



Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"  
Instituto de Química – Araraquara



**Irã Borges Coutinho Gallo**

**Preparação e teste de nanocatalisadores  
PtFeNi/C e PtFeCo/C para redução de  
oxigênio**

**Araraquara  
2013**

**Irã Borges Coutinho Gallo**

**Preparação e teste de nanocatalisadores  
PtFeNi/C e PtFeCo/C para redução de  
oxigênio**

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

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Hebe de las Mercedes Villullas

**Araraquara  
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA

G172p Gallo, Irã Borges Coutinho  
Preparação e teste de nanocatalisadores PtFeNi/C e  
PtFeCo/C para redução de oxigênio / Irã Borges Coutinho  
Gallo. – Araraquara : [s.n], 2013  
102 f. : il.

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

1. Físico-química. 2. Catalisadores trimetálicos.  
3. Nanopartículas. 4. Eletrocatalise. I. Título.

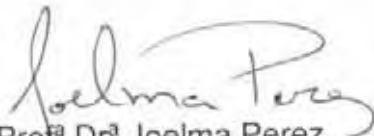
## IRÃ BORGES COUTINHO GALLO

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

Araraquara, 17 de junho de 2013.

### BANCA EXAMINADORA

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

  
Profª Drª Joelma Perez  
Instituto de Química – USP, São Carlos

  
Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCar, São Carlos

## **Currículo Vitae**

### ***Dados pessoais***

Nome: Irã Borges Coutinho Gallo  
E-mail: ira\_borges14@yahoo.com.br

### ***Formação Acadêmica***

- Mestrado em Físico-Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara. Concluído em junho de 2013.
- Bacharelado em Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara. Concluído em dezembro de 2010.

### ***Atuação Profissional***

- Estágio de tempo integral com um ano de duração realizado no departamento de meio-ambiente (EH&S) da ALCOA TECHNICAL CENTER, Pittsburgh, PA, Estados Unidos. O foco principal do estágio foi o estudo de catalisadores oxidativos de monóxido de carbono, visando sua aplicação em chaminés de fábricas de alumínio. Concluído em agosto 2009.
- Estágio de iniciação científica com um ano duração, bolsista CNPq de 2009-2010, departamento de bioquímica e tecnologia, IQ UNESP, Araraquara. O estágio teve como foco a elaboração da monografia com o título “Degradação de azul de metileno utilizando o fotocatalisador  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{Ag}^0$ ”. Foi realizada uma apresentação oral em inglês dos resultados obtidos no congresso internacional SBPMat, em Ouro Preto, MG, 2010.
- Estágio com seis meses de duração no SBRT - Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas, UNESP Campus Araraquara. O estágio consistiu na elaboração de resposta técnicas e consultoria para pequenos empresários, apoiados pelo SEBRAE, na região de Araraquara. Concluído em fevereiro de 2011.

***Dedico...***

*A todos que tiveram a paciência de ler e questionar meu trabalho.*

*Ao nosso país Brasil, ao seu crescimento e desenvolvimento sustentável.*

*A todos que se divertem ao fazer ciência.*

## **Agradecimentos**

Em especial aos meus pais Jorge e Margareth por despertarem meu interesse pela ciência, por me incentivarem a buscar grandes coisas, por investirem na minha educação e acreditarem no meu futuro. Obrigado pelo carinho, zelo e preocupação que vocês sempre tiveram por mim.

À Prof<sup>a</sup>. Mercedes pela orientação, paciência, ensinamentos e pelos indispensáveis “puxões de orelha” que me lapidaram a um melhor profissional.

Aos colegas de laboratório, Bruno, Denis, Fernanda, Ronan, Nathalia, Ometto, Thiago, Matic e Maria pela amizade e assistência, pelas discussões teóricas, pelos momentos de descontração e pela companhia nos longos dias de sínteses e medidas.

À minha querida namorada Thaís, que me deu força e ânimo durante os dias mais difíceis do mestrado.

Às grandes amizades que certamente transformaram meu jeito de ser e pensar: Iuri, Gentil, Seiti, Toko, Cocó, Ives, Juba, Carol, Fill, Markito, Hiro, Roberto, André, Pinati, Melody, Tábata, Rosana, Ricardo, Lenka, Dara, Jared, Thales, Karine e Ovídio.

Ao grupo de teatro Alquimia, que cultivou meu encanto pela beleza da química.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), por possibilitar as medidas de DRX e XAS e, principalmente, por permitir que minha curiosidade de ver um acelerador de partículas fosse saciada!

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao misterioso criador do universo conhecido por alguns como "Acaso" e por outros como Deus. Simplesmente agradeço pela vida.

"The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not 'Eureka!' (I found it!), but 'That's funny ...'"

*Isaac Asimov*

"It is change, continuing change, inevitable change; that is the dominant factor in society today. No sensible decision can be made any longer without taking into account not only the world as it is, but the world as it will be..."

*Isaac Asimov*

"A melhor forma de prever o futuro é criá-lo."

*Alan Kay*

"No great discovery was ever made without a bold guess."

*Isaac Newton*

"Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited to all we now know and understand, while it is only through imagination that one can break the boundaries of the unknown."

*Albert Einstein*

## *Oriente*

"Se oriente, rapaz  
Pela constelação do Cruzeiro do Sul  
Se oriente, rapaz  
Pela constatação de que a aranha  
Vive do que tece  
Vê se não se esquece  
Pela simples razão de que tudo merece  
Consideração  
Considere, rapaz  
A possibilidade de ir pro Japão  
Num cargueiro do Lloyd lavando o porão  
Pela curiosidade de ver  
Onde o sol se esconde  
Vê se compreende  
Pela simples razão de que tudo depende  
De determinação  
Determine, rapaz  
Onde vai ser seu curso de pós-graduação  
Se oriente, rapaz  
Pela rotação da Terra em torno do Sol  
Sorridente, rapaz  
Pela continuidade do sonho de Adão".

*Gilberto Gil*



## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de Pt, PtFe, PtNi, PtCo, PtFeNi e PtFeCo suportadas em pó de carbono através do método da microemulsão, que foram testadas como potenciais eletrocatalisadores frente a reação de redução do oxigênio (RRO). As propriedades eletrônicas dos materiais foram investigadas por XAS (Espectroscopia de Absorção de Raios X) e as propriedades estruturais e morfológicas por DRX (Difração de Raios X) e MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), respectivamente. A área superficial de platina eletroquimicamente ativa foi determinada a partir de dados de voltametria cíclica, enquanto a atividade eletrocatalítica para a RRO foi estudada em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturadas com  $\text{O}_2$ , utilizando a técnica do eletrodo de disco rotatório. Em geral, a análise dos materiais binários e ternários mostrou uma diminuição no parâmetro de rede em relação à platina pura, o que é um indicativo da formação de liga. O método de síntese escolhido permitiu a obtenção de cristalitos com faixa de tamanhos em torno de 3 nm. Somente os materiais contendo nanopartículas trimetálicas apresentaram alto grau de aglomeração e uma distribuição não homogênea sobre o carbono suporte. As análises eletroquímicas sugerem que a RRO segue majoritariamente o mecanismo via 4 elétrons em todos os catalisadores estudados nesse trabalho. O estudo das propriedades eletrônicas indica que a presença de Fe, Ni e Co contribui para o preenchimento da banda 5d da platina. Todas estas informações foram correlacionadas na tentativa de se entender a razão pela qual os catalisadores trimetálicos, principalmente o PtFeCo/C, apresentaram atividade superior para a RRO quando comparados com os bimetálicos e a Pt/C. Os materiais ternários foram submetidos a tratamento térmico a 150 °C em atmosfera de  $\text{H}_2$  por uma hora. Como resultado, houve um ligeiro aumento no grau de liga, aumento no tamanho dos cristalitos, maior preenchimento da banda 5d da Pt e uma pequena diminuição na área superficial. O tratamento térmico não modificou de maneira significativa a atividade específica do catalisador PtFeCo/C, já o PtFeNi/C sofreu um aumento de 20 % em sua atividade. Testes de estabilidade realizados para os catalisadores ternários e Pt/C mostraram um grande aumento na área superficial de platina seguido de uma aparente estabilização que sugere a completa dissolução dos metais não nobres.

**Palavras-Chave:** Catalisadores trimetálicos, reação de redução de oxigênio, nanopartículas, eletrocatalise

## ABSTRACT

In this work, nanoparticles of Pt, PtFe, PtNi, PtCo, PtFeNi and PtFeCo supported on carbon powder were synthesized by a microemulsion method and tested as potential electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). The electronic properties of the materials were investigated by XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) and the structural and morphological properties by XRD (X-ray diffraction) and TEM (Transmission Electronic Microscopy), respectively. The platinum electrochemically active surface area was determined from cyclic voltammetry data while the electrocatalytic activity toward the ORR was studied using the rotating disk electrode technique in O<sub>2</sub> saturated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. Overall, the analyses of the materials showed a decrease in the lattice parameter when compared to pure Pt, which suggests alloy formation. The chosen synthesis method allowed obtaining small crystallites with average size around 3 nm. Only the catalysts containing trimetallic nanoparticles were highly agglomerated and showed an inhomogeneous distribution of particles on the carbon support. The electrochemical analyses suggest that the ORR occurs mainly through the 4 electron mechanism on all catalysts studied in this work. The study of the electronic properties evidenced that the presence of Fe, Ni and Co increases the platinum 5d-band occupancy. All results were correlated aiming a better understanding of why the trimetallic catalysts, particularly PtFeCo/C, have significantly higher ORR activity than bimetallic materials and Pt/C. The trimetallic catalysts were heat treated at 150 °C in a H<sub>2</sub> atmosphere during one hour. As a result, the materials showed a minor increase in alloying degree, an increase in particle size, a slightly decrease in surface area and a more filled Pt 5d-band. Thermal treatment did not cause any significant change in the ORR activity of PtFeCo/C, while an improvement of about 20% was observed for PtFeNi/C. Ternary and Pt/C catalysts were submitted to stability tests that showed an initial increase in the Pt electrochemically active surface area followed by an apparent stabilization, which suggests dissolution of the non-noble metals.

**Key-words:** Trimetallic catalysts, oxygen reduction reaction, nanoparticles, electrocatalysis.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio.....	20
<b>Figura 2.</b> Aplicações das células tipo PEMFC. ....	21
<b>Figura 3</b> Modelos de adsorção da molécula de oxigênio sobre um metal catalisador ..	24
<b>Figura 4.</b> Mecanismos da RRO segundo os modelos de adsorção .....	26
<b>Figura 5.</b> Atividade específica para a RRO em função da distância Pt-Pt.....	27
<b>Figura 6.</b> Átomos de oxigênio e platina e suas respectivas distâncias de ligação desenhadas em escala proporcional ao tamanho real.....	27
<b>Figura 7. A)</b> Atividade para a RRO em função da força de adsorção do oxigênio. <b>B)</b> Atividade para a RRO em função das forças de adsorção do oxigênio e hidroxilas.....	28
<b>Figura 8.</b> Atividades catalíticas para a RRO da Pt policristalina ( $0 \text{ m}^2/\text{g}$ ), Pt-Black ( $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e Pt/C (demais pontos). <b>A)</b> Atividade específica ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$ ). <b>B)</b> Atividade mássica ( $\text{A}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ ).....	30
<b>Figura 9.</b> Relação entre a área superficial e a atividade específica de catalisadores de Pt pura e de ligas de Pt.....	31
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática do cristalito da platina cubo-octaédrica e dos planos cristalinos Pt(111) e Pt(100) .....	32
<b>Figura 11.</b> Atividade específica frente à RRO para diversos catalisadores. As atividades após o <i>sputtering</i> (Pt-Skeleton) e após o tratamento térmico (Pt-skin) são representadas, respectivamente, pelas barras sólidas e quadriculadas.....	34
<b>Figura 12. A)</b> Representação esquemática de um diagrama de fases de três componentes água/óleo/surfactante. <b>B)</b> Possíveis organizações de uma microemulsão .....	38
<b>Figura 13.</b> Mecanismo proposto para a formação de nanopartículas metálicas em microemulsões pela adição direta de um agente redutor.....	38
<b>Figura 14.</b> Estrutura molecular do surfactante AOT (dioctil-sulfosuccinato de sódio). ..	39
<b>Figura 15.</b> Esquema de preparação das nanopartículas pelo método da microemulsão. ....	43
<b>Figura 16.</b> Célula electroquímica empregada nas medidas de XAS e suas respectivas partes em uma visão lateral.....	44
<b>Figura 17.</b> Fotografia do eletrodo de trabalho utilizado na caracterização electroquímica dos catalisadores sintetizados .....	45
<b>Figura 18.</b> Aparato utilizado para a realização das caracterizações electroquímicas dos catalisadores sintetizados.....	46
<b>Figura 19.</b> Fluxograma do teste de estabilidade. ....	46

<b>Figura 20.</b> Primeiros 15 ciclos de voltametria obtidos para o catalisador PtFeCo/C.....	49
<b>Figura 21.</b> Comparação entre duas camadas ultrafinas preparadas a partir do mesmo catalisador, PtFeCo/C, no 3º e no 15º ciclo voltamétrico.....	49
<b>Figura 22. A)</b> Duplicata de uma curva de polarização para RRO do catalisador PtFeCo/C. <b>B)</b> Ampliação da imagem na região em torno de 0,9 V.....	50
<b>Figura 23.</b> Voltametria cíclica obtida para o catalisador comercial Pt/C E-TEK. As regiões dos processos de dessorção e adsorção do H <sub>2</sub> , juntamente com a área relativa ao carregamento da dupla camada estão destacadas .....	51
<b>Figura 24.</b> Voltametrias cíclicas do catalisador preparado pelo método da microemulsão (Pt/C ME) e do catalisador comercial (Pt/C E-TEK).....	52
<b>Figura 25. A)</b> Curvas de polarização para a RRO do catalisador preparado pelo método da microemulsão (Pt/C ME) e do catalisador comercial (Pt/C E-TEK). <b>B)</b> Ampliação da imagem na região em torno de 0,9 V .....	53
<b>Figura 26.</b> Atividade mássica para RRO do catalisador preparado pelo método de microemulsão (Pt/C ME) e do catalisador comercial (Pt/C E-TEK).....	54
<b>Figura 27.</b> Atividade específica para RRO do catalisador preparado pelo método de microemulsão (Pt/C ME) e do catalisador comercial (Pt/C E-TEK).....	54
<b>Figura 28. A)</b> Voltametria cíclica para os catalisadores sintetizados por microemulsão: Pt/C, PtFe/C 70:30, PtCo/C 70:30, PtNi/C 70:30, PtFeCo/C 70:15:15 e PtFeNi/C 70:15:15. <b>B)</b> Ampliação da imagem na região dos voltamogramas que representa o processo dessorção do hidrogênio. ....	56
<b>Figura 29. A)</b> Curvas de polarização para a RRO dos catalisadores Pt/C, PtFe/C, PtCo/C, PtNi/C, PtFeNi/C e PtFeCo/C. <b>B)</b> Ampliação da imagem na região em torno de 0,9 V .....	58
<b>Figura 30.</b> Atividade mássica para RRO dos catalisadores Pt/C, PtFe/C, PtCo/C, PtNi/C, PtFeNi/C e PtFeCo/C .....	59
<b>Figura 31.</b> Atividade específica para RRO dos catalisadores Pt/C, PtFe/C, PtCo/C, PtNi/C, PtFeNi/C e PtFeCo/C .....	60
<b>Figura 32. A)</b> Esquema da célula eletroquímica utilizada para o estudo do mecanismo da RRO. <b>B)</b> Representação do processo convectivo que envolve o transporte de massa do interior da solução eletrolítica à superfície do eletrodo de trabalho .....	61
<b>Figura 33. A)</b> Curvas de polarização para RRO do catalisador PtFeCo/C em diferentes velocidades de rotação (rpm). <b>B)</b> Regiões da curva de polarização, em 2500 rpm, controladas apenas pelo transporte de massa ( $i_L$ ) e que apresentam controle misto. .	62
<b>Figura 34.</b> Diagrama de Levich para RRO de todos catalisadores preparados. ....	63
<b>Figura 35.</b> Diagramas de Koutecky-Levich para os catalisadores PtFeCo/C, PtFeNi/C e Pt/C em diferentes potenciais. ....	64
<b>Figura 36.</b> Curvas de Tafel corrigida por transporte de massa para a RRO .....	65
<b>Figura 37.</b> Fotografias de MET dos nanocatalisadores sintetizados. ....	67

<b>Figura 38.</b> Difratogramas de raios X, varredura de 20° a 90°. Medidas realizadas em difratômetro convencional.....	68
<b>Figura 39. A)</b> Difratogramas de raios X de alta resolução, varredura de 60° a 90°. <b>B)</b> Pico referente ao plano (220) da Pt (67,4°). Medidas realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS Campinas.....	69
<b>Figura 40.</b> Desenho em escala do tamanho médio dos cristalitos, determinado pela equação de Scherrer, para os catalisadores Pt/C, PtFe/C 70:30, PtNi/C 70:30, PtCo/C 70:30, PtFeCo/C 70:15:15 e PtFeNi/C 70:15:15.....	70
<b>Figura 41.</b> Atividade específica para a RRO em função da distância interatômica $d_{Pt-Pt}$ . .....	72
<b>Figura 42.</b> Exemplo retirado da literatura que ilustra o ajuste de uma função lorentziana e de uma função arco tangente ao espectro de XAS na região do salto da linha branca em 11,56 KeV .....	74
<b>Figura 43. A)</b> Espectros de absorção de raios X dispersivo, na borda $L_{III}$ da Pt, para o catalisador de PtFeCo/C em diferentes potenciais versus ERH, em solução de 0,5M de $H_2SO_4$ , a 25°C. <b>B)</b> Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial para o catalisador PtFeCo/C. ....	75
<b>Figura 44.</b> Valores de integração das curvas lorentzianas em diferentes potenciais, em solução de 0,5 M de $H_2SO_4$ , a 25°C.....	76
<b>Figura 45.</b> Espectros de absorção de raios X, na borda $L_{III}$ da Pt, obtidos para diferentes catalisadores em 1,0 V vs. ERH, em solução de 0,5M de $H_2SO_4$ a 25°C.....	77
<b>Figura 46.</b> Comparação da área integrada da lorentziada ajustada pelo método de Shukla aos espectros de XAS, para os catalisadores preparados e polarizados em 1,0 V. ....	78
<b>Figura 47.</b> Relação entre a área da lorentziana e a distância Pt-Pt dos catalisadores estudados. ....	79
<b>Figura 48.</b> Atividade específica para a RRO ( $J_k@0,9V$ ) em função da área integrada da lorentziana a 0,9 V.....	81
<b>Figura 49. A)</b> Difratogramas de raios X de alta resolução para os catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2), varredura de 60° a 90°. <b>B)</b> Pico referente ao plano (220) da Pt (67,4°) .....	83
<b>Figura 50.</b> Desenho em escala do tamanho médio dos cristalitos para os catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2).....	83
<b>Figura 51.</b> Fotografias de MET para o catalisador PtFeCo/C sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico (TTH2). ....	84
<b>Figura 52. A)</b> Espectros de absorção de raios X, na borda $L_{III}$ da Pt, obtidos para os catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2), em 0,9 V vs. ERH, em solução de 0,5M de $H_2SO_4$ a 25 °C. <b>B)</b> Valores de integração das curvas lorentzianas em diferentes potenciais.....	85

