando uma membrana trocadora de íons como eletrólito. Três anos mais tarde outro químico da GE, Leonard Niedrach, desenvolveu uma maneira de depositar a platina sobre a membrana. Essa célula ficou conhecida como a 'Célula a Combustível de Grubb-Niedrach'. A GE continuou desenvolvendo células a combustível em parceria com a NASA e a McDonnell Aircraft, até que em 1960 passaram a usá-las no programa espacial americano para produzir eletricidade e água a partir de hidrogênio e oxigênio fornecidos de tanques da aeronave.

As células a combustível são adequadas para aplicações estacionárias e móveis. Podem ser instaladas sem prejuízos ambientais em locais remotos ou com alta densidade populacional, evitando-se o alto custo das linhas de transmissão de eletricidade em longas distâncias. A diferença principal das células a combustível em relação às pilhas e baterias reside na armazenagem dos reagentes, os quais são armazenados externamente ao sistema. A energia elétrica é produzida à medida que os reagentes são introduzidos na célula. Hoje, existem vários tipos de células a combustível em estágios diferentes de desenvolvimento. As células a combustível são classificadas, geralmente, de acordo com o eletrólito utilizado. Alguns dos diferentes tipos de células a combustível são: PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) - células a combustível de ácido fosfórico; AFC (Alkaline Fuel Cell) - células a combustível alcalinas; PEMFC (Próton Exchange Membrane Fuel Cell) - células a combustível de membrana de troca protônica; DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) - células a combustível de metanol direto; SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) - células a combustível de óxido sólido; e MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) - células a combustível de carbonatos fundidos<sup>4</sup>. A

## INTRODUÇÃO

Tabela 1 apresenta de maneira resumida algumas das características fundamentais destas células.

**Tabela 1** Características dos diferentes tipos de células a combustível<sup>4</sup>.

Tipo de célula	Eletrólito e espécie que transporta a carga	Temperatura de operação / °C	Reações
PAFC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (90-100%) (H <sup>+</sup> )	160-220	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	KOH (30-50%) (OH <sup>-</sup> )	<100	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
PEMFC	Membrana de Nafion <sup>®</sup> (H <sup>+</sup> )	60-120	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
DMFC	Membrana de Nafion <sup>®</sup> (H <sup>+</sup> )	60-120	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ $3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
SOFC	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )	800-1000	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
MCFC	LiCO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	600-800	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$

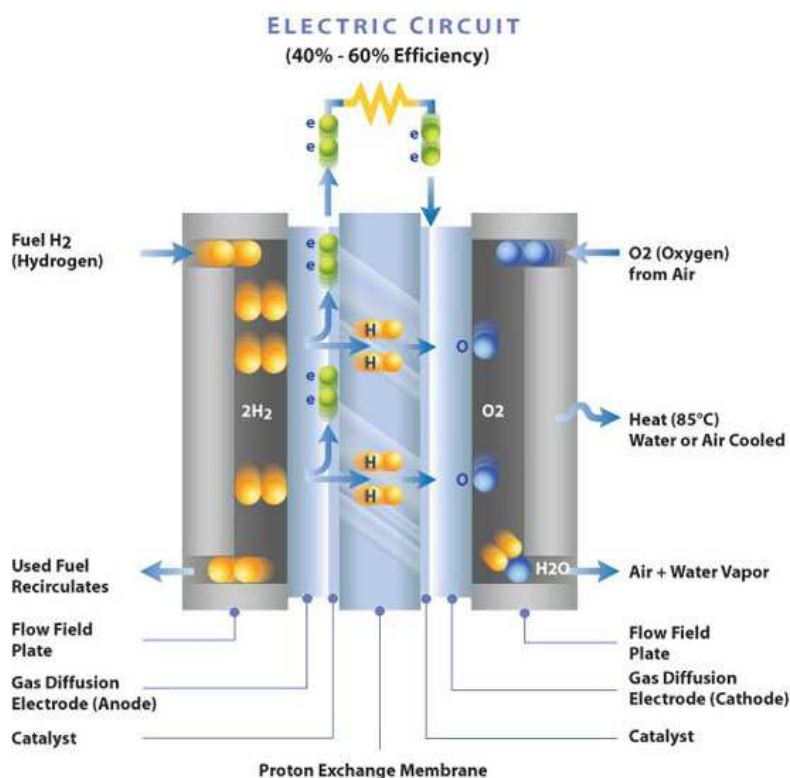
Dos diferentes tipos de célula a combustível citados, a PEMFC tem-se destacado em aplicações estacionárias e veiculares (automotivas e espaciais) em razão da elevada densidade de potência, combinadas a temperatura de operação e peso reduzidos. As PEMFCs trabalham a partir da oxidação de hidrogênio (reação anódica) e da redução de oxigênio (reação catódica). Tais reações são de caráter heterogêneo, portanto ocorrendo na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo. As células do tipo PEM utilizam eletrodos de difusão de gás impregnados com os catalisadores e como eletrólito uma



## INTRODUÇÃO

membrana trocadora de prótons (Nafion<sup>®</sup>, Du Pont). Atualmente, o principal componente dos catalisadores utilizados nas células de baixa temperatura de operação, tanto nos anodos como nos catodos, é a platina na forma de partículas nanométricas ancoradas em um suporte condutor, geralmente carbono de elevada área superficial.

No lado do anodo, o hidrogênio flui para o catalisador onde é oxidado a prótons e elétrons. Os prótons são conduzidos através da membrana para o catodo e os elétrons circulam por um circuito externo. No catodo as moléculas de oxigênio reagem com os elétrons (que chegam pelo circuito externo) e com os prótons (conduzidos através da membrana) para formar água e calor, os únicos produtos resultantes. A Figura 2 apresenta um esquema do funcionamento de uma PEMFC.

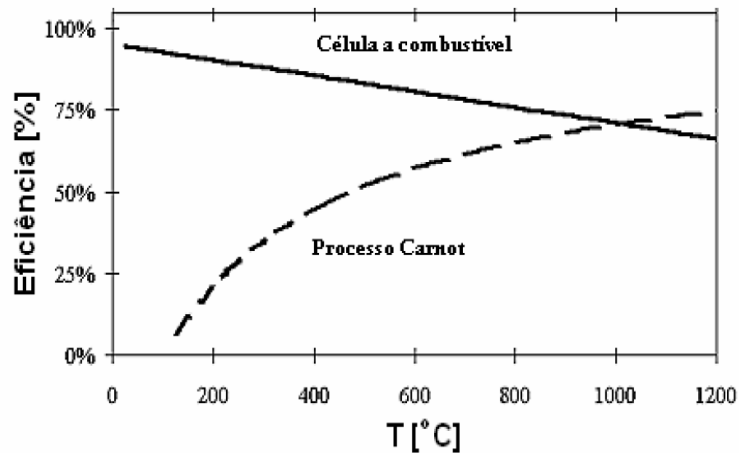


**Figura 2** Esquema de funcionamento de uma PEMFC, tomado da referência 5.

A conversão da energia química de um combustível em energia elétrica pode ser feita tanto se utilizando uma célula a combustível quanto uma máquina térmica. No entanto, a conversão de energia por meio das células a combustível ocorre de forma direta e por este motivo oferece a oportunidade de um aproveitamento mais efetivo da energia, quando comparada com os sistemas térmicos convencionais que operam de forma indireta. A eficiência teórica  $\eta$  de qualquer processo de produção de energia eletroquímica é dada por:

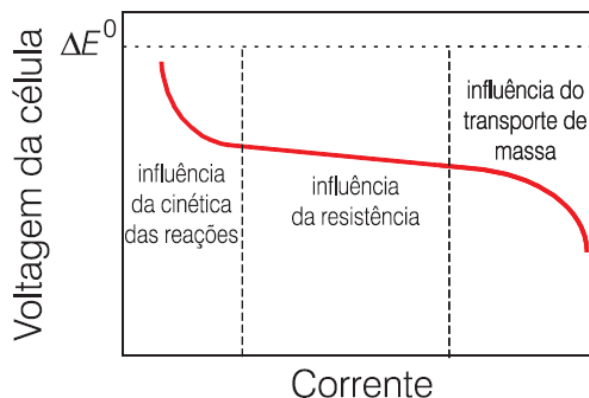
$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \Delta H - \frac{T\Delta S}{\Delta H} = \frac{1 - T\Delta S}{\Delta H} \quad (1)$$

Onde  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $T$  são a energia livre de Gibbs, a entalpia, a entropia e a temperatura da reação, respectivamente. Na Figura 3 são apresentados os valores de  $\eta$  para a reação entre  $H_2$  e  $O_2$  segundo o processo eletroquímico em comparação ao ciclo de Carnot. A eficiência teórica eletroquímica diminui de 86% a 70% na faixa de temperaturas de 100 a 1000°C. A eficiência de Carnot, por sua vez, eleva-se de 0 a 70% na mesma faixa e somente em temperaturas superiores a 1000°C é maior que a eficiência eletroquímica. Portanto, células a combustível a hidrogênio apresentam uma eficiência teórica significativamente maior que máquinas de Carnot, principalmente a baixas temperaturas. Enquanto a eficiência termodinâmica das células a combustível está próxima a 90%, nas máquinas térmicas esta eficiência não passa de 40%<sup>6</sup>, nas condições operacionais típicas de ambos os sistemas.



**Figura 3** Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível  $H_2/O_2$ , tomada da referência 6.

Para a reação global de uma célula a combustível  $H_2/O_2$  o potencial termodinâmico de equilíbrio está em torno de 1,23 V. Na prática, o potencial de célula é sempre menor que o potencial reversível termodinâmico e, quando a corrente que circula na célula aumenta, o potencial diminui. Em termos gerais isto acontece porque parte da energia é gasta dentro da célula para vencer várias resistências ao fluxo de corrente. A Figura 4 mostra esquematicamente as características da curva de polarização, potencial vs. densidade de corrente, de uma célula a combustível.



**Figura 4** Representação esquemática da curva de polarização de uma célula a combustível mostrando as principais perdas de potencial, tomada da referência 4.

O desempenho de células PEM é limitado por perdas relacionadas à membrana, aos eletrodos e ao sistema eletro/eletrônico. Perdas significativas de potência são causadas pela cinética lenta da reação de redução de oxigênio (RRO), pelo envenenamento do catalisador anódico, particularmente quando se utiliza hidrogênio produzido por reforma, pela condutividade protônica limitada da membrana e pela limitação difusional do gás na camada difusora do eletrodo, dentre outras. Apesar de todo o progresso realizado nas últimas décadas, ainda se faz necessário melhorar o desempenho das células a combustível em diversos aspectos.

A oxidação de hidrogênio sobre platina é muito eficiente e rápida. Assim, nas células a combustível de eletrólito polimérico, a eficiência da célula é limitada pela cinética lenta da reação de redução de oxigênio, que é responsável por uma perda da ordem de 20% da eficiência teórica (sobrepotências de até 0,3-0,4 V) em condições normais de operação ( $\sim 80^\circ\text{C}$ )<sup>7</sup>. Portanto, faz-se necessária a busca de melhores catalisadores para a redução de oxigênio.

Embora o principal combustível utilizado nas células PEM ainda seja o hidrogênio, problemas relativos ao seu armazenamento e a sua distribuição têm levado cientistas a estudarem combustíveis alternativos, como metanol e etanol, para as células PEM. Células a combustível que utilizam álcoois como combustíveis são chamadas de células a combustível de álcool direto (DAFC – direct alcohol fuel cells). Estas possuem tecnologia semelhante à empregada em células PEMFC. No entanto, novas complicações como a cinética lenta das reações de oxidação dos álcoois, o envenenamento do catalisador anódico e a contaminação do catodo por álcoois que permeiam a membrana, tornam o desempenho das DAFC ainda insuficiente para muitas aplicações práticas.

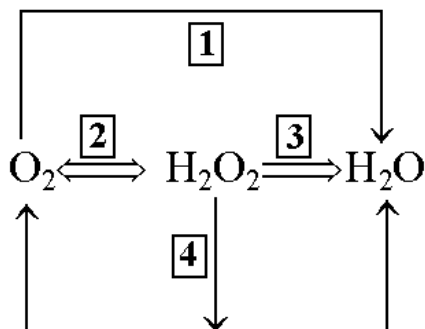
Nestas células, além das perdas de potência inerentes a redução de oxigênio, como citado anteriormente, surge mais um fator que afeta a eficiência da reação catódica nas células DAFC: o efeito “*crossover*”.

O “*crossover*” consiste na difusão de moléculas de álcool, metanol ou etanol, através da membrana polimérica que contaminam o compartimento catódico. Como o potencial é suficientemente elevado para que o álcool possa ser

oxidado, a presença deste no compartimento do catodo gera um potencial misto e, conseqüentemente, uma perda no desempenho da célula. Portanto, também é de interesse a desenvolvimento de catalisadores para a redução de oxigênio que não tenham seu desempenho afetado pela presença do álcool.

### **1.3 A reação de redução de oxigênio**

A irreversibilidade e complexidade da reação de redução de oxigênio (RRO) em meio aquoso implica numa série de limitações práticas que dificultam a obtenção de informações sobre o mecanismo e a cinética da reação. A RRO é considerada proceder basicamente por dois caminhos<sup>8</sup> a redução direta, através de um processo envolvendo 4 elétrons e a redução via formação de peróxido de hidrogênio, envolvendo 2 elétrons. O esquema reacional mostrando estes mecanismos, bem como os potenciais termodinâmicos padrões<sup>9</sup> associados com algumas das reações envolvidas, está apresentado na Figura 5. A redução de oxigênio é uma reação multieletrônica que usualmente inclui várias etapas elementares no mecanismo reacional. O mecanismo direto em meio ácido pode ocorrer por uma série de etapas que conduzem à formação de H<sub>2</sub>O, como produto da reação. Já no segundo mecanismo, o principal produto formado é o peróxido de hidrogênio.



MEIO ÁCIDO	<u>E<sub>0</sub> / V vs. ERH</u>
1. $O_2 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O$	1,229
2. $O_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2O_2$	0,695
3. $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2H_2O$	1,763
4. $H_2O_2 \Rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$	

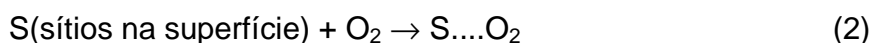
**Figura 5** Esquema reacional para a RRO em meio ácido.  $E^0$  é o potencial padrão da reação em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a 25°C.

A distinção entre os processos envolvendo 4-elétrons é dificultada pelo fato de que a redução direta também pode envolver a formação de peróxido, e a subsequente redução a água, desde que permaneça adsorvido na superfície do eletrodo sem sofrer dessorção ou decomposição. Neste caso, o mecanismo é conhecido por mecanismo em série. A identificação deste mecanismo pode ser muito difícil, pois a extensão na qual o peróxido sofre ou não dessorção depende do potencial do eletrodo, da temperatura e da presença de impurezas no eletrólito<sup>8</sup>. Além disso, intermediários adsorvidos, como íons peróxido, podem sofrer dessorção mais facilmente sobre um ou outro sítio catalítico na superfície. Portanto, o mecanismo direto e o mecanismo envolvendo peróxido podem ocorrer simultaneamente sobre uma mesma superfície (mecanismo paralelo).

A grande maioria dos resultados apresentados na literatura acerca da RRO sobre platina em meio ácido está de acordo com o mecanismo proposto por Damjanovic e colaboradores<sup>10-16</sup>. Estes autores demonstram que a relação E vs.

$\log j$  para a eletroredução do oxigênio exibe duas regiões lineares<sup>8,10-14</sup>. Na região de baixa densidade de corrente, o coeficiente de Tafel é da ordem de  $-RT/F$ , enquanto que na região de altas densidades de corrente é de  $-2RT/F$ . Porém, os mecanismos sugerem uma única etapa determinante da velocidade em ambas regiões de corrente. Estas observações indicam que a cinética da RRO em ambas regiões, de alta e baixa densidade de corrente, é controlada pela primeira transferência eletrônica, que é antecedida pela adsorção do oxigênio na superfície do eletrodo:

1) Adsorção de  $O_2$  na superfície do eletrodo:



2) Seguida por uma etapa eletroquímica ( $edv$ ):



A relação corrente-potencial em altas densidades de corrente é:

$$j = kP_{O_2} [H^+] \exp(-FE / 2nRT) \quad (4)$$

e para a região de baixa densidade de corrente;

$$j = kP_{O_2} [H^+]^{3/2} \exp(-FE / nRT) \quad (5)$$

onde  $j$  é a densidade de corrente,  $P_{O_2}$  a pressão parcial do oxigênio,  $E$  o potencial aplicado,  $n$  o número de elétrons,  $R$  a constante dos gases e  $F$  a constante de Faraday.

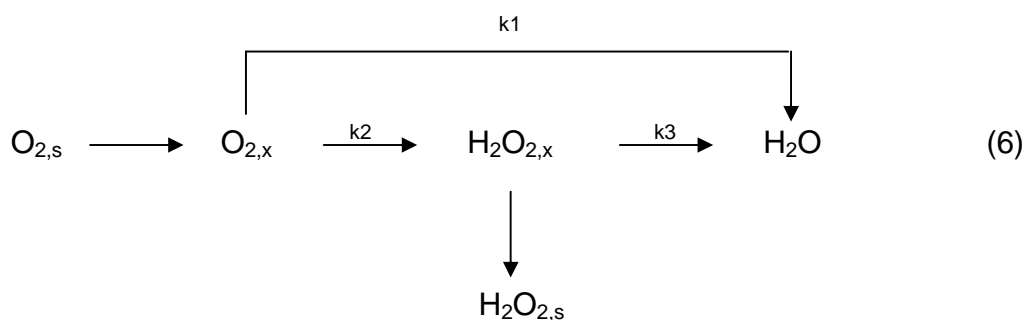
De acordo com estes mecanismos (equações 2 e 3)<sup>8,10-14</sup> a primeira transferência eletrônica é a etapa determinante da velocidade ( $edv$ ) e a mudança

## INTRODUÇÃO

no coeficiente de Tafel pode ser explicada como consequência da mudanças nas condições de adsorção do  $O_2$  com o potencial. Na região de alta densidade de corrente o grau de recobrimento com as moléculas de oxigênio e intermediários é baixo e a adsorção ocorre conforme as condições da isoterma de Langmuir, enquanto que na região de baixa densidade de corrente a adsorção ocorre segundo as condições da isoterma de Temkin.

Estudos relacionados a dependência do potencial<sup>11,13-15</sup> com a pressão parcial do oxigênio em soluções ácidas mostraram que os valores do coeficiente de Tafel para as regiões de alta e baixa densidade de corrente são respectivamente,  $-2RT/F$  e  $-RT/F$ , indicando que a reação é de primeira ordem com relação ao oxigênio dissolvido.

As características da RRO determinadas utilizando eletrodos de disco anel rotatório conduzem ao mecanismo proposto por Damjanovic et al.<sup>20</sup>, como sendo o mais apropriado. O esquema da reação é representado por:



onde x indica as espécies nas vizinhanças do eletrodo e s no seio da solução.

Hsueh e colaboradores<sup>17</sup> estudaram um procedimento analítico para o cálculo das constantes de velocidade das reações intermediárias ( $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ ) e concluíram que sobre platina em meio ácido a redução do oxigênio ocorre predominantemente com formação de  $H_2O$  (80-97%).

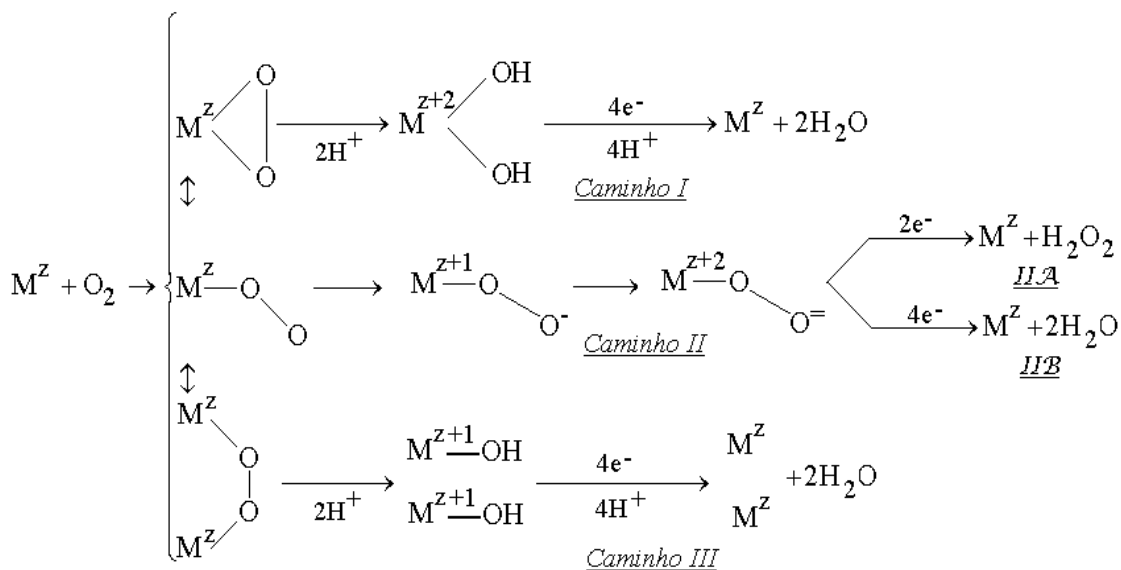
Apesar do fato do modelo proposto por Damjanovic ser restrito a uma situação particular suas premissas se encaixam perfeitamente no caso da RRO sobre platina em meio ácido (principalmente em  $H_2SO_4$  e  $HClO_4$ ). Neste caso, a



## INTRODUÇÃO

formação de peróxido é muito pequena, de modo que não é necessário detalhar demasiadamente os possíveis caminhos da reação para  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Todos os mecanismos propostos envolvem o oxigênio adsorvido sobre a superfície do eletrodo. O quadro a seguir apresenta as possíveis rotas reacionais para a redução de oxigênio, junto aos diferentes modos de adsorção (Figura 6)<sup>8</sup>. De acordo com o esquema, existem três maneiras pelas quais a molécula de oxigênio pode se adsorver na superfície do eletrodo, os modelos de Griffith, de Pauling e de ponte. Se a adsorção seguir os modelos de adsorção de Griffith e de ponte, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. Por outro lado, se a adsorção seguir o modelo de Pauling, eventualmente a redução dar-se-á segundo um mecanismo envolvendo 2 elétrons, produzindo peróxido. Adicionalmente, estas etapas de adsorção poderão ocorrer simultaneamente e a predominância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sítios ativos.



**Figura 6** Modelos de adsorção para  $\text{O}_2$  e seus mecanismos de redução<sup>8</sup>.

A platina é o material mais ativo e o principal componente dos catalisadores utilizados em células a combustível de baixa temperatura de operação. Portanto, com o objetivo de aumentar a velocidade da RRO e diminuir o custo do catalisador, a preparação e a caracterização do desempenho de ligas de platina com outros metais de transição têm sido foco de intensa pesquisa<sup>18-30</sup>.

Com o intuito de diminuir o sobrepotencial da redução de oxigênio sobre a platina, catalisadores bimetálicos, tais como PtMn<sup>18,19</sup>, PtNi<sup>18-23</sup>, PtCo<sup>18-26</sup>, PtCr<sup>18,19,22,23</sup>, PtV<sup>23</sup>, PtFe<sup>18-23,25-30</sup> e PtCu<sup>20,21,30</sup> têm sido investigados. Em muitos casos os catalisadores bimetálicos têm se mostrado mais ativos para a RRO. A melhor atividade poderia estar relacionada com vários fatores, entre eles, a variação da distância Pt-Pt, o preenchimento ou o esvaziamento da banda 5d da Pt e a adsorção de grupos OH em potenciais mais baixos do que na platina pura. Além disso, o metal de transição adicional diminui o custo do catalisador em comparação ao catalisador de Pt pura.

Vários autores tentaram explicar a melhor atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos, PtM (M = metal de transição 3d), frente à RRO. Jalan e Taylor<sup>31</sup> estudaram catalisadores PtM para RRO e sugeriram que o fator determinante da melhor atividade catalítica dessas ligas residia na menor distância entre dois átomos de Pt vizinhos. Mukerjee e Srinivasan<sup>32</sup>, e Min et al.<sup>33</sup> reportaram que a atividade catalítica superior para RRO de alguns catalisadores binários PtM (3:1) estava relacionada ao aumento da vacância na banda 5d da Pt (efeito eletrônico) e à distância interatômica Pt-Pt favorável<sup>18,33</sup>. Paffet et al.<sup>34</sup> reportaram que a melhor atividade catalítica dos materiais binários frente a RRO pode ser reflexo da rugosidade da superfície presente nas ligas. Toda et al.<sup>35</sup> estudaram o efeito de ligas de PtNi, PtCo e PtFe, preparadas por sputtering, e encontraram que ligas de composição 30, 40 e 50 % Ni, Co, Fe são capazes de melhorar a atividade catalítica frente a RRO em 10, 15, e 20 vezes, respectivamente. Estes autores atribuíram ao aumento da vacância na banda 5d da Pt a melhora na atividade catalítica desses materiais. Teliska et al.<sup>22</sup> sugeriram que a adsorção de grupos OH ocorre preferencialmente em potenciais mais baixos, em relação a Pt, nos átomos do metal M presentes na superfície dos

catalisadores bimetálicos. Assim, as interações laterais preveniriam a adsorção sobre os sítios de Pt tornando as ligas mais ativas para a RRO do que a Pt.

Nesse sentido, muitos esforços continuam voltados ao estudo e desenvolvimento de catalisadores eficientes para a redução de oxigênio e a interpretação das variações nas atividades catalíticas.

#### **1.4 Catalisadores nanoparticulados**

Durante os últimos anos, pesquisas envolvendo nanomateriais têm ganhado a atenção de vários campos da química, da física e da ciência dos materiais. Isso porque, como consequência de seu tamanho, as propriedades eletrônicas, ópticas, de transporte, fotoquímicas, magnéticas, eletroquímicas e catalíticas diferem daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido, possibilitando aplicação potencial em vários campos tecnológicos.

A obtenção de partículas em escala nanométrica é atualmente um dos assuntos mais relevantes na área da eletrocatalise. O ganho na área superficial do catalisador aumenta o aproveitamento dos metais nobres utilizados, o que permite diminuir as quantidades dos metais usados nos eletrodos. Nesse sentido, um ponto de destaque na síntese de nanopartículas metálicas reside na busca por um controle adequado de forma, tamanho, dispersão e composição destas, pois todos esses fatores são refletidos no desempenho do catalisador, e estão ligados à metodologia de preparação.

Um dos métodos mais utilizados para preparar nanopartículas bimetálicas suportadas sobre carbono do tipo PtM/C (onde M é um metal de transição) para catalisar a RRO consiste na deposição do precursor do metal M sobre Pt/C, seguida de tratamento térmico em altas temperaturas (geralmente acima de 700°C)<sup>20-22,26,28,29,33</sup>. Porém, o tratamento térmico a altas temperaturas produz efeitos indesejados como o crescimento do tamanho de partículas e, conseqüentemente, o aumento do seu tamanho médio.

Outra rota que tem sido comumente utilizada no preparo de catalisadores binários é a deposição e redução simultânea dos precursores metálicos utilizando-

se diversos agentes redutores, em baixas temperaturas<sup>20,28,29</sup>. Mais raros são os casos onde se utilizam métodos coloidais de preparo como, o método de Bonneman<sup>36,37</sup>, em solução de etileno glicol<sup>27</sup>, via complexos carbonilados<sup>38,39</sup>, em microemulsões<sup>26,40</sup> e pelo método de polioliol modificado<sup>23,24</sup>. Embora muitas dessas metodologias permitam a preparação de partículas pequenas, na maioria dos casos o controle da composição das nanopartículas não é trivial e, alguns métodos ainda envolvem um tratamento térmico na produção das partículas, o que dificulta a obtenção de uma estreita distribuição de tamanhos.

Dentre os métodos coloidais de preparação de nanopartículas, a metodologia baseada na síntese em meios microemulsionados<sup>26,40</sup> só recentemente tem despertado interesse como metodologia alternativa para a preparação de eletrocatalisadores bimetálicos para aplicações em células a combustível. Embora a primeira publicação reportando a síntese de nanopartículas bimetálicas em microemulsões tenha surgido em 1992<sup>41</sup>, relatando a obtenção de partículas coloidais de PdPt, esta metodologia não foi utilizada como meio de preparação de eletrocatalisadores por quase uma década.

Outra destas novas rotas alternativas é a metodologia de síntese baseada na utilização de polióis de cadeia carbônica longa, para obtenção de sistemas de nanopartículas monodispersas, que foi proposta em 2000 para a preparação de nanocristais de FePt auto-organizados para mídia de gravação<sup>42</sup>. Esta metodologia não tem sido ainda muito explorada em relação à obtenção de nanopartículas de Pt ou PtM para eletrocatálise<sup>23,24</sup>.

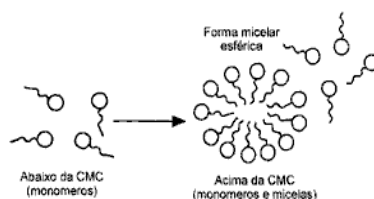
#### **1.4.1 Método de microemulsões**

Dentre as várias metodologias de preparação de nanopartículas citadas, o método de microemulsões proposto por S. Friberg e, posteriormente por F. Gault tem se mostrado adequado para produzir partículas com bom controle de tamanho, forma e composição<sup>43</sup>, levando a um rápido aumento no emprego de microemulsões na preparação de partículas coloidais metálicas<sup>44</sup> e bimetálicas<sup>43</sup>.

Quando um hidrocarboneto é adicionado a uma solução aquosa de moléculas tensoativas, o sistema pode se estabilizar na forma de dispersões termodinamicamente estáveis, isotrópicas, e opticamente transparentes dos dois líquidos imiscíveis (usualmente óleo e água), conhecidas como microemulsões. Tais estruturas possuem domínios de dimensões nanométricas estabilizados por um filme interfacial de moléculas de um surfactante.

O grupo de compostos conhecidos como surfactantes ou tensoativos, tem como estrutura típica R—X, onde R é uma cadeia de algum hidrocarboneto contendo, geralmente, de 8 a 18 átomos de carbono e X é um grupo polar ou iônico<sup>45</sup>. Os surfactantes são substâncias anfífilas, ou seja, apresentam em sua estrutura molecular uma parte polar e outra apolar, o que confere a estas substâncias a habilidade de agirem sobre a interface de sistemas de dois líquidos imiscíveis ou sobre a superfície de um líquido. Os surfactantes são classificados como: não-iônicos (ex.: Triton X-100), catiônicos (ex.: DTAB - brometo de dodeciltrimetilamônio), aniônicos (AOT - dioctil sulfosuccinato de sódio) e anfóteros (3-dodecildimetil amônio propano 1-sulfato), dependendo da natureza do grupo X.

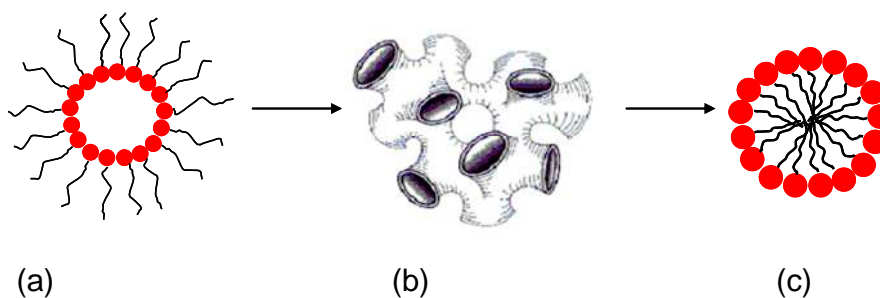
Soluções de substâncias altamente tensoativas apresentam propriedades físicas incomuns. Em soluções diluídas atuam como eletrólitos normais permanecendo predominantemente na forma monomérica e dispersas por todo o sistema; acima de concentrações definidas (concentração micelar crítica ou c.m.c.) ocorre a formação de agregados organizados energeticamente favoráveis, denominados micelas (Figura 7), onde variações bruscas em diversas propriedades físicas, como por exemplo, pressão osmótica, condutância, turbidez e tensão superficial são observadas<sup>46</sup>. Estas estruturas organizadas podem ser esféricas (gotículas), laminares e cilíndricas, sendo que sua morfologia depende das características do meio de dispersão, ou seja, da natureza e concentração das fases.