<b>Figura 53.</b> Voltametrias cíclicas para os catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2) .....	86
<b>Figura 54. A)</b> Curvas de polarização para a RRO dos catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2). <b>B)</b> Ampliação da imagem na região em torno de 0,9 V.....	87
<b>Figura 55.</b> Atividade específica para RRO dos catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2). .....	88
<b>Figura 56.</b> Teste de estabilidade: <b>A)</b> Perspectiva tridimensional dos 565 ciclos voltamétricos aplicados sobre os catalisadores PtFeCo/C, PtFeNi/C e Pt/C. <b>B)</b> Relação entre a área ativa de Pt e os ciclos de potencial.....	90
<b>Figura 57.</b> Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtFeCo/C, PtFeNi/C e Pt/C no início e fim do teste de estabilidade. ....	90
<b>Figura 58. A)</b> Curvas de polarização para a RRO dos catalisadores PtFeCo/C, PtFeNi/C e Pt/C no início e no fim do teste de estabilidade. <b>B)</b> Ampliação da imagem na região em torno de 0,9 V .....	92
<b>Figura 59. A)</b> Atividade específica e <b>B)</b> Atividade mássica para RRO dos catalisadores PtFeCo/C, PtFeNi/C e Pt/C no início e no fim do teste de estabilidade. ....	93
<b>Figura 60.</b> Formação de um esqueleto de platina em decorrência da dissolução dos metais não nobres. Esquema representando uma possível explicação para os efeitos do teste de estabilidade observados para as ligas ternárias .....	94

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição nominal dos catalisadores sintetizados.....	47
<b>Tabela 2.</b> Área ativa de Pt dos catalisadores sintetizado (Pt/C ME) e comercial (Pt/C E-TEK)..	51
<b>Tabela 3.</b> Área ativa de Pt de todos os catalisadores sintetizados.....	57
<b>Tabela 4.</b> Massa de platina no eletrodo de trabalho.....	57
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros utilizados na equação de Levich. ....	62
<b>Tabela 6.</b> Coeficientes de Tafel para RRO dos catalisadores estudados. ....	66
<b>Tabela 7.</b> Raios atômicos dos metais utilizados nas sínteses.....	71
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros de rede e distância Pt-Pt dos catalisadores.....	72
<b>Tabela 9.</b> Potenciais padrões de oxidação dos metais Pt, Fe, Ni e Co.....	78
<b>Tabela 10.</b> Eletronegatividade dos metais Pt, Fe, Ni e Co.....	79
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros cristalográficos antes e depois do tratamento térmico.. ....	84
<b>Tabela 13.</b> Área de Pt ativa antes e depois do tratamento térmico .....	86
<b>Tabela 13.</b> Área de Pt ativa antes e depois do teste de estabilidade .....	91

## LISTA DE ABREVIÇÕES

RRO	reação de redução do oxigênio
PEMFC	proton exchange membrane fuel cell
PAFC	phosphoric acid fuel cell
AFC	alkaline fuel cell
EDR	eletrodo de disco rotatório
VC	voltametria cíclica
ERH	eletrodo reversível de hidrogênio
DRX	difratometria de raios X
XAS	espectroscopia de absorção de raios X
MET	microscopia eletrônica de transmissão
DCE	dupla camada elétrica
TDA	teste de degradação acelerado



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
1.1	A geração de energia, aspectos econômicos e ambientais.....	18
1.2	A redução eletroquímica do oxigênio.....	19
1.2.1	Aplicação.....	19
1.2.2	Perspectivas de viabilidade.....	22
1.2.3	Aspectos cinéticos da RRO.....	23
1.2.4	Catalisadores binários e ternários.....	33
1.3	A síntese de nanopartículas.....	35
1.3.1	O método da microemulsão.....	36
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	41
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
3.1	Preparação dos catalisadores.....	42
3.1.1	Síntese de nanopartículas pelo método de microemulsão.....	42
3.1.2	Tratamento térmico.....	43
3.2	Caracterização Física.....	43
3.2.1	Difratometria de raios X (DRX).....	43
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	44
3.2.3	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	44
3.3	Caracterização eletroquímica.....	44
3.3.1	Preparação do eletrodo de trabalho.....	45
3.3.2	Voltametria cíclica.....	45
3.3.3	Atividade catalítica frente à RRO.....	45
3.3.4	Testes de estabilidade.....	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	47
4.1	Preparação dos materiais pelo método de microemulsão.....	47
4.2	Validação das medidas eletroquímicas.....	48
4.3	Validação do método de microemulsão.....	50
4.4	Catalisadores sem tratamento térmico.....	55
4.4.1	Determinação da atividade eletrocatalítica para a RRO.....	55
4.4.2	Estudo do mecanismo de reação.....	61
4.4.3	Estudo da morfologia.....	66
4.4.4	Estudo da estrutura cristalina.....	68
4.4.5	Estudo da estrutura eletrônica.....	73
4.4.6	Sinopse.....	81
4.5	Efeito do tratamento térmico.....	82
4.6	Testes de estabilidade.....	89
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	95
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	97

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 A geração de energia, aspectos econômicos e ambientais

O atual modelo energético seguido pela sociedade é insustentável do ponto de vista econômico e ambiental. O crescimento exponencial na demanda energética, devido ao contínuo avanço tecnológico, tem tornado a humanidade cada vez mais dependente dos combustíveis fósseis [1,2]. No entanto, o efeito estufa, a chuva ácida, gases tóxicos como o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e os compostos orgânicos voláteis (COVs) são apenas alguns exemplos dos graves problemas ambientais gerados pela queima destes combustíveis.

Além do mais, a dependência por tais combustíveis implica em uma economia fragilizada, extremamente sensível ao preço do petróleo [2]. Ou seja, na medida em que a demanda por combustíveis fósseis aumentar e sua produção se concentrar cada vez mais sob o poder de poucos países, uma pequena variação nos preços do diesel e da gasolina terão o poder de causar um grande impacto no preço dos transportes, assim como, em todos os produtos encontrados na prateleira dos supermercados, resultando em inflação. Portanto, para se construir uma economia mais forte e estável é necessário um modelo energético mais eclético, que não seja centralizado em apenas um tipo de combustível [3].

A solução para este problema energético não é simples e muito menos trivial. Ela consiste em um dos maiores desafios que a humanidade já enfrentou e envolve mudanças dramáticas nas políticas governamentais, na educação e na infraestrutura das cidades [4]. Assim sendo, é importante enfatizar as seguintes palavras:

“If knowledge can create problems, it is not through  
ignorance that we can solve them.”

*Isaac Asimov*

Em decorrência deste cenário, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos de geração e estocagem de energia mais limpos, independentes de fontes não renováveis. Neste contexto, o Sol é a maior e mais acessível fonte de energia renovável no planeta Terra. Sua energia é aproveitada de forma muito eficiente em nosso ecossistema graças à fotossíntese. É devido a este processo que a atmosfera terrestre se tornou rica em oxigênio molecular. A presença desta molécula na atmosfera terrestre consiste em uma forma de estocagem da energia solar. Por isso, métodos

sustentáveis de geração de energia devem tirar proveito do oxigênio, a molécula oxidante mais abundante e disponível ao nosso redor.

Em outras palavras, um dos caminhos para a geração sustentável de energia envolve a transição do oxigênio de sua forma fundamental  $O^0$  para sua forma reduzida  $O^{-2}$ , processo conhecido como reação de redução do oxigênio (RRO). Esta reação procede de forma muito eficiente no interior de todos os seres vivos, assim como no interior dos motores à combustão dos atuais veículos, nos quais a RRO ocorre de forma ineficiente, devido a excessivas perdas de energia na forma de calor.

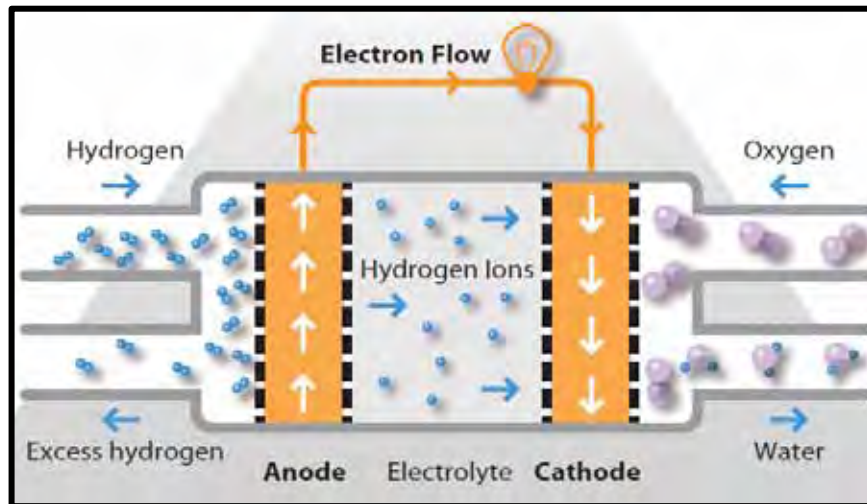
Por outro lado, a redução eletroquímica do oxigênio oferece uma alternativa de se produzir trabalho de forma mais eficiente, com menor impacto ambiental, sem o uso de combustíveis fósseis. A redução eletroquímica do oxigênio é um processo essencial no funcionamento de dispositivos denominados células a combustível.

## **1.2 A redução eletroquímica do oxigênio**

### **1.2.1 Aplicação**

#### **1.2.1.1 Células a combustível**

Uma tecnologia promissora cujo funcionamento depende da redução eletroquímica do oxigênio, são as células a combustível. Estas nada mais são que células galvânicas capazes de gerar energia elétrica útil por meio de uma reação química espontânea em seu interior. Mas, ao contrário das baterias, os reagentes são armazenados no exterior do dispositivo e a energia é produzida à medida que a célula eletroquímica é alimentada. Geralmente, o combustível utilizado é o hidrogênio, que é oxidado no ânodo, enquanto no cátodo ocorre a reação de redução do oxigênio. Assim, a reação química global tem a água como único produto. Na Figura 1 é ilustrado o funcionamento de uma célula combustível.



**Figura 1.** Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio [5].

Existem diversos tipos de células a combustível, as quais normalmente são classificadas segundo o eletrólito utilizado e a sua temperatura de operação. Atualmente, há três tipos de células a combustível capazes de operar em temperaturas relativamente baixas: as células de ácido fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*), as células alcalinas (AFC – *Alkaline Fuel Cell*) e as células com uma membrana trocadora de prótons (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Estes três tipos de células a combustível apresentam propriedades e aplicações distintas.

O tipo PAFC, cujo eletrólito é uma solução concentrada de ácido fosfórico, opera em temperaturas na faixa de 160-220 °C e é mais apropriado para geração de eletricidade e calor em unidades estacionárias. Este foi o primeiro tipo de células a combustível comercializado por empresas de renome, como a BALLARD [5].

O tipo AFC opera em menores temperaturas, cerca de 80 °C, e apresenta o melhor desempenho. No entanto, seu cátodo pode operar apenas na presença de oxigênio de alta pureza, uma vez que seu eletrólito de KOH reage com o CO<sub>2</sub> do ar formando precipitados de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Devido ao seu ótimo desempenho e à possibilidade de se produzir água e eletricidade ao mesmo tempo, as células do tipo AFC são utilizadas desde 1960 em diversos programas da NASA, incluindo a estação espacial internacional [6].

Já no tipo PEMFC, cuja temperatura de operação varia entre 85 °C e 120 °C, o eletrólito é uma membrana trocadora de prótons (Nafion<sup>®</sup>, Du Pont). Este tipo de eletrólito permite o desenvolvimento de células a combustível de desenho compacto, além de possibilitar a geração de altas densidades de corrente a partir do oxigênio do ar. Por estas razões, as células do tipo PEMFC são as melhores candidatas para aplicações em automóveis e dispositivos portáteis. As aplicações deste tipo de célula

são bem diversificadas e têm chamado cada vez mais a atenção da indústria. Na Figura 2 são mostrados alguns exemplos de aplicações práticas das células do tipo PEMFC.



**Figura 2.** Aplicações das células tipo PEMFC. **A)** Chevrolet Equinox: carro a célula combustível desenvolvido pela General Motors. **B)** Desenvolvido pela Horizon, o Minipak é uma célula combustível portátil que possui uma porta USB capaz de recarregar celulares e *mp3 players*. **C)** Primeiro ônibus brasileiro à célula a combustível [7,8,9].

Os veículos movidos por células do tipo PEMFC apresentam várias vantagens em relação àqueles movidos por motores a combustão: eles são silenciosos, liberam vapor de água no escapamento e possuem eficiência energética próxima a 50 % (contra 30 % dos motores a combustão) [10].

De fato, a eficiência energética das células a combustível tem o potencial de ser ainda maior. Termodinamicamente, esta eficiência pode chegar a 70 % em temperaturas próximas a 80°C [10]. No entanto, as atuais células PEMFC sofrem perdas de potência relacionadas principalmente ao envenenamento do catalisador anódico (devido a traços de monóxido de carbono no hidrogênio produzido por reforma), à condutividade protônica limitada da membrana e à cinética lenta da RRO. Por isso, a resolução destes problemas fundamentais pode levar à produção de células a combustível mais eficientes no futuro, ao contrário das máquinas térmicas, para as quais não se esperam aumentos significativos de eficiência [11].

Em particular, a cinética lenta da RRO é a principal responsável por quedas de tensão em uma célula combustível (sobrepotências de até 0,3 - 0,4 V), uma vez que a oxidação de hidrogênio sobre platina é, em comparação, muito mais rápida. Por este motivo, os cátodos das atuais células PEMFC possuem cerca de oito vezes mais platina (Pt) que o ânodo: 0,05 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup> ânodo, contra 0,40 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup> cátodo [12]. Logo, o alto custo dos metais nos eletrodos das células a combustível está relacionado

principalmente ao uso de Pt no cátodo. Portanto, a diminuição desse custo depende de forma crucial do desenvolvimento de eletrocatalisadores mais ativos que a Pt frente à RRO.

### 1.2.2 Perspectivas de viabilidade

Sabe-se que o metal mais ativo para a redução eletroquímica do oxigênio é a Pt. Tendo isto em vista, nesta seção será discutida a viabilidade de se usar a Pt como principal eletrocatalisador para a RRO, supondo uma aplicação em grande escala, em função das atuais reservas de Pt do planeta e da atual taxa de extração.

Em um recente estudo feito por pesquisadores da General Motors [12], foi constatado que para uma célula combustível (PEMFC) alimentar um carro operando a 75 kW são necessários cerca de 90 g de Pt, dos quais 88,5% se concentram no cátodo. Supondo que todos os carros do mundo já fossem movidos a células a combustível, e considerando que existem atualmente cerca de 800 milhões de carros [13], seriam necessárias cerca de 72 mil toneladas de Pt para suprir esta demanda.

Segundo estudos da U.S. Geological Survey [14], a taxa de extração mundial da Pt é em média 200 ton. ano<sup>-1</sup>. Baseado nisto, cerca de 360 anos de exploração das jazidas de Pt seriam necessários para que a atual frota mundial de carros pudesse ser movida por células a combustível.

Em um primeiro momento, estas estimativas poderiam significar a total inviabilidade de tecnologias baseadas na redução eletroquímica do oxigênio usando-se a Pt como catalisador. Por outro lado, a quantidade exagerada de veículos que há atualmente é simplesmente insustentável. Por isso, a tendência é que o número de veículos pessoais diminua gradualmente dando espaço ao transporte público [1,15].

Em termos de transporte público, os ônibus são um dos veículos mais populares. Em razão da elevada quantidade de pessoas transportada por veículo, os ônibus certamente são mais sustentáveis que os carros. Portanto, seria um processo lógico escolher os ônibus como os primeiros veículos com células a combustível a serem produzidos em larga escala. Além disso, a construção da infraestrutura necessária para a distribuição do hidrogênio seria facilitada considerando-se que, geralmente, os ônibus possuem um ponto de encontro em comum: o terminal.

Segundo estudos da CET (Companhia de Engenharia de Tráfego), nas grandes metrópoles, como São Paulo, carros particulares transportam em média uma pessoa por veículo [15]. Em contrapartida, um único ônibus é capaz de transportar mais de 50

peças. Assim, considerando que os atuais 800 milhões de carros fossem substituídos por ônibus, no futuro haveria cerca de 16 milhões de ônibus.

A empresa Ballard produz células a combustível com potência de 150 kW para aplicações em ônibus [5]. Uma célula de 75 kW possui cerca de 90 g de Pt [12], logo uma célula de 150 kW precisaria de 180 g de Pt. Desta forma, se os estimados 16 milhões de ônibus fossem movidos por células a combustível a demanda por Pt seria cerca de 2,5 mil toneladas e o tempo necessário para extrair esta quantidade de Pt seria próximo a 14 anos.

Deste modo, as estimativas apresentadas indicam um cenário no qual seria possível a aplicação de células a combustível em praticamente toda a frota mundial de ônibus, em um tempo menor que 15 anos. É verdade que estes cálculos são baseados em suposições extremas, como a total substituição de carros por ônibus, mesmo assim foi possível demonstrar que a quantidade de Pt no mundo é grande o suficiente para se produzir uma enorme frota de veículos movidos a hidrogênio.