**Figura 7** Esquema representativo da associação das moléculas de surfactantes nos limites da c.m.c.<sup>45</sup>.

As microemulsões podem se organizar em três tipos gerais de microestruturas, dependendo das quantidades de seus constituintes. As estruturas são: óleo em água (o/w), gotícula de óleo dispersa em meio hidrofílico; água em óleo (w/o), gotícula de água dispersa em meio hidrofóbico; e estruturas bicontínuas que podem ocorrer na transição entre as duas estruturas mencionadas anteriormente como pode ser observado na Figura 8.

As estruturas bicontínuas consistem de canais de água e óleo separados por um filme de surfactante, e, são extremamente dependes da natureza e da quantidade de cada componente. A estrutura de sistemas microemulsionados também depende de outros parâmetros, dentre os quais estão temperatura e a adição de co-surfactantes (geralmente álcoois de cadeias curtas ou médias)<sup>47</sup>. Os aspectos fundamentais e aplicados das microemulsões originaram vários estudos recentes relacionados a detalhes relevantes desses sistemas<sup>43,44,48-50</sup>.

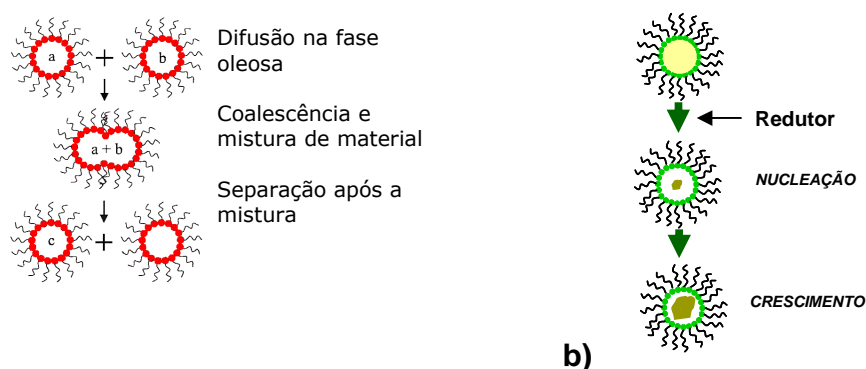


**Figura 8** Ilustração das estruturas formadas em microemulsões: (a) gotículas água em óleo (w/o), (b) forma bicontínua e (c) gotículas óleo em água (o/w).

As microemulsões estão tornando-se sistemas com uma extensa gama de aplicações, inclusive em alguns ramos da indústria. Destacam-se como pontos importantes das numerosas aplicações das microemulsões, a utilização como nanoreatores para polimerização e outras reações químicas, como hospedeiros de enzimas para estudos cinéticos, na preparação de nanopartículas metálicas de tamanho controlado, dentre outras<sup>48</sup>. Quanto às utilizações industriais destacam-se o emprego como sistemas de lavagem, nas indústrias de combustíveis, farmacêuticas e de cosméticos<sup>48</sup>.

Em microemulsões w/o onde a fase aquosa é uma solução de precursores metálicos, as micelas podem ser utilizadas como “nanoreatores” na síntese de nanopartículas<sup>43,44,49-51</sup>. A etapa de redução pode ser realizada adicionando-se um agente redutor (por exemplo,  $N_2H_4$ , HCHO e  $NaBH_4$ ) diretamente à microemulsão, ou misturando-se a microemulsão que contém os precursores metálicos com outra que contenha o agente redutor (Figura 9). A troca de material acontece entre os dímeros formados, resultantes de colisões causadas pelo movimento Browniano das micelas. O intercâmbio de partículas ou dos núcleos recentemente formados entre as gotículas é impedido pela necessidade de uma grande mudança na curvatura do filme de surfactante, o que é energeticamente desfavorável. Simultaneamente à nucleação e ao crescimento das partículas ocorre à adsorção das moléculas de surfactante na superfície das partículas, à medida que estas se aproximam do tamanho das gotículas, prevenindo-as da aglomeração. Como a reação de redução se processa exclusivamente no interior da gotícula aquosa, o tamanho das partículas formadas pode ser facilmente controlado pela dimensão da gotícula que pode ser ajustada através da razão molar,  $w$ , entre a água e o surfactante<sup>44</sup>.

Além da facilidade no controle do tamanho e configuração da partícula, simplesmente variando-se a composição do sistema de microemulsão, outras vantagens deste método residem no manuseio simples da técnica, e na ausência de condições extremas de pressão e temperatura.



**a)** **Figura 9** Mecanismos propostos para a formação de nanopartículas em microemulsões. **a)** Mistura de duas microemulsões; **b)** adição direta de redutor.

O método de microemulsões foi utilizado pela primeira vez na preparação de nanopartículas metálicas por Boutonnet et al. em 1982, que relataram a síntese de partículas coloidais de Pt, Pd, Rh e Ir por redução dos sais correspondentes<sup>51</sup>. Desde então, a síntese de nanopartículas via microemulsões tem sido utilizada no preparo de partículas coloidais de Fe, Pt, Cd, Pd, Ag, Cu, Ni, Au<sup>44</sup>. O preparo de nanopartículas bimetálicas envolve o desafio adicional do controle da composição das partículas preparadas. Estas podem ser obtidas através da redução simultânea ou sucessiva dos precursores metálicos. Embora ainda menos explorado, o método de microemulsões tem sido aplicado na síntese de nanopartículas bimetálicas PdPt<sup>41</sup>, CuAu<sup>52</sup>, AuPt<sup>53</sup>, AuPd<sup>54</sup>, AuAg<sup>55</sup>.

Durante os últimos anos, alguns trabalhos relatando a síntese em microemulsões de nanopartículas bimetálicas para a eletrocatalise de reações de interesse em células a combustível vêm sendo publicados<sup>26,40,56-65</sup>. Esses trabalhos têm utilizado surfactantes, fases oleosas e agentes redutores variados e até mesmo condições reacionais diferentes, tais como o emprego de uma<sup>60,61,63</sup> ou duas<sup>26,40,56-59,61,62,64,65</sup> microemulsões para a obtenção das nanopartículas. O método de microemulsões mostrou-se, sem exceção, eficiente na obtenção de nanopartículas bimetálicas com diâmetro menor que 10 nm e estreita distribuição de tamanhos. De maneira geral, os catalisadores bimetálicos preparados em microemulsões apresentaram-se mais ativos para as reações de oxidação de



metanol (PtRu<sup>58-63</sup> e PtCo<sup>64</sup>) e de redução de oxigênio (PtFe<sup>26</sup>, PtCo<sup>26,65</sup> e PtNi<sup>40</sup>), no entanto, cada trabalho possui suas peculiaridades.

O trabalho desenvolvido por Zhang e Chen<sup>59</sup> focou-se na variação da concentração dos precursores metálicos dentro da fase aquosa, enquanto o valor de  $w$  era mantido constante. Estes autores constataram que o tamanho das partículas era função da concentração dos precursores na fase aquosa.

Dois estudos<sup>62,63</sup> tiveram como foco estudar a variação das dimensões micelares, utilizando diferentes valores de  $w$ , a fim de produzirem nanopartículas de PtRu com tamanhos diferentes. Os catalisadores nanoestruturados bimetalícos, produzidos por Xiong e Manthiram<sup>62</sup> e, Godoi e et al.<sup>63</sup>, mostraram que o tamanho de partícula é função do valor de  $w$ , como já era conhecido para nanopartículas metálicas<sup>52</sup>. No entanto, os trabalhos são divergentes no que diz respeito à correlação entre o tamanho de partícula e a atividade catalítica desses materiais para a oxidação de metanol. Uma vez que todos os catalisadores foram preparados da mesma forma, variando-se apenas a razão água/surfactante na microemulsão. Xiong e Manthiram<sup>62</sup> interpretaram que a diferença na atividade catalítica para a oxidação de metanol estava associada ao tamanho das nanopartículas. Já Godoi et al.<sup>63</sup> demonstraram que a variação no tamanho das partículas provoca mudanças em outras propriedades dos catalisadores, como o parâmetro de rede e a quantidade de óxidos presentes, tornando difícil a correlação direta entre a atividade catalítica e o tamanho de partícula.

No que é de nosso conhecimento, o desempenho frente à redução de oxigênio de catalisadores PtM/C (M = metal de transição), preparados pelo método de microemulsões, foi abordado apenas em três trabalhos no período de 2005 a 2008.

Xiong e Manthiram<sup>26</sup> prepararam catalisadores nanoestruturados, PtM/C (M = Fe e Co), pelo método de microemulsão (AOT/heptano/água) e pela redução em alta temperatura de precursores do segundo metal adsorvidos sobre Pt/C (método de "alloying"). Os catalisadores foram avaliados frente a RRO sendo utilizados como catodos numa PEMFC. Os catalisadores PtM/C sintetizados em microemulsões apresentaram área superficial eletroquimicamente ativa superior

aos preparados pelo método de “*alloying*”. Alguns desses materiais mostraram-se mais ativos para catálise da RRO que o catalisador de Pt/C. Entre os vários catalisadores preparados, o catalisador PtCo/C preparado pelo método de microemulsão apresentou o melhor desempenho, mostrando alta atividade catalítica e o menor sobrepotencial. Os autores também constataram que um tratamento térmico brando, 200°C em atmosfera redutora, é capaz de aumentar a atividade catalítica desses materiais frente a RRO. Isto foi interpretado em termos da remoção de impurezas da superfície que resultaria num aumento da área eletroquimicamente ativa do catalisador.

A eletrocatalise da RRO em meio ácido, utilizando catalisadores PtNi/C na forma de camada ultra-fina foi estudada por Santos et al.<sup>40</sup>. Catalisadores de composições atômicas (Pt:Ni) diferentes, 90:10, 75:25 e 60:40, foram sintetizados pelo método de microemulsões (Brij<sup>®</sup>30/heptano/água). A rota de síntese empregada mostrou-se capaz de produzir catalisadores de tamanho de partícula entre, 3,6 – 4,7 nm (TEM), homoganeamente dispersos sobre o suporte. Os resultados obtidos mostram que as ligas estudadas são mais ativas para a RRO que o catalisador comercial de Pt/C com dimensões semelhantes. Os autores relataram que o efeito é mais pronunciado quanto maior a quantidade de Ni na liga. A maior atividade catalítica foi observada para o catalisador contendo 40 % Ni, provavelmente resultante das maiores mudanças causadas nas propriedades eletrônicas da Pt pela maior quantidade de Ni presente.

Hernández-Fernández e et al.<sup>65</sup> preparam nanopartículas de PtCo/C pela técnica de micelas inversas (Tergitol 15-S-5/isooctano/água). Os autores avaliaram o desempenho para a RRO do catalisador como preparado e após de submetido a tratamentos térmicos (300°C e 875°C), em atmosfera redutora. Estes autores observaram que quando tratado a 875°C em atmosfera redutora o catalisador é mais ativo que o catalisador comercial de Pt/C, mesmo que o tamanho médio de partícula tenha aumentado muito. Análises de XPS e TPR dos materiais mostraram que as quantidades de Co<sup>0</sup> e Pt<sup>0</sup>, bem como o tamanho de partícula, aumentaram com o tratamento térmico.

Em síntese, a metodologia de microemulsões mostrou-se capaz de produzir nanopartículas com as características desejadas para uso em eletrocatalise, tais como: alta homogeneidade de forma, estreita distribuição de tamanhos, homogeneamente dispersas pelo suporte e tamanho reduzido.

#### **1.4.2 Método do poliol**

Outro método coloidal muito versátil para a síntese de uma série de nanomateriais é o método de poliol. Este método foi primeiramente desenvolvido por Fièvet et al.<sup>66</sup> e consiste na redução dos precursores metálicos por um diol ou poliálcool, geralmente etileno glicol ou dietileno glicol. O poliol age também como solvente e agente passivante no meio reacional. O modelo de reação geral consiste na dissolução do precursor metálico no poliálcool, seguida da redução do metal em solução.

O método do poliol pode ser utilizado na preparação de diferentes materiais como nanopartículas metálicas ou bimetálicas, nanotubos e óxidos, graças ao grande número de variáveis de síntese que esta rota apresenta. As principais variáveis de síntese são a temperatura, a presença de água no meio reacional, a adição e o tipo de agente passivante, a adição (ou não) de um segundo agente redutor, presença de íons  $\text{OH}^-$  e tipo de precursor metálico. Essa versatilidade inerente ao método do poliol é evidenciada em vários trabalhos da literatura<sup>67-72</sup>.

Kurihara et al.<sup>67</sup> estudaram a síntese de vários metais produzidos pelo método do poliol e perceberam que com o aumento da temperatura ocorre um aumento no número de núcleos formados, fazendo com que o tamanho das nanopartículas diminua.

Feldman et al.<sup>68</sup> utilizaram o método do poliol para a obtenção de nanopartículas de vários óxidos metálicos, aquecendo os compostos precursores a uma temperatura adequada e adicionando-se água ao meio reacional.

Komarneni et al.<sup>69</sup> relataram que foi possível controlar o tamanho e a forma de diferentes nanopartículas metálicas preparadas pelo método do poliol, utilizando-se diferentes passivantes, tais como poli(vinil) pirrolidona, dodecil amina, ácido oléico e trioctilfosfina.

Para que a redução ocorra mais rapidamente pode-se adicionar ao meio reacional um segundo agente redutor. Wu et al.<sup>70</sup> obtiveram com sucesso nanopartículas de níquel monodispersas e com tamanho médio de 9,2 nm, utilizando hidrazina como agente redutor extra. Os autores observaram que a relação molar precursor metálico/agente redutor é muito importante para o tamanho final das partículas formadas.

Ying et al.<sup>71</sup> prepararam nanopartículas de níquel na presença de íons hidroxila, e perceberam que uma alta quantidade de NaOH aumenta a velocidade de reação.

Poul et al.<sup>72</sup> estudaram o comportamento de acetato e cloreto de zinco e cobalto dissolvidos em etileno glicol. Quando se utiliza íon acetato, a natureza do material formado depende da temperatura e da quantidade de água no meio reacional. A presença de íons acetato, em temperaturas adequadas, favorece a desprotonação parcial do poliálcool, formando um grupamento alcóxido e resultando em um complexo intermediário do tipo alcoxiacetato onde ambos, os íons acetato e os grupamentos alcóxidos, estão coordenados ao cátion metálico. Nesta condição, quando a temperatura é suficientemente alta e o meio reacional está completamente livre de água, o poliálcool atua como agente redutor levando à formação do metal.

A partir do conhecimento das diferentes variáveis presentes no método do poliálcool, Sun et al.<sup>42</sup> modificaram o procedimento utilizando um diol de cadeia carbônica longa (1,2 – hexadecanodiol) como agente redutor no preparo de nanopartículas de FePt. O processo baseia-se na redução de acetilacetato de platina e na decomposição térmica da pentacarbonila de ferro,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , em presença de ácido oléico e oleilamina no meio reacional que limitam o processo de crescimento das partículas sintetizadas<sup>73-75</sup>. Porém, é difícil prever exatamente a composição das nanopartículas de FePt quando estas são preparadas pelo método proposto por Sun et al., uma vez que a temperatura de reação está acima do ponto de ebulição do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e parte do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  é perdido durante a síntese. Outra desvantagem associada ao uso do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  é a sua elevada toxicidade e inflamabilidade a temperatura ambiente. Então, para minimizar os riscos e perdas

durante o procedimento, outros autores têm sintetizado nanopartículas de FePt com bom controle da composição, fazendo-se uso da redução simultânea do acetilacetato de platina e do acetilacetato de ferro pelo 1,2 – hexadecanodiol<sup>76-80</sup>. Outros trabalhos têm utilizado superhidretos como agente redutor extra no preparo de nanopartículas de FePt<sup>81</sup>.

O método do poliol modificado tem sido muito utilizado no preparo de nanopartículas de FePt, geralmente empregadas no estudo de materiais magnéticos<sup>42,73-82</sup>, no entanto, a metodologia também tem-se mostrado eficiente no preparo de nanopartículas trimetálicas como no caso de FeCoPt<sup>82</sup> e PtVFe<sup>83</sup>.

O emprego do método de poliol modificado na preparação de nanopartículas para PEMFC ou DMFC, ainda é reduzido, sendo até o momento, de nosso conhecimento, apenas dois trabalhos da literatura<sup>23,24</sup> que referem-se ao preparo de catalisadores PtM/C que foram avaliados para a RRO. Santiago et al.<sup>24</sup> prepararam nanopartículas de PtCo/C pelo método de poliol modificado, utilizando 1,2-hexadecanodiol como agente redutor e ácido oleico e oleilamina como agentes estabilizantes. As partículas obtidas possuem estreita distribuição de tamanhos e, tamanho médio de partícula muito pequeno. Os catalisadores foram empregados como catodos numa célula unitária PEMFC, e mostraram bons desempenhos. Yano et al. prepararam nanopartículas monodispersas de Pt e PtM (M = V, Cr, Fe, Co, and Ni) suportadas sobre carbono através do método do poliol modificado utilizando trietil borohidreto de lítio, LiBEt<sub>3</sub>H, como segundo redutor<sup>23</sup>. As atividades catalíticas frente a RRO dos materiais preparados foram similares ou melhores que as dos catalisadores Pt/C empregados como referência em cada estudo.

Assim, o método do poliol modificado é adequado para preparar nanocatalisadores para as reações que se processam nas células a combustível, pois permite obter nanopartículas com tamanho reduzido, estreita distribuição de tamanhos, bom controle da composição e homogeneamente dispersas sobre o suporte.

### 1.5 Revisão da bibliografia: PtFe/C para a eletrocatalise da reação de redução de oxigênio

Toda et al.<sup>84</sup>, mostraram que ocorre uma melhora significativa na atividade eletrocatalítica para a RRO em camadas delgadas de ligas PtFe, depositadas por “*sputtering*”, comparadas a platina pura. Neste trabalho, os autores realizaram o estudo da RRO em função da composição das ligas, e a máxima atividade catalítica foi obtida para a liga de composição 50% em Fe. Após o trabalho de Toda et al.<sup>84</sup>, vários estudos reportando métodos diferentes de preparação de nanopartículas de PtFe/C, tais como “*alloying*”<sup>20-22,28</sup>, microemulsões<sup>26</sup>, impregnação<sup>29,30</sup>, poliol<sup>23,27</sup> e Bönemann<sup>85</sup>, têm sido publicados.

Considerando os estudos publicados que se concentram na RRO, os catalisadores PtFe/C o efeito da composição da liga na velocidade da reação não tem recebido grande atenção. O efeito da composição na atividade catalítica foi tratado em apenas dois desses trabalhos<sup>29,85</sup>. No entanto, em um desses estudos os autores<sup>29</sup> não informaram o tamanho das partículas dos catalisadores preparados e no outro<sup>85</sup> não reportaram a composição real dos catalisadores. Todos os demais trabalhos apresentaram os resultados obtidos sobre um único catalisador, preferencialmente de composição Pt:Fe 1:1 ou 3:1.

De maneira geral, comparar os resultados publicados para diferentes catalisadores aplicados à RRO é muito difícil, pois os resultados foram obtidos em condições experimentais diferentes, sendo as propriedades físicas dos catalisadores também diferentes. O tamanho médio de partícula informado nos vários trabalhos publicados varia de 2,8 a 11 nm, enquanto a composição real dos catalisadores é significativamente diferente a dos valores nominais ou, simplesmente, não foi determinada. Os resultados encontrados na literatura para a RRO sobre catalisadores PtFe/C estão resumidos na Tabela 2.

Os dados publicados referentes aos catalisadores PtFe/C não são diferentes dos publicados para outros catalisadores PtM/C, e indicam que propriedades tais como: tamanho das partículas, distribuição de tamanhos e composição dos catalisadores são dependentes da metodologia de preparação utilizada e afetam fortemente as propriedades catalíticas observadas.

**Tabela 2** Propriedades físicas e atividade catalítica para RRO de catalisadores PtFe/C informadas na literatura.

Método de Preparação e M/C (massa%)	Composição Nominal	Composição EDX	Tamanho de Partícula	Parâmetro de Rede	Atividade mássica (mA/mg)	Atividade Específica	Técnicas Eletroquímicas	Ref.
Impregnação (Pt/C 20%)	50:50 1:5 Pt/C	72:28 ---- ----	3,7 ---- 4,8	---- ---- ----	$i$ a 0,09 V <sup>c</sup> ---- 97 52	$j_0$ (mA/cm <sup>2</sup> ) ---- $3,04 \times 10^{-7}$ $1,33 \times 10^{-6}$	Polarização galvanostática 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25°C	20
Impregnação + aquecimento a 900°C (Pt/C 20%)	1:1 Pt/C	~1:1 ----	6,2 3,8	a=3,848;c=3,702 3,921	---- ----	$j$ a 0,85V (mA/cm <sup>2</sup> ) 33 24	PEMFC 75°C 0,3 mg/cm <sup>2</sup> (Pt ou PtM)	21
Poliol (PtFe/C 29,4%) (Pt/C 24,5%)	50:50 Pt/C	50:50 ----	2,1 2,3	3,85 3,93	---- ----	$j_k$ a 0,8 V (mA/cm <sup>2</sup> ) 1,10 0,82	Fluxo em canal 0,1 mol L <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> 5 mV/s, 30°C	23
Coloidal “sol” + redução a 900°C (M/C 20%)	3:1 Pt/C	79:31 <sup>d</sup> ----	3,9 <sup>b</sup> 2,5 <sup>b</sup>	3,866 3,927	---- ----	$i_k$ a 0,9 V (mA/cm <sup>2</sup> ) <sup>e</sup> 0,085; 0,033 0,057; 0,122	EDR 1 e 6 mol L <sup>-1</sup> CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	25
Microemulsão 25°C TT 200°C Alloying 900°C (Pt/C 20%)	80:20 <sup>a</sup> ---- 80:20 <sup>a</sup> Pt/C	70:30 ---- 74:26 ----	2,5 <sup>b</sup> ---- 6,3 <sup>b</sup> 3,8 <sup>b</sup>	---- ---- ---- ----	$i$ a 0,85V 110,3 282 198 82	$j$ a 0,85V (mA/cm <sup>2</sup> ) 16 42 33 24	PEMFC 75°C Galvanostática 0,3 mg/cm <sup>2</sup> (Pt ou PtM)	26

## INTRODUÇÃO

Etileno glicol TT 300°C TT 900°C <i>Alloying</i> 900°C (Pt/C 20%)	3:1 3:1 3:1 Pt/C	93:7 ---- 79:21 ----	3,4 5,1 7,3 2,9	3,912 3,908 3,892 3,927	$i_k$ a 0,9 V 21,5 5,4 4,1 9,3	$i_k$ a 0,9 V (mA/cm <sup>2</sup> Pt) 341 176 288 137	EDR 1 mol L <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> 5 mV/s Temperature amb.	27
<i>Alloying</i> 750°C (M/C 20%)	50:50 Pt/C	54:46 ----	11 3	a=3,852;c=3,713 3,923	---- ----	$i_k$ a 0,8 V (mA/cm <sup>2</sup> ) 297 57	PEMFC – 85°C 1,37 mg Pt/cm <sup>2</sup>	28
Impregnação 750°C (M/C ?%)	3,8:1 1,2:1 1:2,7 Pt/C	3,74:0,98 2,35:1,95 2,86:7,71 ----	---- ---- ---- ----	3,828 3,815 3,835 3,928	$i$ a 0,4 V <sup>c</sup> 80,3 81,2 89,9 76,8	---- ---- ---- ----	Curvas de polarização 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 18°C	29
PtOx/C impregnação + H <sub>2</sub> (temp. amb.) (Pt-Fe/C 60%)	3:1 Pt/C	3,33:1 ----	2,4 2,8	3,90 3,92	---- ----	$j_0$ a 60°C (mA/cm <sup>2</sup> ) 2,15 x 10 <sup>-4</sup> 1,63 x 10 <sup>-5</sup>	EDR 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 mV/s, 25-60°C	30
Bönnemann + 350°C (M/C 20%)	1:1 3:1 9:1 Pt/C	---- ---- ---- ----	2,6 3,0 3,2 ----	3,89 3,89 3,89 3,92	---- ---- ---- ----	$j$ a 0,4 V (mA/cm <sup>2</sup> ) 3,95 2,76 3,97 1,70	EDR 1 mol L <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> Temp. amb.	85

A – corresponde aproximadamente a Pt:Fe 50:50 em átomos; b – a partir da análise de DRX; c – potencial vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; d – a partir de resultado de XANES in situ; e – valores obtidos em CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 1 e 6 mol L<sup>-1</sup>. TT = tratamento térmico



## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de nanopartículas de PtFe suportadas em carbono, que apresentem elevada homogeneidade morfológica e estreita distribuição de tamanhos e boas propriedades eletrocatalíticas para a reação de redução de oxigênio, utilizando como metodologias de preparação a síntese em microemulsões e o método do poliol modificado.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

Para a realização deste trabalho foi necessário caracterizar inicialmente os sistemas AOT/n-butanol/n-heptano/água e AOT/n-heptano/água, para determinar os domínios de formação de microemulsões dos tipos o/w, bicontínua e w/o. Posteriormente, ambos os sistemas foram testados para preparar nanopartículas de PtFe suportadas sobre carbono como meio de otimizar as condições de síntese de materiais com diferentes composições Pt:Fe.

O método do poliol modificado foi utilizado como segunda rota de síntese para avaliar de forma comparativa as propriedades físico-químicas (tamanho de partícula, distribuição de tamanho, composição, cristalinidade, grau de liga) dos materiais obtidos por ambos os métodos.

Finalmente, os materiais sintetizados foram avaliados como catalisadores para a reação de redução de oxigênio, na ausência e presença de metanol, analisando comparativamente o desempenho eletrocatalítico destes materiais.

#### 3.1 Diagramas de fases dos sistemas AOT/n-butanol/n-heptano/água e AOT/n-heptano/água

O comportamento das fases do sistema AOT (96%, Aldrich)/n-butanol (Merck, P.A)/n-heptano (Vectec, P.A)/água (MilliQ-Millipore) foi representado na forma de um diagrama de fases pseudo-ternário, onde os vértices correspondem a 100% de água, n-heptano e emulsificador, sendo o último uma mistura de AOT e n-butanol. O diagrama foi construído fazendo-se uso da técnica de “titulação” (adição gradativa de água). O emulsificador (EM) foi preparado com razão de massa fixa, ( $K_m = m(C_4H_9OH)/m(AOT) = 0,5$ ), misturando-o numa quantidade apropriada de n-heptano, sob agitação magnética até a total solubilização do surfactante. Este ponto corresponde à razão inicial, R, da massa de n-heptano pela massa total da mistura (EM+n-heptano). A água, como titulante, foi adicionada em pequenos volumes sob agitação. As regiões de transição emulsão-microemulsão e microemulsão-emulsão foram determinadas pelas transições

turbidez-transparência e transparência-turbidez permanentes, respectivamente. Repetindo-se esse procedimento experimental para vários valores de R, as fronteiras da região de microemulsão correspondentes foram determinadas.

Para o sistema na ausência de n-butanol, a mesma metodologia foi adotada. Nesse caso, os vértices do diagrama correspondem a 100% de água, 100% de n-heptano e 100% de AOT. Neste caso, o ponto inicial corresponde à solubilização de uma determinada massa de AOT na quantidade apropriada de n-heptano, originando a razão inicial, R, da massa de n-heptano pela massa total da mistura (AOT+n-heptano).

Todos os procedimentos foram conduzidos numa célula de vidro fechada, a 25°C.

### **3.2 Caracterização dos domínios microemulsionados do sistema AOT/n-heptano/água na ausência e presença de cosurfactante**

Os diferentes domínios (microemulsão direta, inversa e sistema bicontínuo) dos sistemas AOT/n-butanol/n-heptano/água e AOT/n-heptano/água foram determinados através da medida da condutividade elétrica realizada utilizando um condutivímetro Crison - modelo GLP 32, equipado com um par de eletrodos de platina recobertos com negro de platina. O condutivímetro foi calibrado utilizando-se uma solução de KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> (1412 μS cm<sup>-2</sup>).

### **3.3 Preparação dos catalisadores de PtFe/C pelo método de microemulsão**

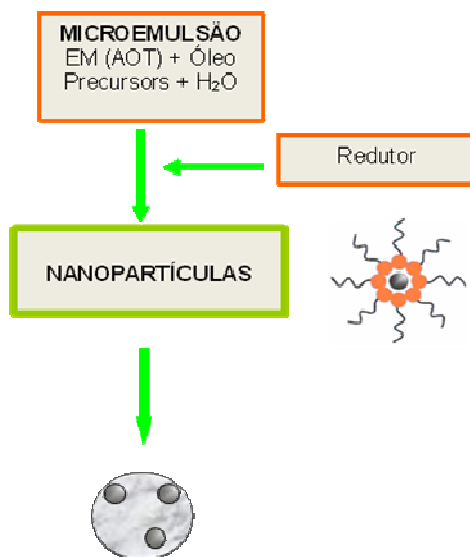
Nanopartículas bimetálicas de PtFe com composição atômica nominal 70:30 suportadas em carbono foram preparadas pelo método de microemulsão.

Os sistemas microemulsionados utilizados foram: (I) dioctil-sulfosuccinato de sódio (AOT) / n-heptano / solução aquosa dos precursores metálicos, e (II) AOT / n-butanol / n-heptano / solução aquosa dos precursores. No sistema contendo n-butanol, o emulsificador (EM = AOT+n-butanol) foi preparado mantendo-se a razão de massa fixa e igual a  $K_m = 0,5$ .

Num erlenmeyer vedado quantidades adequadas de n-heptano e AOT (ou EM) foram misturadas e mantidas sob agitação magnética constante por 30 minutos. Os precursores metálicos,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  e  $\text{FeCl}_2$ , foram adicionados simultaneamente na forma de solução aquosa e, a microemulsão formada foi mantida sob agitação magnética durante 2 horas. A razão molar [água]/[surfactante],  $w = 8$ , e quantidade de metal no domínio aquoso, 0,5 % em massa, foram mantidas constantes em todas as sínteses. Após a estabilização da microemulsão,  $\text{NaBH}_4$  sólido foi adicionado à mistura, em razão molar de 10:1 em relação aos metais. A microemulsão foi mantida sob agitação durante 2 horas para que a reação de redução dos metais se completasse. Durante a redução, a microemulsão que no início era amarela tornou-se preta devido à formação de nanopartículas metálicas em suspensão.

Após a formação das nanopartículas, uma massa adequada de carbono Vulcan XC-72 (Cabot, Brasil), previamente tratado em atmosfera de argônio a  $850^\circ\text{C}$  durante 5 horas, foi adicionada à microemulsão e deixada sob agitação magnética por 12 horas. Em todos os casos, os catalisadores suportados foram preparados com uma carga de metal de 20% em massa. Depois de ancoradas as nanopartículas metálicas, o catalisador foi filtrado em membrana de PVDF de  $0,22\ \mu\text{m}$  de tamanho de poro (Millipore), lavado com etanol, acetona e água ultra-pura Milli-Q, e seco numa estufa a  $65^\circ\text{C}$ .

A rota de síntese de nanopartículas de PtFe/C pelo método de microemulsão está resumida na Figura 10. As composições dos dois sistemas microemulsionados testados no preparo das nanopartículas de PtFe 70:30 estão apresentadas na **Tabela 3**.



**Figura 10** Fluxograma para preparação dos catalisadores de PtFe/C pelo método de microemulsão.

**Tabela 3** Composição das microemulsões utilizadas nas sínteses dos catalisadores de PtFe/C.

	Microemulsão (% massa)	Microemulsão (% massa)
Heptano	80	85
AOT	15	-
AOT + n-butanol	-	12
Solução Aquosa	5	3

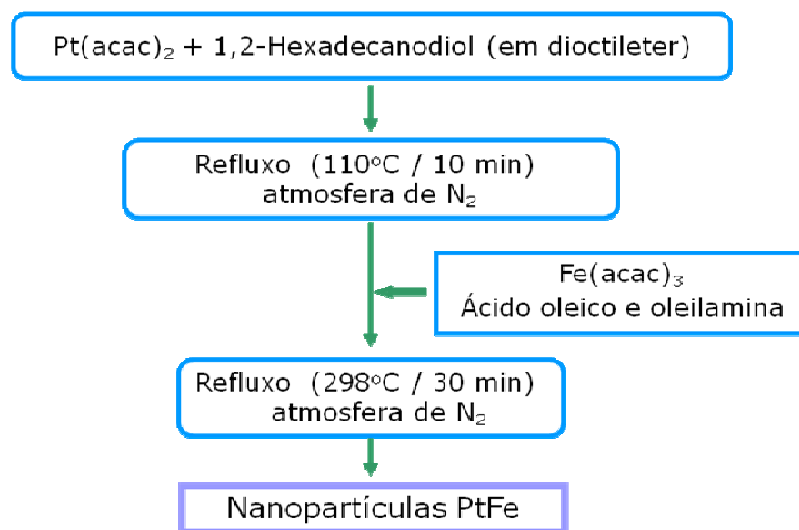
Com base nos resultados obtidos para as nanopartículas de composição 70:30, nanopartículas de PtFe com diferentes composições Pt:Fe (50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10 em átomos) foram preparadas pelo método de microemulsão, utilizando a microemulsão com n-butanol ( $K_m=0,5$ ).

### 3.4 Preparação dos catalisadores de PtFe/C pelo método do poliol modificado

Inicialmente foram preparadas nanopartículas bimetálicas coloidais de PtFe de composição nominal 70:30 e 50:50. Os reagentes foram utilizados sem qualquer purificação adicional. Num balão de três bocas sob atmosfera de N<sub>2</sub> e agitação magnética, acetilacetato de platina, Pt(acac)<sub>2</sub>, e 1,2-hexadecanodiol foram misturados em dioctil-éter sendo aquecidos até 110°C. O sistema foi mantido a 110°C por 10 min. Nesse momento foram adicionados ao sistema, acetilacetato de ferro, Fe(acac)<sub>3</sub>, e as quantidades adequadas de ácido oléico e oleilamina (agentes estabilizantes). A mistura final foi aquecida ao refluxo (≈ 298°C) e mantida nessa temperatura por 30 minutos. Em seguida, a dispersão foi resfriada a temperatura ambiente e as nanopartículas foram separadas e isoladas pela adição de etanol, seguida de centrifugação. O sobrenadante foi descartado e o processo de limpeza foi realizado pela redispersão das nanopartículas em hexano e precipitação com etanol, seguidas de centrifugação até que a solução estivesse incolor. Após o processo de limpeza, as nanopartículas foram ancoradas em carbono de elevada área superficial (Vulcan XC-72), mantendo-se uma relação de 20% de massa de metal. Depois de ancoradas as nanopartículas metálicas, o catalisador suportado foi filtrado em membrana de PVDF de 0,22 μm de tamanho de poro (Millipore), lavado com etanol, acetona e água ultra-pura Milli-Q, e seco numa estufa a 65°C.

Porções dos catalisadores preparados foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera de H<sub>2</sub> a 550°C por 30 min. O resfriamento até temperatura ambiente foi feito mantendo-se o fluxo de H<sub>2</sub>.

A rota de síntese de nanopartículas de PtFe/C pelo método do poliol modificado está resumida na Figura 11.



**Figura 11** Fluxograma para preparação dos catalisadores de PtFe/C pelo método do poliol modificado.

### 3.5 Caracterização física

A caracterização física dos catalisadores preparados foi feita por difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX).

A análise de DRX foi realizada num difratômetro Rigaku, modelo D Max 2500 PC, com velocidade de varredura de  $2^\circ \text{min}^{-1}$  e radiação incidente de  $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$  (Cu  $K\alpha$ ). A análise de difração de raios X é de grande importância na análise estrutural dos catalisadores preparados, pois fornece informações sobre o parâmetro de rede da estrutura cristalina, assim como detalhes a respeito da distância entre dois átomos e do tamanho de cristalito.

Para os estudos de composição, morfologia e distribuição de tamanho das nanopartículas utilizou-se um microscópio da Philips CM 200, operando a 200 keV. Para realizar a análise de TEM, as amostras foram dispersas em etanol sob ação de ultra-som e depois depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com carbono. A análise da distribuição dos tamanhos de partículas foi feita medindo-se no mínimo o diâmetro de 100 partículas.

### 3.6 Caracterização eletroquímica

O estudo eletroquímico dos catalisadores preparados foi efetuado utilizando um potenciostato da Microquímica, modelo MQPG-02. Todo o estudo eletroquímico foi realizado numa célula convencional de três eletrodos. Um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi utilizado como eletrodo de referência e um fio de platina foi usado como contra-eletrodo. Uma camada ultra-fina de catalisador, contendo 28  $\mu\text{g}$  de metal /  $\text{cm}^2$ , depositada sobre um disco de carbono vítreo foi empregada como eletrodo de trabalho<sup>86</sup>. O eletrodo de trabalho foi preparado aplicando-se um pequeno volume de uma suspensão do catalisador sobre uma superfície de carbono vítreo (área geométrica = 0,196  $\text{cm}^2$ ), previamente polida com  $\alpha$ -alumina 0,3  $\mu\text{m}$ . A suspensão foi preparada misturando-se 2,9 mg de catalisador, uma solução diluída de Nafion<sup>®</sup> (Aldrich, 0,05 % em massa) e 2-propanol sob ação de ultrassom.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para a caracterização das propriedades eletroquímicas dos catalisadores de PtFe/C. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados dentro do intervalo de potenciais de 50 mV a 1000 mV vs. ERH, com velocidade de varredura de 50  $\text{mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (P.A. - Mallinckrodt) saturada com  $\text{N}_2$ .

As propriedades eletrocatalíticas para a RRO foram avaliadas pela técnica de eletrodo disco rotatório (EDR). Para isso, varreduras de potencial a 5  $\text{mV s}^{-1}$ , de 1000 mV a 100 mV, utilizando-se velocidades de rotação do eletrodo diferentes (900 – 3600 rpm) foram realizadas numa solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , saturada com  $\text{O}_2$ .

As propriedades eletrocatalíticas em relação à oxidação de metanol foram avaliadas pela varredura de potencial entre 50 e 1000 mV VS. ERH, a 50  $\text{mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  + metanol 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (P.A. - Mallinckrodt), saturadas com  $\text{N}_2$ . A tolerância ao metanol dos materiais foi avaliada por ensaios de EDR da mesma forma que descrito anteriormente, porém utilizando-se uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  com metanol 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , saturada com  $\text{O}_2$ .

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados a 25°C.



### 3.7 Medidas em células a combustível unitária

As curvas de polarização de estado estacionário foram obtidas galvanostaticamente em uma célula unitária (PEMFC) a 80°C. A célula operou com oxigênio puro no catodo e hidrogênio puro no anodo. Os gases reagentes foram umidificados antes de serem introduzidos na célula através da passagem por uma garrafa de umidificação, à temperatura de 85°C para o O<sub>2</sub> e de 95°C para o H<sub>2</sub>. Todas as medidas foram realizadas a 1 atm (pressão absoluta). Antes da aquisição dos dados, o sistema foi polarizado a 700 mV durante 2 horas, para que se atingisse uma condição de estado estacionário. As medidas de curva de polarização foram efetuadas com a utilização de uma estação de testes ElectroCell modelo ECT500H.

Para estas medidas o conjunto de membrana-eletrodo (MEA) foi preparado como descrito na literatura<sup>24</sup>. O MEA é constituído por uma membrana de Nafion® e um par de eletrodos de difusão de gás (EDG) que são justapostos, um em cada face da membrana.

Os EDG consistem em um suporte de grafite sobre o qual é depositada uma camada difusora e uma camada catalisadora. A camada difusora consiste em pó de carbono (Vulcan XC-72R, Cabot) e politetrafluoroetileno (PTFE, TE-306A, Du Pont), 15% (m/m), depositados sobre tecido de carbono (E-TEK). A camada catalisadora consiste em uma dispersão do catalisador e uma solução 5% em massa de Nafion® 115 em uma mistura de alcoóis (35,5 wt %). Tanto o anodo (Pt/C 20 wt% E-ETEK), assim como o catodo (Pt<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub>/C) foram preparados com 0,4 mg cm<sup>-2</sup> de Pt. Os MEA foram preparados prensando o anodo, o catodo e a membrana de Nafion® (H<sup>+</sup>, N115, Du Pont) a 125°C e 1000 kgf cm<sup>-2</sup> durante 2 minutos.

Os ensaios em células a combustível foram realizados pela pesquisadora Dra. Elisabete Inácio Santiago no laboratório do Programa de Células a Combustível e Hidrogênio (PROCELL) do Instituto de Pesquisas de Energia Nuclear (IPEN), USP, São Paulo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Microemulsões AOT/n-butanol/n-heptano/água e AOT/n-heptano/água

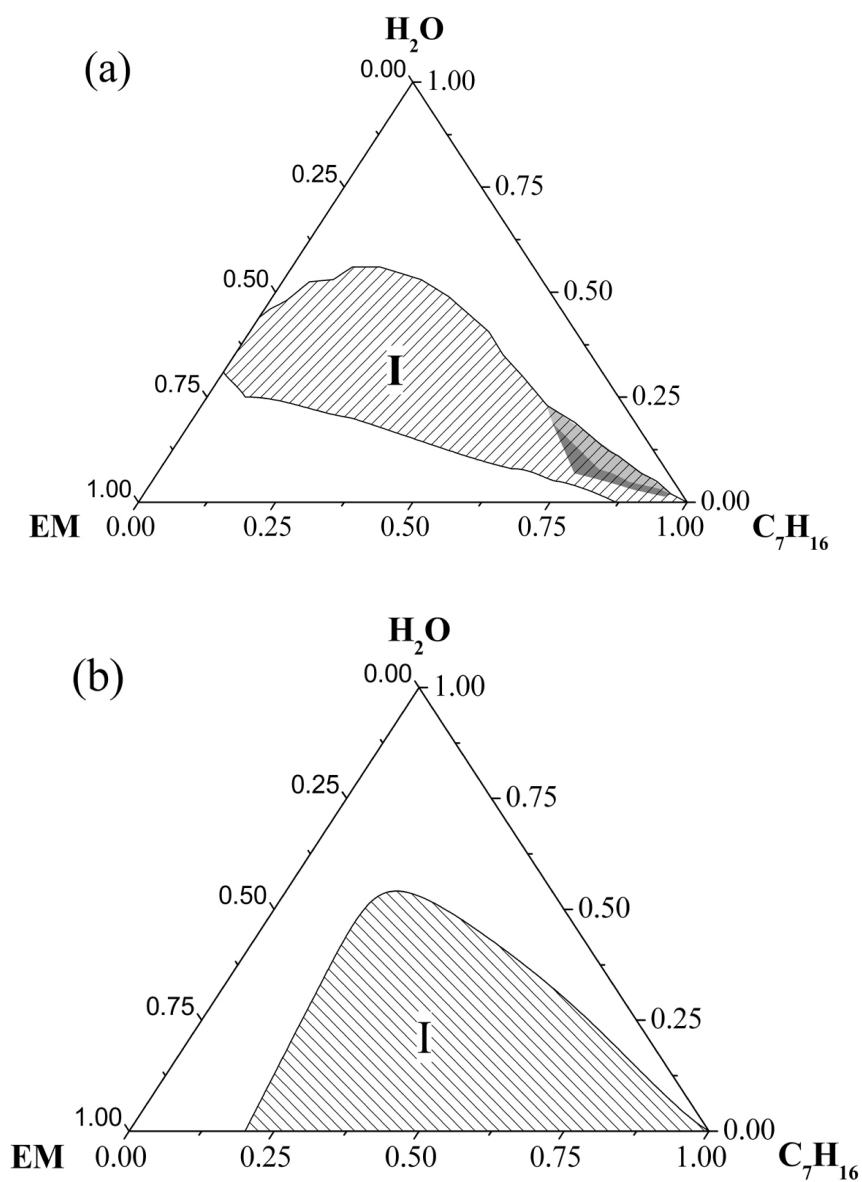
#### 4.1.1 Diagrama de fases e domínios microemulsionados

Neste trabalho, o comportamento das fases do sistema AOT/n-butanol/n-heptano/água foi estudado através do seu diagrama de fases pseudo-ternário (25°C), onde os vértices correspondem a 100% de água, n-heptano e emulsificador (EM), sendo o último uma mistura de AOT e n-butanol, ( $K_m = m(C_4H_9H)/m(AOT) = 0,5$ ). O surfactante AOT (*dioctil sulfosuccinato de sódio ou aerosol-T*) é um tenso-ativo intensamente investigado pelo fato de formar micremulsões em um vasto intervalo de temperaturas e composições sem o uso de co-surfactantes<sup>87-90</sup>. Em contrapartida, a adição de um co-surfactante ao sistema, como o n-butanol, pode diminuir a viscosidade dos sistemas e prevenir a formação de estruturas rígidas tais como géis, cristais líquidos, precipitados<sup>91,92</sup>. A maior parte das misturas iniciais apresenta-se turva, indicando que o sistema forma uma emulsão. As misturas iniciais, EM + n-heptano, mostram-se transparentes apenas quando as misturas são ricas em n-heptano, indicando total solubilização das moléculas de AOT. A adição gradativa de água, usando a técnica de titulação, permitiu observar uma primeira transição turbidez-transparência permanente, sendo a mesma indicativa da formação de uma microemulsão (região I), seguida de uma outra transição, transparência-turbidez, quando o sistema microemulsionado perde estabilidade formando-se novamente uma emulsão. As composições percentuais das misturas iniciais e as correspondentes aos pontos de transição turbidez-transparência e turbidez-transparência permanentes no sistema são mostradas na Tabela 4. O diagrama de fases pseudo-ternário do sistema AOT/n-butanol/n-heptano/água construído a partir dos resultados apresentados na Tabela 4 é mostrado na Figura 12a, onde observamos uma vasta região de microemulsão na região central do diagrama (região I).

Com fins comparativos, foi levantado o diagrama de fases do sistema ternário AOT/n-heptano/água utilizando-se a mesma metodologia. As composições percentuais correspondentes as misturas iniciais e aos pontos de transição permanentes do sistema são mostradas na Tabela 5. Os domínios microemulsionados estão apresentados na Figura 12b. O diagrama de fases obtido para o sistema ternário AOT/n-heptano/água está em excelente concordância com o encontrado na literatura<sup>93</sup> e permite demonstrar a validade dos resultados obtidos na presença de n-butanol através da metodologia de trabalho adotada. No diagrama de fases do sistema AOT/n-heptano/água (Figura 12b) observa-se a ocorrência de uma extensa região onde há formação de microemulsão (região I), sendo que para valores de  $R < 20$  ocorre formação de emulsão. Para composições iniciais entre  $20 < R < 30$ , após o estado inicial de microemulsão, a viscosidade do sistema aumenta bruscamente e o sistema atinge aspecto semelhante ao de “gel”.

**Tabela 4** Composições percentuais das misturas iniciais e das correspondentes aos pontos de transição para o sistema AOT/n-butanol/n-heptano/H<sub>2</sub>O.

R	Mistura inicial	Transparência	Turbidez
m(hep)/m(EM+hep)	% em massa (EM/Hep/H <sub>2</sub> O)	% em massa (EM/Hep/H <sub>2</sub> O)	% em massa (EM/Hep/H <sub>2</sub> O)
3	97/3/0	69/2/29	53/1/46
5	95/5/0	68/4/28	49/3/48
10	90/10/0	68/7/25	43/5/53
18	82/18/0	61/14/25	38/9/53
25	75/25/0	59/20/22	33/17/56
36	64/36/0	51/29/20	28/16/56
53	47/53/0	40/48/14	22/25/53
63	37/63/0	34/56/10	19/32/49
74	26/74/0	24/68/8	16/44/41
75	25/75/0	23/72/5	16/49/35
78	22/78/0	21/75/5	15/55/30
82	18/82/0	18/78/4	14/63/23
87	13/87/0	13/87/0	11/70/19
89	11/89/0	11/89/0	9/77/14
90	10/90/0	10/90/0	8/79/12
92	8/92/0	8/92/0	7/81/11
93	6/93/0	6/93/1	5/88/7
97	3/97/0	3/97/0	3/91/5
98	2/98/0	2/98/0	2/96/2



**Figura 12** Diagrama de fases à 25 °C: a) sistema pseudo-ternário AOT/n-butanol/n-heptano/água. Microemulsão w/o ocorre na Região I (área hachurada), sistema bicontínuo (cinza-escuro) e o/w (cinza-claro), b) sistema ternário AOT/n-heptano/água.

**Tabela 5** Composições percentuais das misturas iniciais e dos pontos de transição para o sistema AOT/n-heptano/H<sub>2</sub>O.

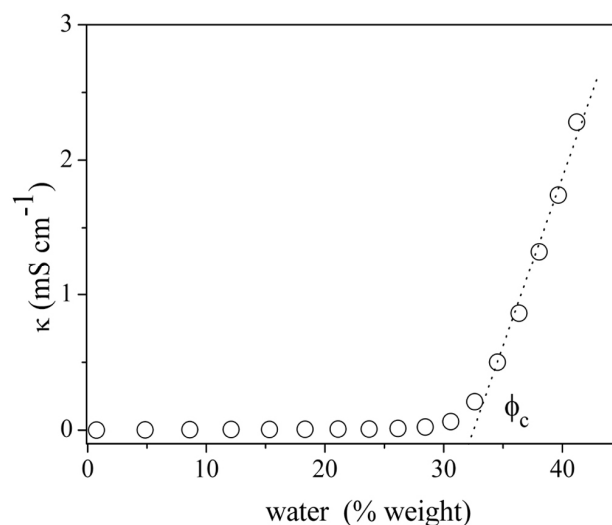
R	Mistura inicial	Transparência	Turbidez
m(hep)/m(AOT+hep)	% em massa (AOT/Hep/H <sub>2</sub> O)	% em massa (AOT/Hep/H <sub>2</sub> O)	% em massa (AOT/Hep/H <sub>2</sub> O)
25	75/25/0	75/25/0	48/16/36
30	70/30/0	70/30/0	38/16/47
40	60/40/0	60/40/0	26/17/57
72	28/72/0	26/65/10	16/40/44
87	13/87/0	11/76/13	9/62/29
94	6/94/0	5/91/3	5/83/12
98	2/98/0	2/98/0	2/94/3

A comparação dos dois diagramas de fases, mostrados na Figura 12, permite analisar qualitativamente o efeito do co-surfactante. A presença de n-butanol no sistema produz uma extensa região de instabilidade (formação de emulsão) para misturas com baixos conteúdos de água e altos conteúdos de surfactante. Ao mesmo tempo, o co-surfactante permite a obtenção de sistemas microemulsionados com  $R < 20$  (região rica em AOT no diagrama de fases), porém a partir de valores de  $w (= [H_2O]/[AOT])$  de aproximadamente 15.

Medidas de condutividade elétrica têm sido utilizadas para estudar as mudanças estruturais que ocorrem em sistemas macro e microemulsionados<sup>94-100</sup>. A fim de determinar os diferentes domínios microemulsionados (microemulsão direta, inversa e sistema bicontínuo) do sistema AOT/n-butanol/n-heptano/água, fez-se o acompanhamento da variação da condutividade elétrica do sistema à medida que a composição do sistema era alterada pela adição de água durante o processo de titulação<sup>98</sup>. As medidas da condutividade mostraram a ocorrência de três diferentes tipos de comportamento da condutividade específica ( $\kappa$ ) em função do volume de água adicionado, como mostrado nas Figuras 13, 14 e 15. As

quantidades de água  $\Phi_b$  e  $\Phi_m$  foram empregadas para definir as regiões de w/o, bicontínua e o/w nas curvas de condutividade elétrica.

O comportamento da curva de condutividade específica da Figura 13 mostra a baixa condutividade elétrica do sistema que contém pequenas quantidades de água, mantida inicialmente pela difusão das moléculas de surfactante no meio ou pela difusão das estruturas micelares formadas, quando existe quantidade suficiente de água para a formação de tais estruturas. Quando a quantidade de água atinge o limiar de percolação (“percolation threshold”,  $\Phi_c$ ), a condutividade específica do sistema sofre um aumento abrupto, crescendo linearmente à medida que a quantidade de água aumenta no sistema. O comportamento observado remete ao comportamento típico de estruturas micelares do tipo w/o, o aumento da condutividade ocorre porque abaixo do limiar de percolação a condutividade elétrica era mantida, simplesmente, pela difusão das micelas e acima do limiar de percolação a condutividade elétrica resulta do aumento no processo de coalescência das gotículas de água<sup>101</sup>. O fenômeno de condução por percolação observado em algumas microemulsões w/o pode ser explicado em termos da coalescência das gotículas (“sticky droplet collisions”) como proposto por Fletcher e Robinson<sup>102</sup>. Assim, as colisões que ocorrem entre as gotículas no meio de dispersão seriam capazes de formar microcanais, através dos quais os íons transportariam as cargas, e produzindo um brusco aumento da condutividade da microemulsão. A contínua adição de água eleva a condutividade do sistema até que se alcança um ponto onde a estabilidade do sistema é perdida, e a microemulsão é “quebrada” (sistema turvo), não sendo observadas variações de condutividade que indiquem a organização do sistema em estruturas bicontínuas ou microemulsão o/w. Esse comportamento estende-se para composições iniciais inferiores a 0,75 ( $R < 0,75$ ).

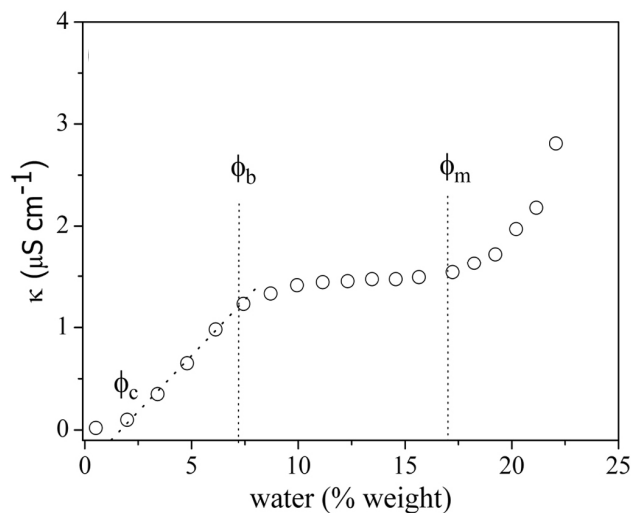


**Figura 13** Condutividade específica do sistema AOT/butanol/n-heptano/água em função da quantidade de água adicionado.  $R=74$ .

A Figura 14 mostra o comportamento da curva de condutividade específica para a composição inicial de  $R = 82$ , observa-se uma região inicial de baixa condutividade elétrica no sistema, seguida pelo aumento abrupto e pela variação linear da condutividade elétrica à medida que a quantidade de água no sistema aumenta acima do limiar de percolação. Quando a fração de água na microemulsão atinge o valor  $\Phi_b$ , a curva de condutividade passa a variar a inclinação e a condutividade elétrica tende a um valor constante. Este tipo de comportamento presente na região entre  $\Phi_b$  e  $\Phi_m$  é tipicamente indicativo da organização estrutural bicontínua da microemulsão. Assim, o comportamento observado para a condutividade elétrica do sistema em frações de água acima de  $\Phi_b$  pode ser interpretado como devido ao aumento progressivo das interconexões dos microcanais formados, levando a microemulsão a uma estrutura similar a de uma esponja onde ambas as fases contínuas de água e óleo coexistem. A continuada adição de água leva o sistema a uma nova transição, iniciando em  $\Phi_m$ , onde a condutividade elétrica da microemulsão volta a aumentar conforme a fração de água no sistema aumenta. Esse comportamento observa-se quando a fase aquosa torna-se contínua, formando estruturas micelares do tipo o/w. Isso

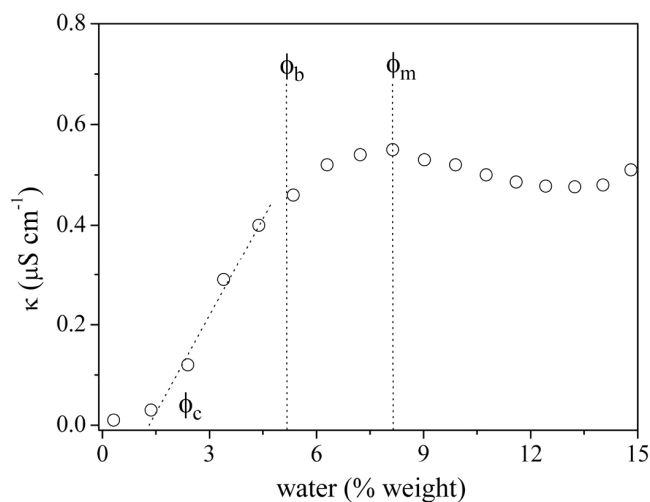


ocorre até o limite de estabilidade da microemulsão ser alcançado, momento onde há a separação das fases.



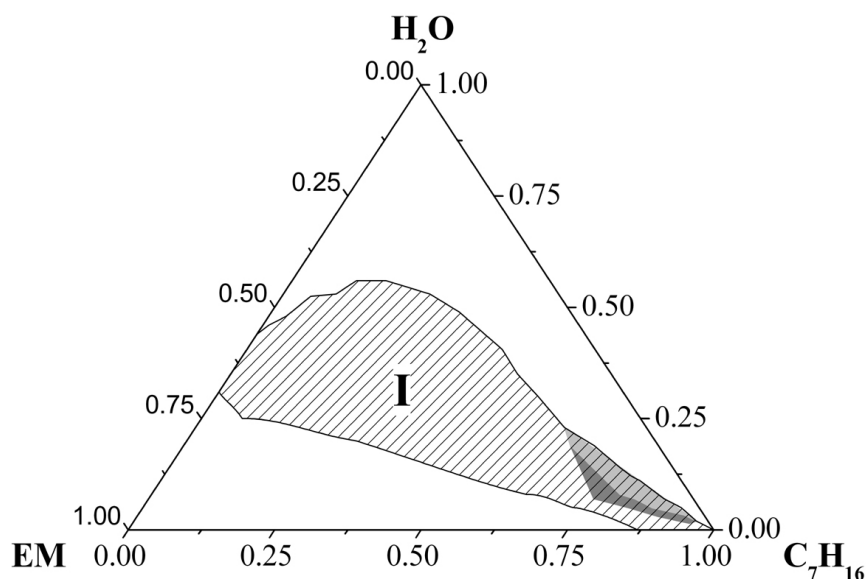
**Figura 14** Condutividade específica do sistema AOT/butanol/n-heptano/água em função da quantidade de água adicionado.  $R=82$ .

Curvas de condutividade específica em função da fração de água, como a mostrada na Figura 15, foram observadas para composições iniciais maiores que  $R = 0,87$  e também se encaixam na teoria da condução por percolação. Na região rica em n-heptano do diagrama de fases, a variação da condutividade elétrica com a fração de água revela que, inicialmente, o sistema organiza-se na forma de estruturas micelares w/o, seguindo um comportamento linear acima do limiar de percolação ( $\Phi_c$ ). Observa-se que ocorre a reorganização do sistema para uma estrutura bicontínua, entre  $\Phi_b$  e  $\Phi_m$ . A reestruturação é refletida na condutividade elétrica da microemulsão que se desvia do comportamento linear, atingindo um valor máximo a  $\Phi_m$ . Para frações de água maiores que  $\Phi_m$ , a condutividade elétrica do sistema decresce devido à diluição da fase dispersa com a entrada de água na microemulsão, caracterizando a reorganização estrutural de um sistema bicontínuo para estruturas micelares do tipo o/w.



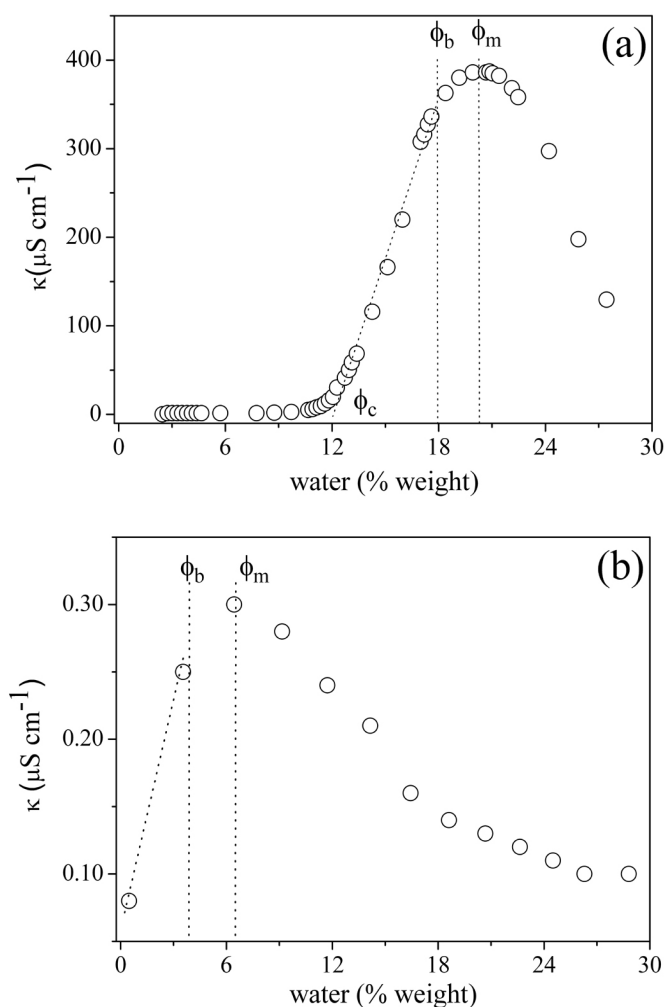
**Figura 15** Condutividade específica do sistema AOT/butanol/n-heptano/água em função da quantidade de água adicionado.  $R=87$ .

Utilizando as porcentagens em massa de cada componente correspondente às transições estruturais do sistema foi possível mostrar no diagrama de fases pseudo-ternário, Figura 16, os domínios correspondentes às microemulsões direta e inversa, e ao sistema bicontínuo. Os diferentes domínios estão delimitados pelos diferentes sombreamentos. É interessante notar que as transições entre os estados microemulsionados w/o e w/o aparecem somente na região de composição rica em fase oleosa. Em grande parte da região onde ocorre a formação de microemulsão observa-se que o sistema é organizado somente na forma de estruturas micelares invertidas (w/o) até o limite de estabilidade do sistema.



**Figura 16** Diagrama de fases do sistema pseudo-ternário AOT/n-butanol/n-heptano/água, a 25 °C. Microemulsão w/o ocorre na Região I (área achurada), sistema bicontínuo (cinza-escuro) e o/w (cinza-claro).

Curvas de condutividade específica similares às anteriormente apresentadas, foram obtidas para o sistema AOT/n-heptano/água, e estão apresentadas nas Figuras 17a e 17b para as composições iniciais  $R = 0,40$  e  $R = 0,87$ , respectivamente. A análise qualitativa das curvas de condutividade ilustra que inicialmente ocorre a formação de microemulsão w/o (comportamento linear). A contínua adição de água causa a reorganização do sistema numa estrutura bicontínua (desvio do comportamento linear atingindo um máximo). A queda da condutividade com o aumento da quantidade de água no sistema caracteriza a formação de uma microemulsão o/w, a qual é seguida da desestabilização da microemulsão, para a formação de uma emulsão (turva).



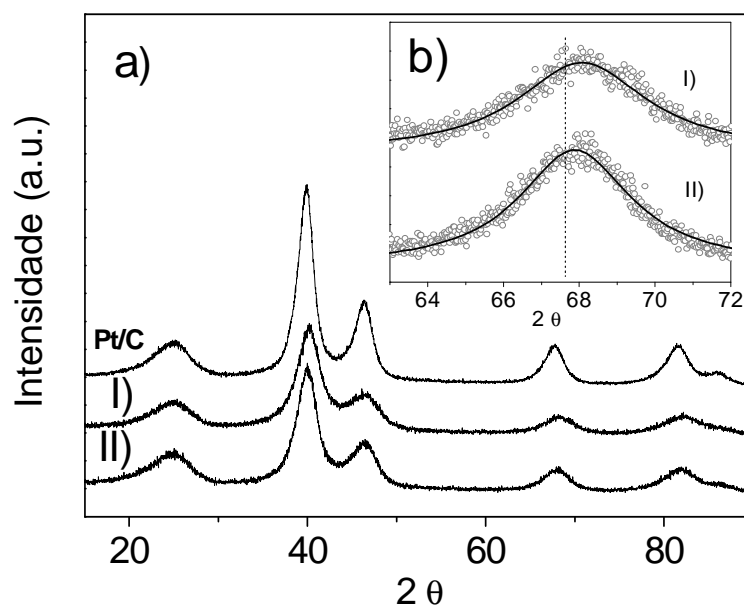
**Figura 17** Condutividade específica do sistema AOT/n-heptano/água em função da quantidade de água adicionado. a)  $R=40$ ; b)  $R=87$ .