Além disso, estudos do Departamento de Energia dos EUA comprovaram que se fossem adotadas células a combustível em 10% de sua frota de veículos, a economia em petróleo seria de 800.000 barris/dia, quantia equivalente a 13% das importações daquele país [16].

Portanto, apesar da escassez de platina no mundo, a redução eletroquímica do oxigênio realmente pode oferecer uma alternativa sustentável para produção de energia. Em vista da atual crise energética, alternativas como esta não só são importantes, como necessárias.

Todavia, permanece o desafio de se diminuir a quantidade de platina utilizada nos cátodos de células a combustível. Outro desafio ainda maior seria a total substituição da platina por outro material menos raro e mais barato. Para isto, faz-se necessário um entendimento profundo dos aspectos cinéticos envolvidos na redução eletroquímica do oxigênio.

### **1.2.3 Aspectos cinéticos da RRO**

O desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para a reação eletroquímica do oxigênio depende de forma primordial da ampla compreensão dos aspectos cinéticos e mecanísticos envolvidos. Esta seção abordará os principais fatores que influenciam a cinética da RRO.

### 1.2.3.1 Influência do mecanismo de reação

Um dos fatores que influenciam a velocidade de uma reação química são as possíveis rotas reacionais. Neste caso, sabe-se que, em meio ácido, a RRO pode ocorrer por duas vias distintas: (i) a redução direta, que envolve a transferência de 4 elétrons e gera água, e (ii) a redução via peróxido de hidrogênio, que envolve a transferência de 2 elétrons. As equações (1) e (2) representam as reações globais das vias (i) e (ii), respectivamente [17].

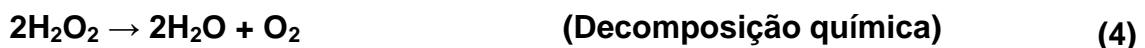
i) Reação global da redução direta (4 elétrons):



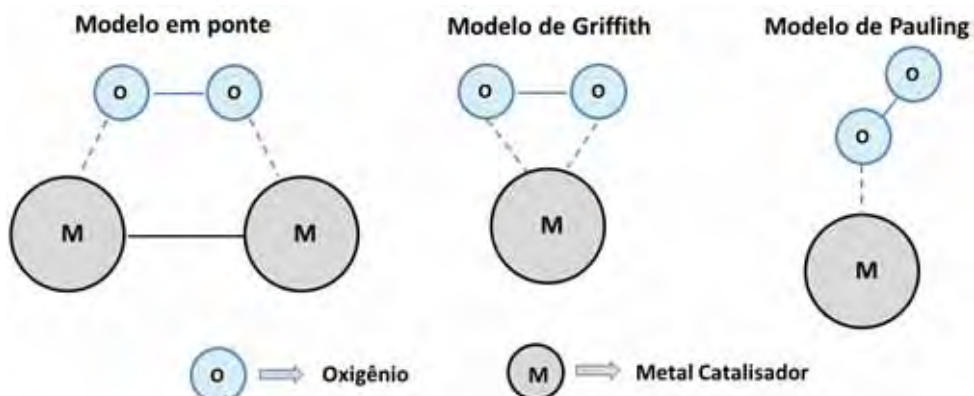
ii) Reação global da redução via peróxido de hidrogênio (2 elétrons):



O peróxido de hidrogênio formado pode ser reduzido ou decomposto posteriormente:



A razão da existência de diferentes rotas reacionais para a RRO está relacionada às distintas formas em que o oxigênio pode se adsorver sobre a superfície do catalisador. Na Figura 3 são apresentados os três modelos aceitos de adsorção da molécula de oxigênio sobre um metal catalisador.



**Figura 3** Modelos de adsorção da molécula de oxigênio sobre um metal catalisador. Adaptado da referência [18].



A forma majoritária pela qual o oxigênio se adsorve na superfície de um catalisador é determinada pela morfologia e estrutura eletrônica do mesmo. Por exemplo, a adsorção do oxigênio segundo o modelo de Griffith ocorre apenas em metais que possuem pelo menos dois elétrons desemparelhados nos orbitais de valência. Já a adsorção do oxigênio segundo o modelo de ponte, ocorre em metais com pelo menos um elétron desemparelhado [17].

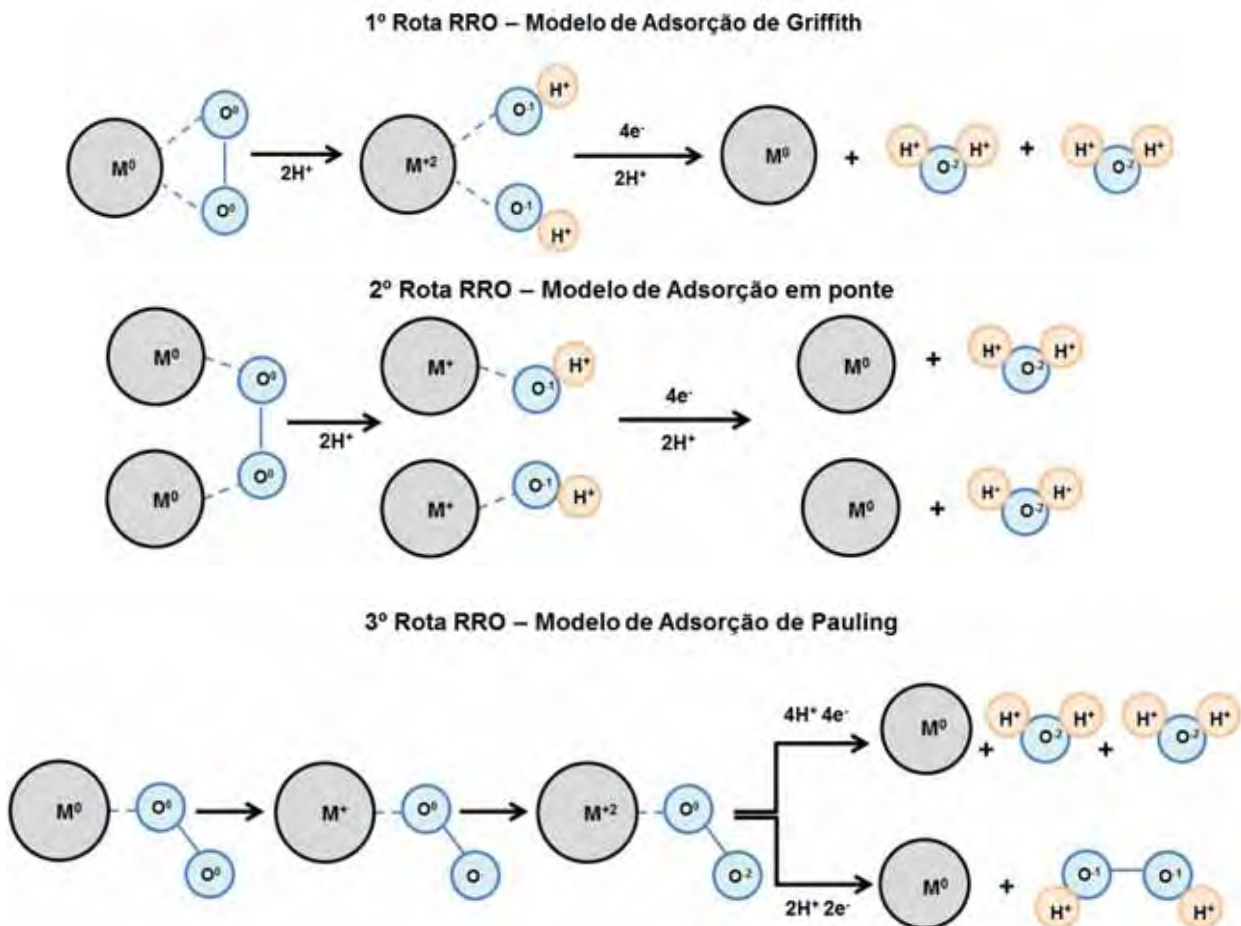
Por outro lado, a adsorção segundo o modelo de Pauling ocorre quando a distância entre os sítios catalíticos é muito maior que a distância de ligação oxigênio-oxigênio ou quando existem impedimentos estéricos que dificultam a adsorção simultânea dos dois átomos da molécula de oxigênio [17]. Os impedimentos estéricos podem estar relacionados à adsorção de íons capazes de competir pelo mesmo sítio de adsorção que o oxigênio. Assim, quanto mais impurezas houver na solução, maior será a probabilidade do oxigênio se adsorver sobre a platina pelo modelo de Pauling.

Logo, o modo como o oxigênio se adsorve sobre um sítio catalítico influencia o mecanismo seguido pela RRO, como pode ser observado na Figura 4 onde os modelos de adsorção são correlacionados com as citadas rotas reacionais. Se a adsorção ocorrer segundo o modelo de Griffith ou segundo o modelo em ponte, o mecanismo de redução do oxigênio seguirá a rota mais rápida, via 4 elétrons, havendo a formação de água. Caso a adsorção do oxigênio siga o modelo de Pauling, o mecanismo de redução terá a probabilidade de ocorrer tanto via 4 elétrons, com a formação de água, ou via 2 elétrons, com a formação de peróxido de hidrogênio.

Na superfície de um eletrodo as diversas rotas da RRO podem ocorrer simultaneamente. A probabilidade de uma ou outra ocorrer depende de vários fatores.

Como visto na Figura 4, uma das etapas da redução do oxigênio é a formação de hidroxilas na superfície dos catalisadores. Por isso, quanto maior for a força com que as hidroxilas são adsorvidas, mais tempo elas ocuparão os sítios ativos do eletrodo, impedindo que uma nova molécula de oxigênio seja adsorvida. Desta forma, a adsorção segundo o modelo de Pauling será favorecida, e a redução mais lenta via 2 elétrons terá maior probabilidade de ocorrer na superfície do eletrodo [19].

Do mesmo modo, quanto maior for a distância entre os sítios ativos ( $d_{M-M}$ ) em relação à distância de ligação da molécula de oxigênio ( $d_{O-O}$ ) maior será a probabilidade da adsorção segundo o modelo de Pauling ocorrer, acarretando em uma menor velocidade para a RRO [20].



**Figura 4.** Mecanismos da RRO segundo os modelos de adsorção, adaptado da referência [18]. As esferas representam: Cinza: átomo do metal catalisador; Azul: átomos de oxigênio; Laranja: átomos de hidrogênio.

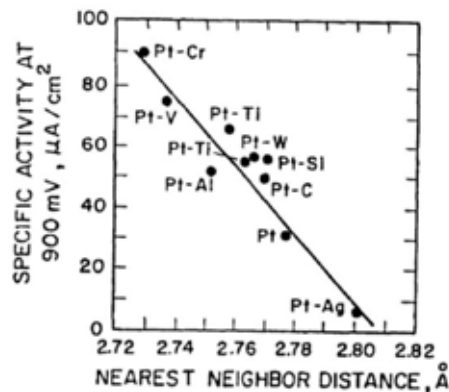
Outro fator capaz de influenciar o mecanismo majoritário da RRO é referente à estrutura cristalina do catalisador. Sabe-se que os planos cristalinos da Pt cubo-octaédrica apresentam diferentes números de coordenação. Dentre eles, o plano (110) da Pt possui o maior número de coordenação. Por esta razão, sobre este plano da Pt a adsorção segundo os modelos de Griffith e em ponte ocorrem majoritariamente e o mecanismo mais rápido da RRO via 4 elétrons é predominante [21,22].

Todavia, a velocidade pela qual a RRO se processa não é determinada apenas pelo mecanismo de reação. Diversos trabalhos na literatura relatam que, em superfícies onde o mecanismo segue a via de 4 elétrons, a RRO pode se processar com diferentes velocidades dependendo do material que constitui o catalisador [12,19,20,21,22].

Portanto, a morfologia, a estrutura cristalina e a estrutura eletrônica do catalisador influenciam o modo como a molécula de  $O_2$  é adsorvida, o que determina o mecanismo majoritário e o número de elétrons transferidos na RRO, que por sua vez influencia na velocidade global da reação, uma vez que o mecanismo via 2 elétrons é mais lento que aquele via 4 elétrons.

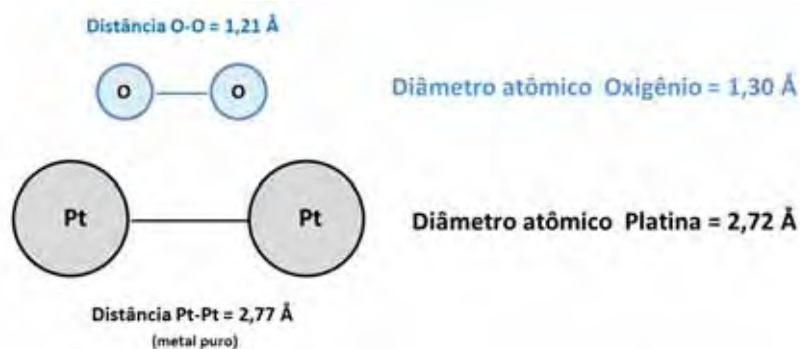
### 1.2.3.2 Influência da distância interatômica

Como discutido, as distâncias de ligação entre os átomos do metal catalisador influenciam a velocidade da RRO. Este fato foi estudado experimentalmente por Jalan e Taylor, que observaram um aumento gradativo e linear da atividade catalítica para a RRO com a diminuição da distância interatômica Pt-Pt em ligas Pt-M [20]. Os resultados encontrados por Jalan e Taylor são apresentados na Figura 5.



**Figura 5.** Atividade específica para a RRO em função da distância Pt-Pt [20].

A partir destes resultados, foi levantada a hipótese de que existe uma distância interatômica ótima para a qual a RRO terá melhor desempenho. Esta distância não poderia ser muito maior que o comprimento da ligação O-O, pois isto favoreceria a adsorção do O<sub>2</sub> segundo o modelo de Pauling e conseqüentemente a rota mais lenta da RRO via 2 elétrons [20]. Na Figura 6 são representados os átomos de oxigênio e platina juntamente com suas distâncias de ligação.



**Figura 6.** Átomos de oxigênio e platina e suas respectivas distâncias de ligação desenhadas em escala proporcional ao tamanho real. Fonte: Tabela Periódica.

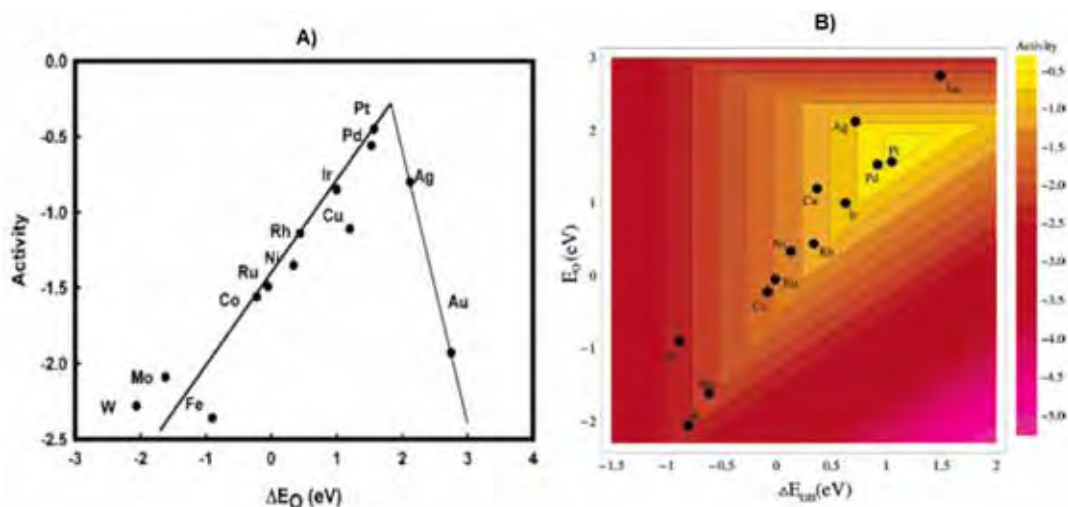
Contudo, Glass et al. demonstraram que as considerações de Jalan e Taylor são aplicáveis apenas às ligas metálicas altamente dispersas e não aglomeradas sobre o suporte [23]. Por este motivo, nos trabalhos que estudam catalisadores para a RRO, é comum a atividade catalítica ser correlacionada com a distância Pt-Pt. Deste modo, a hipótese levantada por Jalan e Taylor tem sido colocada à prova, e a suas limitações

têm sido investigadas. Além disso, o trabalho de Jalan e Taylor influenciou as estratégias atuais utilizadas na síntese de ligas de platina para catalisar a RRO, que são normalmente sintetizadas com metais de menor raio atômico que a platina (ferro, níquel, cobalto) com o intuito de se causar uma contração na rede cristalina e diminuir a distância média Pt-Pt, a fim de se obter maiores atividades catalíticas.

### 1.2.3.3 Influência da força de adsorção

Outro aspecto importante a ser analisado é a força com que  $O_2$  se adsorve à superfície do metal catalisador. Inicialmente o oxigênio se adsorve, mas após a reação a espécie reduzida deve se desorver para liberar o sítio ativo.

Por um lado, uma interação lábil entre o oxigênio e a superfície do catalisador resultaria em um baixo grau de recobrimento de  $O_2$  e, conseqüentemente, na diminuição da velocidade da reação. Por outro lado, a interação entre a espécie reduzida intermediária (OH) e a superfície não deve ser muito forte a ponto de dificultar a etapa de desorção e a liberação do sítio de reação. Desse modo, postula-se a existência de uma força de adsorção ótima [19,24,25]. Tendo isto em vista, Norskov et al. [19] estudaram a RRO sobre diversos metais e procuraram traçar uma correlação entre atividade catalítica e as forças de adsorção (binding energy) do oxigênio e das hidroxilas, procurando explicar o porquê da platina ser o metal mais ativo para a RRO. Os resultados deste trabalho são mostrados na Figura 7. A força de adsorção do oxigênio e da hidroxila está mais próxima aos valores ótimos na superfície da platina do que nos demais metais estudados. No entanto, observa-se nos gráficos da Figura 7 que mesmo a platina não atinge o ponto máximo de atividade estimado.



**Figura 7. A)** Atividade para a RRO em função da força de adsorção do oxigênio. **B)** Atividade para a RRO em função das forças de adsorção do oxigênio e hidroxilas [24].

Logo, para se aumentar a atividade catalítica da platina é necessário modificar sua estrutura eletrônica e, assim, moldar sua força de adsorção para valores ótimos. Isto se torna possível a partir do entendimento de que a força de adsorção está relacionada à eletronegatividade relativa dos átomos de platina, a qual depende de sua vizinhança.

Por exemplo, em uma situação onde um átomo de platina está envolto por óxidos, o oxigênio drena densidade eletrônica da platina, tornando-a mais eletronegativa, o que resulta em uma maior força de adsorção. Outro possível cenário seria um átomo de platina em um ambiente livre de óxidos e em liga com um metal não nobre (portanto, menos eletronegativo). Neste caso, a platina está em um ambiente mais rico em elétrons e, por isso, seria menos reativa, apresentando uma força de adsorção mais fraca. Desta forma, a síntese de ligas de platina constitui uma tentativa de se modificar sua estrutura eletrônica na busca por melhores atividades catalíticas.

Na literatura, a força de adsorção da platina tem sido estudada de forma indireta por meio de espectroscopias de absorção de raios X (XAS), que fornecem informações sobre o preenchimento eletrônico dos orbitais 5d da platina [25,26,27]. Quanto maior o número de vacâncias eletrônicas nestes orbitais, maior é a eletronegatividade da platina e maior é a força com que o oxigênio é adsorvido em sua superfície. Em contrapartida, quanto mais preenchidos os orbitais 5d se encontram, menor é a força de adsorção. Este assunto será discutido com maior profundidade durante a discussão dos resultados.

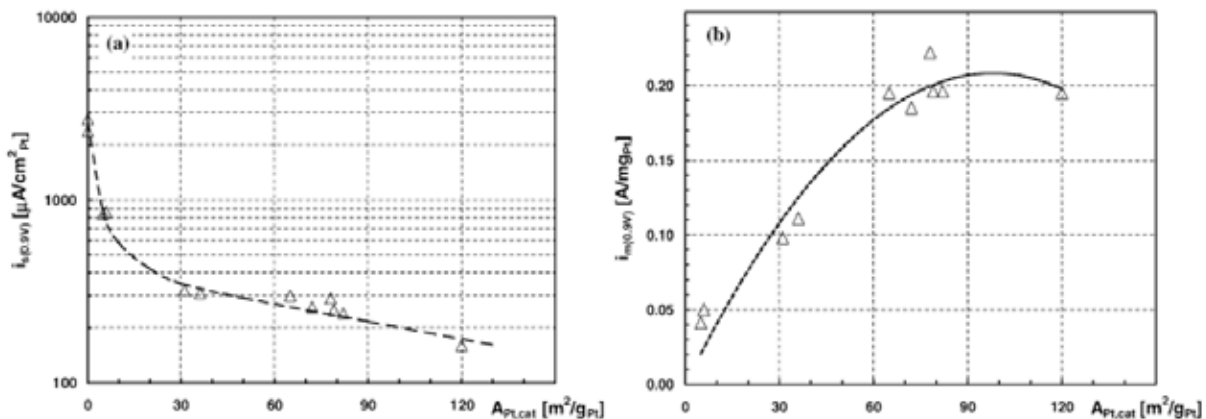
#### **1.2.3.4 Influência do tamanho de partícula**

Com o advento da nanotecnologia, foi possível aumentar consideravelmente a área superficial dos eletrocatalisadores. Na área de catálise, é de conhecimento geral que uma grande área superficial significa uma maior disponibilidade de sítios ativos para reações químicas ocorrerem, o que possibilita uma maior densidade de corrente a partir de uma quantidade menor de platina. Por esta razão, até recentemente a comunidade científica estava dedicada ao desafio de se diminuir cada vez mais o tamanho das partículas. Contudo, diversos pesquisadores passaram a relatar que abaixo de certo tamanho as nanopartículas de platina exibem uma eficiência catalítica menor frente à RRO [12,22,28,29]. Por conseguinte, postula-se um valor ótimo de tamanho das nanopartículas de Pt, para o qual uma atividade catalítica máxima é observada.

O efeito do tamanho da partícula na RRO foi muito estudado no contexto das células a combustível do tipo PAFC. Observações experimentais mostraram que a

atividade específica ( $A/cm^2_{Pt}$ ) da Pt/C diminui em até 3 vezes ao se diminuir o tamanho de partícula de 12 a 2,5 nm, enquanto a atividade mássica ( $A/g_{Pt}$ ) apresenta um valor máximo em cerca de 3 nm [28,29]. Vale ressaltar que a atividade mássica representa implicações práticas no contexto da redução eletroquímica do oxigênio, uma vez que o custo dos eletrodos depende da quantidade de platina utilizada. Por outro lado, a atividade específica é uma medida mais significativa no âmbito científico, pois ela representa a atividade eletrocatalítica dos átomos de platina na superfície da partícula.

No entanto, não foi até 2005 que o efeito do tamanho da partícula na RRO foi estudado no contexto de células do tipo PEMFC [12] (Figura 8).

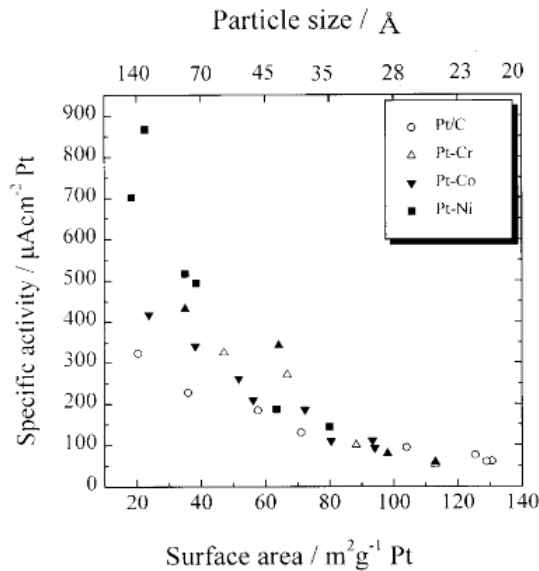


**Figura 8.** Atividades catalíticas para a RRO da Pt policristalina ( $0 m^2/g$ ), Pt-Black ( $5 m^2/g$ ) e Pt/C (demais pontos). **A)** Atividade específica ( $\mu A/cm^2_{Pt}$ ). **B)** Atividade mássica ( $A/mg_{Pt}$ ) [12].

Na Figura 8A é demonstrado que variações de mais de uma ordem de magnitude em atividade específica são obtidas para os diferentes catalisadores devido à variação no tamanho de partícula. Isto prova que a RRO é uma reação extremamente sensível à variação da área superficial. Já na Figura 8B, observa-se um discreto máximo na atividade mássica em áreas superficiais em torno de 70-120  $m^2/g_{Pt}$ , o que equivale a tamanho de partículas de cerca de 3 nm. Baseado nestes resultados, Gasteiger et al. [12] concluíram que pouco ou nenhum ganho de atividade seria obtido a partir da síntese de catalisadores com áreas maiores que 90  $m^2/g_{Pt}$ . Em outras palavras, o desenvolvimento de melhores catalisadores de Pt/C para a RRO não depende mais da diminuição do tamanho das nanopartículas, sendo necessárias outras estratégias.

Contudo, o efeito do tamanho das partículas na RRO pode ser diferente dependendo do tipo da liga de platina. Beard e Ross [30], estudando catalisadores de PtCo, também observaram que a atividade específica diminuía à medida que o tamanho das partículas diminuía. Por outro lado, Hwang e Chung [31], estudando ligas de PtFe, observaram que a atividade específica aparentou ser independente do

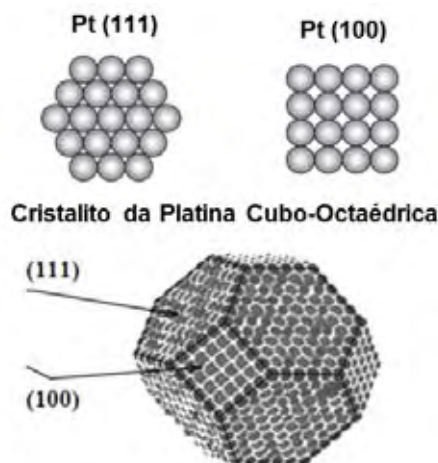
tamanho de partícula. Em vista desta contradição, Min et al. realizaram um estudo mais abrangente envolvendo diversas ligas de platina [32]. Os resultados deste estudo são mostrados na Figura 9, onde se pode constatar que o efeito do tamanho de partícula é similar tanto para a Pt pura como para suas ligas, ou seja, a atividade específica diminui ao se diminuir o tamanho das partículas.



**Figura 9.** Relação entre a área superficial e a atividade específica de catalisadores de Pt pura e de ligas de Pt [32].

Ademais, Min et al. [32] observaram nas voltametrias cíclicas dos materiais que à medida que o tamanho de partícula aumentava, o pico referente ao plano cristalino (100) da platina também aumentava. Assim, Min et al. [32] concluíram que ao se diminuir o tamanho das partículas, a diminuição da atividade resultaria do menor número de átomos da superfície em planos (100).

Considerando partículas cubo-octaédricas, os estudos de Kinoshita [28] mostraram que abaixo de 6 nm a fração de átomos da superfície em planos (100) diminui rapidamente, chegando a zero em partículas menores que 1,8 nm. Ainda, partículas abaixo de 2 nm teriam os átomos da superfície quase inteiramente em planos (111). Como ilustração, estes dois planos cristalinos da platina são representados na Figura 10:



**Figura 10.** Representação esquemática do cristalito da platina cubo-octaédrica e dos planos cristalinos Pt(111) e Pt(100) [22].

Segundo Markovic et al. [21,22], a menor atividade catalítica frente à RRO do plano (111) da Pt é justificada porque ânions como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  se adsorvem mais fortemente em sua superfície, desativando-a. Além disso, o plano (111) possui menor número de coordenação que o plano (100) da Pt, o que favoreceria o mecanismo mais lento da RRO via 2 elétrons [22]. No entanto, estudos da RRO em eletrodos monocristalinos de Pt realizados por outros autores mostraram que os planos (100) não são os mais ativos [33].

Esta breve análise da literatura indica que, seja na platina pura ou em suas ligas, o tamanho das nanopartículas pode ter uma forte influência no desempenho dos catalisadores frente à RRO. Em geral, a justificativa para este fato é relacionado aos planos cristalinos da platina expostos à solução eletrolítica. Entretanto, esta idéia ainda é questionada em vista de resultados controversos como o de Hwang e Chung [31]. Deste modo, conclui-se que o desenvolvimento de melhores catalisadores para a RRO requer um controle adequado do tamanho das partículas.

### 1.2.3.5 Sinopse

Em suma, a redução eletroquímica do oxigênio é uma reação sensível à estrutura do catalisador. Na RRO, a velocidade de reação por átomo superficial exposto (atividade específica) depende da identidade dos planos cristalinos, do tamanho das partículas, da distância interatômica e da estrutura eletrônica dos materiais. É a sinergia de todos estes fatores que leva à real atividade catalítica. Portanto, estes parâmetros não podem ser analisados separadamente, mas é possível que algum deles influencie de forma predominante a RRO.



#### 1.2.4 Catalisadores binários e ternários

Dentre todos os materiais estudados, os mais ativos para a RRO são as ligas de platina com metais de transição. As ligas mais estudadas são as ligas binárias PtM (M = Co, Fe, Ni, Cr, V) [12], as quais têm mostrado, na maioria dos casos, atividades catalíticas superiores à da Pt pura. No entanto, o desempenho dos materiais PtM ainda é insuficiente para reduzir de maneira significativa as perdas de potência catódica das células a combustível.

As ligas ternárias à base de platina representam uma alternativa para reduzir as perdas de potência. Uma prova disto são as várias patentes registradas, principalmente sob o nome de Luczak [34], que envolvem catalisadores ternários para células a combustível. Todavia, os estudos da RRO em ligas ternárias ainda são relativamente escassos, provavelmente devido às dificuldades de preparação e caracterização destes materiais. Várias ligas ternárias de PtFeM (sendo M = Co, Cr, Ni, Mn, Cu, Ag, Ir, Rh, V) e PtCoM (sendo M = Cr, Ni, Cu) têm sido estudadas [35,36], mas as relações entre atividade e composição não têm sido elucidadas, assim como não tem sido possível correlacionar a atividade com as propriedades físico-químicas. Em uma revisão minuciosa da literatura, Antolini [35] afirma que as ligas ternárias estudadas até hoje apresentam atividade frente à RRO superior à Pt/C comercial e superior até mesmo à algumas ligas binárias, o que demonstra a importância de estudá-las mais profundamente.

##### 1.2.4.1 Catalisadores ternários PtFeNi/C e PtFeCo/C

Há poucos artigos relatados na literatura referentes à preparação de eletrocatalisadores de PtFeNi e de PtFeCo [37,38,39,40,41].

Em 2000, Shim et al. [38] adicionaram os precursores dos metais a uma suspensão de Pt/C e utilizaram  $N_2H_4$  como agente redutor. O precipitado resultante foi submetido a um tratamento térmico a 900 °C em atmosfera redutora de  $H_2:N_2$ . O resultado foi um pó de alta área superficial, com tamanho de partícula variando entre 2,5 e 4,1 nm. A partir deste procedimento foram preparados os seguintes catalisadores: Pt/C, PtFeCr/C, PtFeMn/C, PtFeCo/C, PtFeNi/C, PtFeCu/C. Dentre os materiais preparados, o PtFeCo/C apresentou a melhor atividade catalítica frente à RRO.

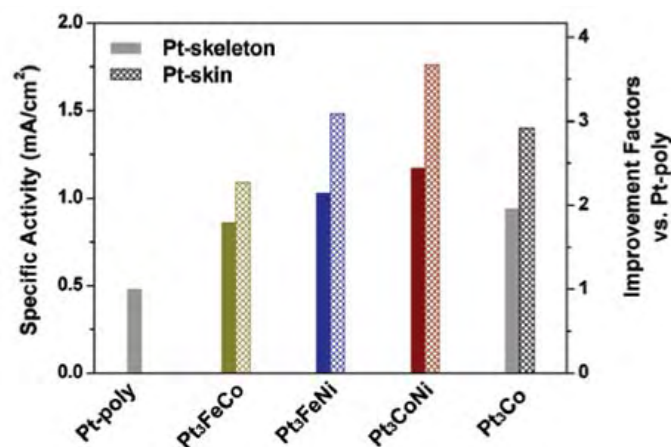
Em 2002, Chen e Nikles [39] sintetizaram PtFeCo modificando o método de poliol sugerido por Sun et al. [42]. O hexanodiol foi utilizado como agente redutor dos precursores de Pt e Co e uma temperatura elevada foi utilizada para iniciar a decomposição térmica do precursor de Fe (carbonila). Uma mistura de oleilamina e

ácido olêico foi utilizada para estabilizar as nanopartículas (*capping agents*). Com esse método, foram obtidas nanopartículas com tamanhos de 3,4 a 3,6 nm. As nanopartículas não foram suportadas em carbono nem utilizadas em estudos da RRO.

Mais tarde, em 2006, Luo et al. [40] utilizaram o mesmo método de Chen e Nikles para sintetizar a liga PtFeNi. Os estudos da redução de oxigênio sobre estes materiais mostraram uma atividade 5 vezes superior à Pt/C comercial.

Em uma abordagem diferente, em 2008 Garcia-Contreras et al. [37] optaram pela síntese mecânica de ligas utilizando pós dos metais Pt, Fe, Co, Ni e bolas de aço em moinho de alta energia. No entanto, o resultado foi um pó de baixa área superficial, constituído por partículas com tamanho variando entre 25 – 200 nm. A avaliação da atividade eletrocatalítica para a RRO mostrou que o desempenho segue a sequência PtFeNi < PtFeCo < PtFe.

O artigo mais recente neste ramo foi publicado em 2012 por Wang et al. [41], que estudaram ligas de PtFeNi, PtFeCo, PtCoNi. Utilizando a técnica de sputtering, foram feitos filmes finos de 50 nm de espessura com as ligas ternárias sobre uma superfície polida de carbono vítreo. Estes filmes foram posteriormente submetidos a tratamento térmico. Todos os catalisadores ternários apresentaram melhor atividade catalítica que a Pt/C, como pode ser observado na Figura 11.



**Figura 11.** Atividade específica frente à RRO para diversos catalisadores. As atividades após o *sputtering* (Pt-Skeleton) e após o tratamento térmico (Pt-skin) são representadas, respectivamente, pelas barras sólidas e quadriculadas [41].

Em síntese, a análise dos dados encontrados na literatura evidencia que as ligas ternárias de PtFeNi e PtFeCo são realmente promissoras como catalisadores para a RRO. Porém, as propriedades sinérgicas da combinação entre os três metais destas ligas ainda é desconhecida e pouco estudada. Portanto, ainda é necessário correlacionar as propriedades físico-químicas com a atividade catalítica destes

materiais. Além do mais, novas metodologias de síntese devem ser empregadas visando um melhor controle de forma, tamanho, dispersão e composição das nanopartículas trimetálicas, de maneira a subsidiar o desenvolvimento de catalisadores mais ativos para a RRO.

### 1.3 A síntese de nanopartículas

Como previsto há mais de 60 anos pelo físico Richard Feynman em sua famosa aula intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” [43], a sociedade moderna está passando por uma nova revolução industrial: a revolução nanotecnológica. Desde então, o discurso de Feynman tem inspirado diversos cientistas na procura por métodos de síntese de nanopartículas.

A importância da nanotecnologia na área de catálise está principalmente relacionada ao enorme aumento da área superficial dos materiais. Por exemplo, em nanopartículas esféricas a razão superfície/volume aumenta com o inverso do raio. Nanopartículas com 1 nm de diâmetro têm mais de 75 % dos átomos na superfície, enquanto em uma partícula com 20 nm essa porcentagem é menor que 0,5 % [44]. Assim, uma diminuição de 20 vezes no tamanho das nanopartículas significa um aumento de 150 vezes na área superficial! Isto representa um aproveitamento muito maior dos raros e caros metais nobres utilizados. Por isso, a redução de custos proporcionada pela nanotecnologia tornou seu uso praticamente mandatório na indústria de catalisadores.

Quanto aos métodos de preparação das nanopartículas, duas abordagens principais têm sido empregadas: *Top down* (de cima para baixo) e *Bottom up* (de baixo para cima) [45].