#### 4.1.2 Catalisadores de PtFe/C 70:30 preparados em microemulsões AOT/n-butanol/n-heptano/água e AOT/n-heptano/água

Nanopartículas de PtFe com composição atômica nominal 70:30 e suportadas em carbono foram preparadas utilizando a microemulsão AOT/n-butanol/n-heptano/água e, para efeito de comparação, na microemulsão AOT/n-heptano/água, conforme descrito na Seção 3.3.

Foi observado que o resíduo da microemulsão coletado durante a filtração era completamente incolor quando as nanopartículas foram preparadas na microemulsão contendo n-butanol, enquanto que o resíduo coletado da filtração das partículas preparadas no sistema ternário apresentou uma coloração amarela. A adição de uma solução  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ao sobrenadante coletado tornou-o avermelhado no resíduo de filtração da síntese realizada no sistema ternário, enquanto que, não causou qualquer alteração de cor no resíduo da síntese em microemulsão contendo n-butanol. A cor amarelada do resíduo da microemulsão indica a redução incompleta dos íons ferro durante o processo de síntese na microemulsão AOT/heptano/água.

As propriedades estruturais das nanopartículas preparadas por ambos os sistemas microemulsionados foram estudadas e comparadas por análise de difratometria de raio X (Figura 18).



**Figura 18** (a) Difratogramas de raios-X dos catalisadores PtFe/C 70:30 sintetizados nas microemulsões AOT/n-butanol/n-heptano/água (I) e AOT/n-heptano/água (II). Se inclui o difratograma de Pt/C com fins comparativos (b) Ajuste de uma função Pseudo-Voigt do pico de difração (220) dos catalisadores PtFe/C 70:30. A linha indica a posição do pico (220) do catalisador Pt/C.

Os difratogramas de raio X obtidos para os catalisadores PtFe/C de composição nominal 70:30 apresentaram os picos de difração típicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da Pt (PDF 4-802). Em torno de  $2\theta \approx 25^\circ$  observa-se um pico de difração largo que corresponde ao plano (002) do suporte de carbono Vulcan XC-72<sup>20,26,27,30</sup>. Os demais picos de difração nas posições de  $2\theta \approx 39^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $67^\circ$ ,  $81^\circ$  e  $85^\circ$  associados à estrutura cfc da Pt correspondem as difrações dos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente<sup>20,26,27,30</sup>. Não se observam picos correspondentes ao Fe<sup>0</sup> ou aos óxidos de ferro nos catalisadores preparados. No entanto, a presença de pequenas quantidades dessas fases não pode a priori ser descartada.

Ambos os materiais preparados apresentam picos de difração largos e deslocados para valores maiores de  $2\theta$  em relação aos do catalisador de Pt/C, como mostrado na Figura 18b para a difração correspondente ao plano (220). O alargamento dos picos reflete o tamanho médio pequeno dos cristalitos, enquanto que a mudança na posição do pico indica que parte do Fe foi incorporada à estrutura cfc da Pt formando uma solução sólida, assim produzindo a contração da rede cristalina da Pt.

A partir da análise dos difratogramas de raio X, o parâmetro de rede dos materiais ( $a_{\text{exp}}$ ) foi determinado pela equação 7<sup>103</sup>, utilizando-se o plano cristalográfico (220) da platina para os índices hkl e rearranjando a equação 7 para  $a_{\text{exp}}$  (equação 8):

$$\lambda = \frac{2 \cdot \text{sen} \theta \cdot a_{\text{exp}}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (7)$$

$$a_{\text{exp}} = \frac{\sqrt{2} \lambda}{\text{sen} \theta} \quad (8)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de raio X (1,5406 Å) e  $\theta$  é o ângulo correspondente à reflexão de Bragg.

A distância inter-atômica entre dois átomos de platina na estrutura cfc ( $d_{cfc}$ ) foi determinada pela equação 9<sup>103</sup>:

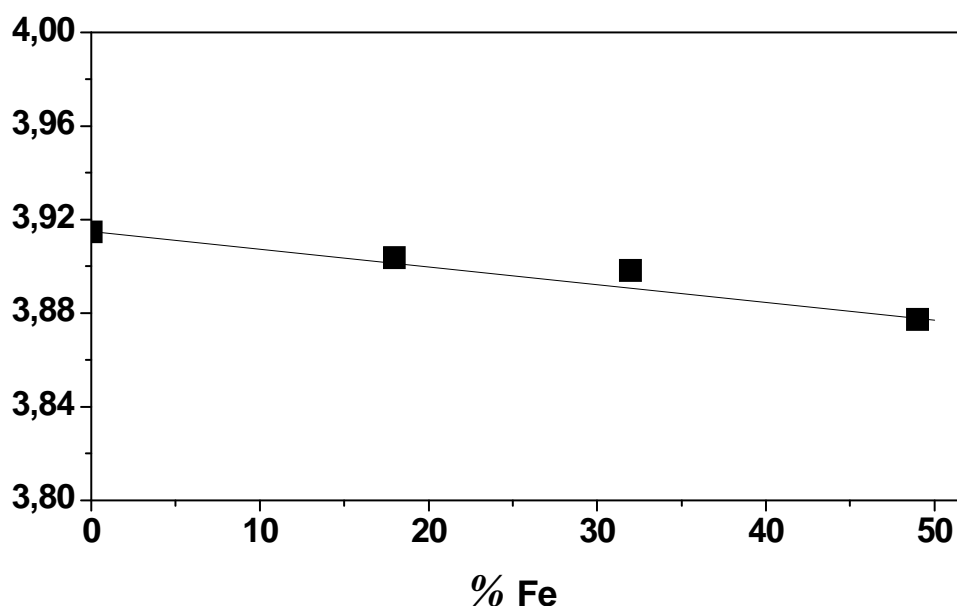
$$d_{fcc} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{exp} \quad (9)$$

Os valores calculados para o parâmetro de rede e a distância Pt-Pt a partir da análise de DRX do catalisador preparado na microemulsão AOT+n-butanol/n-heptano/água foram menores que os obtidos para o catalisador sintetizado na microemulsão ternária, indicando que a presença do n-butanol na microemulsão favorece a incorporação do Fe na estrutura da Pt, o que leva à maior contração da rede cristalina.

Resultados publicados por Toda et al.<sup>35</sup> para filmes de ligas de PtFe mostram que ocorre a formação de solução sólida de estrutura cfc quimicamente desordenada entre Pt e Fe para as composições com 75% ou menos de Fe presentes na liga. Além disso, eles verificaram que o parâmetro de rede de ligas de PtFe com estrutura cfc varia linearmente com a composição da liga, como previsto pela lei de Vegard<sup>103</sup>. A Figura 19 mostra a comparação dos dados obtidos por Toda et al.<sup>35</sup> e a lei de Vegard (equação 10):

$$x_{Fe} = \frac{a_o - a_{exp}}{a_o - a_{liga}} \quad (10)$$

onde  $a_{exp}$  é o parâmetro de rede da liga de PtFe calculado pela equação 8,  $a_{liga}$  é o parâmetro de rede para a solução sólida Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> (3,877 Å, PDF 29-717), e  $a_o$  é o parâmetro de rede para a amostra de Pt/C (3,915 Å)<sup>104</sup>.



**Figura 19** Parâmetro de rede das ligas (soluções sólidas) em função do conteúdo de Fe (dados tomados da referência 35). A linha representa a lei de Vegard.

Tomando como base os resultados apresentados por Toda et al.<sup>35</sup>, parece razoável assumir que a lei de Vegard seja válida para os catalisadores preparados nesse trabalho, assim permitindo-nos estimar a fração de Fe (equação 10) nos catalisadores preparados, a partir dos parâmetros de rede calculados (equação 8). A fração de Fe ( $X_{Fe}$ ) obtida indica que as nanopartículas preparadas em AOT+n-butanol/n-heptano/água possuem a composição atômica 70:30 (Pt:Fe). Uma composição atômica 83:17 foi estimada para as partículas preparadas no sistema ternário. Estes resultados indicam que uma quantidade maior de Fe foi incorporada na estrutura da Pt quando as nanopartículas foram sintetizadas na microemulsão contendo n-butanol como co-surfactante.

O tamanho médio de cristalito dos catalisadores foi calculado através da Equação de Scherrer<sup>103</sup>:



$$D = \frac{0,9\lambda}{\omega \cos \theta} \quad (11)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de raios-X (1,5406 Å),  $\omega$  é a largura a meia altura do pico de difração (em radianos), e  $\theta$  é o ângulo correspondente à reflexão de Bragg. O pico de difração em  $2\theta \approx 67^\circ$ , correspondente ao plano (220) da estrutura cfc da platina foi selecionado para a realização do cálculo, pois os picos de difração do carbono não interferem nessa região. O tamanho médio de cristalito determinado para os catalisadores mostrou-se independente da microemulsão usada como meio de síntese. Os resultados obtidos da análise de DRX estão resumidos na Tabela 6.

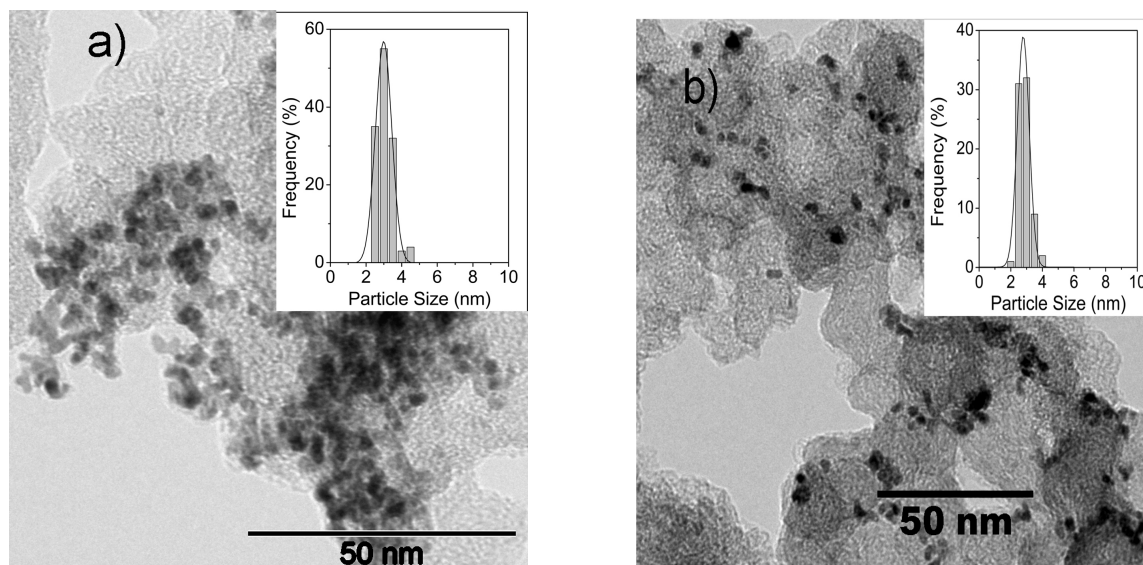
**Tabela 6** Resultados obtidos da análise de DRX e composição pela análise de EDX para os catalisadores PtFe/C 70:30 preparados em microemulsão com ou sem n-butanol.

C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	D (nm)	a <sub>exp</sub> (Å)	d <sub>cfc</sub> (Å)	X <sub>Fe</sub>	Pt:Fe (DRX)	Pt:Fe (EDX)
COM	2,5	3,892	2,752	0,605	70:30	73:27
SEM	2,7	3,902	2,759	0,342	83:17	88:12

As composições estimadas pela análise de DRX para as nanopartículas preparadas mostraram-se em concordância com as composições atômicas obtidas pela análise de EDX. A composição atômica determinada pela análise de EDX das nanopartículas de PtFe preparadas na microemulsão contendo n-butanol foi muito próxima ao valor nominal de síntese, enquanto que para as nanopartículas sintetizadas no sistema sem n-butanol a composição atômica resultou em um valor inferior ao nominal, seguindo os resultados obtidos pela lei de Vegard. Devido as razões entre Pt/Fe determinadas tanto pela lei de Vegard como pela

análise de EDX (Tabela 6) serem muito próximas, há um indicativo de que o ferro esteja predominantemente na forma metálica, formando solução sólida com a platina para ambos os catalisadores preparados.

As imagens de TEM dos catalisadores PtFe/C sintetizados nas microemulsões contendo ou não n-butanol mostraram que, como era esperado, os tamanhos de partícula de ambos materiais são similares, uma vez que a razão água/surfactante foi a mesma nas duas microemulsões ( $w = 8$ ). Imagens típicas e os histogramas de distribuição de tamanho de partícula estão apresentados na Figura 20. Os tamanhos médios de partícula determinados pela Gaussiana ajustada aos histogramas foram de 3,0 e 2,8 nm para as nanopartículas de PtFe preparadas nas microemulsões com e sem n-butanol, respectivamente. Os resultados mostram-se em acordo com o tamanho médio de cristalito obtido pela Equação de Scherrer. Pode ser observada também, uma estreita distribuição de tamanho de partículas para as nanopartículas preparadas, indicando que os sistemas são monodispersos ( $\sigma = 15$  and  $14$  %, respectivamente)<sup>105</sup>.



**Figura 20** Micrografias de TEM e distribuição de tamanhos de partícula para os catalisadores PtFe/C preparados em microemulsões: a) AOT/n-butanol/n-heptano/água; b) AOT/n-heptano/água.

Em suma, os resultados mostram claramente que a presença do n-butanol na microemulsão permite produzir nanopartículas de PtFe com maior quantidade de ferro do que as preparadas na microemulsão sem o co-surfactante, mantendo-se o tamanho médio e a distribuição de tamanhos das partículas.

Estudos da incorporação de n-alcóois em estruturas micelares invertidas do sistema AOT/n-heptano/água realizados por Lissi e Engel<sup>106</sup> mostraram que ocorre a partição dos n-alcóois entre a fase aquosa e a oleosa. Os resultados foram interpretados em termos da localização dos n-alcóois no filme da interfase com a cabeça polar direcionada ao interior da micela e a cadeia apolar estendendo-se para a fase orgânica. Essas mudanças na estrutura molecular do filme interfacial também explicariam as variações observadas pelos autores na condução por percolação e na velocidade de incorporação de água no interior da micela<sup>107,108</sup>.

Os efeitos causados por um co-surfactante não-iônico na interface das micelas invertidas de AOT também foram estudados por Nazário et al.<sup>109</sup>. Os autores estabeleceram que o raio hidrodinâmico aparente das micelas, quando determinado pelo espalhamento da luz, é apenas ligeiramente dependente da concentração e tamanho da cadeia de carbonos dos n-alcóois utilizados como co-surfactante. Estudando como a percolação é influenciada pela temperatura, os autores concluíram que álcoois de cadeia linear são capazes de aumentar a rigidez da interface micelar. Uma vez que a fluidez da interface micelar está ligada ao sítio de solubilização do co-surfactante, os autores concluíram que o aumento na rigidez da interface micelar, somente seria possível se as moléculas do co-surfactante se solubilizassem no filme de surfactante, fazendo com que os grupos polares das moléculas do surfactante fiquem mais próximos um dos outros, e enrijecendo o filme de surfactante. Com base nesses resultados é razoável supor que a adição de n-butanol ao sistema ternário AOT/n-heptano/água tenha aumentado a rigidez do filme micelar, assim reduzindo a passagem de íons Fe solubilizados no interior da micela para a fase orgânica, produzindo a maior incorporação de Fe nas nanopartículas. Esse efeito também explicaria a coloração observada no resíduo da filtração do material preparado no sistema ternário.

Ao lado das mudanças na rigidez da interface micelar, Nazário et al.<sup>109</sup> também observaram que, para sistemas micelares com baixa concentração de água ( $w < 20$ ), o raio hidrodinâmico é similar para microemulsões contendo ou não um co-surfactante, indicando que o raio hidrodinâmico das micelas é independente do comprimento da cadeia carbônica ou da concentração do co-surfactante. Como as microemulsões utilizadas na síntese dos materiais tinham o mesmo teor de água ( $w = 8$ ), a presença de n-butanol no sistema não provocaria qualquer alteração relevante no tamanho das micelas. Conseqüentemente, as nanopartículas preparadas com ou sem n-butanol deveriam apresentar tamanho médio e grau de polidispersão similares, como observado.

Com base nos resultados obtidos para as nanopartículas de PtFe de composição atômica 70:30 utilizando n-butanol na microemulsão, esta metodologia pareceu ser uma alternativa promissora para obtenção de catalisadores de diferentes composições atômicas.

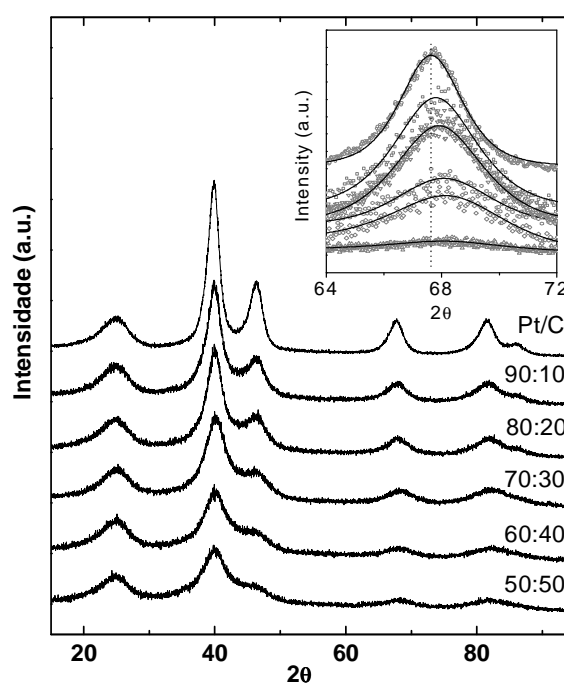
#### **4.2 Catalisadores de PtFe/C com diferentes composições preparados por microemulsões**

Em virtude dos resultados obtidos utilizando n-butanol como co-surfactante, catalisadores de PtFe/C com diferentes composições atômicas Pt:Fe (90:10, 80:20, 60:40, 50:50) foram preparados na microemulsão AOT+n-butanol/n-heptano/água.

##### **4.2.1 Caracterização física dos catalisadores**

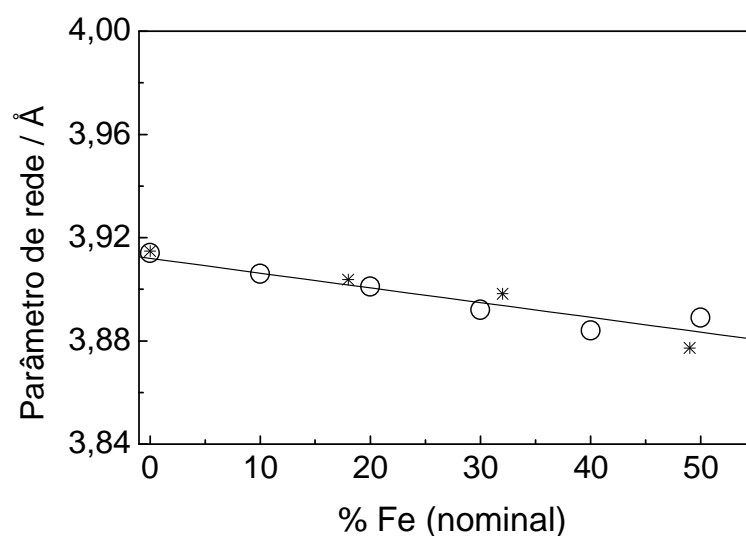
As propriedades estruturais dos catalisadores PtFe/C com diferentes composições foram estudadas por difratometria de raio X. Os difratogramas de raio X para os catalisadores PtFe/C (Figura 21a) apresentaram os picos de difração associados à estrutura cúbica de face centrada (cfc) da Pt (PDF 4-802), sem que qualquer pico correspondente ao  $\text{Fe}^0$  ou ao seus óxidos fosse observado. Os picos de difração largos e deslocados para valores maiores de  $2\theta$  em relação

aos picos da Pt/C indicam o tamanho pequeno dos cristaltos formados e a formação da solução sólida entre Pt e Fe para todos os catalisadores PtFe/C preparados. As reflexões do plano (220), Figura 21b, ilustram o deslocamento para valores maiores de  $2\theta$  à medida que a composição das nanopartículas é enriquecida em Fe, refletindo a contração da rede cristalina da Pt. O parâmetro de rede (equação 8), a distância inter-atômica Pt-Pt (equação 9), a fração de Fe formando solução sólida com a Pt (equação 10), e o tamanho médio de cristalito (equação 11) foram calculados como descrito na Seção 4.1.2.



**Figura 21** Difratogramas de raio X dos catalisadores PtFe/C sintetizados. Gráfico inserido: Ajuste de uma função Pseudo-Voigt do pico de difração (220) dos catalisadores PtFe/C e Pt/C. A linha indica a posição do pico (220) do catalisador Pt/C.

O tamanho médio de cristalito das nanopartículas de PtFe, estimado com a equação de Scherrer (equação 11), diminui com o enriquecimento de Fe nas amostras, observado pelo alargamento do pico correspondente a reflexão do plano (220) na Figura 21b. Os valores obtidos para o parâmetro de rede da estrutura cfc dos catalisadores PtFe/C são menores que o da Pt e diminuem com o aumento da quantidade de Fe na composição do catalisador, indicando a formação de uma solução sólida entre Pt e Fe como mostrado na Figura 22. É importante notar que há uma dependência linear do parâmetro de rede com a composição do catalisador, o que indica que o conjunto de catalisadores preparados obedece à lei de Vegard. Os resultados apresentados na Figura 22 estão de acordo com os anteriormente publicados por Toda et al.<sup>35</sup>, para ligas de PtFe preparadas por sputtering. Os resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores PtFe/C de diferentes composições estão resumidos na Tabela 7. As composições estimadas pela análise de DRX para as nanopartículas preparadas mostraram-se em acordo com as composições atômicas obtidas pela análise de EDX, o que indica que o ferro está predominantemente na forma metálica, formando solução sólida com a platina. Menor formação de solução sólida entre Pt e Fe ocorreu, somente, para a amostra de composição nominal 50:50, o que pode ser interpretado em termos da passagem dos íons  $Fe^{3+}$  através da interface micelar causada pela maior concentração de ferro na solução.



**Figura 22** Parâmetro de rede dos catalisadores PtFe/C em função da composição nominal da liga (O). Dados publicados por Toda et al.<sup>35</sup> para comparação (\*).

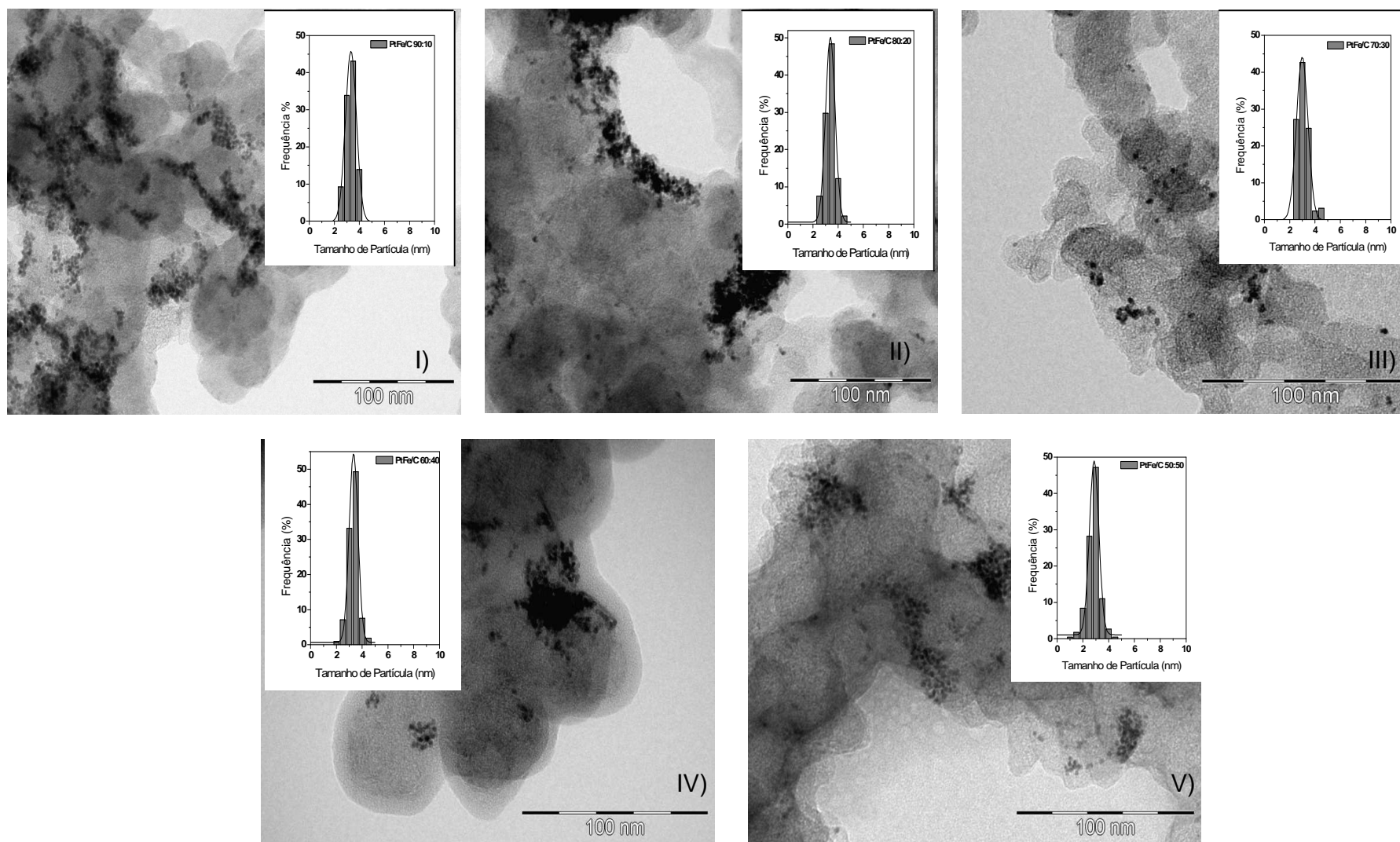
**Tabela 7** Resultados obtidos da análise de DRX dos catalisadores PtFe/C.

Pt:Fe (nominal)	D (nm)	$a_{exp}$ (Å)	$d_{cfc}$ (Å)	$X_{Fe}$	Pt:Fe (DRX)
100:0	3,6	3,914	2,768	-	100:0
90:10	2,8	3,906	2,762	0,245	88:12
80:20	2,5	3,901	2,758	0,386	81:19
70:30	2,5	3,892	2,752	0,605	70:30
60:40	2,1	3,884	2,746	0,827	59:41
50:50	1,9	3,889	2,749	0,716	64:36

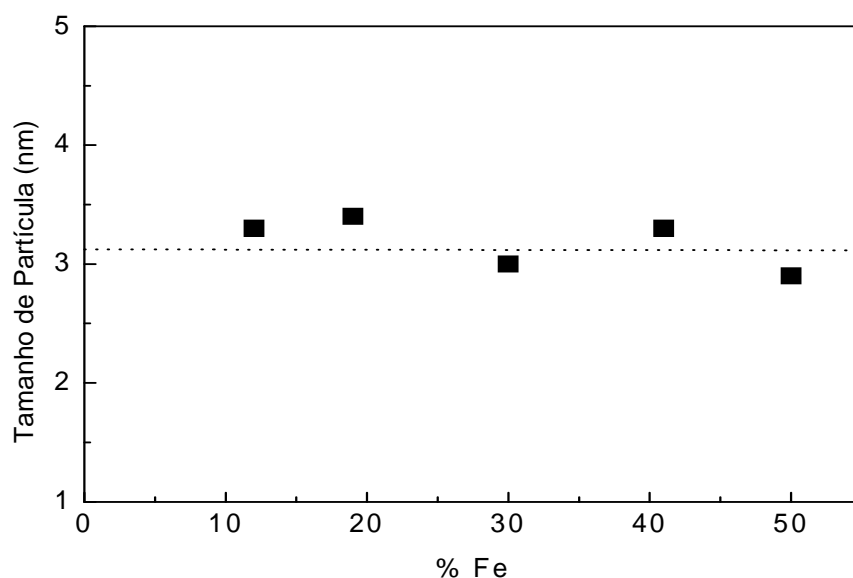
As imagens de TEM e os histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas são apresentados na Figura 23. As imagens de todos os catalisadores mostram as partículas metálicas distribuídas sobre o suporte formando alguns aglomerados de aspecto bidimensional. A formação dos

aglomerados pode ter sua origem no enrijecimento do filme micelar causado pelo co-surfactante, visto que, nanopartículas de PtRu/C<sup>63</sup> preparadas em AOT/n-heptano/água mostraram-se dispersas de maneira homogênea sobre o suporte. O conjunto de catalisadores possui tamanhos médios de partícula muito próximos (~ 3 nm) independentemente da composição (Figura 24), além da faixa de distribuição de tamanhos estreita ( $\sigma = 11-14\%$ )<sup>105</sup>. Estes resultados eram esperados, pois a razão molar água/surfactante foi mantida constante ( $w = 8$ ) em todas as sínteses. Os resultados obtidos pela análise das imagens de TEM dos catalisadores PtFe/C estão apresentados na Tabela 8. Foram obtidos valores ligeiramente maiores de tamanho médio de partícula e de grau de polidispersão para o catalisador de Pt/C preparado no mesmo sistema (3.6 nm e  $\sigma = 16\%$ ). Um catalisador comercial de Pt/C 20% foi utilizado como base para comparar dos demais catalisadores, mas não foi determinado o tamanho médio de partícula dele nesse estudo. Resultados informados anteriormente na literatura mostraram que o tamanho médio de partícula do catalisador comercial está entre 2,5 e 4,0 nm<sup>110</sup> e de  $3,4 \pm 1,2$  nm<sup>111</sup>. Isso permite que o estudo da atividade dos catalisadores para a RRO seja feito em função exclusivamente da composição, sem a interferência de efeitos causados pelo tamanho das partículas.





**Figura 23** Imagens de TEM e histogramas de distribuição de tamanho de partícula dos catalisadores PtFe/C de diferentes composições Pt:Fe: I) 90:10, II) 80:20, III) 70:30, IV) 60:40 e V) 50:50.