De acordo com a perspectiva *Top down*, parte-se de um bloco sólido para se obter as nanoestruturas, do “macro para o nano”. A moagem, por exemplo, é um método tipicamente *Top down* que proporciona a obtenção de nanopartículas por meio da ruptura de uma porção maior do material. Porém, a desvantagem deste tipo de técnica reside na imperfeição superficial da estrutura obtida [37].

Por outro lado, a perspectiva *Bottom up* foi o conceito mais revolucionário proposto em 1959 por Feynman [43], que sugeriu a construção e a manipulação, átomo a átomo, de objetos em escala nanométrica:

“But I am not afraid to consider the final question as to whether, ultimately – in the great future – we can arrange the atoms the way we want; the very atoms, all the way down! What would happen if we could arrange the atoms one by one the way we want them?”

*Richard Feynman*

Como discutido na seção anterior, o desenvolvimento de catalisadores para a RRO requer um controle adequado de forma, tamanho, dispersão e composição das nanopartículas. Portanto, apenas a abordagem *Bottom up* pode se adequar a estas demandas. Neste caso, são necessários métodos avançados de síntese que devem ser irrevogavelmente acompanhados de métodos de caracterização igualmente avançados (MET, DRX, XAS, etc.) para se medir o que está sendo produzindo. Por esta razão, apenas recentemente isto se tornou possível.

Um dos métodos *Bottom up* mais utilizados para síntese de eletrocatalisadores é o método da impregnação [30,46,47,48], no qual os precursores metálicos sofrem redução após se depositarem no suporte. Neste método, as nanopartículas têm seu tamanho e morfologia definidos pela estrutura do suporte, o que inviabiliza um controle adequado do tamanho e distribuição das nanopartículas metálicas. Este fato foi observado experimentalmente por Carmo et al. [48], ao prepararem nanopartículas de platina sobre nanotubos de carbono e carbono com alta área superficial.

Para contornar este problema, novas estratégias de síntese foram desenvolvidas nas quais o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas precede a ancoragem no suporte. Na síntese de nanopartículas de ligas de platina, os métodos mais utilizados que se baseiam neste conceito são: o método de Bönneman [49], a síntese via complexos carbonilados [50], a metodologia do poliol [51,42] e a síntese de microemulsões [52,53].

Dentre os métodos citados, o método da microemulsão foi escolhido para as rotas de síntese deste trabalho, tendo como justificativa sua acessibilidade, o custo relativamente baixo e por não requerer condições extremas de temperatura e pressão. Além do mais, poucos artigos relacionados à RRO foram publicados utilizando-se este método, o que confere espaço para um trabalho diferenciado.

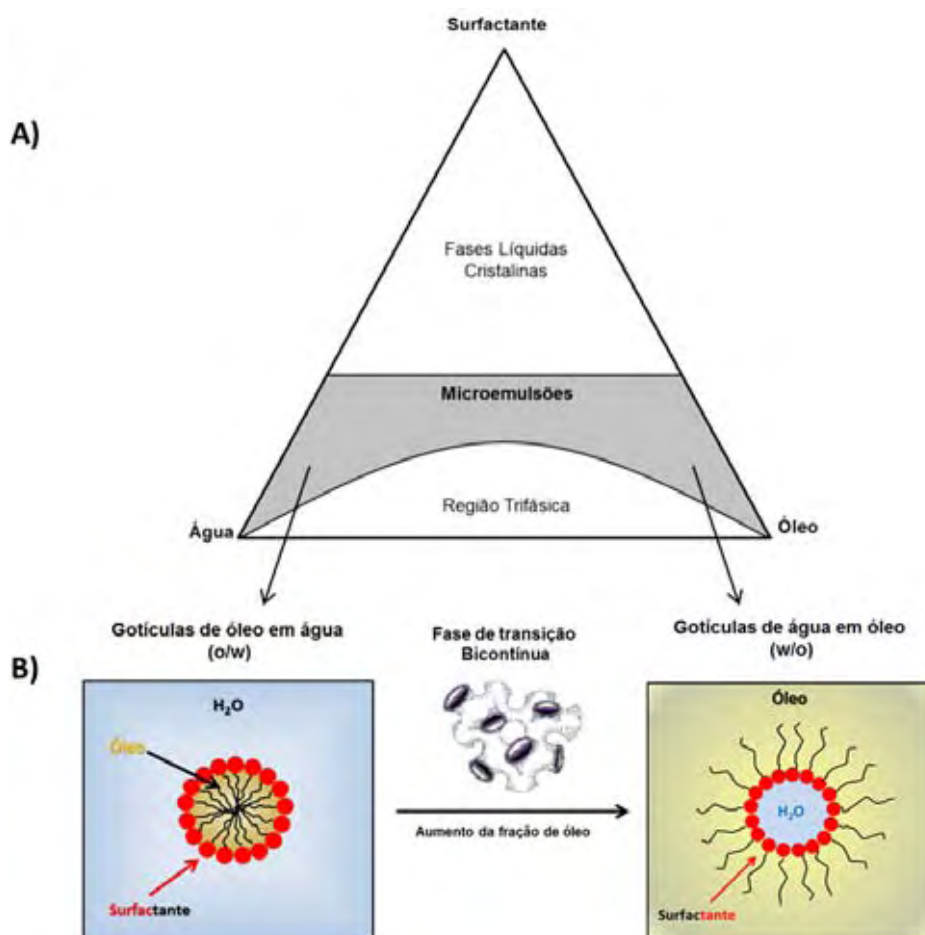
### 1.3.1 O método da microemulsão

Microemulsões são dispersões isotrópicas, transparentes e termodinamicamente estáveis de água e óleo, contendo domínios de dimensões nanométricas estabilizadas por filmes interfaciais de um agente surfactante [54].

O primeiro artigo referente à microemulsões foi publicado em 1943 por Hoar e Schulman [55], mas foi apenas em 1959 que Schulman e colaboradores [56] propuseram a palavra “microemulsão”. Apesar do nome “microemulsão” ser muito utilizado na literatura, seu significado é controverso. Em primeiro lugar, microemulsões não são micro, mas nano; e elas estão longe de se adequar ao título de “emulsões”. Por definição, emulsões também são misturas de dois líquidos imiscíveis, porém elas são instáveis termodinamicamente. Com o tempo, as emulsões retornam para o estado estável bifásico, onde o óleo se encontra separado da água. Isto não ocorre com as microemulsões. Talvez um nome mais adequado para as microemulsões seria “nanomicelas” [57].

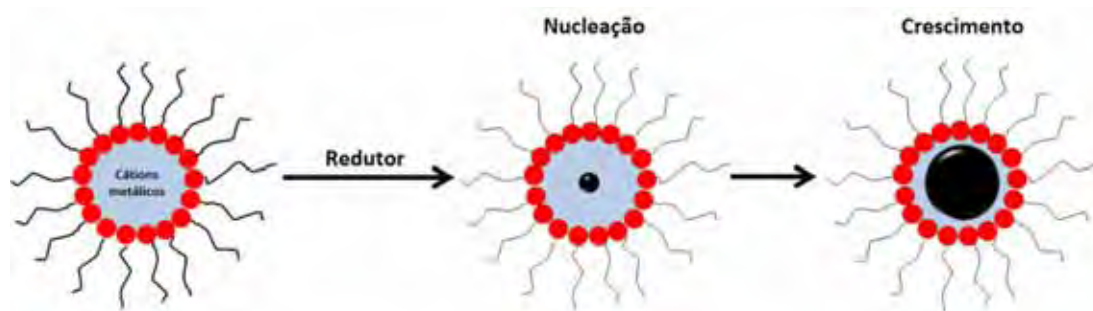
De qualquer forma, a ideia principal por trás desta técnica de síntese é que por meio de um controle adequado dos parâmetros envolvidos (frações de óleo, água e surfactante) é possível se obter nanomicelas termodinamicamente estáveis. O controle destes parâmetros é feito por meio da construção de um diagrama de fases, um exemplo do qual é ilustrado na Figura 12A. Observa-se neste diagrama que as microemulsões estão presentes apenas em regiões específicas, nas quais a concentração micelar crítica é atingida [58].

Uma vez formadas, as microemulsões podem se organizar de formas distintas de acordo com a quantidade dos seus constituintes. Em altas concentrações de água, formam-se gotículas de óleo dispersas em água (o/w); em altas concentrações de óleo, formam-se gotículas de água dispersas em óleo (w/o), que também são denominadas micelas invertidas. Em razões intermediárias de água/óleo forma-se uma fase bicontínua [59,60]. Estes três tipos de microemulsões estão representados na Figura 12B.



**Figura 12.** **A)** Representação esquemática de um diagrama de fases de três componentes água/óleo/surfactante. **B)** Possíveis organizações de uma microemulsão. Adaptado da referência [61].

As microemulsões, esquematizadas na Figura 12B, podem ser consideradas como legítimos nanoreatores, os quais são capazes de alojar reações químicas. O trabalho de Boutonnet et al. [52] foi o primeiro a utilizar estes nanoreatores para a redução de cátions metálicos. Neste contexto, as micelas invertidas (w/o) funcionam como uma espécie de molde nanométrico que limita o crescimento das partículas metálicas.



**Figura 13.** Mecanismo proposto para a formação de nanopartículas metálicas em microemulsões pela adição direta de um agente redutor [59].

O esquema ilustrado na Figura 13 mostra que a reação de redução do cátion metálico se processa exclusivamente no interior das micelas invertidas. Desta forma,

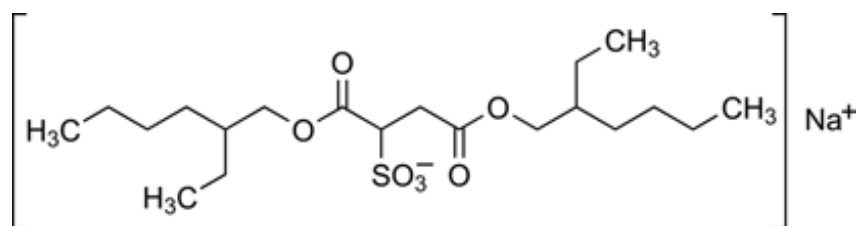
em teoria, o tamanho das partículas pode ser controlado fixando-se a fração de óleo e ajustando-se a razão molar entre a água e o surfactante ( $w$ ).

$$w = \frac{\text{água}}{\text{surfactante}} \quad (5)$$

Em trabalho desenvolvido anteriormente em nosso grupo de pesquisa, Godoi et al. [62] demonstraram que é possível o controle do tamanho de partículas bimetálicas pela variação do parâmetro  $w$  e determinaram que, em microemulsão AOT/n-heptano/água, quando  $w = 8$  as partículas formadas têm em média 3 nm. Como visto anteriormente, Gasteiger et al. [12] concluíram que o tamanho de partículas ótimo para a RRO é de aproximadamente 3 nm. Por esta razão, o valor de  $w = 8$  foi adotado em todas as sínteses realizadas neste trabalho de mestrado. A importância do parâmetro  $w$  no controle do tamanho de nanopartículas bimetálicas também foi demonstrada por Xiong e Manthiram [63].

Por outro lado, Zhang e Chen [64] demonstraram que, ao fixar-se o valor de  $w$ , o tamanho das partículas passava a ser função da concentração dos precursores metálicos na fase aquosa. Ou seja, o controle do tamanho das partículas também requer um controle preciso da quantidade de sais dissolvidos na solução.

Outro fator importante a ser considerado em uma síntese de nanopartículas pelo método das microemulsões é a escolha de um surfactante adequado. Se o surfactante é iônico e possui apenas uma cadeia hidrocarbônica (ex. dodecil sulfato de sódio – SDS) as microemulsões se formam apenas se um co-surfactante (álcool alifático) e um eletrólito (ex. NaCl 0,2 M) estiverem presentes. No entanto, se o surfactante possuir uma dupla cadeia hidrocarbônica (ex. dioctil-sulfosuccinato de sódio - AOT), não é necessária a presença de um co-surfactante para que as microemulsões se formem. Isto é explicado pelo fato de que surfactantes bidentados são capazes de diminuir mais fortemente a tensão interfacial óleo/água [65,66]. Por este motivo, o AOT foi o surfactante escolhido para as sínteses deste trabalho.



**Figura 14.** Estrutura molecular do surfactante AOT (dioctil-sulfosuccinato de sódio).

Por outro lado, Malheiro et al. [67] observaram certas vantagens no uso de um co-surfactante (butanol) em conjunto com o AOT. Foi constatado que quando a síntese de partículas de PtFe se realiza no sistema ternário AOT/heptano/água o teor de Fe nas partículas é inferior ao valor nominal. Em contrapartida, a adição de um co-surfactante mostrou-se particularmente útil no aumento da incorporação do Fe na liga. Foi concluído que co-surfactantes (álcoois de cadeia linear) são capazes de aumentar a rigidez da interface micelar, o que diminui a difusão, ou percolação, dos íons Fe solubilizados no interior da micela para a fase orgânica [68]. Todavia, o sistema pseudo-ternário AOT/n-butanol/heptano/água apresenta uma região de composição muito estreita na qual as micelas são estáveis, o que dificulta a síntese de nanopartículas. Desta forma, o uso de um co-surfactante foi descartado nas sínteses deste trabalho.

As microemulsões possuem uma ampla gama de aplicações na indústria farmacêutica, agroquímica, cosmética, petrolífera, etc. Porém, a aplicação desse método de síntese na área de catálise é mais recente. Em 1992, Touroude et al. [53] foram os primeiros a sintetizar partículas bimetálicas (PtPd) pelo método da microemulsão e testar suas propriedades catalíticas. Desde então, apenas alguns trabalhos foram publicados envolvendo a síntese de PtFe [69,70], PtNi [71] e PtCo [72,73]. Em todos os casos, o método mostrou-se eficiente para obtenção de nanopartículas com estreita distribuição de tamanho, assim como resultou em materiais com maior eficiência para a RRO. Entretanto, no que é de nosso conhecimento, não há na literatura nenhum trabalho envolvendo a síntese de catalisadores trimetálicos de PtFeCo e PtFeNi pelo método da microemulsão até o momento.

Em resumo, o método da microemulsão oferece uma alternativa relativamente simples de se produzir nanopartículas com um controle adequado de forma, tamanho, dispersão e composição.



---

## 2 OBJETIVOS

### O problema que motiva este estudo pode ser assim definido:

- ✓ A cinética lenta da redução eletroquímica do oxigênio ainda é uma das maiores barreiras para a viabilização de tecnologias verdes como a célula a combustível. Tendo isto em vista, é indispensável a pesquisa e o desenvolvimento de catalisadores com melhor atividade e menor custo que o de Pt/C.

### Os objetivos deste trabalho foram os seguintes:

- ✓ Preparar nanopartículas trimetálicas de PtFeCo e PtFeNi suportadas sobre carbono utilizando uma rota de síntese não convencional e avaliar a sua atividade catalítica para a RRO.
- ✓ Correlacionar as propriedades físico-químicas com o desempenho eletrocatalítico dos materiais visando um melhor entendimento dos fatores que influenciam a reação de redução do oxigênio.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Preparação dos catalisadores

##### 3.1.1 Síntese de nanopartículas pelo método de microemulsão

As nanopartículas de PtFe, PtCo e PtNi de composição nominal atômica 70:30 e partículas trimetálicas de PtFeCo e PtFeNi, de composição 70:15:15, foram preparadas pelo método de microemulsão e suportadas em carbono. Também foi preparada uma amostra de Pt/C pelo mesmo método, com fins comparativos.

No processo de preparação foi utilizado o sistema ternário AOT (dioctil-sulfosuccinato de sódio)/*n*-heptano/solução aquosa dos precursores.

Num erlenmeyer vedado, quantidades adequadas de *n*-heptano e AOT foram misturadas e mantidas sob agitação magnética constante por 15 minutos. Os precursores metálicos ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ) foram adicionados na forma de solução aquosa e a microemulsão formada foi mantida sob agitação magnética durante 2 horas. A razão molar  $w = [\text{água}]/[\text{surfactante}]$  foi mantida igual a 8. A quantidade de metal no domínio aquoso foi mantida em 0,5 % em massa em todas as sínteses. Após a estabilização da microemulsão,  $\text{NaBH}_4$  sólido foi adicionado à mistura, em razão molar de 15:1 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. Todos os reagentes foram adquiridos da Aldrich<sup>®</sup>.

Após a formação das nanopartículas, uma massa adequada de carbono Vulcan XC-72 (Cabot, Brasil), previamente tratado em atmosfera de argônio a 850 °C durante 5 horas, foi adicionada à microemulsão que foi 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 do processo de suporte das nanopartículas metálicas sobre o carbono, 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 quente ultrapura (~60 °C), e seco numa estufa a 80 °C. Um esquema geral da síntese das nanopartículas pode ser observado na Figura 15.

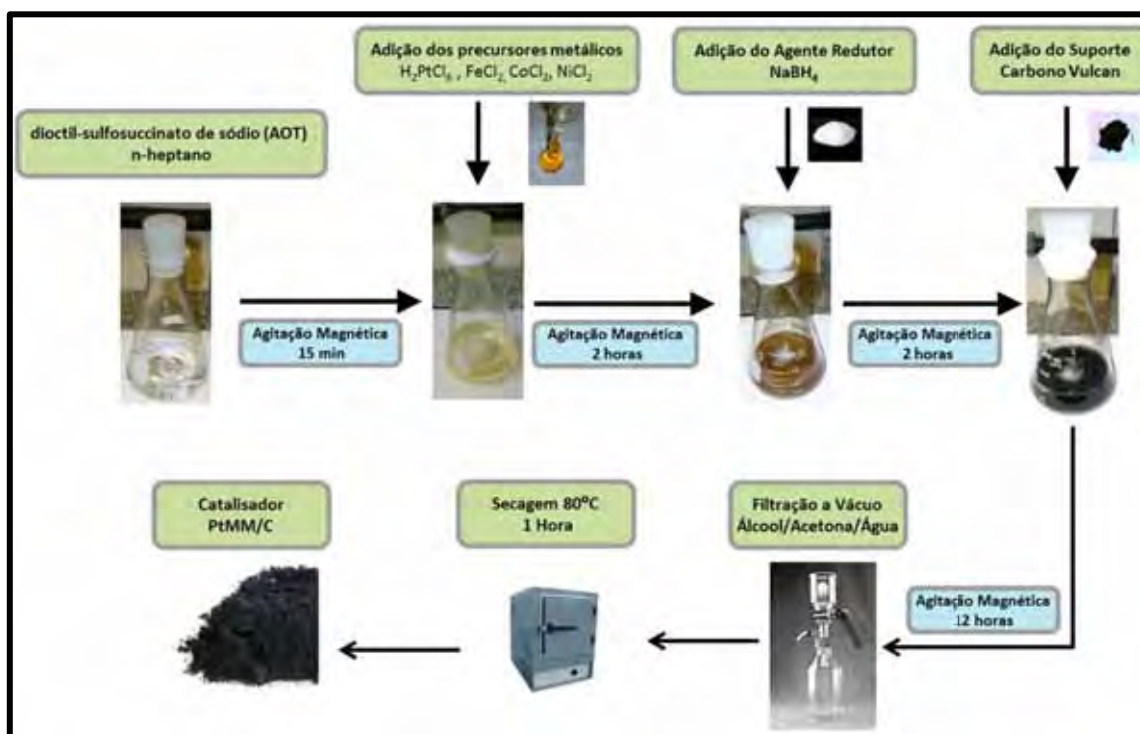


Figura 15. Esquema de preparação das nanopartículas pelo método da microemulsão.

### 3.1.2 Tratamento térmico

Com o intuito de aumentar o grau de liga e diminuir os óxidos da superfície dos catalisadores, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio (puro) em um forno tubular convencional. Em uma barquinha de quartzo, as amostras foram aquecidas à razão de  $20\text{ }^\circ C\text{ min}^{-1}$  até a temperatura de  $150\text{ }^\circ C$ , em atmosfera de hidrogênio por 1 h. O resfriamento do forno foi realizado mantendo-se o fluxo de argônio e as amostras foram removidas após o sistema atingir  $40\text{ }^\circ C$ .

## 3.2 Caracterização Física

### 3.2.1 Difratoimetria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos de duas formas:

- ✓ Em um equipamento convencional marca Rigaku, modelo D Max2500 PC, no intervalo de 15 a 100 graus em 2 theta, com velocidade de varredura de  $2^\circ\text{ min}^{-1}$  e comprimento de onda da radiação incidente de  $1,5406\text{ \AA}$  ( $Cu\ K\alpha$ ).
- ✓ No Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas/SP), em condições de alta resolução, no intervalo de 58 a 95 graus em 2 theta, com um número fixo de 350.000 fótons por ponto e comprimento de onda da radiação incidente de  $1,5397\text{ \AA}$ .

Os dados de DRX foram utilizados para estimar o tamanho médio de cristalito, a distância interatômica Pt-Pt e o parâmetro de rede da célula unitária da Pt.

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Um microscópio Philips CM200, operando a 200 kV, foi utilizado para o estudo de microscopia eletrônica de transmissão. As amostras para a análise de MET foram preparadas dispersando o catalisador em etanol sob efeito de ultrassom. Em seguida uma pequena grade de cobre revestida por carbono foi mergulhada na suspensão por alguns segundos e posteriormente seca ao ar em temperatura ambiente.

### 3.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Os experimentos de XAS foram realizados na linha D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas/SP). O anel de armazenamento foi operado a 1,37 GeV. As medidas foram realizadas com energias em torno da borda L3 da platina (11.564,25 eV) utilizando-se um monocromador curvo de cristal de Si (111). O feixe foi focalizado sobre a amostra e, após ser transmitido, foi detectado por uma câmera CCD. A conversão dos dados, pixel para energia, foi realizada por comparação com o espectro obtido para uma folha de platina. O eletrodo de trabalho era uma pastilha composta de catalisador (PtMM/C, onde M = Fe, Ni, Co) e Nafion. A quantidade de platina foi mantida em 6 mg de Pt por  $\text{cm}^2$  para todos os materiais. As medidas *in situ* foram realizadas numa célula de acrílico de 3 eletrodos (Figura 16) sob condições de polarização em potencial constante (0,4; 0,6; 0,8; 0,9 e 1,0 V vs. ERH).



**Figura 16.** Célula espectroeletróquímica empregada nas medidas de XAS e suas respectivas partes em uma visão lateral. **A)** Parafusos e porcas de aço para fechar a célula. **B)** Parte em acrílico. **C)** Contra eletrodo de Pt. **D)** Separador de Teflon. **E)** Eletrodo de referência de hidrogênio. **F)** Contato da pastilha da amostra de catalisador [74].

### 3.3 Caracterização eletroquímica

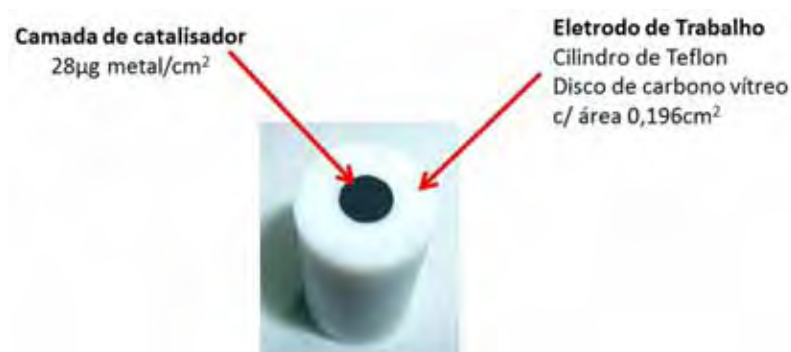
As medidas eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato Microquímica MQPG-02 e em uma célula convencional de três eletrodos. Um fio de platina foi usado

como eletrodo auxiliar e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência. Uma camada ultrafina de catalisador foi empregada como eletrodo de trabalho.

Todos os experimentos foram realizados a 25°C em soluções preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura.

### 3.3.1 Preparação do eletrodo de trabalho

Uma suspensão de catalisador em mistura de isopropanol e Nafion<sup>®</sup> (Aldrich, 0,05% em massa) foi preparada e mantida sob efeito de ultrassom até formar uma “tinta” preta homogênea. Sobre um eletrodo de carbono vítreo (área geométrica 0,196 cm<sup>2</sup>; Figura 17) previamente polido com  $\alpha$ -alumina 0,3  $\mu\text{m}$ , a suspensão foi aplicada com auxílio de uma microseringa resultando em uma concentração de 28  $\mu\text{g}$  de metal/cm<sup>2</sup> sobre o eletrodo. A suspensão depositada foi seca à temperatura ambiente.



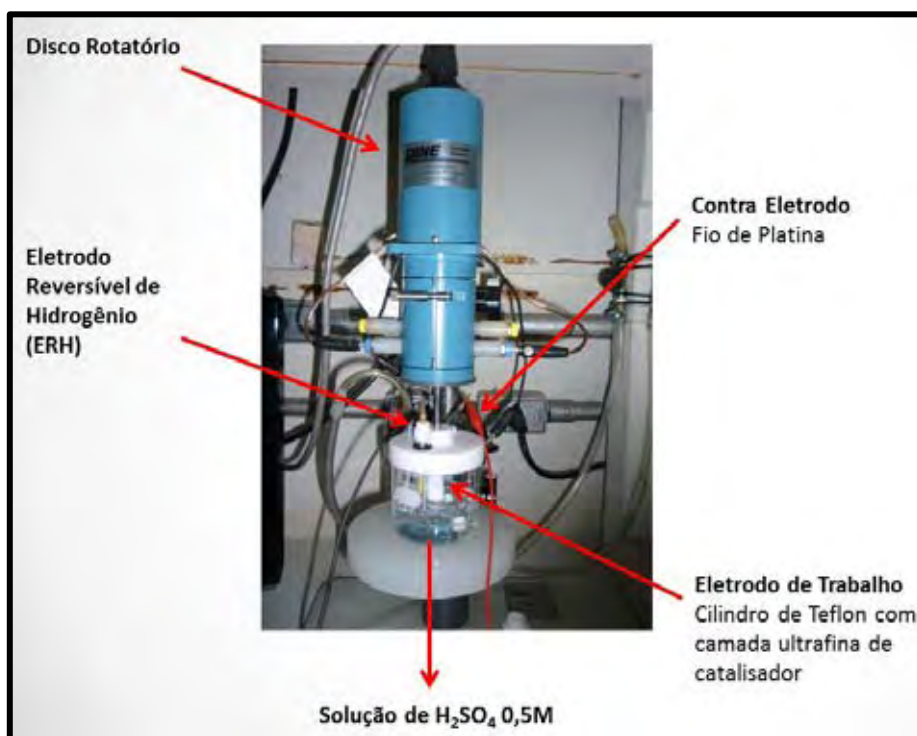
**Figura 17.** Fotografia do eletrodo de trabalho utilizado na caracterização eletroquímica dos catalisadores sintetizados.

### 3.3.2 Voltametria cíclica

Os estudos por voltametria cíclica foram realizados no intervalo de potencial de 50 a 800 mV vs. ERH, com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados em solução de ácido sulfúrico (0,5 mol L<sup>-1</sup>), saturada de argônio.

### 3.3.3 Atividade catalítica frente à RRO

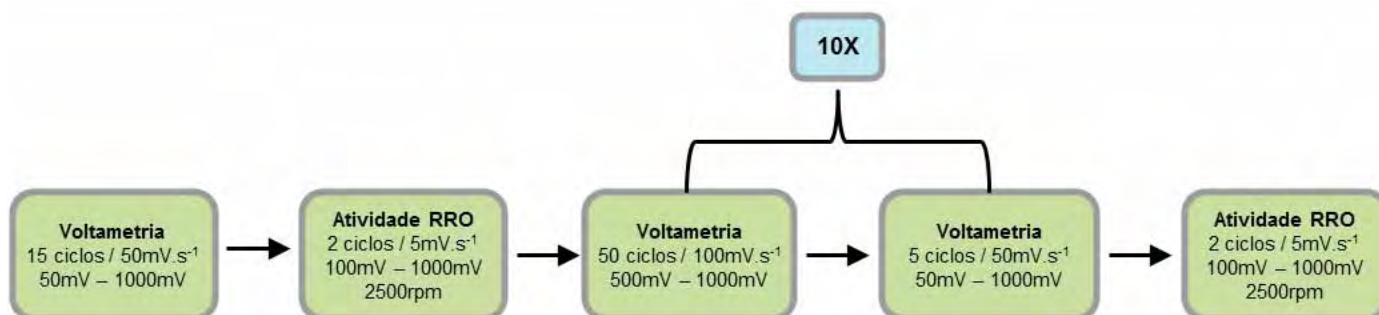
As propriedades eletrocatalíticas para a RRO foram avaliadas pela técnica do eletrodo de disco rotatório (EDR). Para isso, foram feitas varreduras de potencial a 5 mV s<sup>-1</sup>, entre 100-1000 mV, utilizando-se diferentes velocidades de rotação do eletrodo (900, 1225, 1600, 2025, 2500 rpm). Os experimentos foram conduzidos em solução de ácido sulfúrico (0,5 mol L<sup>-1</sup>), saturada de oxigênio.



**Figura 18.** Aparato utilizado para a realização das caracterizações eletroquímicas dos catalisadores sintetizados.

### 3.3.4 Testes de estabilidade

Para se analisar a estabilidade, os catalisadores foram submetidos a vários ciclos de potencial entre 500 e 1000 mV, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , saturada com argônio, fazendo-se um estudo da variação da área eletroquimicamente ativa em função do número de ciclos realizados. A atividade frente à RRO foi medida antes e depois destes ciclos. Os pormenores deste teste estão na Figura 19:



**Figura 19.** Fluxograma do teste de estabilidade.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Preparação dos materiais pelo método de microemulsão

O sistema microemulsionado usado para a síntese das nanopartículas era formado por AOT/n-heptano/solução aquosa dos precursores metálicos. Ao final da síntese, durante a filtração, foi observado que o resíduo da microemulsão das sínteses PtFe, PtFeCo, PtFeNi apresentou uma coloração amarelada, enquanto os resíduos coletados da síntese de PtCo e PtNi eram completamente incolores. A cor amarelada do resíduo da microemulsão indica a redução incompleta dos íons ferro durante o processo de síntese. Tal fato foi observado anteriormente em nosso grupo de pesquisa. Malheiro et al. constataram que, quando a síntese de partículas de PtFe se realiza no sistema ternário AOT/heptano/água, o teor de Fe nas partículas é inferior ao valor nominal. Uma solução encontrada para aumentar esta incorporação do Ferro na liga de Pt foi o uso de um co-surfactante, o n-butanol [22]. No entanto, a síntese de materiais trimetálicos não foi feita em microemulsões AOT/n-butanol/n-heptano/água, uma vez que as mesmas apresentam uma região de composição muito estreita na qual as micelas são estáveis [24]. Portanto, apesar de possibilitar maior incorporação dos metais Fe, Ni e Co na rede cristalina da Pt, o uso de um co-surfactante na síntese de materiais ternários poderia resultar em materiais aglomerados com grande tamanho de partículas e, por isso, tal possibilidade foi desconsiderada. Na Tabela 1 são mostrados todos os materiais sintetizados neste trabalho.

**Tabela 1.** Composição nominal dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores	% em átomos			
	Pt	Fe	Ni	Co
Pt/C	100	0	0	0
PtFe/C	70	30	0	0
PtNi/C	70	0	30	0
PtCo/C	70	0	0	30
PtFeCo/C	70	15	0	15
PtFeNi/C	70	15	15	0
PtFeCo/C TTH2*	70	15	0	15
PtFeNi/C TTH2*	70	15	15	0

\* Materiais tratados em atmosfera redutora de hidrogênio, a 150 °C, por 1 hora.

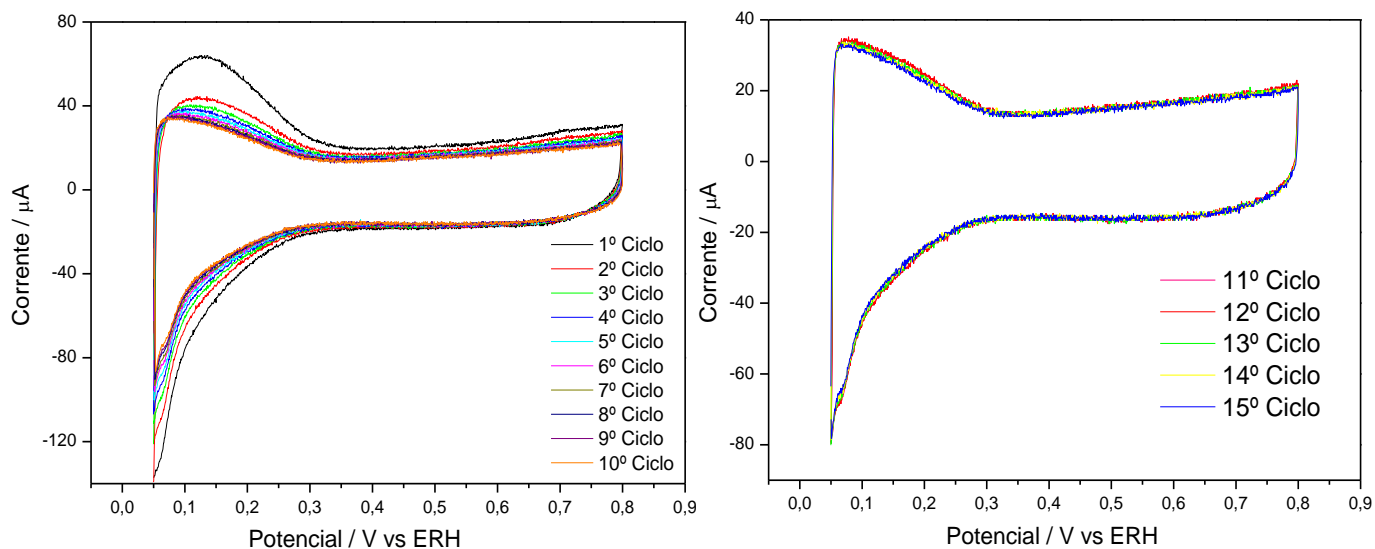
## 4.2 Validação das medidas eletroquímicas

Cronologicamente, uma das primeiras etapas deste trabalho foi o aprendizado referente às medidas de voltametria cíclica (VC) e das curvas de polarização da RRO. Para que estas medidas possam ser consideradas válidas, é de extrema importância que os experimentos sejam reproduzíveis. Todavia, a reprodução destas medidas envolve algumas dificuldades associadas à preparação sobre um eletrodo de carbono vítreo da camada ultrafina de catalisador, a qual deve ser o mais homogênea possível. Além do mais, o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) deve ser preparado com certa antecedência para que o potencial de referência seja estável. Antes dos experimentos, o potencial do ERH era sempre comparado contra o potencial de um eletrodo de  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ . A limpeza de todos os aparatos utilizados nos experimentos foi outro passo essencial para se atingir medidas reproduzíveis. Em geral, as vidrarias foram lavadas em solução alcoólica de hidróxido de potássio, em solução sulfonítrica e enxaguadas em água ultrapura.

Em relação à voltametria cíclica, inicialmente as varreduras eram realizadas no intervalo de potencial de 50 a 1000 mV e o terceiro ciclo era registrado. No entanto, mesmo seguindo disciplinadamente o procedimento de limpeza e preparação das camadas ultrafinas, raramente era possível se obter uma medida reproduzível. Para explicar a dificuldade na reprodução das medidas, foi levantada a hipótese de que os catalisadores preparados seriam instáveis. De fato, Shao et al. [75] demonstraram que metais não nobres como o Fe, Ni e Co podem sofrer dissolução em potenciais próximos a 1000 mV. Por este motivo, as voltametrias cíclicas passaram a ser realizadas de 50 a 800 mV. Neste novo intervalo de potencial foi possível obter resultados experimentais mais reproduzíveis, mas mesmo assim ainda ocorria certa variação entre os voltamogramas.