**Figura 24** Tamanho médio de partícula dos catalisadores PtFe/C em função da quantidade de Fe nominal.

**Tabela 8** Resultados obtidos pela análise das imagens de TEM dos catalisadores PtFe/C.

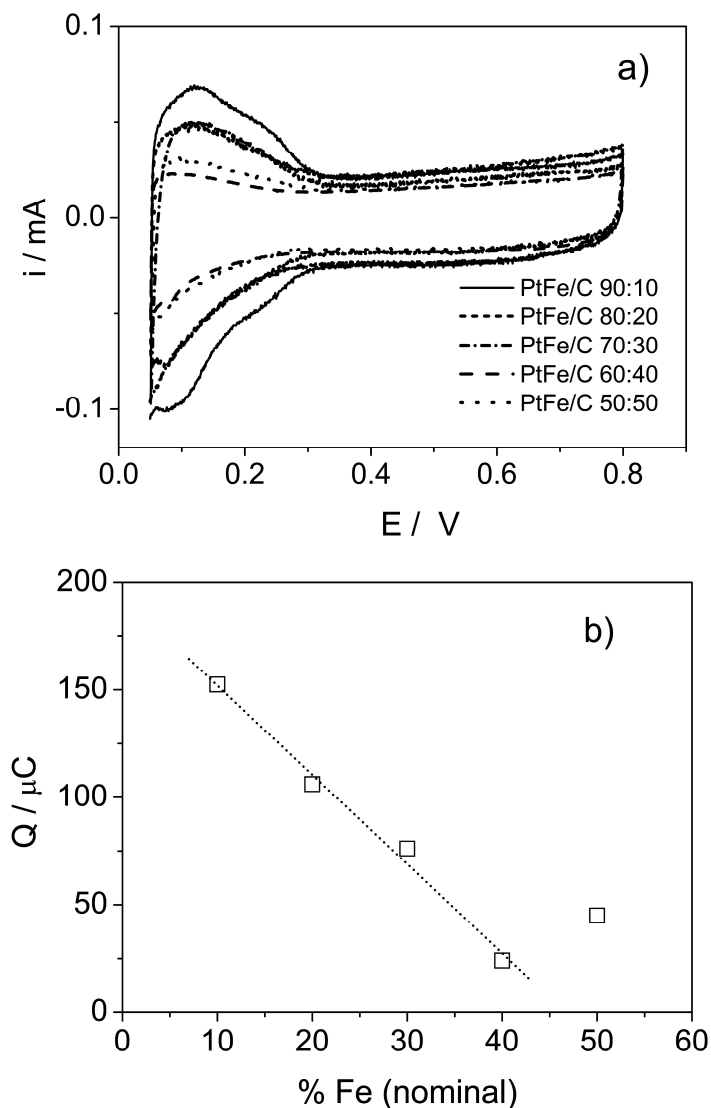
Pt:Fe (nominal)	TEM Tamanho de partícula (nm)	SD (nm)	$\sigma$ (%)
90:10	3,3	0,44	13
80:20	3,3	0,37	11
70:30	3,0	0,43	14
60:40	3,3	0,35	11
50:50	2,9	0,39	13

#### 4.2.2 Caracterização eletroquímica

As propriedades eletroquímicas dos catalisadores de PtFe/C com diferentes composições foram inicialmente examinadas pela técnica de voltametria cíclica. A técnica consiste na aplicação de uma perturbação ao sistema variando-se o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência com uma velocidade constante<sup>112</sup>. A medida experimental consiste no registro da corrente que circula pelo sistema em função do potencial aplicado. Em todos os casos, o eletrodo de trabalho utilizado foi uma camada ultrafina de catalisador contendo 28  $\mu\text{g cm}^{-2}$  de metais (Pt+Fe). Em termos gerais, as curvas voltamétricas dos diferentes catalisadores são similares e apresentam as características típicas de catalisadores de Pt suportada em carbono (Figura 25a). No entanto, observa-se uma dependência da carga total envolvida na curva corrente-potencial com a composição do catalisador. À medida que a composição do catalisador torna-se mais rica em Fe a carga correspondente aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio diminui (0,05 – 0,4 V). A carga correspondente à dessorção de hidrogênio foi calculada, depois de descontada a contribuição da dupla camada elétrica<sup>86</sup>. As cargas de dessorção de hidrogênio em função da composição do catalisador são mostradas na Figura 25b.

Alguns autores têm sugerido que a melhor atividade catalítica de alguns materiais bimetálicos para a reação de redução de oxigênio pode ter sua origem na formação de uma fina camada de átomos de platina na superfície das partículas, comumente denominada "*Pt skin*"<sup>35,84</sup>. A partir de estudos aplicando a técnica de EXAFS, Teliska et al.<sup>22</sup> concluíram que, enquanto amostras de PtFe e PtCr apresentavam *Pt skin*, clusters de PtNi e PtCo tinham uma superfície mista com átomos de Pt e M (M = Ni ou Co). Uma vez que todos os catalisadores estudados nesse trabalho possuem o mesmo tamanho de partícula, a formação de um *Pt skin* resultaria em cargas similares nas curvas voltamétricas dos diferentes catalisadores. No entanto, a carga associada à oxidação de hidrogênio adsorvido depende da composição do catalisador como mostrado na Figura 25b. É um fato bem estabelecido que nessa região de potencial a adsorção de H não ocorre

sobre Fe ou seus óxidos<sup>113</sup>. Portanto, a variação da carga de oxidação de H absorvido com a composição reflete a variação da quantidade de Pt na superfície dos catalisadores.

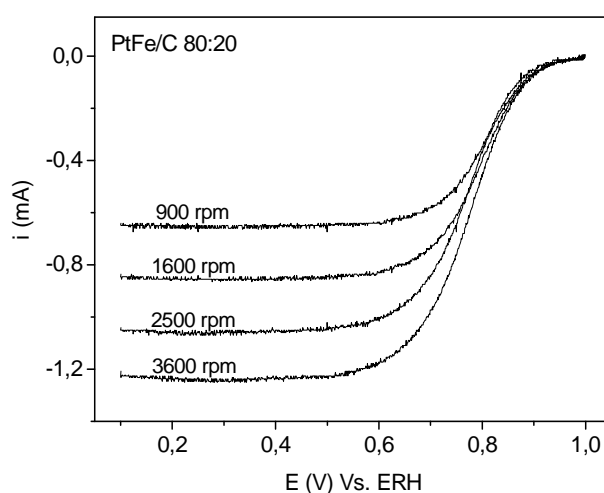


**Figura 25 a)** Voltametrias cíclicas obtidas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em meio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (saturado com  $\text{N}_2$ ), após 10 ciclos. **b)** Carga correspondente à dessorção de hidrogênio em função da composição nominal (% Fe em átomos).

### 4.2.3 Atividade eletrocatalítica para RRO

A determinação dos parâmetros cinéticos da RRO é realizada geralmente utilizando o método de eletrodo disco rotatório (EDR), uma técnica de convecção forçada que permite controlar o transporte de massa desde o seio da solução eletrolítica até a superfície do eletrodo<sup>114</sup>.

Um conjunto representativo das curvas de polarização para RRO para o catalisador PtFe/C 80:20 é mostrado na Figura 26. Em potenciais menores que 0,7 V a reação é limitada pela difusão das moléculas de oxigênio até a superfície do eletrodo. Entre 0,7 e 0,95 V a velocidade da reação é controlada tanto pelo transporte das moléculas de oxigênio até a superfície do eletrodo como pela energia de ativação requerida para a reação (controle misto).



**Figura 26** Curvas de polarização para RRO em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ , a  $25^\circ\text{C}$  e  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Velocidades angulares ( $\omega$ ) indicadas na Figura. Catalisador PtFe/C 80:20.

Para um processo inteiramente controlado pela transferência de massa, a corrente limite num eletrodo disco rotatório varia de maneira linear com a raiz quadrada da velocidade de rotação, como descrito pela equação de Levich<sup>114</sup>:

$$i_L = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_o^0 \quad (12)$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,  $F$  é a constante de Faraday (96485,3 C mol<sup>-1</sup>),  $A$  é a área do eletrodo,  $D$  é o coeficiente de difusão do O<sub>2</sub> (1,93 x 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $\nu$  é a viscosidade cinemática do eletrólito (1,009 x 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $\omega$  é a velocidade angular do eletrodo (em Hz) e  $C_o^0$  é a solubilidade do O<sub>2</sub> (1,26 x 10<sup>-6</sup> mol cm<sup>-3</sup>)<sup>115</sup>. Os gráficos de Levich ( $i_L$  vs.  $\omega^{1/2}$ ) para os catalisadores PtFe/C estão apresentados na Figura 27a. Para todos os catalisadores o gráfico de Levich exibe a mesma inclinação sugerindo que o mesmo número de elétrons esteja envolvido na reação.

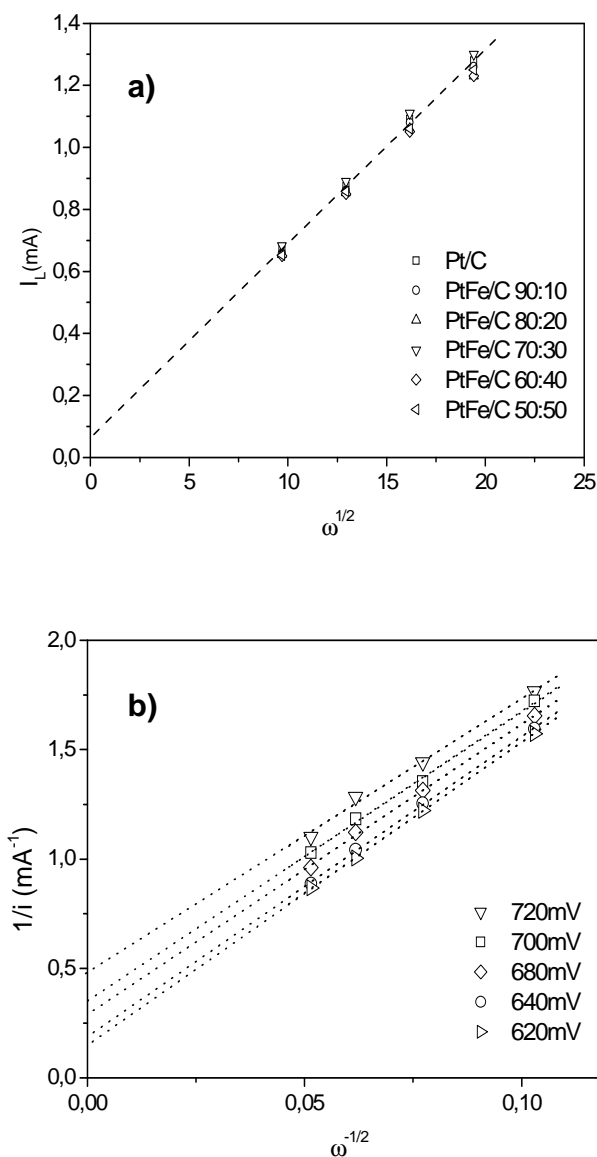
A equação de Levich descreve uma relação linear entre  $i_L$  e  $\omega^{1/2}$ , a qual intercepta a origem das coordenadas cartesianas. No entanto, quando os catalisadores estão na forma de camada ultra-fina, observa-se um coeficiente linear diferente de zero causado pela difusão das moléculas de oxigênio dentro da camada de catalisador<sup>86</sup>.

Quando a RRO ocorre na região de potenciais onde o controle da cinética de reação é misto, ou seja, ocorrem tanto limitações ligadas à energia de ativação quanto à difusão das espécies até a superfície do eletrodo, a corrente é descrita pela equação de Koutecky-Levich<sup>114</sup>:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_o^0} \quad (13)$$

onde  $i$  é a corrente registrada em um potencial  $E$ ,  $i_k$  é a corrente puramente cinética no potencial  $E$  e  $i_L$  é a corrente limite difusional. Assim, o diagrama de Koutecky-Levich ( $i^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$ ) mostra a dependência linear do inverso da corrente com o inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação, onde o coeficiente linear representa o inverso da corrente puramente cinética. A Figura 27b mostra o conjunto de gráficos de Koutecky-Levich para o catalisador PtFe/C 80:20. Todos

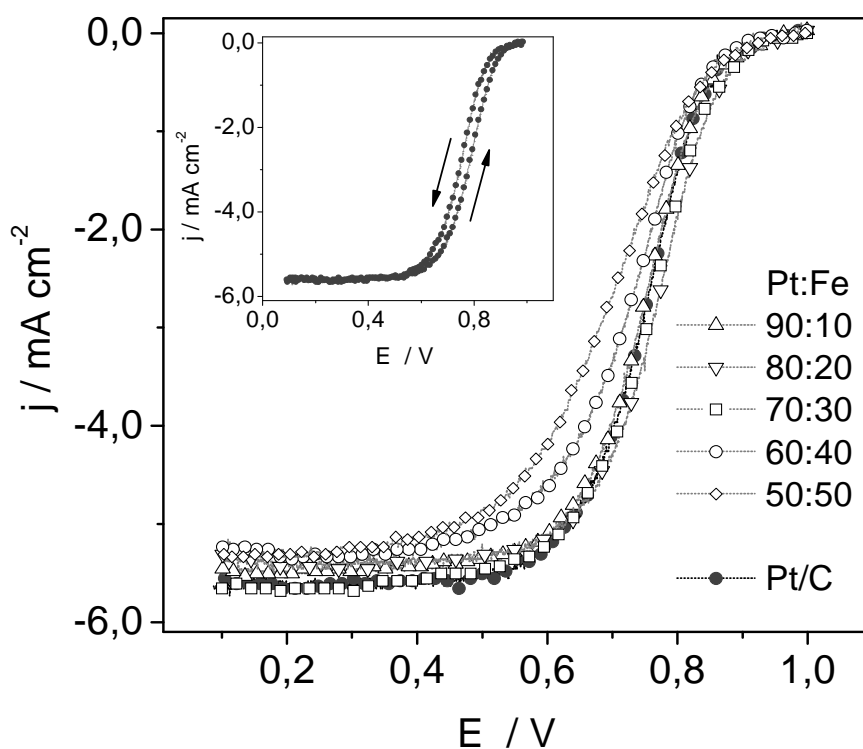
os gráficos de Koutecky-Levich exibem comportamento linear com a mesma inclinação sugerindo que o mesmo número de elétrons esteja envolvido na reação.



**Figura 27 a)** Gráficos de Levich para RRO dos catalisadores de PtFe/C preparados, composições indicadas na Figura. **b)** Digramas de Koutecky-Levich, para o catalisador PtFe/C 80:20.

O conjunto de curvas de polarização para RRO para os catalisadores de PtFe/C e o catalisador de Pt/C é mostrado na Figura 28, onde as densidades de

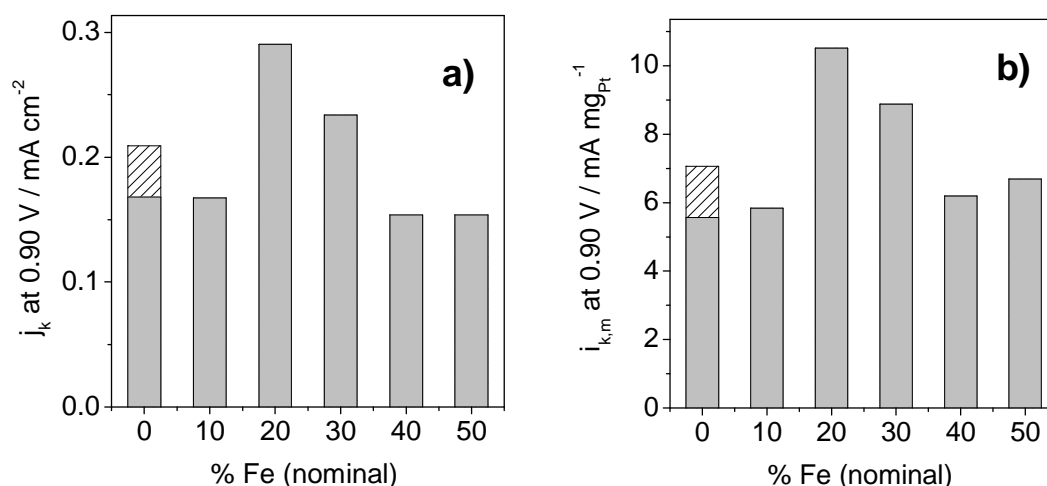
corrente estão normalizadas pela área geométrica do substrato de carbono vítreo. Observamos um fenômeno de histerese entre as densidades de corrente durante as varreduras de potencial positivas e negativas. Esse fenômeno tem sido observado para outros catalisadores suportados sobre carbono<sup>86</sup> e tem sido atribuído à presença de óxidos de platina na superfície durante a varredura negativa de potencial.



**Figura 28** Curvas de polarização de redução de oxigênio obtidas a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ , a 2500 rpm. Os catalisadores estão indicados na Figura. Gráfico inserido: Diferença entre as varreduras de potencial positivas e negativas para a curva de polarização de redução de oxigênio obtidas a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ , a 2500 rpm para Pt/C.



Os resultados mostram que a composição do catalisador tem influência sobre a atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio. As densidades de corrente em 0,90 V, corrigidas pelo transporte de massa, são mostradas na Figura 29a, e os valores obtidos estão em ótima concordância com dados anteriores da literatura<sup>25,27,30,85</sup>. A densidade de corrente correspondente ao catalisador Pt/C comercial foi incluída para comparação. Observa-se que as densidades de corrente registradas para os catalisadores PtFe/C de composição Pt:Fe 90:10, 60:40 e 50:50 são semelhantes às medidas para o catalisador Pt/C, enquanto que, densidades de corrente significativamente maiores foram observadas para os catalisadores de composição 70:30 e 80:20.



**Figura 29 a)** Densidades de corrente cinéticas a 0,9 V, 2500 rpm, em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> saturada com O<sub>2</sub> e **b)** Corrente cinéticas a 0,9 V, normalizadas pela massa de Pt no catalisador contra a quantidade nominal de Fe no catalisador. Barra hachurada indica a densidade de corrente cinética a 0,9 V obtida utilizando-se o catalisador de 20% Pt/C comercial.

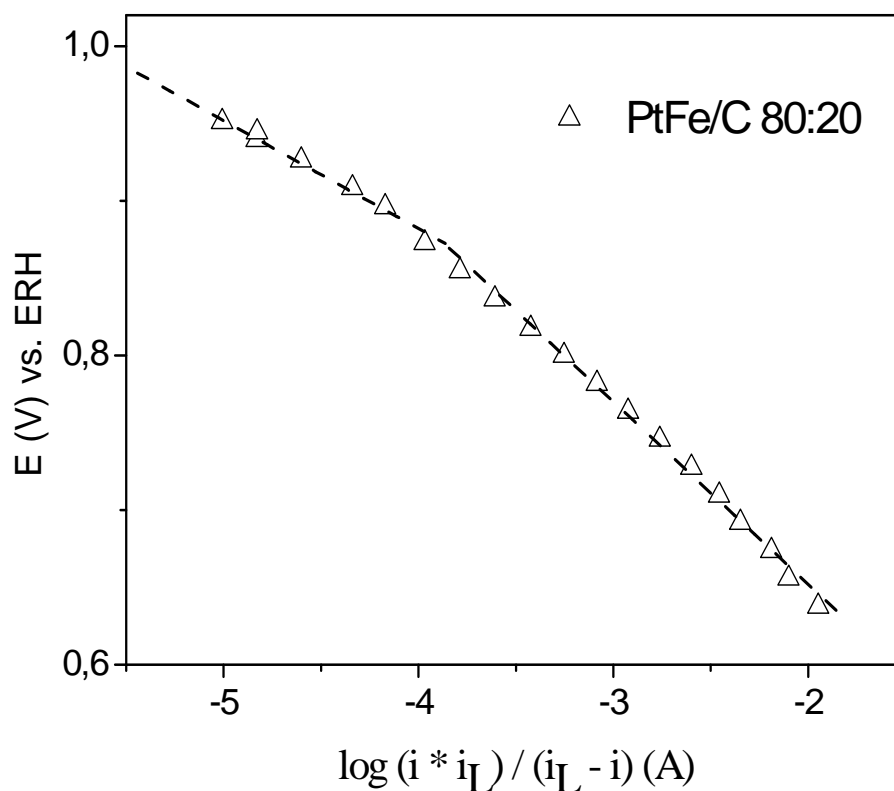
Como mostrando na Tabela 2, nos trabalhos precedentes a este os estudos da RRO sobre catalisadores PtFe/C, o tamanho das partículas varia de maneira apreciável (3-11 nm).

O tamanho da partícula é uma das propriedades dos catalisadores que influenciam a atividade catalítica. Kinoshita mostrou que nanopartículas de platina com  $d = 3,5$  nm apresentaram a máxima atividade por massa de platina para RRO em ácido fosfórico, coincidindo com um máximo de planos (100) presentes na superfície<sup>116</sup>. Min et al.<sup>33</sup> estudaram a RRO sobre catalisadores bimetálicos (PtCo, PtCr e PtNi) suportados, e concluíram que o tamanho de partícula e o grau de liga dos catalisadores eram os dois fatores mais importantes na catálise da RRO. Estudos conduzidos por Antolini et al.<sup>117</sup> mostraram que a atividade catalítica de seus catalisadores PtCo/C para a RRO não poderia ser explicada exclusivamente pela composição, distância Pt-Pt ou tamanho das partículas, mas sim por uma influência mútua de todos esses parâmetros. Assim, é importante salientar que a comparação de atividade apresentada na Figura 29a corresponde a catalisadores com o mesmo tamanho de partícula. Portanto, as diferenças observadas na atividade catalítica dos materiais refletem um efeito causado pela diferença na composição dos catalisadores. A fim de realizar-se uma análise mais completa dos resultados, é preciso salientar lembrar que os eletrodos foram preparados mantendo-se a carga de metal (Pt+Fe) constante. Assim, a massa de Pt na camada ultra-fina decresce à medida que a composição do catalisador enriquece em Fe. As atividades por massa de platina foram obtidas por normalização das correntes cinéticas pela massa de Pt na camada ultra-fina e estão apresentadas na Figura 29b. Dessa forma, fica claro que as atividades por massa de platina de todos os catalisadores PtFe/C estudados são superiores a do catalisador Pt/C.

As curvas de Tafel dos catalisadores (E vs.  $\log i$ ) para a RRO foram obtidas após a correção das correntes por transporte de massa. Ao longo do intervalo de potenciais, as correntes foram corrigidas da seguinte maneira  $(i \times i_L)/(i_L - i)$ , onde  $i$  e  $i_L$  são a corrente observada e a corrente limite, respectivamente. A contribuição dos efeitos difusionais existentes no filme de catalisador sobre a superfície do eletrodo foi considerada negligenciável<sup>30</sup>.

Os diagramas de Tafel de todos os catalisadores PtFe/C apresentam duas regiões lineares de inclinações  $-60$  mV/dec e  $-120$  mV/dec para regiões de baixos

e altos sobrepotenciais, respectivamente, como mostrado na Figura 30 para o catalisador PtFe/C 80:20.

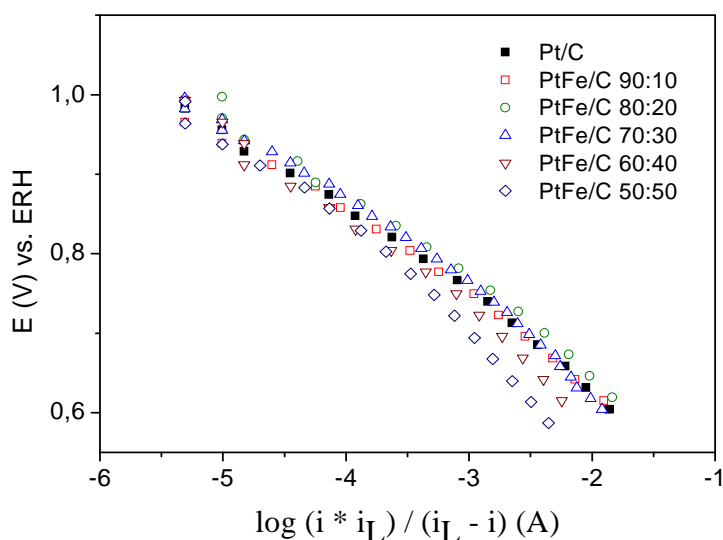


**Figura 30** Curvas de Tafel corrigida por transporte de massa para a RRO sobre o catalisador PtFe/C 80:20. Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ ,  $\omega = 2500 \text{ rpm}$ .

Essa mudança do coeficiente de Tafel de  $-60 \text{ mV/dec}$  para  $-120 \text{ mV/dec}$  é bem conhecida para a RRO sobre Pt policristalina<sup>8</sup>, monocristais de Pt<sup>118</sup>, e catalisadores de Pt/C<sup>86</sup>. A mudança no coeficiente de Tafel pode ser explicada como consequência das mudanças nas condições de adsorção do  $\text{O}_2$  com o potencial. No entanto, o mecanismo de reação para a RRO<sup>8,10-14</sup> sugere uma única etapa determinante da velocidade (edv) para qualquer que seja a região de potenciais.

A cinética da RRO é controlada pela primeira transferência eletrônica, independentemente da região de potenciais, porém precedida pela adsorção das moléculas de oxigênio na superfície da platina. Na região de sobrepotenciais baixos a adsorção das moléculas de  $O_2$  ocorre conforme as condições da isoterma de Temkin (-60 mV/dec a 25°C). Na região de sobrepotenciais altos a superfície do eletrodo está livre da cobertura de óxidos e a adsorção do  $O_2$  segue as condições da isoterma de Langmuir (-120 mV/dec a 25°C). Para a platina e para outros metais da sua família, a RRO ocorre preferencialmente por um mecanismo envolvendo 4 elétrons, gerando água como produto.

A Figura 31 mostra o conjunto das curvas de Tafel corrigidas pelo transporte de massa para todos catalisadores PtFe/C. Podemos observar que apesar das diferenças na atividade do catalisadores para a RRO, as inclinações de Tafel nas diferentes regiões de potencial são similares (-60 e -120 mV/dec), sugerindo que o mecanismo de reação da RRO sobre os catalisadores PtFe/C é o mesmo que sobre a Pt/C. Os coeficientes de Tafel obtidos para os diferentes catalisadores PtFe/C estão apresentados na Tabela 9.



**Figura 31** Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO sobre catalisadores PtFe/C de diferentes composições e de Pt/C, composições indicadas na Figura. Solução  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , saturada com  $O_2$ .

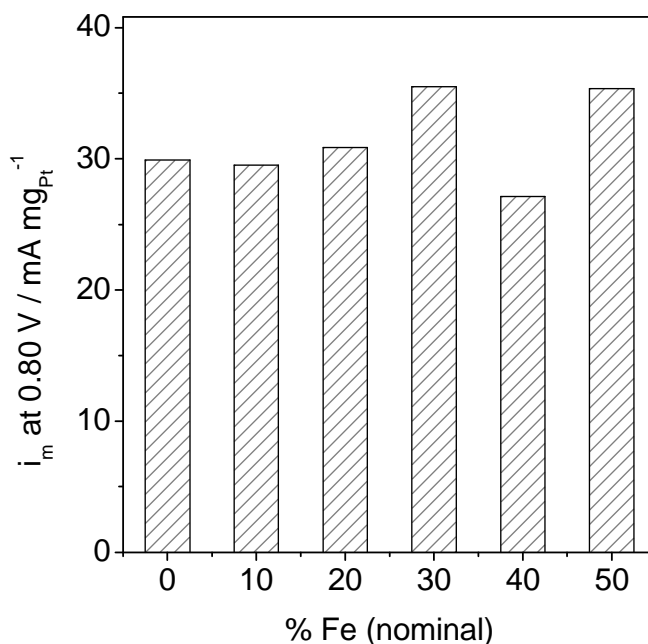
**Tabela 9** Coeficientes de Tafel da RRO para os catalisadores PtFe/C e Pt/C.

Pt:Fe (nominal)	Baixos	Altos
	sobrepotenciais -RT/F	sobrepotenciais -2RT/F
100:0	-61	-117
90:10	-63	-111
80:20	-69	-116
70:30	-63	-113
60:40	-67	-113
50:50	-60	-123

#### 4.2.4 Atividade eletrocatalítica para RRO na presença de metanol

Catalisadores de Pt/C sofrem perdas severas no seu desempenho para a RRO quando o catodo das DMFCs é contaminado por metanol. Esse fenômeno é conhecido por “*cross-over*”, e resulta da difusão das moléculas de metanol, desde o compartimento do anodo para o catodo através da membrana trocadora de prótons. Quando as moléculas de metanol chegam ao catodo da célula ocorre uma competição pela ocupação dos sítios ativos de platina do catalisador. Assim, a fim de que se possa aumentar o desempenho das células DMFC faz-se necessário o desenvolvimento de catalisadores para RRO que sejam tolerantes à presença de metanol.

As densidades de corrente de RRO a 0,8 V normalizadas por massa de Pt dos catalisadores PtFe/C e Pt/C, em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> + metanol 0,1 mol L<sup>-1</sup>, saturada com O<sub>2</sub>, são mostradas na Figura 32. De modo geral, os catalisadores PtFe/C têm atividades catalíticas semelhantes ou melhores do que o catalisador Pt/C na presença de metanol. O grau de tolerância ao metanol depende da composição atômica (Pt:Fe) do catalisador.

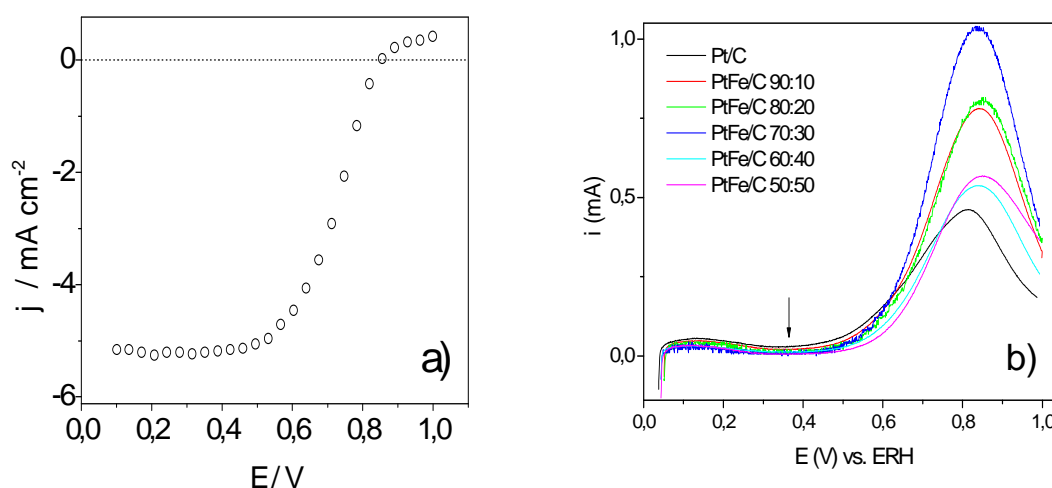


**Figura 32** Densidades de corrente em 0,8 V, em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> saturada com O<sub>2</sub>, com metanol 0,1 mol L<sup>-1</sup> normalizadas pela massa de Pt. ( $\omega$  = 2500 rpm).

Shukla et al.<sup>28</sup> compararam as voltametrias cíclicas em solução de metanol livre de O<sub>2</sub> de um catalisador PtFe/C 50:50 e de um catalisador Pt/C. Os voltamogramas obtidos mostraram que a oxidação de metanol era menos favorável no catalisador PtFe/C. Quando os mesmos catalisadores foram empregados como catodos em células DMFC, a célula contendo o catalisador bimetálico produziu potências maiores que aquela do catalisador Pt/C, mostrando uma maior tolerância a presença do metanol. Após a análise de dados de XPS, XAS e voltametria cíclica, os autores interpretaram que a maior atividade dos catalisadores PtFe/C para a RRO na presença de metanol foi devida ao maior número de sítios ativos de platina em relação ao catalisador de Pt/C, e as diferenças existentes entre as vizinhanças dos átomos de Pt na superfície dos dois materiais. Outros autores também verificaram um aumento no desempenho

de células DMFC quando estas foram operadas utilizando-se catodo de PtFe/C<sup>21,26-29</sup>.

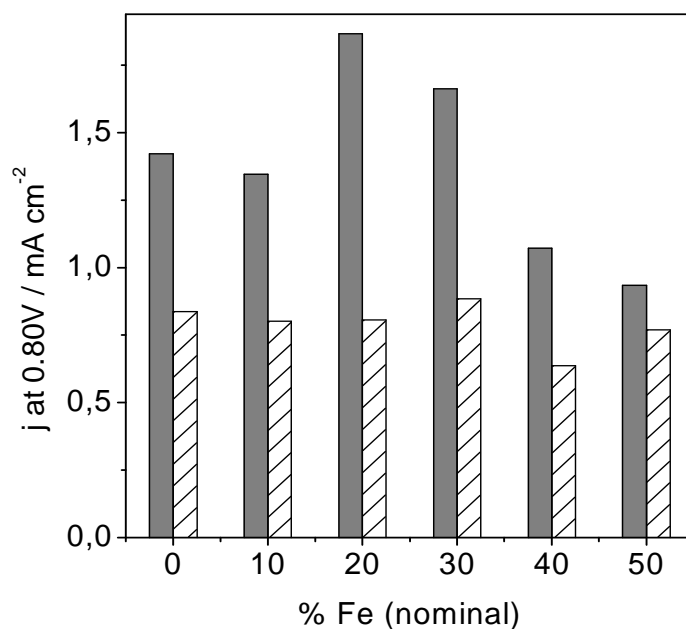
Como mostrado na Figura 33a para o catalisador PtFe/C 80:20, as correntes obtidas acima de 0,85 V das curvas de polarização da RRO na presença de metanol são positivas, indicando a atividade dos materiais para a oxidação de metanol. A Figura 33b apresenta as voltametria ciclícas para a oxidação de metanol em solução ácida livre de O<sub>2</sub> para os catalisadores PtFe/C e Pt/C. De maneira geral, todos os catalisadores estudados exibem comportamentos semelhantes, sendo que a oxidação de metanol inicia-se a potenciais um pouco menores no catalisador Pt/C que nos catalisadores PtFe/C.



**Figura 33 a)** Curvas de polarização obtidas  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para redução de oxigênio no catalisador PtFe/C 80:20, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  + metanol  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  saturada  $\text{mol L}^{-1}$  com  $\text{O}_2$ , a 2500 rpm. **b)** Varreduras lineares de potencial para oxidação de metanol obtidas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em meio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  + metanol  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (saturado com  $\text{N}_2$ ).

A Figura 34 mostra a comparação entre as densidades de corrente para a RRO a 0,80 V na ausência e presença de metanol. A presença de metanol no meio produz perdas na ordem de 40% das correntes observadas no meio sem metanol para os catalisadores Pt/C, PtFe/C 90:10 e PtFe/C 60:40. As maiores

perdas com relação às correntes produzidas no meio sem metanol foram observadas para os catalisadores PtFe/C 80:20 e PtFe/C 70:30, enquanto que para o catalisador PtFe/C 50:50 a queda de corrente é menos que 20% da corrente obtida quando o meio está livre de metanol. A comparação das correntes em ausência e presença de metanol no meio indica que apesar das correntes e das atividades por massa para RRO serem maiores para os catalisadores PtFe/C, a tolerância ao metanol destes é relativa.

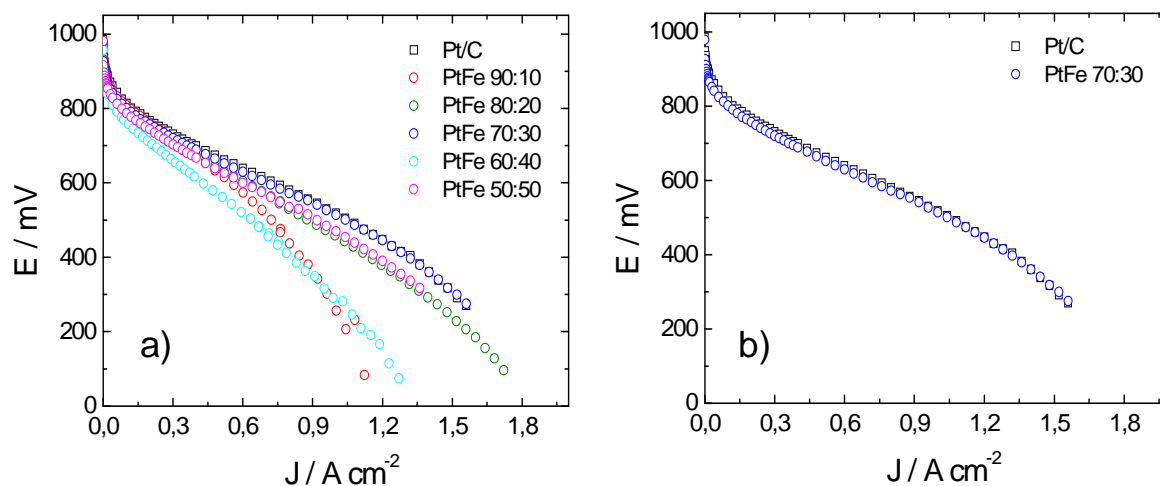


**Figura 34** Densidades de corrente de RRO em 0,8 V em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> saturada com O<sub>2</sub>, na presença (hachurado) ou na ausência (cinza) de metanol 0,1 mol L<sup>-1</sup>. ( $\omega = 2500$  rpm).



#### 4.2.5 Desempenho em células a combustível unitárias

A fim de avaliar o desempenho dos catalisadores para a redução de oxigênio nas condições de operação das células PEMFC foram realizados ensaios em células unitárias. As curvas de polarização (Potencial vs. Corrente) foram obtidas nas condições experimentais descritas na Seção 3.7. Durante os ensaios a célula foi alimentada com oxigênio puro no catodo e hidrogênio puro no anodo. As curvas de polarização obtidas para todos os materiais preparados pelo método de microemulsão estão apresentados na Figura 35.



**Figura 35 a)** Curvas de polarização obtidas usando PtFe/C como catalisador catódico de uma células a combustível  $H_2/O_2$  unitárias. A curva obtida com uma catodo Pt/C (E-TEK) é mostrada para comparação. **b)** Comparação entre as curvas de polarização obtidas usando PtFe/C e Pt/C (E-TEK) como catalisador catódico de uma células a combustível  $H_2/O_2$  unitárias.  $T_{H_2} = 95^\circ C$ ;  $T_{O_2} = 85^\circ C$ ;  $T_{célula} = 80^\circ C$ . Pressão = 1 atm. Anodo: Pt/C (E-TEK).

A Figura 35a mostra que as composições dos catalisadores têm influência sobre a atividade catalítica destes para a reação de redução de oxigênio. A Figura 35b mostra que as curvas de polarização obtidas para os catalisadores PtFe/C 70:30 e Pt/C (E-TEK) são similares apesar do catalisador PtFe/C 70:30 ter menos

Pt. As mudanças nas propriedades intrínsecas dos materiais como o aumento da vacância na banda 5d da Pt, a distância interatômica Pt-Pt favorável, a adsorção de grupos OH preferencial<sup>18,20,22,32,33</sup>, causadas pela adição de um segundo metal nos catalisadores têm sido utilizadas para explicar as diferenças nas atividades catalíticas dos catalisadores.

Vários autores têm estudado o desempenho de catalisadores PtFe/C para RRO em células PEMFC<sup>21,26</sup> e DMFC<sup>27,29</sup>. De maneira geral, os catalisadores de PtFe/C têm mostrado um melhor desempenho como catodos de células unitárias do que os catalisadores de Pt/C.

Xiong e Manthiram<sup>21</sup> observaram que a atividade catalítica para RRO em células PEMFC era maior para o catalisador PtFe/C preparado pelo método de impregnação do que para o catalisador de Pt/C. Eles justificaram que a maior atividade catalítica do catalisador PtFe/C é devida à estrutura cristalina ordenada do material. Num segundo trabalho, Xiong e Manthiram<sup>26</sup> prepararam catalisadores de PtFe/C e PtCo/C pelos métodos de microemulsão e de alloying. Os resultados obtidos nesse estudo mostraram que o catalisador de PtFe/C preparado pelo método de alloying tinha um desempenho em PEMFC semelhante ao catalisador de Pt/C comercial. O desempenho do catalisador preparado pelo método de microemulsão era menor do que o desempenho do catalisador de Pt/C comercial. No entanto, a atividade catalítica do catalisador preparado pelo método de microemulsão foi aumentada após o tratamento térmico a 200°C em atmosfera redutora, e o aumento da atividade catalítica foi explicado como sendo devido à limpeza da superfície e ao aumento da área eletroquimicamente ativa do catalisador.

Os estudos realizados em células DMFC por Li et al.<sup>27</sup> mostraram que entre os catalisadores estudados por eles, o catalisador de PtFe/C preparado pelo método do poliálcool, e submetido à tratamento térmico a 300°C, teve o melhor desempenho como dentre os catalisadores estudados. A maior atividade catalítica desse catalisador foi atribuída ao maior número de sítios ativos de Pt<sup>0</sup> na superfície e à corrosão do Fe presente na superfície do catalisador.

Scott et al.<sup>29</sup> observaram que a potência de uma célula DMFC era aumentada em 10% quando um catalisador de PtFe/C 1,2:1 preparado pelo método de impregnação era utilizado como catodo ao invés de Pt/C. Os resultados mostraram que o catalisador PtFe/C era mais tolerante a presença do metanol do que o catalisador de Pt/C.

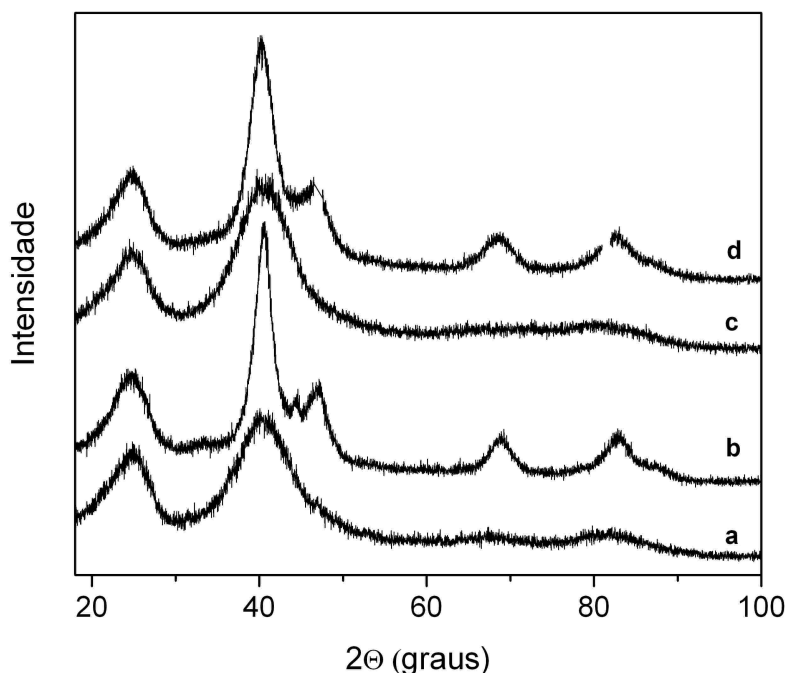
### **4.3 Catalisadores de PtFe/C preparados pelo método do polioli modificado**

Catalisadores PtFe/C (composição nominal Pt:Fe 70:30 e 50:50) foram obtidos através da redução e decomposição térmica, em atmosfera inerte, dos precursores metálicos (acetilacetato de platina e a de acetilacetato de ferro (III)) na presença de 1,2 hexadecanodiol (reduztor), ácido oleico e oleilamina (estabilizantes) solubilizados em octiléter, como descrito na Seção 3.4.

#### **4.3.1 Caracterização física dos catalisadores**

As propriedades estruturais dos catalisadores preparados pelo método do polioli modificado foram estudadas por difratometria de raios-X (Figura 36). Observou-se em todos os difratogramas de raios-X um pico de difração largo em torno de  $2\theta \approx 25^\circ$  correspondente ao plano (002) do suporte de carbono Vulcan XC-72<sup>20,26,27,30</sup>. Para os catalisadores Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C e Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C como preparados, a intensidade do pico de difração em  $2\theta \sim 40^\circ$  é muito maior que para os demais picos, sugerindo uma estruturação preferencial no plano (111). Observou-se que os picos de difração dos planos (220) e (311) ( $2\theta \sim 67^\circ$  e  $81^\circ$  - PDF 4-802) são extremamente largos e de baixa intensidade. Os picos de difração largos refletem o tamanho pequeno dos cristalitos formados. Também observa-se que o pico de difração correspondente ao plano (200) ( $2\theta \sim 46^\circ$ ) não aparece nos difratogramas obtidos. Resultados semelhantes já foram publicados na literatura para nanopartículas de FePt<sup>80</sup>, PtFe/C<sup>23</sup> e PtCo/C<sup>23,24</sup> preparadas por metodologias

semelhantes. Não se observaram picos correspondentes ao  $\text{Fe}^0$  ou aos seus óxidos.



**Figura 36** Difratomogramas de raios-x dos catalisadores PtFe/C. (a)  $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C}$ , (b)  $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C}$  TT, (c)  $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C}$ , (d)  $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C}$  TT. (TT indica os catalisadores tratados a  $550^\circ\text{C}/30$  min em  $\text{H}_2$ ).

A fim de promover uma maior cristalinidade e o crescimento das partículas uma parte dos materiais preparados foi submetida a um tratamento térmico de 30 minutos a  $550^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $\text{H}_2$ . Após o tratamento térmico, os difratogramas de raio-X dos catalisadores ( $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C}$  TT e  $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C}$  TT) apresentaram os picos de difração nas posições  $2\theta \approx 39^\circ, 46^\circ, 67^\circ, 81^\circ$  e  $85^\circ$  características da estrutura cfc da  $\text{Pt}^{20,26,27,30}$ . As reflexões estão deslocadas para valores maiores de  $2\theta$  quando comparados com os materiais não tratados termicamente, indicando uma maior contração da rede cristalina. O tratamento térmico a  $550^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $\text{H}_2$  provocou o crescimento das partículas de PtFe, indicada pelo estreitamento dos picos de difração. O difratograma de raios-X do catalisador  $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C}$  TT

apresenta uma reflexão adicional em  $2\theta \sim 33^\circ$ , a qual, pode corresponder ao plano cristalográfico (110) da estrutura fct da liga  $\text{FePt}^{27,80}$ . Adicionalmente, o pico em  $2\theta \sim 33^\circ$  pode sugerir a presença de Fe segregado de acordo com o PDF 85-1410. Isto sugere a formação de uma mistura de fases cristalográficas entre a estrutura cfc com uma pequena fração de estrutura fct. No entanto, os dados de DRX obtidos nesse trabalho não tem resolução suficiente para avaliar quantitativamente a possível formação da mistura.

O parâmetro de rede (equação 8), a distância inter-atômica Pt-Pt (equação 9) e o tamanho médio de cristalito (equação 11) foram estimados como descrito na Seção 4.1.2.

A baixa intensidade dos picos correspondentes ao plano (220) da Pt para os catalisadores  $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C}$  como preparados não permitiu que o tamanho médio de cristalito fosse estimado para esses materiais. No entanto, os valores de tamanho médio de cristalito determinados para os catalisadores  $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C}$  TT e  $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C}$  TT foram 3,2 nm e 2,2 nm, respectivamente. Os resultados obtidos a partir da análise de DRX dos materiais preparados pelo método do polioliol modificado estão resumidos na Tabela 10.

**Tabela 10** Resultados obtidos da análise de DRX para os catalisadores PtFe/C preparados pelo processo polioliol modificado.

Pt:Fe (nominal)	D (nm)	$a_{\text{exp}}$ (Å)	$d_{\text{cfc}}$ (Å)
50:50	-	3,912	2,760
50:50 TT	3,2	3,856	2,727
70:30	-	-	-
70:30 TT	2,2	3,873	2,739

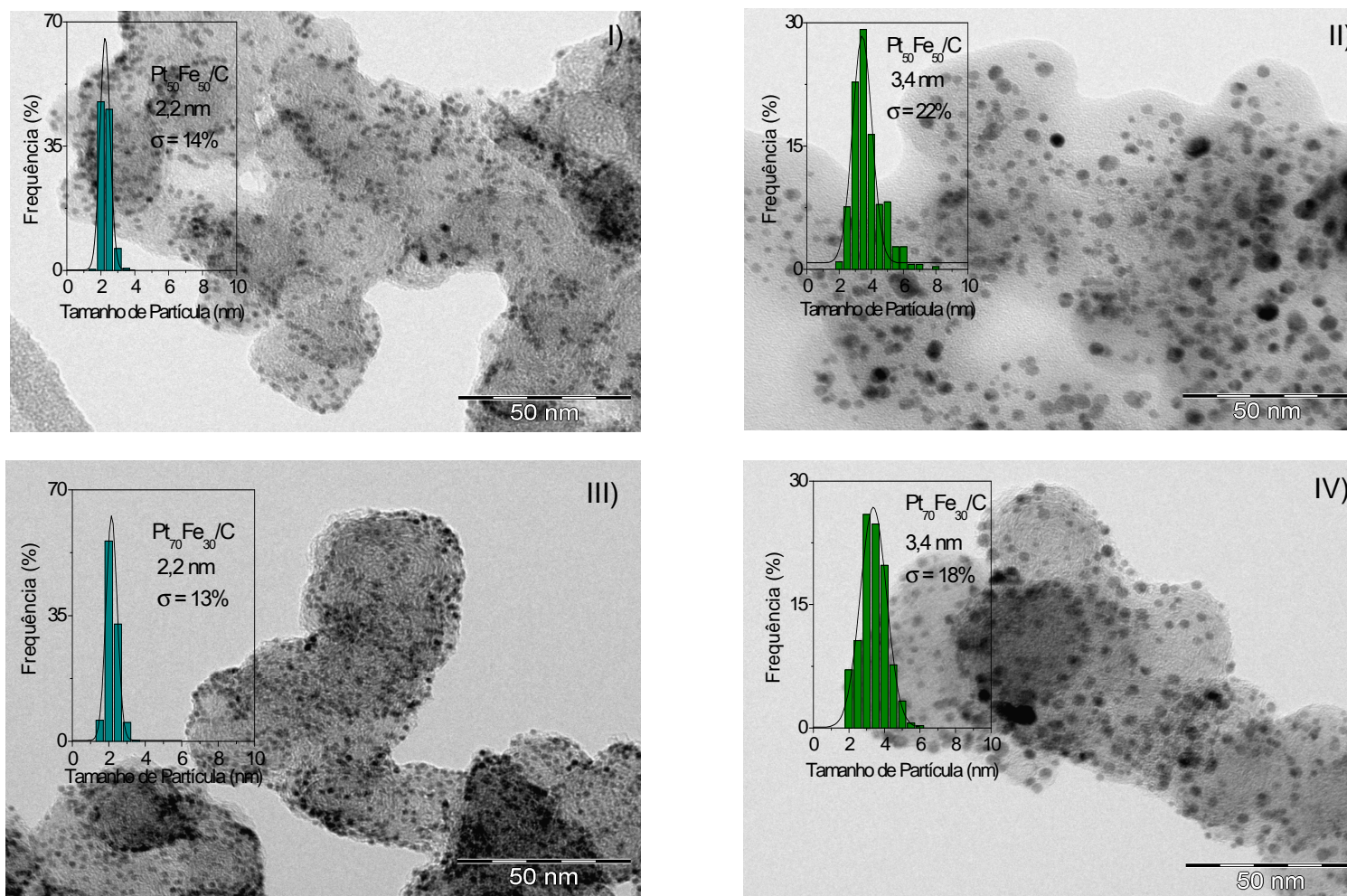
As imagens de TEM dos catalisadores preparados pelo processo do polioliol modificado, e os histogramas de distribuição de tamanho de partícula estão apresentados na Figura 37. As micrografias de TEM mostram nanopartículas pequenas e bem distribuídas sobre o suporte. Os materiais  $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C}$  TT e

Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT apresentam partículas maiores, resultado da sinterização das partículas de PtFe durante o tratamento térmico. Os valores dos tamanhos médios de partícula, determinados pela Gaussiana ajustada aos histogramas, foram de 3,4 e 2,2 nm para as amostras submetidas e não-submetidas ao tratamento térmico, respectivamente. Os catalisadores Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C e Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C apresentaram uma estreita distribuição de tamanho de partícula ( $\sigma = 14$  and  $13$  %, respectivamente), enquanto que os catalisadores Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C TT e Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT apresentaram uma distribuição de tamanho de partícula um pouco mais larga ( $\sigma = 22$  and  $18$  %, respectivamente). Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 11.

**Tabela 11** Resultados obtidos da análise de TEM e composição pela análise de EDX para os catalisadores PtFe/C.

Pt:Fe (nominal)	Tamanho de Partícula TEM (nm)	$\sigma$ %	Pt:Fe (EDX)
50:50	2,2	14	60:40
50:50 TT	3,4	22	-
70:30	2,2	13	75:25
70:30 TT	3,4	18	-

As composições obtidas pela análise de EDX (Tabela 11) para os materiais antes do tratamento térmico em atmosfera redutora são mais ricas em platina do que os valores nominais, indicando que o precursor acetilacetonato de ferro (III) não foi reduzido completamente durante a preparação dos catalisadores.

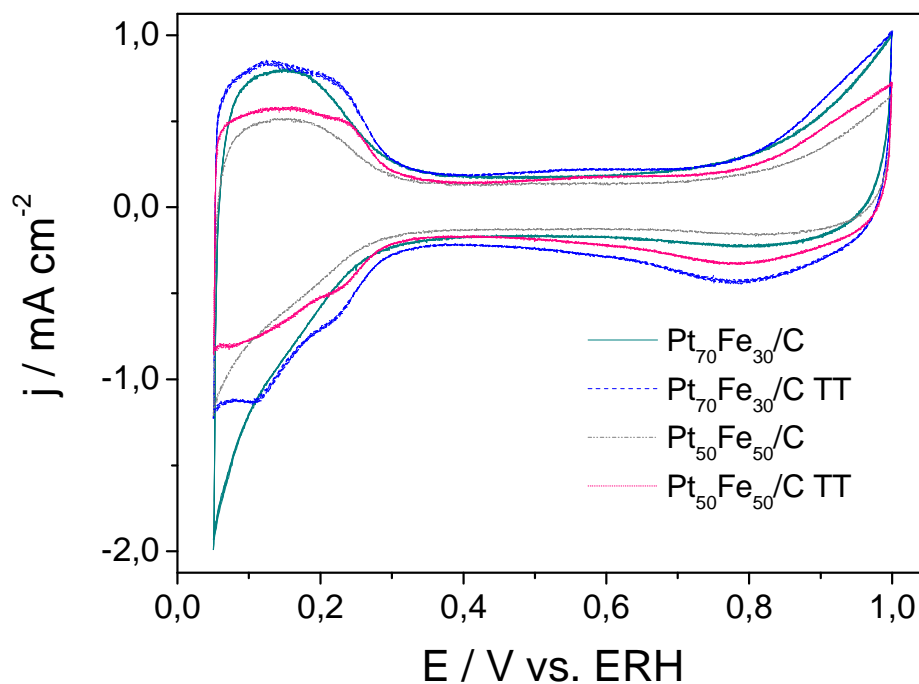


**Figura 37** Imagens de TEM e histogramas de distribuição de tamanho de partícula dos catalisadores PtFe/C. I) Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C, II) Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C TT, III) Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C, IV) Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT.

### 4.3.2 Caracterização eletroquímica

As propriedades eletroquímicas dos catalisadores de PtFe/C foram avaliadas pela técnica de voltametria cíclica em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> saturada com N<sub>2</sub>. As varreduras de potencial foram realizadas a 50 mV s<sup>-1</sup> no intervalo de 0,05 – 1,0 V. A Figura 38 mostra os voltamogramas cíclicos estabilizados, obtidos após dez varreduras de potencial, para os catalisadores de PtFe/C. De modo geral, as curvas voltamétricas dos catalisadores apresentam as características típicas de catalisadores de Pt suportada em carbono. Observa-se uma dependência da carga total envolvida na curva corrente-potencial com a composição do catalisador. As cargas correspondentes aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio são menores para os catalisadores com composição mais rica em Fe. Teliska et al.<sup>22</sup> verificaram através de estudos de EXAFS sobre ligas PtM, que ligas de PtFe e PtCr formam uma camada superficial de átomos Pt denominada “*Pt skin*”. Os resultados de voltametria cíclica obtidos após o tratamento térmico dos catalisadores mostram uma melhor definição dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio e um aumento da carga correspondente a adsorção/dessorção de hidrogênio. Essas observações sugerem a formação de uma superfície mais rica em átomos de Pt.



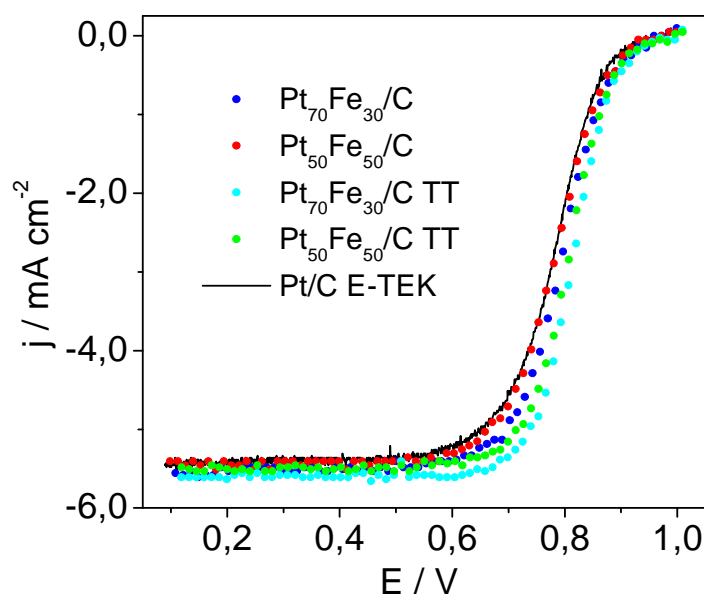


**Figura 38** Voltamogramas cíclicos obtidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L, a 50 mV/s.

#### 4.3.3 Atividade eletrocatalítica para RRO

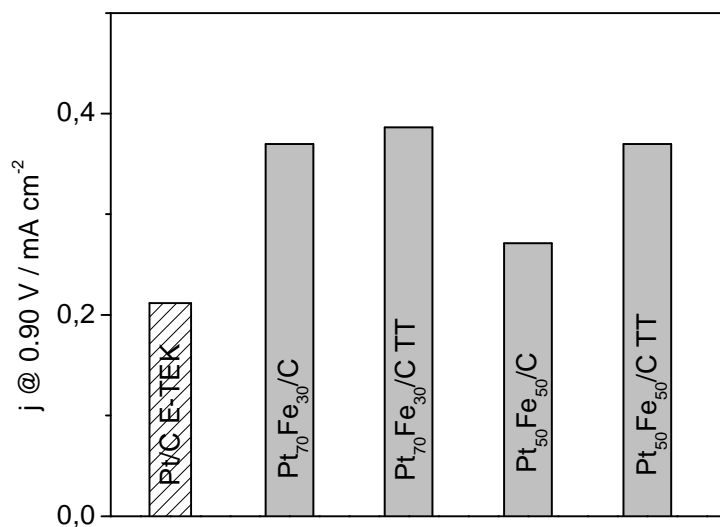
Os parâmetros cinéticos da RRO sobre os catalisadores preparados pelo processo do polioliol modificado foram determinados pela técnica de EDR. Os ensaios foram realizados aplicando velocidades de rotação diferentes (900 – 3600 rpm), a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  num intervalo de potenciais de 1,0 V a 0,1 V, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ , saturada com  $\text{O}_2$ .

A Figura 39 mostra as curvas de polarização de RRO obtidas para os catalisadores preparados e para um catalisador de Pt/C comercial. As curvas de polarização apresentam as regiões de controle difusional ( $E < 0,7 \text{ V}$ ), controle misto ( $0,7 < E < 0,95 \text{ V}$ ) e controle cinético ( $E > 0,95 \text{ V}$ ) bem definidas.



**Figura 39** Curvas de polarização obtidas  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para redução de oxigênio dos catalisadores estudados, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ , a 2500 rpm.

A Figura 40 apresenta as densidades de corrente corrigidas pelo transporte de massa dos catalisadores a  $0,9 \text{ V}$ . Os resultados mostram que tanto a composição como o tratamento térmico dos materiais têm influência sobre a atividade catalítica da reação de redução de oxigênio. A atividade catalítica dos catalisadores diminui conforme a composição (Pt:Fe) torna-se mais rica em Fe. Comparando as amostras de mesma composição, a atividade catalítica para RRO dos materiais aumentou com o tratamento térmico em atmosfera redutora. Os catalisadores preparados pelo método do polioliol modificados exibem atividades catalíticas para RRO maiores que o catalisador de Pt/C comercial. De modo geral, a atividade catalítica dos materiais seguiu a ordem:  $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C TT} > \text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C TT} > \text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C} > \text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{C} > \text{Pt/C E-TEK}$ .



**Figura 40** Densidades de corrente cinéticas dos catalisadores para RRO a 900 mV, 2500 rpm, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ . Os catalisadores estão indicados na figura.

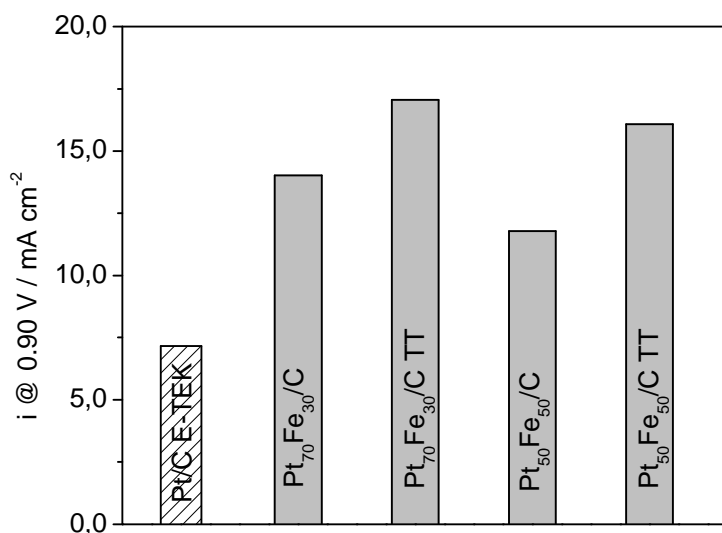
A melhor atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos para a RRO tem sido explicada por diferentes fatores. Como já mencionado, Antolini et al.<sup>117</sup> verificaram que a melhor atividade catalítica dos catalisadores não podia ser explicada exclusivamente pela composição dos materiais, pela distância Pt-Pt, ou pelo tamanho das partículas, mas sim pelo conjunto de todas as propriedades.

Comparando os resultados dos catalisadores tratados termicamente (3,4 nm) com os resultados obtidos para os catalisadores como preparado (2,2 nm) para uma mesma composição, observa-se que a atividade catalítica dos materiais aumenta com o aumento do tamanho de partícula. De acordo com Kinoshita<sup>116</sup>, a atividade por massa de Pt para RRO sobre nanopartículas de Pt atinge o máximo quando as partículas possuem 3,5 nm diâmetro.

Atentando-se somente a composição, observa-se que a relação Pt:Fe influencia a atividade catalítica dos materiais para a RRO, sejam eles tratados ou não tratados termicamente. Santos et al.<sup>40</sup> verificaram que devido às mudanças

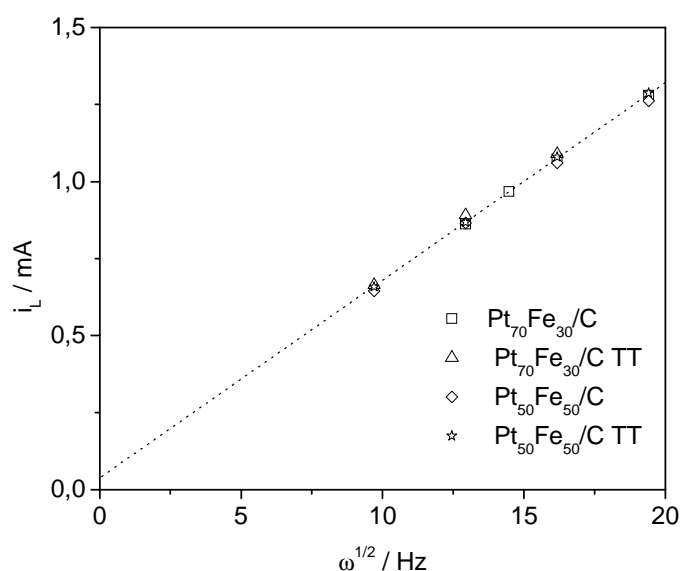
ocorridas sobre as propriedades eletrônicas da platina em catalisadores PtNi/C, a composição atômica dos catalisadores tem influência sobre a atividade catalítica desses materiais para a RRO. Toda et al.<sup>84</sup> verificaram experimentalmente que a atividade catalítica para a RRO de ligas de PtFe recobertas por uma fina camada de Pt (1 nm de espessura) é maior que a atividade catalítica da Pt pura. O aumento da atividade catalítica foi explicado através de mudanças ocorridas na estrutura eletrônica de fina camada superficial de Pt em função da composição da liga recoberta.