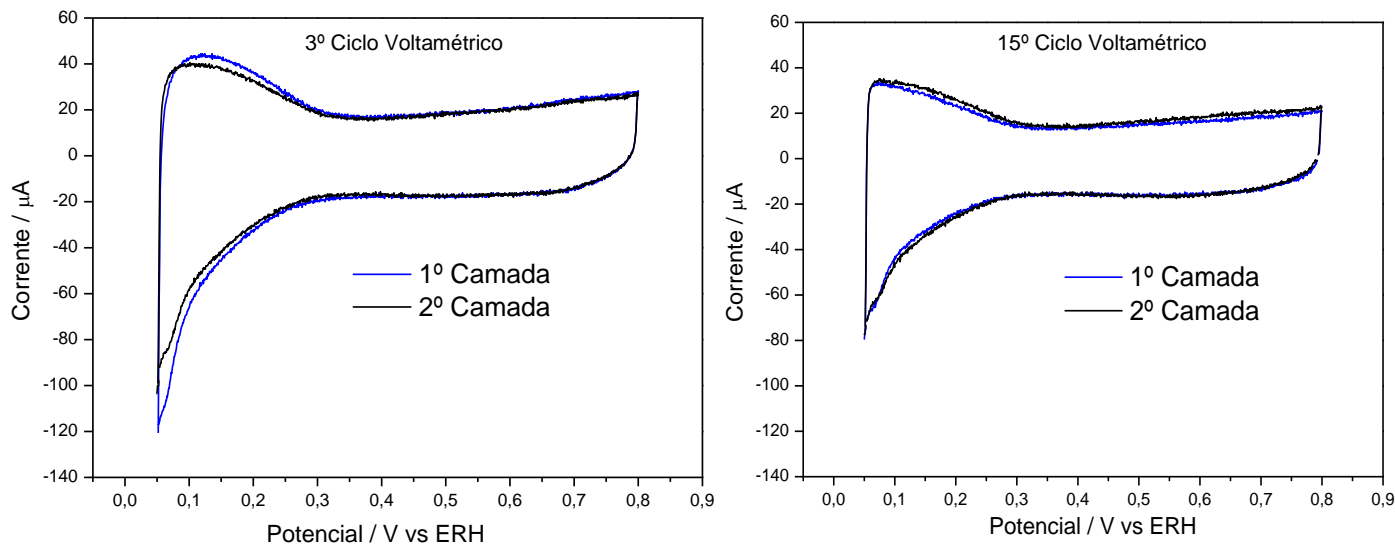
Foi então observado que nos primeiros 10 ciclos de voltametria a superfície do catalisador sofre uma espécie de reorganização, sendo que do 11<sup>o</sup> ao 15<sup>o</sup> ciclo a superfície do material aparenta ter se estabilizado (Figura 20).





**Figura 20.** Primeiros 15 ciclos de voltametria obtidos para o catalisador PtFeCo/C. As varreduras de potencial foram realizadas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio.

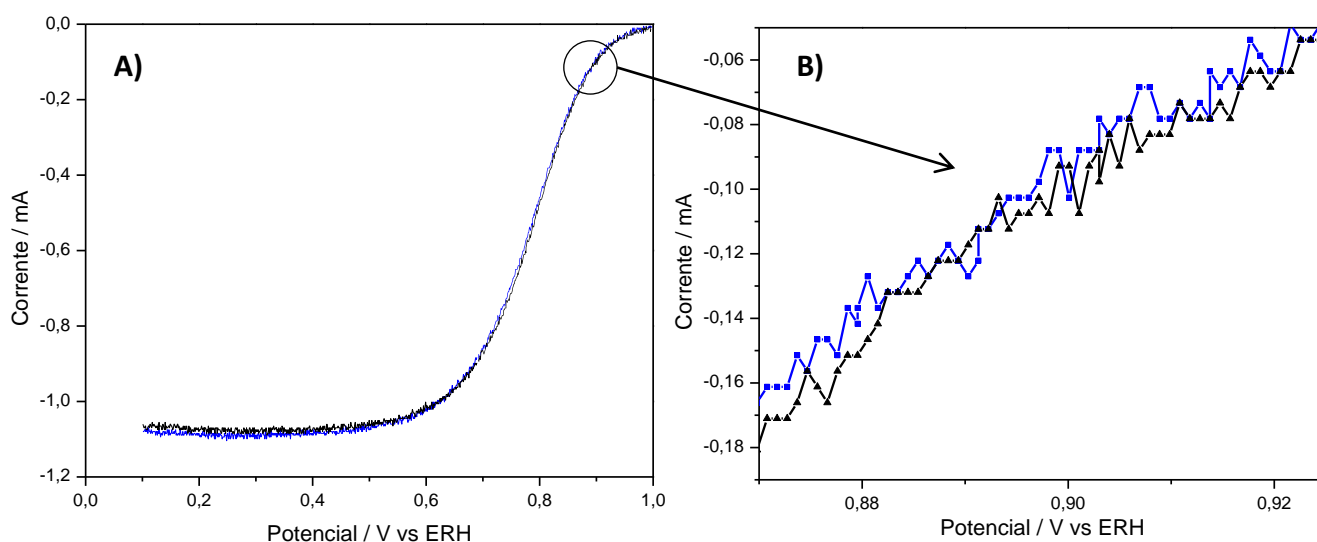
Por conseguinte, quando o 3º ciclo era utilizado para comparação de duas diferentes camadas ultrafinas do mesmo catalisador, os voltamogramas eram ligeiramente diferentes. Entretanto, como ilustrado na figura 21, quando o 15º ciclo era comparado, os voltamogramas se mostravam praticamente idênticos.



**Figura 21.** Comparação entre duas camadas ultrafinas preparadas a partir do mesmo catalisador, PtFeCo/C, no 3º e no 15º ciclo voltamétrico. As varreduras de potencial foram realizadas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio.

Pelos motivos citados, as voltametrias de todos os materiais estudados neste trabalho foram feitas em duplicata e apresentaram o mesmo grau de reprodutibilidade observado na Figura 21; o 15º ciclo foi registrado e a varredura de potencial foi realizada de 50 a 800 mV.

Em todos os experimentos realizados, as medidas de voltametria cíclica precederam as curvas de redução do oxigênio. Ou seja, a mesma camada ultrafina de catalisador, que havia sido submetida a 15 ciclos voltamétricos, era então utilizada nas medidas de RRO. Por isso, uma vez atingida a reprodutibilidade nas voltametrias cíclicas, as curvas de redução do oxigênio também se mostraram reprodutíveis. Nesta técnica, foi registrado o segundo ciclo de uma varredura de potencial de 100 a 1000 mV. Um exemplo de um experimento em duplicata das curvas de RRO é mostrado na Figura 22.



**Figura 22. A)** Duplicata de uma curva de polarização para RRO do catalisador PtFeCo/C. **B)** Ampliação da imagem na região em torno de 0,9 V. Varredura de potencial realizada a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com oxigênio, a 2500 rpm.

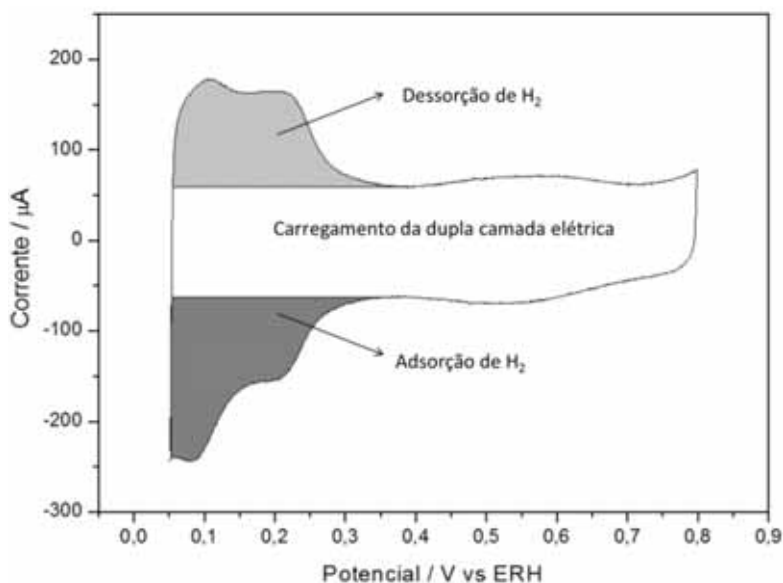
Após o aprendizado e validação das medidas eletroquímicas, foi possível prosseguir com o cronograma desta pesquisa e promover uma comparação adequada entre as propriedades eletrocatalíticas dos diversos materiais estudados.

### 4.3 Validação do método de microemulsão

Nesta seção será feita a comparação entre um catalisador preparado pelo método de microemulsão (Pt/C ME) e um catalisador comercial (Pt/C E-TEK). Ambos os materiais são constituídos por 80 % de carbono (em massa) e 20 % de platina. A partir desta comparação, será investigado se as nanopartículas preparadas pelo método de microemulsão apresentam propriedades catalíticas comparáveis com os atuais catalisadores no mercado.

A primeira propriedade a ser comparada será a área superficial de platina dos dois materiais. Em eletrocatalise, a área superficial total do catalisador esta relacionada à área do suporte (carbono ativo), por isso, ela não é relevante. Neste caso, é importante

investigar a área superficial do material eletroquimicamente ativo, a platina, sobre a qual a reação de redução do oxigênio irá realmente ocorrer. Segundo Trasatti e Petrii [76], a área de platina exposta à solução eletrolítica pode ser calculada a partir do processo de dessorção do hidrogênio, estudado por meio da técnica de voltametria cíclica. Na Figura 23, em um voltamograma do catalisador comercial Pt/C E-TEK, estão destacados os processos de dessorção e adsorção do hidrogênio, assim como o processo de carregamento da dupla camada elétrica.

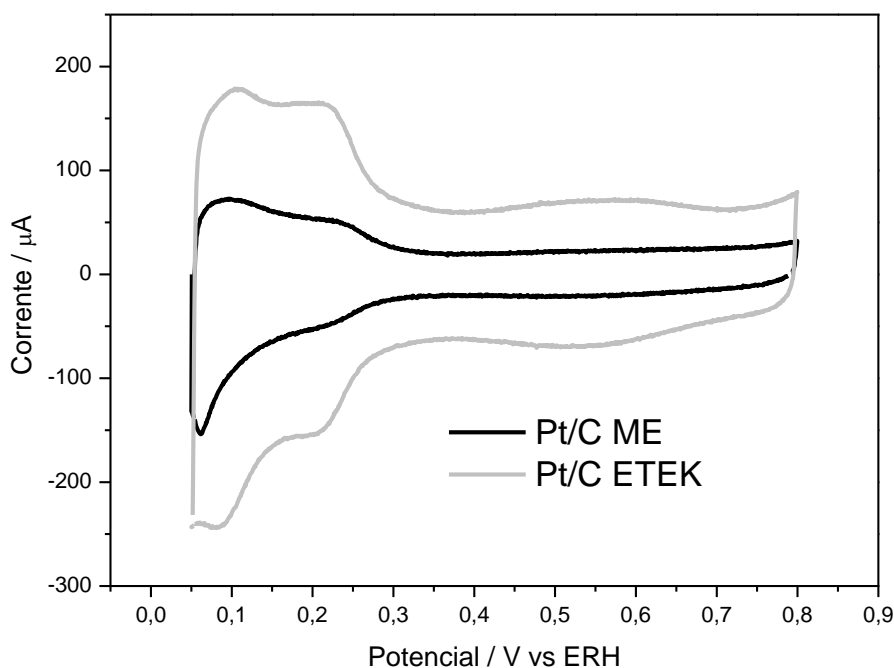


**Figura 23.** Voltametria cíclica obtida para o catalisador comercial Pt/C E-TEK. As regiões dos processos de dessorção e adsorção do  $H_2$ , juntamente com a área relativa ao carregamento da dupla camada estão destacadas. Varredura de potencial realizada a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio.

Estudos teóricos indicam que a carga do processo de dessorção de hidrogênio está relacionada com a quantidade de sítios de platina presentes na superfície do material, cada  $210 \mu\text{C}$  de carga correspondem a  $1 \text{ cm}^2$  de Pt [76]. Portanto, ao se integrar a região de dessorção de hidrogênio, descontando a contribuição da dupla camada elétrica, é possível estimar a área de platina exposta à solução. Seguindo este procedimento, a área de Pt foi calculada para os catalisadores Pt/C ME e Pt/C E-TEK, a partir dos voltamogramas ilustrados na Figura 24. O resultado destes cálculos é mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Área ativa de Pt dos catalisadores sintetizado (Pt/C ME) e comercial (Pt/C E-TEK).

Catalisador	Carga de $H_2$ dessorvido ( $\mu\text{C}$ )	Área de Pt ativa no eletrodo de trabalho ( $\text{cm}^2$ )	Área superficial de Pt ( $\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ )
Pt/C ME	175	0,83	14,6
Pt/C E-TEK	415	1,98	34,6

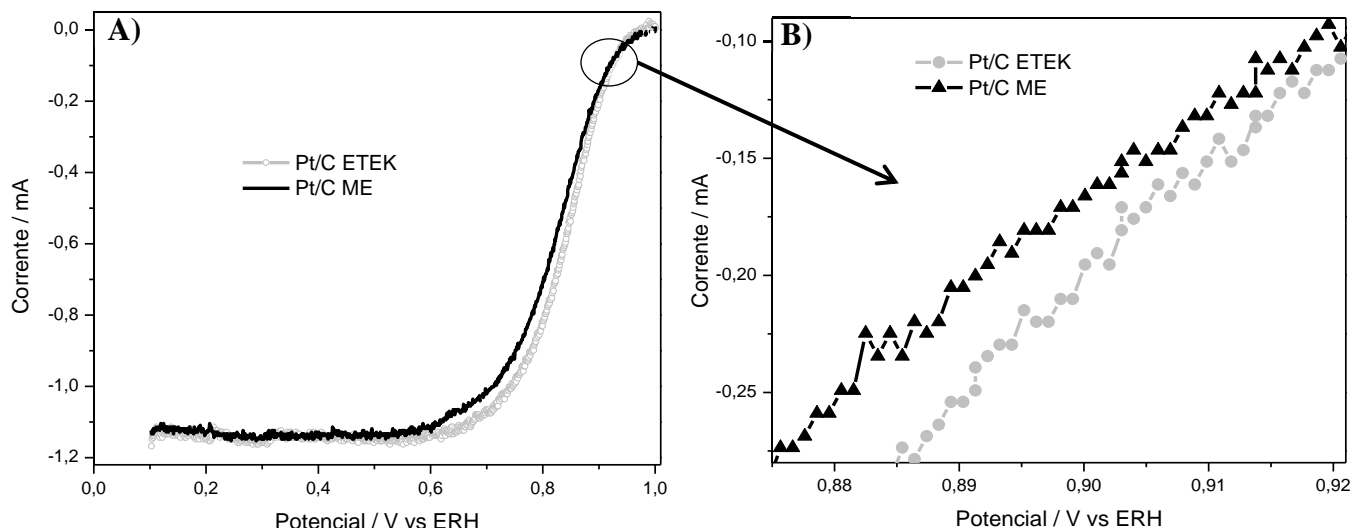


**Figura 24.** Voltametrias cíclicas do catalisador preparado pelo método da microemulsão (Pt/C ME) e do catalisador comercial (Pt/C E-TEK). Varreduras de potencial realizadas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio.

Na Figura 24, observa-se que o catalisador preparado por microemulsão possui área superficial de platina inferior à do catalisador Pt/C E-TEK. Isto indica que o catalisador comercial provavelmente possui nanopartículas de Pt com menor tamanho, ou distribuídas de forma mais uniforme sobre o suporte, em relação ao catalisador preparado.

Nos voltamogramas, outro aspecto interessante de se observar é a diferença de carga referente ao carregamento da dupla camada elétrica (DCE) entre os materiais analisados. Esta diferença na DCE poderia indicar que o suporte de carbono do catalisador comercial possui maior área superficial que aquele utilizado em nossas sínteses. Ou até mesmo, isto poderia significar que existe uma maior quantidade de impurezas no catalisador Pt/C E-TEK. De fato, observa-se que a região de carregamento da DCE do catalisador Pt/C ME segue praticamente uma linha reta. Em contrapartida, por volta de 0,5 V, observa-se certa curvatura no voltamograma do Pt/C E-TEK, que poderia indicar um processo de oxido-redução de alguma impureza. Isto faria sentido ao se considerar que catalisadores comerciais são normalmente sintetizados a partir de reagentes mais baratos, com menor grau de pureza.

No entanto, a real avaliação dos catalisadores se dá por meio das curvas de redução de oxigênio, mostradas na Figura 25.

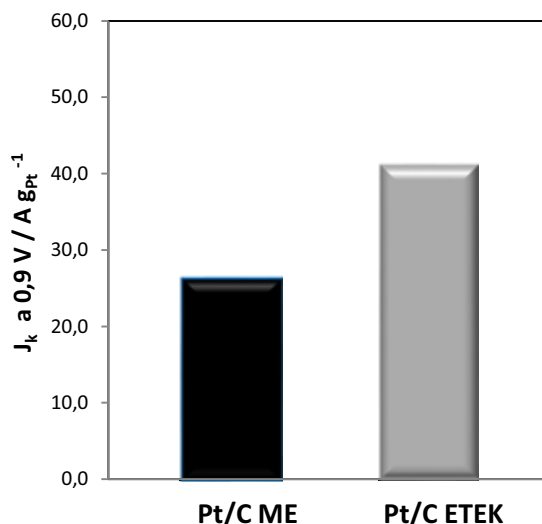


**Figura 25. A)** Curvas de polarização para a RRO do catalisador preparado pelo método da microemulsão (Pt/C ME) e do catalisador comercial (Pt/C E-TEK). **B)** Ampliação da imagem na região em torno de 0,9 V. Varredura de potencial realizada a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com oxigênio, a 2500 rpm.

Em uma curva de RRO, como aquelas ilustradas na Figura 25, em altos sobrepotenciais (de 0,1 V a  $\sim 0,45$  V na figura) a corrente observada é controlada pelo transporte de massa, a difusão das moléculas de oxigênio do seio da solução para a superfície do eletrodo, e é denominada “**corrente limite ou  $i_L$** ”. Em sobrepotenciais baixos a corrente é determinada pela cinética da RRO e depende da atividade do catalisador, e é denominada “**corrente cinética ou  $i_k$** ”. Utilizando-se a equação de Koutecky-Levich, Equação 6, a partir das correntes registradas ( $i$ ) em 0,9 V, foi calculada a corrente cinética ( $i_k$ ), eliminando-se a contribuição do transporte de massa ( $i_L$ ) [77].