Os eletrodos utilizados neste trabalho foram preparados mantendo-se a carga de metal (Pt+Fe) por camada constante. Assim, a massa de Pt na camada ultra-fina decresce à medida que a composição do catalisador enriquece em Fe. As atividades por massa de platina foram obtidas por normalização das correntes cinéticas pela massa de Pt (Figura 41) e mostram as maiores atividades catalíticas dos catalisadores de PtFe/C em comparação com o catalisador de Pt/C comercial.



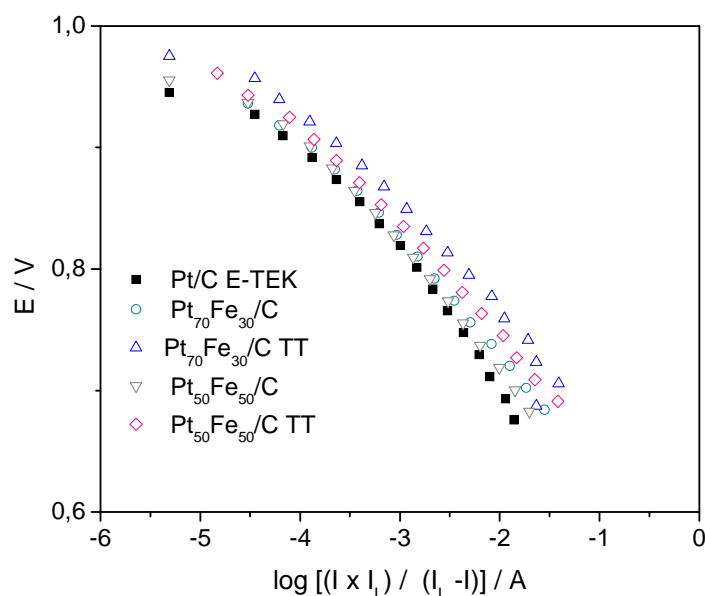
**Figura 41** Corrente cinéticas a 900 mV, normalizadas pela massa de Pt dos catalisadores, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ .  $\omega = 2500 \text{ rpm}$ .

Todos os catalisadores estudados apresentam uma dependência linear da corrente limite de difusão com a raiz quadrada da velocidade de rotação, como descrito pela equação de Levich<sup>114</sup>. Os gráficos de Levich ( $i_L$  vs.  $\omega^{1/2}$ ) dos catalisadores de PtFe/C estão apresentados na Figura 42, todos os gráficos de Levich exibem inclinações semelhantes sugerindo que o mesmo número de elétrons esteja envolvido na reação. As retas interceptam o eixo das ordenadas em valores diferentes de zero devido à difusão das moléculas de oxigênio dentro da camada ultra-fina de catalisador<sup>86</sup>.



**Figura 42** Gráficos de Levich para RRO dos catalisadores de PtFe/C preparados, composições indicadas na Figura.

As curvas de Tafel dos catalisadores para a RRO, Figura 43, foram obtidas após a correção das correntes por transporte de massa. Como tem sido observado ao longo dos anos para a RRO sobre superfícies de Pt<sup>8,86</sup>, as curvas de Tafel dos catalisadores apresentam duas regiões lineares. A mudança do coeficiente de Tafel é fruto das mudanças ocorridas nas condições de adsorção das moléculas de O<sub>2</sub> em função do potencial, como discutido na Seção 4.2.3.



**Figura 43** Diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa para a RRO sobre catalisadores PtFe/C e Pt/C comercial, amostras indicadas na Figura.

Os coeficientes de Tafel obtidos a partir da análise dos diagramas de Tafel da Figura 43 são apresentados na Tabela 12. Verificamos que para a região de baixos sobrepotenciais os coeficientes de Tafel dos catalisadores estão ao redor de  $-60$  mV/dec, valor esperado para platina a  $25^{\circ}\text{C}$ . No entanto, para a região de altos sobrepotenciais, os valores obtidos para os coeficientes de Tafel dos catalisadores estão entre  $-90$  e  $-110$  mV/dec, divergindo um pouco do valor esperado ( $-120$  mV/dec a  $25^{\circ}\text{C}$ ). Os estudos realizados até o momento são insuficientes para justificar a diferença nos valores dos coeficientes de Tafel na região de altos sobrepotenciais ou sugerir qualquer modificação para a isoterma de adsorção.

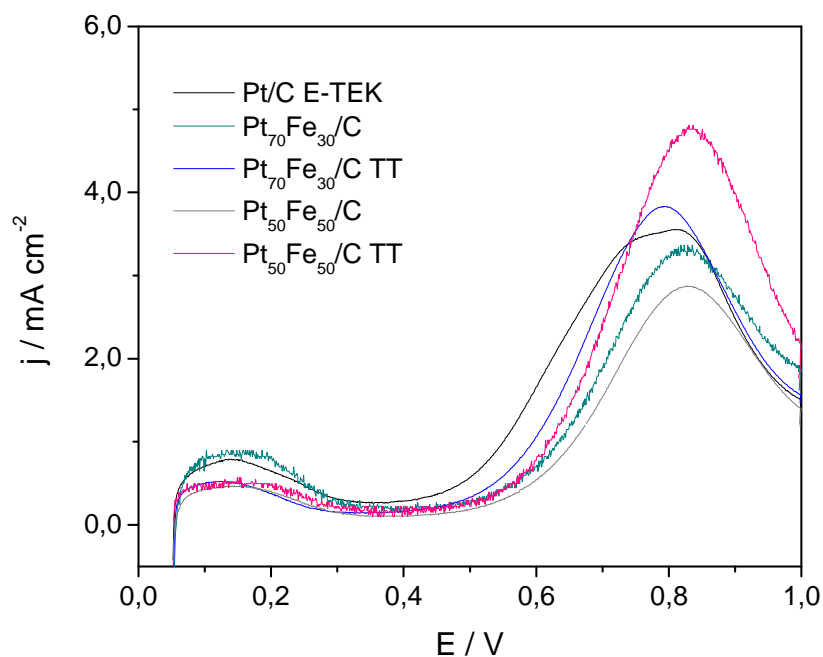
**Tabela 12** Parâmetros cinéticos da RRO para os catalisadores PtFe/C preparados e Pt/C E-TEK.

Pt:Fe (nominal)	Baixos	Altos
	sobrepotenciais -RT/F	sobrepotenciais -2RT/F
100:0	-61	-118
70:30	-67	-100
70:30 TT	-66	-92
50:50	-60	-106
50:50 TT	-67	-94

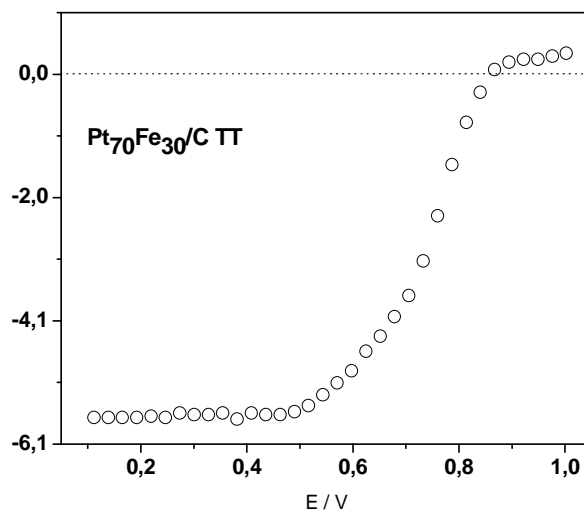
#### 4.3.4 Atividade eletrocatalítica para RRO na presença de metanol

De maneira geral, catalisadores de PtFe/C têm-se mostrado mais eficientes como catalisadores catódicos que Pt/C em células DMFC<sup>21,26-29</sup>, mesmo que sejam ativos para a oxidação de metanol. A Figura 44 mostra as varreduras lineares de potencial para a oxidação de metanol em solução ácida livre de O<sub>2</sub> para os catalisadores PtFe/C e Pt/C comercial. Todos os catalisadores estudados exibem comportamentos semelhantes, sendo que a oxidação de metanol inicia a potenciais um pouco menores no catalisador Pt/C que nos catalisadores PtFe/C.

Como observado anteriormente para os catalisadores de PtFe/C preparados em microemulsões, as curvas de polarização para RRO na presença de metanol 0,1 mol L<sup>-1</sup> dos catalisadores de PtFe/C preparados pelo método do polioliol modificado apresentam correntes positivas acima de 0,85 V, como mostrado para o catalisador Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT na Figura 45. Isso indica que a oxidação de metanol ocorre simultaneamente à redução de oxigênio.



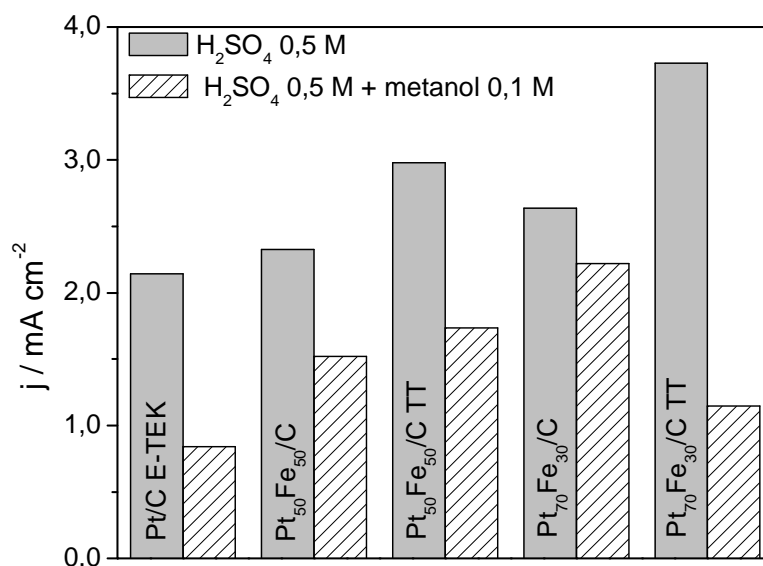
**Figura 44** Voltametrias lineares para oxidação de metanol obtidas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em meio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  + metanol  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (saturado com  $\text{N}_2$ ).



**Figura 45** Curvas de polarização para RRO obtidas  $5 \text{ mV s}^{-1}$  do catalisador  $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C TT}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  + metanol  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  saturada  $\text{mol L}^{-1}$  com  $\text{O}_2$ ,  $\omega = 2500 \text{ rpm}$ .



As densidades de corrente para a redução de oxigênio, a 0,80 V, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e metanol 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , saturada com  $\text{O}_2$  são mostradas na Figura 46 para os catalisadores PtFe/C e Pt/C comercial. Os catalisadores PtFe/C têm atividades catalíticas para a RRO na presença de metanol melhores que a do catalisador de Pt/C comercial. A presença do metanol no meio reacional causa maiores perdas de corrente para os catalisadores de PtFe/C tratados termicamente e de Pt/C comercial do que na atividade catalítica dos catalisadores PtFe/C não submetidos ao tratamento térmico. O comportamento semelhante da atividade catalítica para RRO na presença de metanol no meio reacional sugere que a vizinhanças dos átomos de Pt na superfície dos catalisadores PtFe/C tratados termicamente e Pt/C comercial sejam semelhantes, isso fortalece a hipótese da formação de um “Pt skin” na superfície das partículas de PtFe após o tratamento térmico.

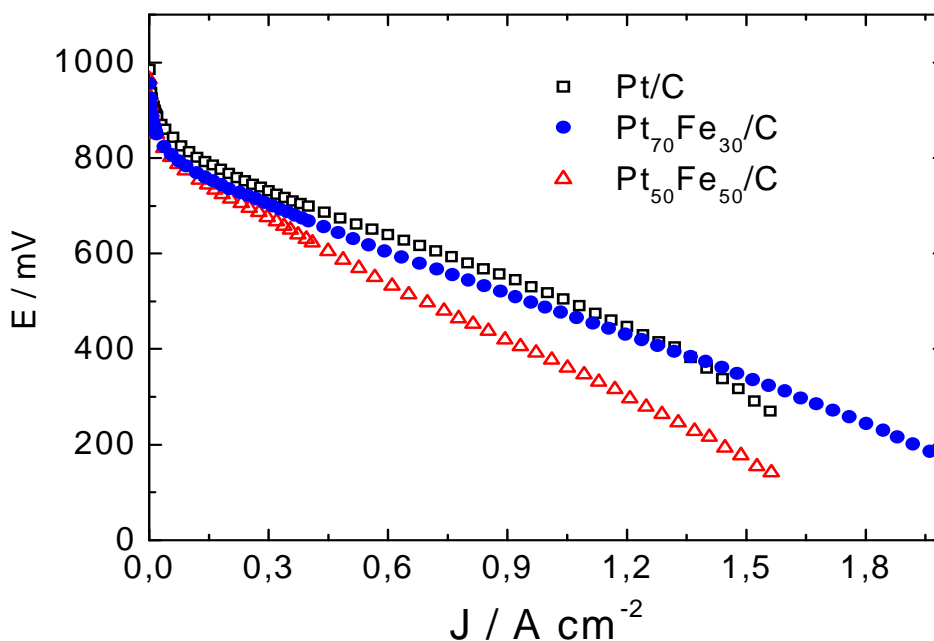


**Figura 46** Correntes lidas a 0,8 V, 2500 rpm, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ , com e sem metanol 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

#### 4.3.5 Desempenho em células a combustível unitárias

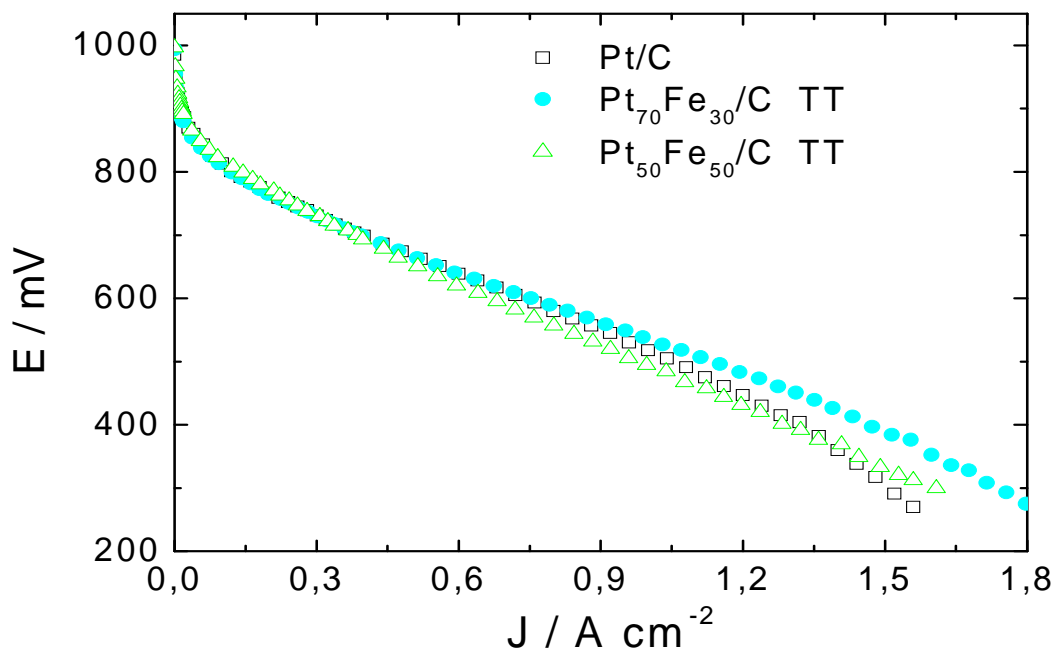
Os catalisadores preparados pelo método do poliol modificado foram avaliados como catodos de células unitárias PEMFC. Os ensaios foram realizados segundo as condições descritas na Seção 3.7. As curvas de polarização obtidas para os catalisadores PtFe/C estão apresentadas nas Figuras 47 e 48.

Quando os catodos da célula são constituídos pelos catalisadores Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C ou Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C, a célula unitária tem um desempenho menor que o alcançado pela célula quando um catodo de Pt/C comercial é empregado (Figura 47). A composição atômica dos catalisadores catódicos tem influência sobre o desempenho da célula, sendo que, o aumento da quantidade de Fe no catalisador catódico diminui o desempenho da célula. No entanto, um efeito prejudicial do pequeno tamanho das partículas (2,2 nm) não pode ser descartado.



**Figura 47** Curvas de polarização obtidas usando Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C ou Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C como catalisador catódico de uma células a combustível H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> unitárias. T<sub>H<sub>2</sub></sub> = 95°C; T<sub>O<sub>2</sub></sub> = 85°C; T<sub>célula</sub> = 80°C. Pressão = 1 atm. Anodo: Pt/C (E-TEK). A curva obtida com uma catodo Pt/C (E-TEK) é mostrada para comparação.

Como observado nos ensaios de RDE para RRO, o desempenho da célula foi aumentado quando os catalisadores de PtFe/C submetidos ao tratamento térmico foram utilizados como catalisadores catódicos. Os catalisadores Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C TT e Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT, mesmo com quantidade menores de Pt por eletrodo, produzem desempenhos equivalentes aos da célula utilizando o catodo de Pt/C comercial (Figuras 48).



**Figura 48** Curvas de polarização obtidas usando Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C TT ou Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT como catalisador catódico de uma células a combustível H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> unitárias. T<sub>H2</sub> = 95°C; T<sub>O2</sub> = 85°C; T<sub>célula</sub> = 80°C. Pressão = 1 atm. Anodo: Pt/C (E-TEK). A curva obtida com uma catodo Pt/C (E-TEK) é mostrada para comparação.

#### 4.4 Influência do método de preparação na atividade catalítica: método do poliol modificado vs. método de microemulsão

Os estudos relacionados à eletrocatalise da RRO sobre catalisadores PtFe/C anteriormente publicados indicam que propriedades tais como: tamanho das partículas, distribuição de tamanhos e composição dos catalisadores são dependentes da metodologia de preparação utilizada, e afetam fortemente nas propriedades catalíticas observadas<sup>20, 21, 23,25-30,85</sup>.

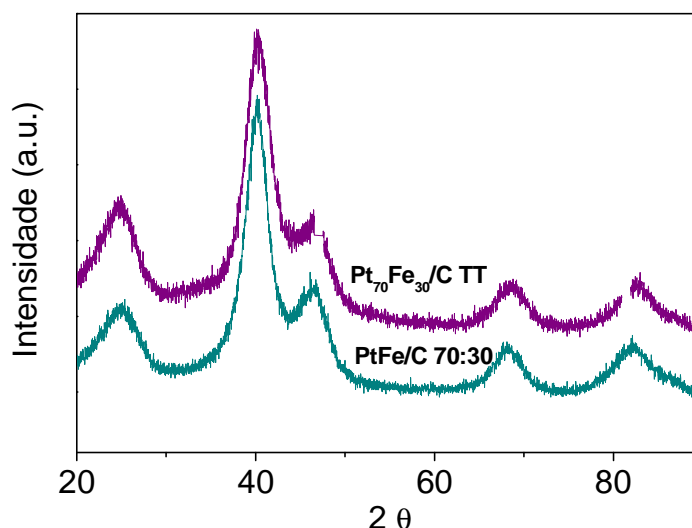
Na presente seção será realizada uma comparação entre dois catalisadores de PtFe/C com composições e tamanhos médios de partícula próximos preparados pela microemulsão AOT+n-butanol/n-heptano/água (PtFe/C 70:30), e pelo método do poliol modificado seguido de tratamento térmico a 550°C sob atmosfera de H<sub>2</sub> (Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT).

As composições estimadas por EDX para os catalisadores de PtFe/C de composição nominal 70:30 são muito próximas. Os valores de Pt:Fe 73:27 e 75:25 foram obtidos para os catalisadores PtFe/C 70:30 e Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT, respectivamente.

As propriedades estruturais dos catalisadores PtFe/C foram comparadas através dos resultados obtidos por difratometria de raio X para cada um dos materiais. Os difratogramas de raio X para ambos os catalisadores (Figura 49) apresentaram os picos de difração associados à estrutura cristalina do tipo cfc da Pt (PDF 4-802). Observa-se que os tamanhos de cristalito dos catalisadores (PtFe/C 70:30 = 2,5 nm e Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT = 2,2 nm), são muito próximos.

O catalisador Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT apresenta picos de difração deslocados para valores maiores de 2θ em relação ao catalisador PtFe/C 70:30, como mostrado na Figura 49. O efeito direto da diferença no valor de 2θ pode ser observado nos valores estimados para o parâmetro de rede ( $a_{exp}$ , Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT = 3,873 Å e PtFe/C 70:30 = 3,892 Å) e para a distância inter-atômica Pt-Pt ( $d_{cfc}$ , Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT = 2,738 Å e PtFe/C 70:30 = 2,752 Å) dos materiais. Os menores valores do  $a_{exp}$  e da  $d_{cfc}$  refletem uma maior contração da rede cristalina da Pt para o catalisador Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT do que para o catalisador PtFe/C 70:30. Uma hipótese para

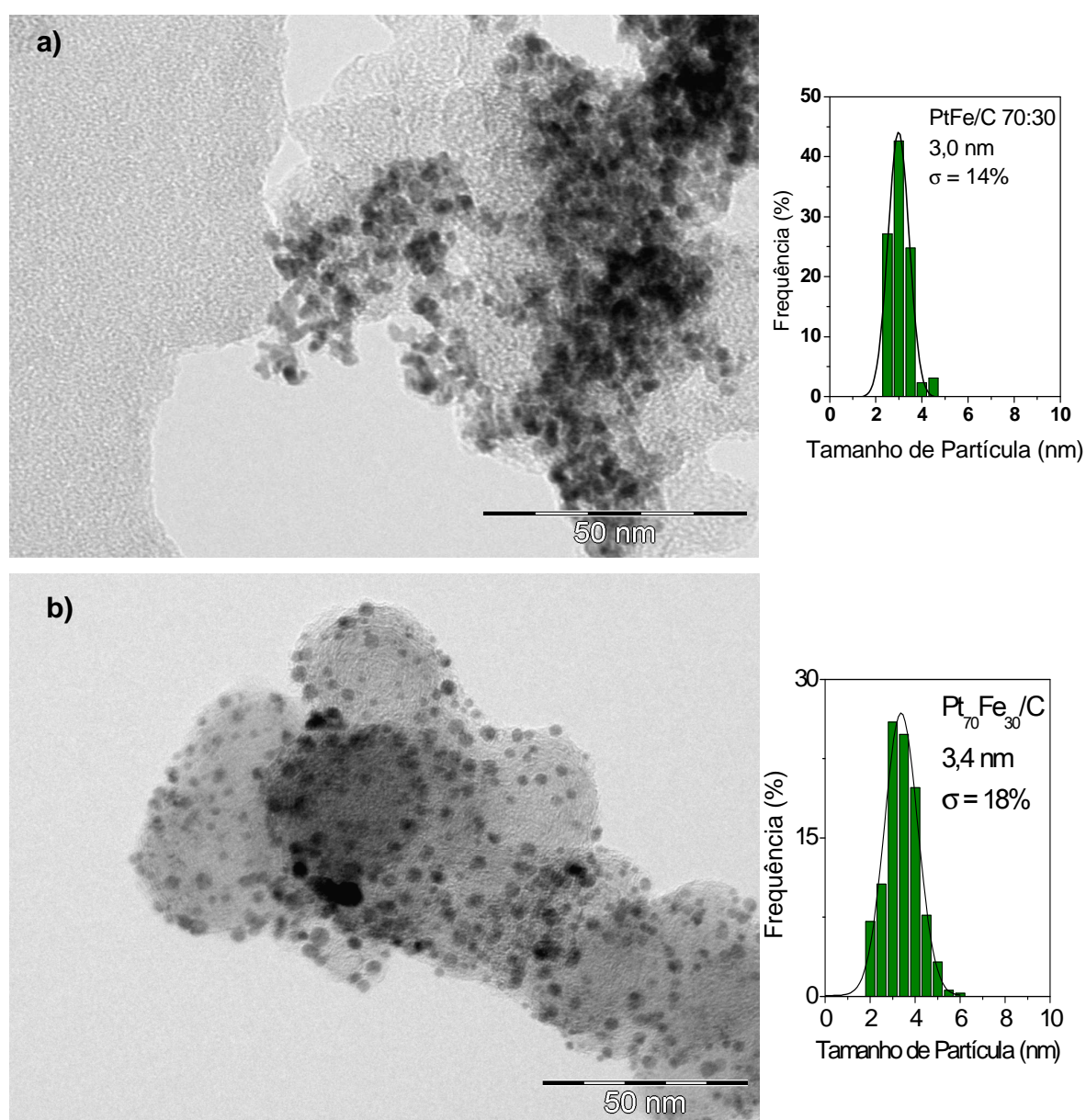
explicar a diferença observada entre os valores de  $a_{\text{exp}}$  e  $d_{\text{cfc}}$  pode ser a formação de um “Pt skin” após o tratamento térmico das partículas de PtFe preparadas pelo método do polioliol modificado, tornando o interior da partícula mais rica em átomos de Fe.



**Figura 49** Difratogramas de raios-x dos catalisadores PtFe/C 70:30 e Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT.

A Figura 50 mostra os histogramas de distribuição de tamanhos de partícula para os catalisadores PtFe/C 70:30 e Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT. A partir da distribuição de tamanhos de partícula verificou-se que as partículas preparadas pelo método de microemulsão têm um diâmetro médio de 3,0 nm, enquanto que as partículas preparadas pelo método do polioliol modificado têm um diâmetro médio de 3,4 nm. Pode ser observada uma estreita distribuição de tamanho de partículas para as nanopartículas preparadas, indicando que os sistemas são quase-monodispersos ( $\sigma = 14$  and  $18$  %, respectivamente)<sup>105</sup>. Observa-se nas micrografias obtidas por TEM (Figura 50), que as nanopartículas preparadas pelo método do polioliol modificado estão dispersas de maneira uniforme sobre o suporte, enquanto que, as partículas preparadas pelo método de microemulsão estão

distribuídas sobre o suporte formando alguns aglomerados de aspecto bidimensional. A Tabela 13 resume os resultados obtidos a partir da análise físico-química dos materiais.

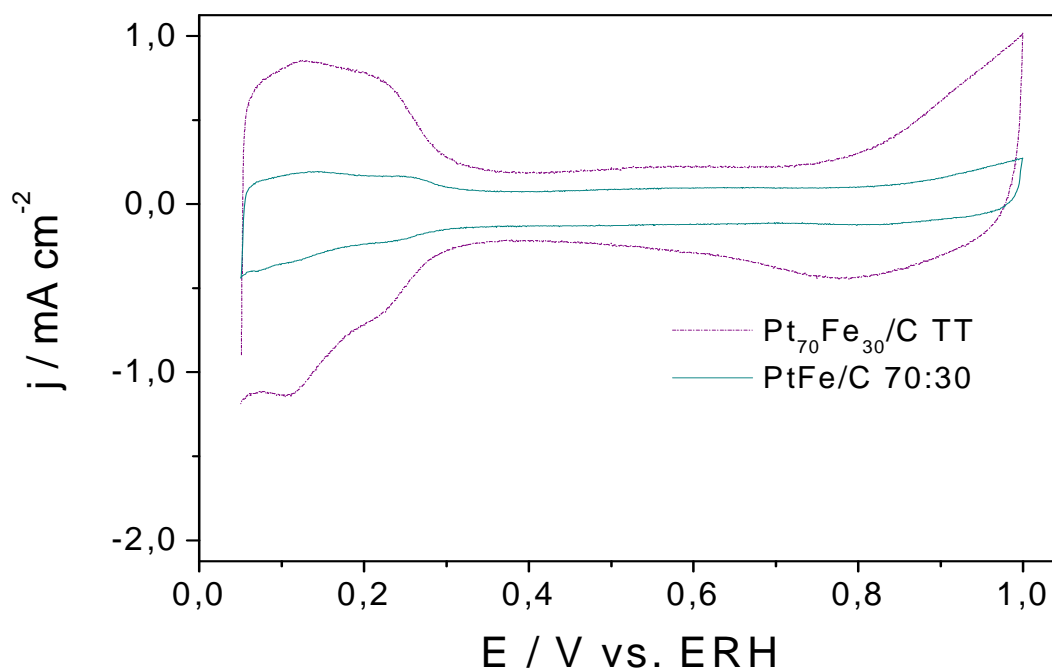


**Figura 50** Imagens de TEM e histogramas da distribuição de tamanhos de partícula dos catalisadores **a)** PtFe/C 70:30 e **b)** Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT.

**Tabela 13** Resultados obtidos da análise de DRX, TEM e EDX dos catalisadores PtFe/C.

Pt:Fe (nominal)	D <sub>XRD</sub> (nm)	a <sub>exp</sub> (Å)	d <sub>cfc</sub> (Å)	D <sub>TEM</sub> (nm)	σ (%)	Pt:Fe (EDX)
70:30	2,5	3,892	2,752	3,0	14	73:27
70:30 TT	2,2	3,873	2,739	3,4	18	75:25

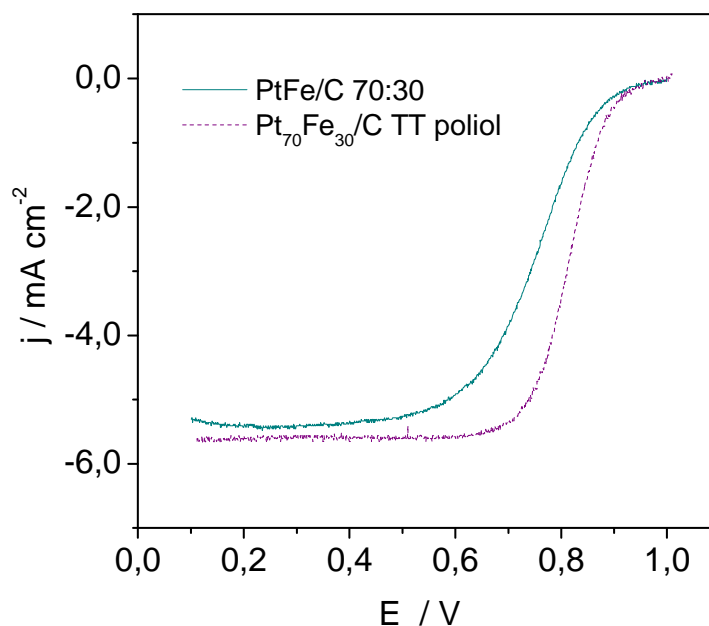
As propriedades eletroquímicas dos catalisadores de PtFe/C preparados pelos dois métodos foram avaliadas pela técnica de voltametria cíclica em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M), saturado com N<sub>2</sub>. Os voltamogramas cíclicos dos catalisadores apresentam as mesmas regiões características dos catalisadores de platina suportada em carbono (Figura 51). Uma vez que, o eletrodo de trabalho utilizado em ambos os casos foi uma camada ultrafina de catalisador contendo 28 μg cm<sup>-2</sup> de metais, eram esperadas cargas de adsorção/dessorção de hidrogênio semelhantes. No entanto, observa-se uma diferença grande entre as cargas correspondentes à adsorção/dessorção de hidrogênio. A carga da região de hidrogênio do catalisador Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT é muito maior que a do catalisador PtFe/C 70:30. A diferença entre a região de hidrogênio dos catalisadores pode ser reflexo da formação de uma vizinhança atômica mais homogênea sobre a superfície do catalisador originada pelo “Pt skin”, da melhor dispersão das partículas bimetálicas do catalisador Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT sobre o suporte.



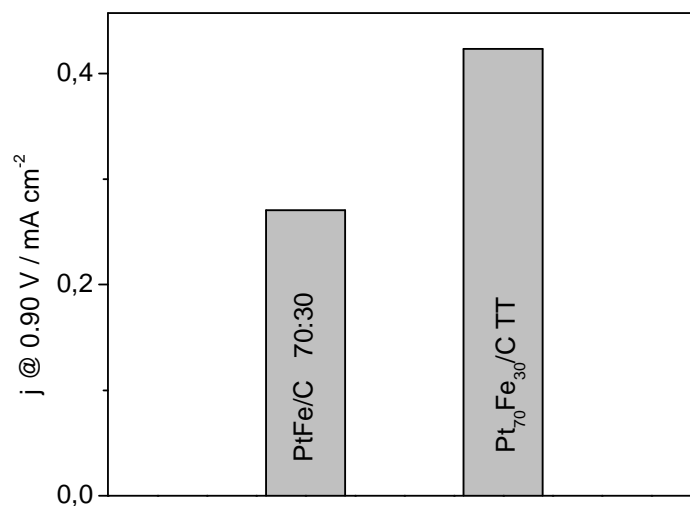
**Figura 51** Voltamogramas cíclicos obtidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L, a 50 mV/s para os catalisadores  $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C}$  TT e  $\text{PtFe}/\text{C}$  70:30.

O conjunto de curvas de polarização para RRO para os catalisadores de  $\text{PtFe}/\text{C}$  de composição nominal 70:30 é mostrado na Figura 52, onde as densidades de corrente estão normalizadas pela área geométrica do substrato de carbono vítreo. Os resultados mostram que a metodologia de preparação do catalisador tem influência sobre a atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio. Observa-se que o catalisador preparado pelo método do polioliol modificado produz densidades de corrente maiores (a um mesmo potencial) que o preparado em microemulsões. Para melhor ilustrar a diferença entre as atividades catalíticas para RRO dos materiais, a Figura 53 mostra um gráfico de barras correspondente às densidades de corrente a 0,9 V. A densidade de corrente a 0,9 V do catalisador  $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}/\text{C}$  TT chega a ser 1,6 vezes maior do que a do catalisador  $\text{PtFe}/\text{C}$  70:30.



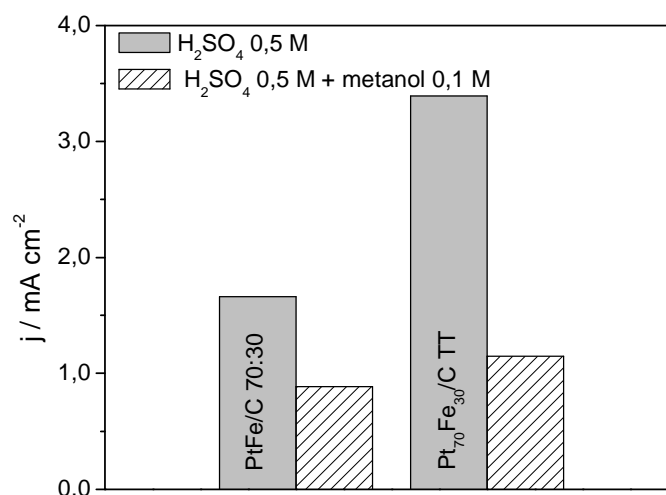


**Figura 52** Curvas de polarização de redução de oxigênio obtidas  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ , a 2500 rpm. Os catalisadores estão indicados na Figura.



**Figura 53** Densidades de corrente cinéticas a 0,9 V, 2500 rpm, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{O}_2$ .

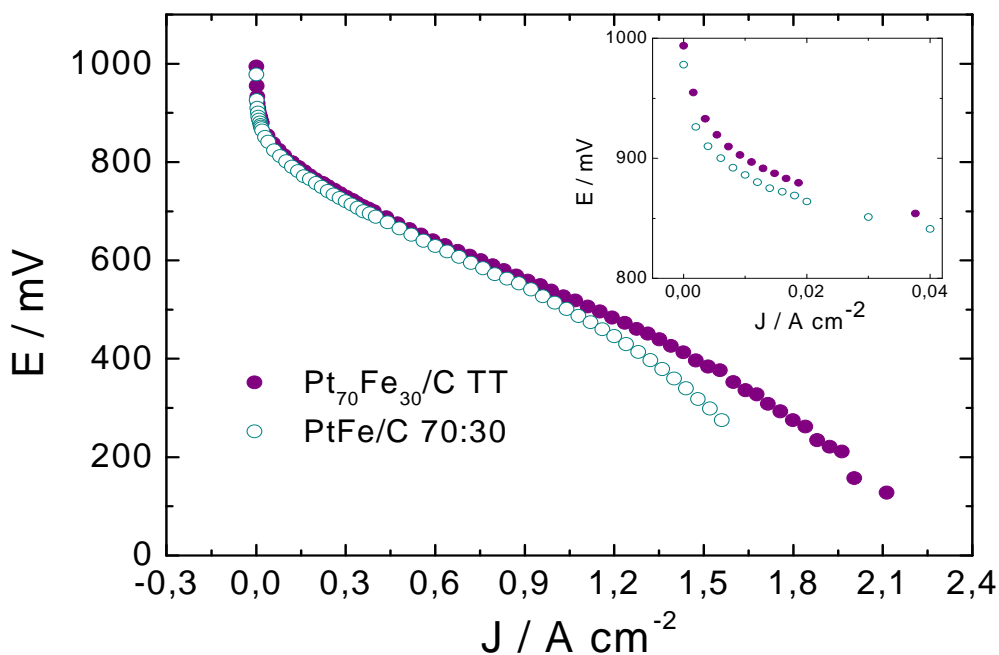
Para comparar a tolerância à presença de metanol dos materiais durante RRO, a Figura 54 mostra as densidades de corrente para a RRO em 0,8 V na ausência e presença de metanol 0,1 mol L<sup>-1</sup> no meio reacional. Proporcionalmente, o metanol diminuiu a densidade de corrente do catalisador Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT de maneira mais expressiva do que para o catalisador PtFe/C 70:30, tanto que a atividade catalítica para RRO do catalisador Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT torna-se só ligeiramente maior que a do catalisador PtFe/C 70:30. A menor tolerância ao metanol do catalisador Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT pode estar ligada à vizinhança atômica mais rica em átomos de Pt na superfície do catalisador (“Pt skin”).



**Figura 54** Densidades de corrente de RRO em 0,8 V em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> saturada com O<sub>2</sub>, na presença (hachurado) ou na ausência (cinza) de metanol 0,1 mol L<sup>-1</sup>. ( $\omega = 2500$  rpm).

As curvas de polarização obtidas para os catalisadores PtFe/C, quando utilizados como catodos de células unitárias PEMFC estão apresentadas na Figura 55. Os ensaios foram realizados segundo as condições descritas na Seção 3.7. Na tentativa de melhor compreenderem as variações na atividade catalítica para a RRO de ligas Pt<sub>3</sub>M, Stamenkovic et al.<sup>119</sup> observaram uma diferença na atividade catalítica para RRO entre materiais com superfície de Pt-skin ou com superfície de composição semelhante a do bulk PtM. Eles predisseram que um

Pt-skin sobre a superfície do catalisador deve aumentar significativamente a atividade catalítica do catalisador para a RRO. Nossos dados mostram que só há diferença na atividade catalítica dentro da região de baixas correntes, que envolve potências baixas. De modo geral, catalisadores catódicos com partículas de propriedades semelhantes (composição e tamanho), independentemente do método de preparação utilizado geram desempenhos semelhantes em células a combustível. Assim, efeitos como o “Pt skin” e a dispersão das partículas sobre a superfície do carbono não seriam variáveis significantes no desempenho de células unitárias.



**Figura 55** Curvas de polarização obtidas usando PtFe/C como catalisador catódico de uma células a combustível H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> unitárias. T<sub>H<sub>2</sub></sub> = 95°C; T<sub>O<sub>2</sub></sub> = 85°C; T<sub>célula</sub> = 80°C. Pressão = 1 atm. Anodo: Pt/C (E-TEK). A curva obtida com uma catodo Pt/C (E-TEK) é mostrada para comparação. Gráfico inserido: Apliação da região de baixas correntes.

## 5 CONCLUSÕES

Os sistemas AOT+n-butanol/n-heptano/água, AOT/n-butanol = 2, e AOT/n-heptano/água apresentaram vastas regiões onde ocorre a formação de microemulsões. O estudo da condutividade elétrica elucidou a presença de um extenso domínio de microemulsão w/o propício para síntese de nanopartículas.

Nanopartículas de PtFe de composição 70:30 suportadas em carbono preparadas seja no sistema AOT+n-butanol/n-heptano/água ou no sistema AOT/n-heptano/água exibem tamanhos médios de cristalito e tamanho médio de partícula similares e são monodispersas. No entanto, a composição dos materiais foi influenciada pela presença do n-butanol na microemulsão, que proporcionou a redução completa dos íons Fe, sem que se necessitasse preparar surfactantes funcionalizados e/ou o uso de atmosfera inerte. A maior incorporação de Fe e a conservação do tamanho e da monodispersão observadas para as nanopartículas preparadas em presença de n-butanol como co-surfactante podem ser interpretadas em termos do aumento da rigidez da interface micelar, associada a solubilização do álcool na região da cauda do surfactante, que aproxima a cabeça das moléculas de surfactante umas das outras, sem alterar significativamente o tamanho da gotícula de água.

Nanopartículas de PtFe/C de várias composições (Pt:Fe), com bom controle da composição, podem ser preparadas na microemulsão AOT+n-butanol/n-heptano/água. Os catalisadores foram obtidos em diferentes composições, com o mesmo tamanho de partícula, e estreita distribuição de tamanhos. Átomos de Pt e Fe estão presentes na superfície das partículas. A atividade catalítica para a RRO depende da composição dos catalisadores de PtFe/C, seguindo a ordem:  $Pt_{80}Fe_{20}/C > Pt_{70}Fe_{30}/C > Pt/C = Pt_{90}Fe_{10}/C > Pt_{60}Fe_{40}/C = Pt_{50}Fe_{50}/C$ . Quando os resultados são normalizados pela massa de platina do catalisador os desempenhos de todos os catalisadores PtFe/C são superiores a do catalisador Pt/C. A maior atividade catalítica observada para os catalisadores de composição Pt:Fe 80:20 e 70:30 resultariam da combinação de efeitos como o número de sítios de Pt e a cobertura destes por intermediários OH. Mesmo embora os

## CONCLUSÃO

---

catalisadores PtFe/C não pareçam ser realmente tolerantes a presença de metanol no meio reacional, eles exibem desempenhos similares ou melhores para RRO do que a Pt/C na presença do metanol, dependendo da composição do catalisador. A utilização dos catalisadores de PtFe/C preparados em microemulsão como catodos em células unitárias, operando com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, demonstra que a presença do segundo metal e a composição dos catalisadores afetam as propriedades catalíticas dos materiais. O melhor desempenho catalítico em célula unitária foi obtido para o catalisador PtFe/C 70:30.

Nanopartículas de PtFe/C de composições 70:30 e 50:50, com bom controle da composição, podem ser preparadas pelo método do poliol modificado. As nanopartículas de PtFe estão uniformemente dispersas sobre o suporte de carbono, com baixo grau de polidispersão e alto grau de liga. O tratamento térmico dos catalisadores a 550°C sob atmosfera de H<sub>2</sub> provocou um crescimento moderado das nanopartículas (2,2 → 3,4 nm), a superfície dos catalisadores tornou-se mais rica em átomos de Pt ("Pt skin"), e para o catalisador Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C verifica-se uma pequena ordenação dos planos cristalinos (110) e (112), que sugerem uma mistura de fases cristalinas cfc e fct. A atividade catalítica melhora após o tratamento térmico das amostras. O desempenho dos catalisadores seguiu a ordem: Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C TT > Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C TT = Pt<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/C > Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/C > Pt/C E-TEK. Apesar da diminuição da atividade catalítica dos catalisadores PtFe/C na presença de metanol no meio reacional, as correntes exibidas por eles ainda são maiores que para o catalisador Pt/C. Os resultados obtidos em células unitárias são melhorados após o tratamento térmico das amostras, sendo que o desempenho destas equipara-se ao do catalisador Pt/C comercial.

Para ambos os conjuntos de catalisadores PtFe/C preparados pelos dois métodos de preparação aqui estudados, nanopartículas com um bom controle da composição, do tamanho e com alto grau de liga foram obtidos. O melhor desempenho em PEMFC foi obtido pelos catalisadores de composição 70:30 para ambos os métodos de preparação. Após o tratamento térmico dos catalisadores preparados pelo método do poliol modificado, estes adquiriram um tamanho de partícula próximo aos catalisadores preparados pelo método de microemulsões.

## CONCLUSÃO

---

Assim, verificamos a partir dos resultados obtidos em PEMFC que o desempenho de catalisadores com partículas de propriedades semelhantes (tamanho e composição) são similares independentemente da metodologia de preparação utilizada para produção das nanopartículas. A presença de uma camada superficial rica em Pt ("Pt skin") não parece produzir efeitos significantes sobre o desempenho dos catalisadores em PEMFC.

---

**REFERÊNCIAS**

- 1 SONG, C. S. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catal. Today**, v. 77, p. 17-49, 2002.
- 2 MARTINS, C. R. et al. Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre: a importância na química da atmosfera. **Quím. Nova na Escola - caderno temático**, n. 5, p. 28-41, 2003.
- 3 MAPA da emissão de carbono. **O Estado de S. Paulo**, São Paulo, 5 jun. 2008. Primeira Página. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/especiais/mapa-da-emissao-de-carbono,19078.htm>>. Acesso em: 10 abr. 2009.
- 4 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Quím. Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.
- 5 BALLARD POWER SYSTEMS INC. How Fuel Cells Work. **Ballard Power Systems Inc. Website**. Disponível em: <[http://www.ballard.com/About\\_Ballard/Resources/How\\_Fuel\\_Cells\\_Work.htm](http://www.ballard.com/About_Ballard/Resources/How_Fuel_Cells_Work.htm)>. Acesso em: 10 abr. 2009.
- 6 VIELSTICH, W. Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to Carnot Cycles. In:\_\_\_\_\_.(Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 1, p. 26-30.
- 7 GASTEIGER, H. A. G. et al. In:\_\_\_\_\_.(Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 3, p. 593.
- 8 TARASEVICH, M. R. S. A.; YEAGER, E. B. Oxygen electrochemistry. In: CONWAY, B. E. B.; BOCKRIS, J. O. M.; YEAGER, E. B.; KHAN, S. V. M.; WHITE, R. E. (Ed.). **Comprehensive treatise in electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1983. v. 7, p. 301-398.
- 9 APLEBY, A. J. S. M.; CARO, P. The role of transition element multiple spin crossover in oxygen-transport and electroreduction in porphyrin and phthalocyanine structures. **J. Electroanal. Chem.**, v. 111, p. 91-96, 1980.
- 10 DAMJANOVIC, A.; GENSHAW, M. A.; BOCKRIS, J. O. M. Role of hydrogen peroxide in reduction of oxygen at platinum electrodes. **J. Phys. Chem.**, v. 70, p. 3761-3762, 1966.
- 11 DAMJANOVIC, A.; BRUSIC, V. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 12, p. 615-628, 1967.

- 12 DAMJANOVIC, A.; GENSHAW, M. A. Dependence of kinetics of O<sub>2</sub> dissolution at Pt on conditions for adsorption of reaction intermediates. **Electrochim. Acta**, v. 15, p. 1281-1283, 1970.
- 13 PAUCIROV, M.; DRAZIC, D. M.; DAMJANOVIC, A. Effect of surface coverage by adsorbed oxygen on kinetics of oxygen reduction at oxide free platinum. **Electrochim. Acta**, v. 18, p. 945-951, 1973.
- 14 DAMJANOVIC, A.; SEPA, D. B.; VOJNOVIC, M. V. New evidence supports the proposed mechanism for O<sub>2</sub> reduction at oxide free platinum-electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 24, p. 887-889, 1979.
- 15 SEPA, D. B.; VOJNOVIC, M. V.; DAMJANOVIC, A. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum-electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 26, p. 781-793, 1981.
- 16 SEPA, D. B. et al. Apparent enthalpies of activation of electrodic oxygen reduction at platinum in different current-density regions .1. Acid-solution. **Electrochim. Acta**, v. 31, p. 91-96, 1986.
- 17 HSUEH, K. L.; CHIN, D. T.; SRINIVASAN, S. Electrode-kinetics of oxygen reduction – A theoretical and experimental - analysis of the rotating ring-disc electrode method. **J. Electroanal. Chem.**, v. 153, p. 79-95, 1983.
- 18 MUKERJEE, S. et al. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction – An *in situ* XANES and EXAFS investigation. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, p. 1409-1422, 1995.
- 19 ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Mater. Chem. Phys.**, v. 78, p. 563-573, 2003.
- 20 XIONG, L.; KANNAN, A. M.; MANTHIRAM, A. Pt-M (M = Fe, Co, Ni, and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. **Electrochem. Commun.**, v. 4, p. 898-903, 2002.
- 21 XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, p. A697-A703, 2005.
- 22 TELISKA, M. et al. Correlation of water activation, surface properties, and oxygen reduction reactivity of supported Pt-M/C bimetallic electrocatalysts using XAS. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, p. A2159-A2169, 2005.



## REFERÊNCIAS

- 23 YANO, H. et al. Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method. **Langmuir**, v. 23, p. 6438-6445, 2007.
- 24 SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for PEM fuel cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 3146-3151, 2007.
- 25 MURTHI, V. S.; URIAN, R. C.; MUKERJEE, S. Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment: correlation of water activation and surface properties in supported Pt and Pt alloy electrocatalysts. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 11011-11023, 2004.
- 26 XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Nanostructured Pt-M/C (M = Fe and Co) catalysts prepared by microemulsion method for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 2323-2329, 2005.
- 27 LI, W. et al. Nanostructured PtFe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 1045-1055, 2004.
- 28 SHUKLA, A. K. et al. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 563, p. 181-190, 2004.
- 29 YUAN, W.; SCOTT, K.; CHENG, H. Fabrication and evolution of Pt-Fe alloys as methanol tolerant cathode materials for direct methanol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 163, p. 323-329, 2006.
- 30 STASSI, A. et al. Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic Pt-M supported catalysts. **J. Appl. Electrochem.**, v. 36, p. 1143-1149, 2006.
- 31 JALAN, V.; TAYLOR, E. J. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric-acid. **J. Electrochem. Soc.**, v. 130, p. 2299-2301, 1983.
- 32 MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton-exchange membrane fuel-cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 357, p. 201-224, 1993.
- 33 MIN, M. K. et al. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 4211-4217, 2000.
- 34 PAFFETT, M. T.; BEERY, J. G.; GOTTESFELD, S. Oxygen reduction at  $\text{Pt}_{0.65}\text{Cr}_{0.35}$ ,  $\text{Pt}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}$  and roughened platinum. **J. Electrochem. Soc.**, v.135, p.1431-1436, 1988.

## REFERÊNCIAS

- 35 TODA, T. et al. Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co. **J. Electrochem. Soc.**, v.146, p. 3750-3756, 1999.
- 36 LEGER, J. M. Preparation and activity of mono- or bi-metallic nanoparticles for electrocatalytic reactions. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 3123-3129, 2005.
- 37 GONG, Y. M. et al. Fe-modified, Pt-based cathodic electrocatalysts for oxygen reduction reaction with enhanced methanol tolerance. **J. Electrochem. Soc.**, v.154, p. B560-B565, 2007.
- 38 YANG, H. et al. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 11024-11034, 2004.
- 39 YANG, H. et al. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles. **J. Electroanal. Chem.**, v. 576, p. 305-313, 2005.
- 40 SANTOS, L. G. R. A. et al. Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt-Ni/C prepared by microemulsion method. **J. Electroanal. Chem.**, v. 596, p. 141-148, 2006.
- 41 TOUROUDE, R. et al. Preparation of colloidal platinum palladium alloy particles from nonionic microemulsions - characterization and catalytic behavior. **Colloids Surf.**, v. 67, p. 9-19, 1992.
- 42 SUN, S. et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, p. 1989-1992, 2000.
- 43 KUMAR, P.; MITTAL, K. L. **Handbook of microemulsion science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1999.
- 44 CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Adv. Colloid Interf. Sci.**, v. 110, p. 49-74, 2004.
- 45 MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Quím. Nova**, v. 24, p. 84-90, 2001.
- 46 SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e superfície**. São Paulo: Edgar Blucher, 1975. p. 185
- 47 SHINODA, K.; LINDMAN, B. Organized surfactant systems – microemulsions. **Langmuir**, v. 3, p. 135-149, 1987.
- 48 SCHWUGER, M. J.; STICKDORN, K.; SCHOMACKER, R. Microemulsion in technical processes. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 849-864, 1995.

## REFERÊNCIAS

- 49 ERIKSSON, S. et al. Preparation of catalysts from microemulsion and their applications in heterogeneous catalysis. **Appl. Catal., A**, v. 265, p. 207-219, 2004.
- 50 EASTOE, J.; HOLLAMBY, M. J.; HUDSON, L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. **Adv. Colloid Interf. Sci.**, v. 128, p. 5-15, 2006.
- 51 BOUTONNET, M.; KIZLING, J.; STENIUS, P. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from micro-emulsions. **Colloids Surf.**, v. 5, p. 209-225, 1982.
- 52 SANGREGORIO, C. et al. Synthesis of Cu<sub>3</sub>Au nanocluster alloy in reverse micelles. **Langmuir**, v. 12, p. 5800-5802, 1996.
- 53 WU, M. L.; CHEN, D. H.; HUANG, T. C. Preparation of Au/Pt bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsion. **Chem. Mater.**, v.13, p. 599-606, 2001.
- 54 WU, M. L.; CHEN, D. H.; HUANG, T. C. Synthesis of Au/Pd bimetallic nanoparticles in reverse micelles. **Langmuir**, v. 17, p. 3877-3883, 2001.
- 55 CHEN, D. H.; CHEN, C. J. Formation and characterization of Au-Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions. **J. Mater. Chem.**, v. 12, p. 1557-1562, 2002.
- 56 LIU, Z. L. et al. Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts from microemulsions and emulsions. **J. Mater. Chem.**, v. 12, p. 2453-2458, 2002.
- 57 ESCUDERO, M. J. et al. Development and performance characterization of new electrocatalysts for PEMFC. **J. Power Sources**, v. 16, p.206-214, 2002.
- 58 LIU, Y. et al. A new supported catalyst for methanol oxidation prepared by a reverse micelles method. **Electrochem. Commun.**, v. 4, p. 550-553, 2002.
- 59 ZHANG, X.; CHEN, K. Y. Water-in-oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 451-459, 2003.
- 60 SOLLA-GULLÓN, J. et al. Electrochemical characterization of platinum-ruthenium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 5079-5088, 2004.
- 61 ROJAS, S. et al. Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion – electrocatalysts for fuel cell applications. **Appl. Catal., A**, v. 285, p. 24-35, 2005.
- 62 XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Catalytic activity of Pt-Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 385-392, 2005.

- 63 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Influence of particle size on the properties of Pt-Ru/C catalysts prepared by a microemulsion method. **J. Electrochem. Soc.**, v. 154, p. B474-B479, 2007.
- 64 ZHANG, X.; CHEN, K. Y. Microemulsion synthesis and electrocatalytic properties of platinum-cobalt nanoparticles. **J. Mater. Chem.**, v. 12, p. 1203-1206, 2002.
- 65 HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, P. et al. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles. **Appl. Catal., B**, v.77, p.19-28, 2007.
- 66 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **MRS Bulletin**, v.14, p. 29-40, 1989.
- 67 KURIHARA, L. K.; CHOW, G. M.; SCHOEN, P. E. Nanocrystalline metallic powders, and films produced by the polyol method. **Nanostruct. Mater.**, v. 5, p. 607-613, 1995.
- 68 FELDMANN, C.; JUNGK, H. O. Polyol mediated preparation of nanoscale oxide nanoparticles. **Angew. Chem. Int. Edit.**, v. 40, p. 359-362, 2001.
- 69 KOMARNENI, S. et al. Microwave-polyol process for metal nanophases. **J. Phys-Condens. Mat.**, v. 16, p. S1305-S1312, 2004.
- 70 WU, S-H.; CHEN, D-H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 259, p. 282-286, 2003.
- 71 YING, Z. et al. Preparation of ultrafine nickel powder by polyol method and its oxidation product. **Mat. Sci. Eng. B-Solid.**, v. 122, p. 222-225, 2005.
- 72 POUL, L. et al. Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: a versatile route related to the sol-gel process. **J. Sol-Gel Sci. Techn.**, v. 26, p. 261-265, 2003.
- 73 SUN, S. et al. Compositionally controlled FePt nanoparticles materials. **IEEE Trans. Magnetism**, v. 37, p.1239-1243, 2001.
- 74 KLEMMER, T. J. et al. Structural studies of L1<sub>0</sub> FePt nanoparticles. **Appl. Phys. Lett.**, v. 81, p. 2220-2222, 2002.
- 75 THOMSON, T. et al. Structural and magnetic model of self-assembled FePt nanoparticle arrays. **J. Appl. Phys.**, v. 96, p. 1197-1201, 2004.

## REFERÊNCIAS

- 76 IWAKI, T. et al. Preparation of high coercivity magnetic FePt nanoparticles. **J. Appl. Phys.**, v. 94, p. 6807-6811, 2003.
- 77 JEYADEVAN, B. et al. Towards direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route. **J. Appl. Phys.**, v. 93, p. 7574-7576, 2003.
- 78 ELKINS, K. E. et al. Ultrafine FePt nanoparticles prepared by the chemical reduction method. **Nano Lett.**, v. 3, p. 1647-1649, 2003.
- 79 LIU, C. et al. Polyol process synthesis of monodispersed FePt nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 6121-6123, 2004.
- 80 VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: reduction of the fcc-to-L<sub>10</sub> ordering temperature. **J. Am. Chem. Soc.**, v.128, p.11062-11066, 2006.
- 81 SUN, S. et al. Controlled synthesis and assembly of FePt nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, p. 5419-5425, 2003.
- 82 CHEN, M.; NIKLES, D. E. Synthesis, self-assembly, and magnetic properties of Fe<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Pt<sub>100-x-y</sub> nanoparticles. **Nano Lett.**, v. 2, p. 211-214, 2002.
- 83 LUO, J. et al. Synthesis and characterization of monolayer-capped PtVFe nanoparticles with controllable sizes and composition. **Chem. Mater.**, v. 17, p. 5282-5290, 2005.
- 84 TODA, T.; IGARASHI, H.; WATANABE, M. Enhancement of the electrocatalytic O<sub>2</sub> reduction on Pt-Fe alloys. **J. Electroanal. Chem.**, v. 460, p. 258-262, 1999.
- 85 GONG, Y. et al. Fe-modified, Pt-based cathodic eletrocatalysts for oxygen reduction reaction with enhanced methanol tolerance. **J. Electrochem. Soc.**, v.154, p. B560-B565, 2007.
- 86 PAULUS, U. A. et al. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **J. Electroanal. Chem.**, v. 495, p. 134-145, 2001.
- 87 EICKE, H. F.; REHAK, J. Formation of water-oil-microemulsions. **Helv. Chim. Acta**, v. 59, p. 2883-2891, 1976.
- 88 EICKE, H. F. Surfactants in nonpolar solvents - Aggregation and micellization. **Top. Curr. Chem.**, v. 87, p. 86-140, 1980.
- 89 LUISI, P. L.; MAGID, L. J.; FENDLER, J. H. Solubilization of enzymes and nucleic acids in hydrocarbon micellar solutions. **Crit. Rev. Biochem.**, v. 20, p. 409-474, 1986.

## REFERÊNCIAS

- 90 LUISI, P. L. et al. Reverse micelles as hosts for proteins and small molecules. **Biochem. Biophys. Acta**, v. 947, p. 209-246, 1988.
- 91 LALANNE-CASSON, C. et al. Minimizing cosolvent requirements for microemulsion formed with binary surfactant mixtures. **J. Dispersion Sci. Technol.**, v. 8, p. 137-156, 1987.
- 92 ASGHARIAN, N. et al. Synthesis and performance of high efficiency cosurfactants 2 – commercial variants. **J. Dispersion Sci. Technol.**, v. 13, p. 515-525, 1992.
- 93 ROUVIERE, J. et al. Structure of AOT reverse aggregates. 1. shape and size of AOT micelles. **J. Chim. Phys. - Phys. Chim. Biol.**, v. 76, p. 289-296, 1979.
- 94 LAGUES, M.; SAUTEREY, C. Percolation transition in water in oil microemulsions. Electrical conductivity. **J. Phys. Chem.**, v. 84, p. 3503-3508, 1980.
- 95 MOHA-OUCHANE, M.; PEYRELASSE, J.; BONED, C. Percolation transition in microemulsions – effect of water-surfactant ratio, temperature, and salinity. **Phys. Rev. A**, v. 35, p. 3027-3032, 1987.
- 96 BONED, C. et al. Detection of structural transitions in water-in-oil microemulsion-type systems through conductivity and permittivity studies. **J. Phys. Chem.**, v. 84, p. 1520-1525, 1980.
- 97 PEYRELASSE, J.; BONED, C. Conductivity, dielectric-relaxation, and viscosity of ternary microemulsions – the role of the experimental path and the point of view of percolation theory. **Phys. Rev. A**, v. 41, p. 938-953, 1990.
- 98 MO, C. S.; ZHONG, M. H.; ZHONG, Q. Investigation of structural transition in microemulsion systems of sodium dodecyl sulfonate+n-heptane+n-butanol+water by cyclic voltammetric and electrical conductivity measurements. **J. Electroanal. Chem.**, v. 493, p. 100-107, 2000.
- 99 CHAKRABORTY, I.; MOULIK, S. P. Physicochemical studies on microemulsions: 9. Conductance percolation of AOT-derived W/O microemulsion with aliphatic and aromatic hydrocarbon oils. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 289, p. 530-541, 2005.
- 100 ALEXANDRIDIS, P.; HOLZWARTH, J. F.; HATTON, T. A. Thermodynamics of droplet clustering in percolating AOT water-in-oil microemulsions. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 8222-8232, 1995.
- 101 LAGOURETTE, B. et al. Percolative conduction in microemulsion type systems. **Nature**, v. 281, p. 60-62, 1979.

## REFERÊNCIAS

- 102 FLETCHER, P. D. I.; ROBINSON, B. H. Dynamic processes in water-in-oil microemulsions. **Ber. Bunsen - Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 85, p. 863-867, 1981.
- 103 CULLITY, B. C. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. London: Addison-Wesley, 1978. p. 555.
- 104 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt75M25 (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 580, p.145-154, 2005.
- 105 HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. Oxford: Clarendon Press, 1989. v. 1, p. 104.
- 106 LISSI, E. A.; ENGEL, D. Incorporation of n-alkanols in reverse micelles in the AOT n-heptane water – system. **Langmuir**, v. 8, p. 452-455, 1992.
- 107 CAILLET, C.; HEBRANT, M.; TONDRE, C. Rate of water uptake by water-in-oil microemulsions in relation with the properties of the amphiphilic film. **Langmuir**, v. 14, p. 4378-4385, 1998.
- 108 PEREZ-CASAS, S.; CASTILLO, R.; COSTAS, M. Effects of alcohols in AOT reverse micelles. A heat capacity and light. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, p. 7043-7054, 1997.
- 109 NAZÁRIO, L. M. M.; HATTON, T. A.; CRESPO, J. P. S. G. Nonionic cosurfactant in AOT reversed micelles: effect on percolation, size, and solubilization site. **Langmuir**, v. 12, p. 6326-6335, 1996.
- 110 LIZCANO-VALBUENA, W. H. et al. Catalysts for DMFC: relation morphology and electrochemical performance. **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 3869-3878, 2003.
- 111 PAULUS, U. A. et al. Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 3787-3798, 2002.
- 112 KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **J. Chem. Educ.**, v. 60, p. 702-706, 1983.
- 113 CONWAY, B. E.; JERKIEWICZ, G. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'vulcano curve' for cathodic H<sub>2</sub> evolution kinetics. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 4075-4083, 2000.
- 114 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Methods involving forced convection – hydrodynamic methods. In:\_\_\_\_\_. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980. Cap. 8, p. 280-316.

115 HSUEH, K. L.; GONZALEZ, E. R.; SRINIVASAN, S. Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum – a rotating-ring disk electrode analysis. **Electrochim. Acta**, v. 28, p. 691-697, 1983.

116 KINOSHITA, K. **Electrochemical oxygen technology**. New York: Wiley, 1992. p. 557-637.

117 ANTOLINI, E. et al. Effects of geometric and electronic factor son ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEM fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, p.1213-1220, 2005.

118 PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M.; GONZALEZ, E. R. Structure sensitivity of oxygen reduction on platinum single cristal electrodes in acid solutions. **J. Electroanal. Chem.**, v. 435, p.179-187, 1997.

119 STAMENKOVIC, V. R. et al. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetalic alloy surfaces. **Nat. Mater.**, v. 6, p. 241-247, 2007.