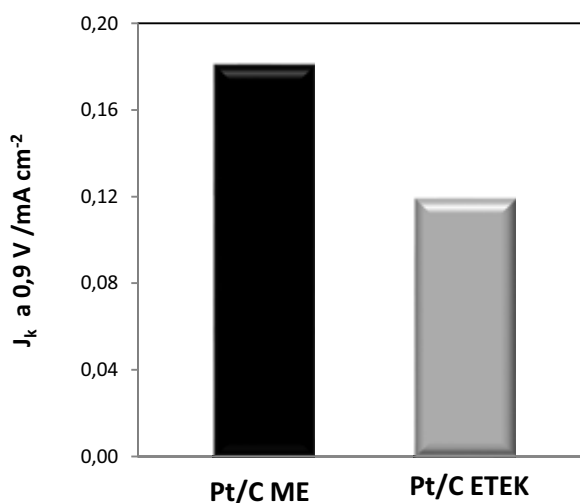
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad \longrightarrow \quad i_k = \frac{i \times i_L}{i_L - i} \quad (6)$$

Em seguida, para os dois catalisadores, as correntes cinéticas em 0,9 V foram normalizadas pela massa de platina no eletrodo de trabalho. Considerando-se que o eletrodo de trabalho possui uma área geométrica de  $0,196 \text{ cm}^2$ , e há uma carga de  $28 \mu\text{g}$  de metal por  $\text{cm}^2$ , estima-se uma massa de  $5,71 \mu\text{g}$  de Pt sobre o eletrodo de trabalho, para ambos os catalisadores. Ao se dividir a corrente cinética por esta massa de Pt, foi possível determinar a atividade mássica ( $A_{\text{Pt}}^{-1}$ ), ilustrada na Figura 26.



**Figura 26.** Atividade mássica para a RRO do catalisador preparado pelo método de microemulsão (Pt/C ME) e do catalisador comercial (Pt/C E-TEK), 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 oxigênio.

Como era de se esperar, o catalisador comercial apresentou melhor atividade mássica devido a sua maior área superficial de Pt. Todavia, a área superficial do catalisador Pt/C E-TEK é 2,4 vezes superior à área do Pt/C ME, enquanto a atividade mássica do Pt/C E-TEK é apenas 1,6 vezes superior à atividade do Pt/C ME. Ou seja, em média os átomos de Pt do catalisador preparado por microemulsão são mais ativos para a RRO que os átomos de Pt do catalisador comercial. Isto pode ser mais bem visualizado ao se normalizar a corrente cinética pela área de Pt no eletrodo de trabalho. Este tipo normalização é denominado atividade específica, a qual é ilustrada na Figura 27.



**Figura 27.** Atividade específica para a RRO do catalisador preparado pelo método de microemulsão (Pt/C ME) e do catalisador comercial (Pt/C E-TEK), 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 oxigênio.

Nota-se que o catalisador Pt/C ME possui melhor atividade específica. Talvez isto possa ser explicado pelo fato de que o catalisador comercial possui uma maior quantidade de impurezas, segundo os indícios observados nos voltamogramas cíclicos. Entretanto, para implicações práticas, o catalisador Pt/C E-TEK ainda é o melhor, por apresentar maior atividade mássica.

Portanto, a diferença entre estes dois tipos de normalização abordados é que a atividade mássica representa implicações práticas no contexto da redução eletroquímica do oxigênio, uma vez que o custo dos eletrodos depende da quantidade de platina utilizada. Por outro lado, a atividade específica é uma medida mais significativa no âmbito científico, pois ela representa a atividade eletrocatalítica dos átomos de platina na superfície da partícula, a qual pode ser correlacionada com as propriedades estruturais dos eletrocatalisadores.

De qualquer forma, o propósito desta seção foi mostrar que é possível se preparar catalisadores de Pt/C pelo método da microemulsão com propriedades eletrocatalíticas semelhantes às dos catalisadores de Pt/C encontrados no mercado atualmente. Deste modo, o método de síntese utilizado neste trabalho foi validado. Sendo assim, será possível dar continuidade à análise dos catalisadores sintetizados.

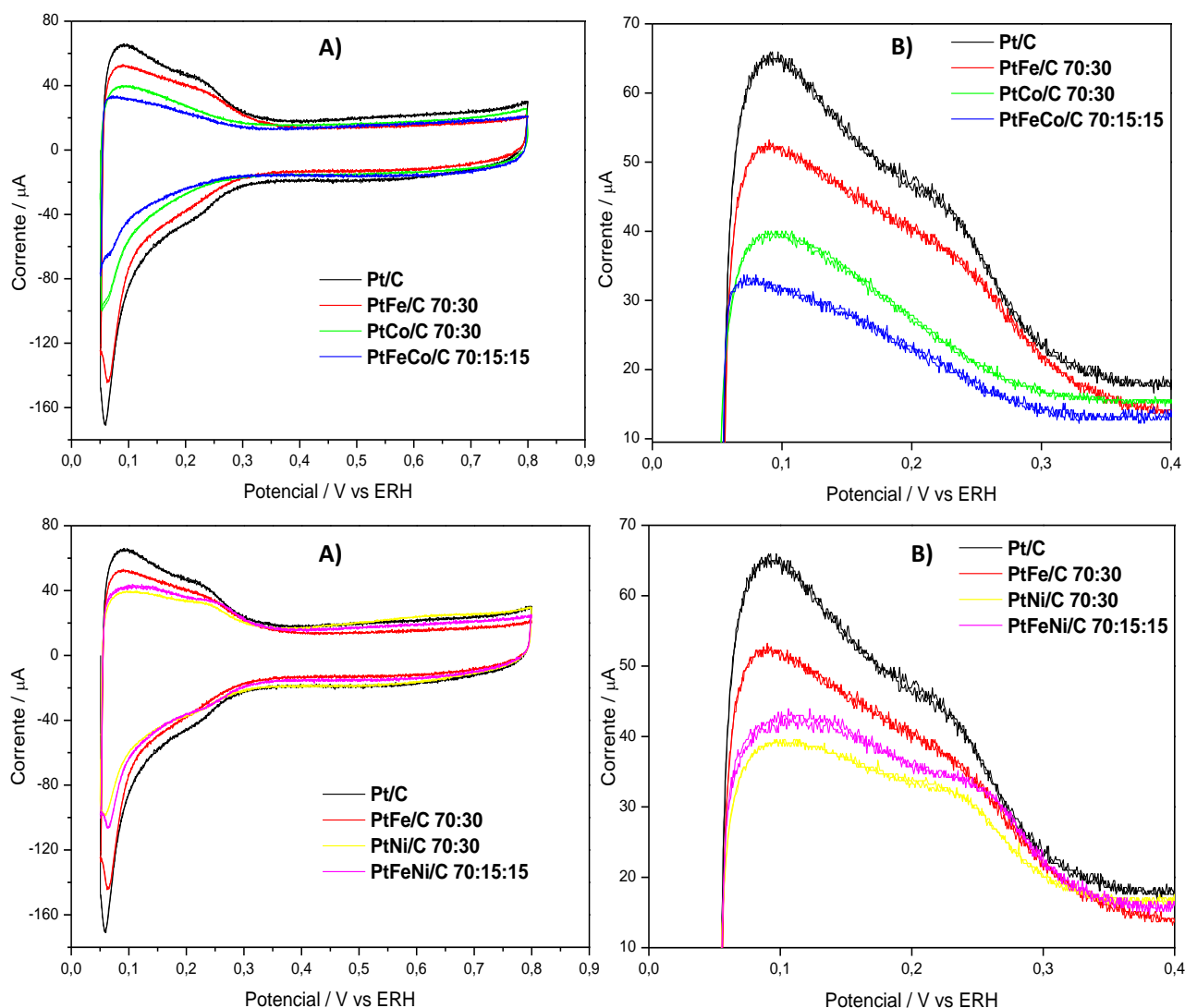
#### **4.4 Catalisadores sem tratamento térmico**

Nesta seção, será primeiramente avaliado o desempenho eletrocatalítico dos materiais PtFeCo/C e PtFeNi/C por meio da comparação com seus respectivos catalisadores binários e com a Pt/C. Posteriormente, na procura de se explicar as diferentes atividades catalíticas observadas, será investigado o mecanismo da RRO sobre cada material, assim como serão estudadas algumas propriedades físicas relevantes, como a estrutura cristalina, morfologia e estrutura eletrônica dos catalisadores sintetizados, sem tratamento térmico.

##### **4.4.1 Determinação da atividade eletrocatalítica para a RRO**

###### **4.4.1.1 Voltametria cíclica**

Como discutido anteriormente, o primeiro passo para se avaliar a atividade específica frente à RRO consiste na determinação da área de Pt ativa. Isto pôde ser realizado por meio dos voltamogramas ilustrados na Figura 28.



**Figura 28.** A) Voltametria cíclica para os catalisadores sintetizados por microemulsão: Pt/C, PtFe/C 70:30, PtCo/C 70:30, PtNi/C 70:30, PtFeCo/C 70:15:15 e PtFeNi/C 70:15:15. B) Ampliação da imagem na região dos voltamogramas que representa o processo de dessorção do hidrogênio. Varredura de potencial realizada a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio.

Observa-se na Figura 28 que o perfil voltamétrico dos catalisadores binários e ternários é similar ao do catalisador de Pt/C. Em todos os casos, na região de potencial 50-400 mV (vs. ERH) são observados os processos de adsorção e dessorção de hidrogênio.

Integrando-se os picos de dessorção do hidrogênio e descontando-se a contribuição da dupla camada elétrica, segundo os cálculos anteriormente discutidos, a área superficial de Pt foi calculada para todos os materiais sintetizados, cujos valores são mostrados na Tabela 3.



**Tabela 3.** Área ativa de Pt de todos os catalisadores sintetizados

Catalisador	Carga de H <sub>2</sub> desorvido (µC)	Área de Pt ativa no eletrodo de trabalho (cm <sup>2</sup> )	Área superficial de Pt (m <sup>2</sup> g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )
Pt/C	175	0,83	14,6
PtFe/C 70:30	98,6	0,47	9,32
PtFeNi/C 70:15:15	94,1	0,46	8,33
PtNi/C 70:30	93,7	0,45	8,85
PtCo/C 70:30	68,7	0,33	6,52
PtFeCo/C 70:15:15	57,4	0,27	5,43

A área superficial de Pt em m<sup>2</sup> g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> foi calculada dividindo-se a área de Pt no eletrodo de trabalho pela massa de Pt no mesmo. Considerando-se que o eletrodo de trabalho possui uma área geométrica de 0,196 cm<sup>2</sup>, e que sobre ele há uma carga de 28,0 µg de metal por cm<sup>2</sup>, e sabendo-se que as massas molares dos metais Pt, Fe, Ni e Co são respectivamente 195,08, 55,84, 58,69 e 58,93 g mol<sup>-1</sup>, estima-se a massa de Pt para cada catalisador, como ilustrado na Tabela 4.

**Tabela 4.** Massa de platina no eletrodo de trabalho.

Catalisador	Massa de Pt no eletrodo de trabalho (µg)
Pt/C	5,71
PtFe/C 70:30	5,09
PtFeNi/C 70:15:15	5,08
PtNi/C 70:30	5,06
PtCo/C 70:30	5,06
PtFeCo/C 70:15:15	5,07

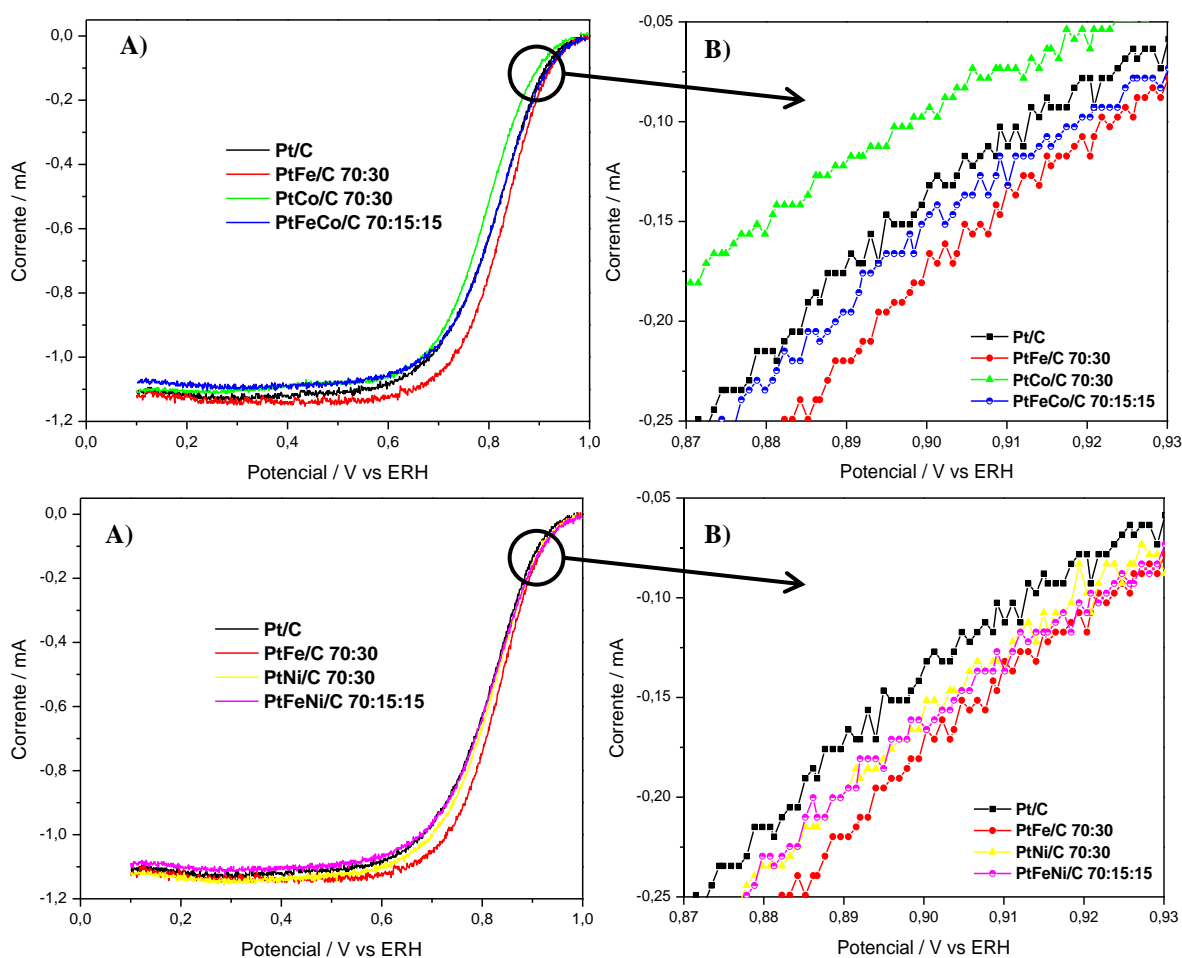
Nota-se que todos catalisadores apresentaram carga de dessorção de hidrogênio adsorvido inferior à da Pt/C. Isto era de se esperar, uma vez que há uma maior massa de Pt sobre o eletrodo de trabalho do catalisador Pt/C.

Vale ressaltar que existe um erro inerente aos valores mostrados na Tabela 4, os quais foram calculados considerando-se que a composição nominal utilizada nas sínteses equivale à composição real. Como discutido na seção 4.1, é bem provável que as composições real e nominal sejam diferentes. Isto poderia explicar porque as áreas de Pt na Tabela 3 não são exatamente proporcionais às massas de Pt na Tabela 4, o

que poderia também ser justificado por diferenças no tamanho dos cristalitos e no nível de aglomeração destes materiais, propriedades que serão abordadas posteriormente no texto. Outro aspecto a se considerar é que, como não há adsorção de hidrogênio sobre Fe, Co ou Ni, seus átomos ou os seus óxidos estão cobrindo os sítios de Pt capazes de adsorver hidrogênio.

#### 4.4.1.2 Curvas de polarização para a RRO

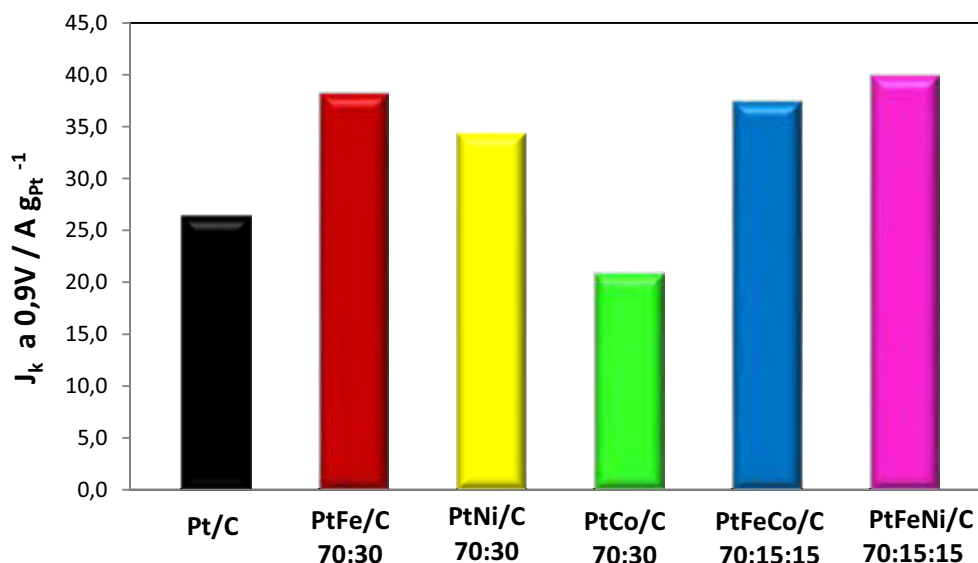
A segunda etapa para se avaliar a atividade dos catalisadores frente à RRO consiste na determinação da corrente cinética, por meio das curvas de polarização mostradas na Figura 29.



**Figura 29** A) Curvas de polarização para a RRO dos catalisadores Pt/C, PtFe/C, PtCo/C, PtNi/C, PtFeNi/C e PtFeCo/C. B) Ampliação da imagem na região em torno de 0,9 V. Varredura de potencial realizada a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com oxigênio, a 2500 rpm.

A partir das correntes coletas em 0,9 V, utilizando-se a equação de Koutecky-Levich (Equação 6), foram calculadas as correntes cinéticas para todos os catalisadores, as quais foram normalizadas pela massa de Pt no eletrodo de trabalho

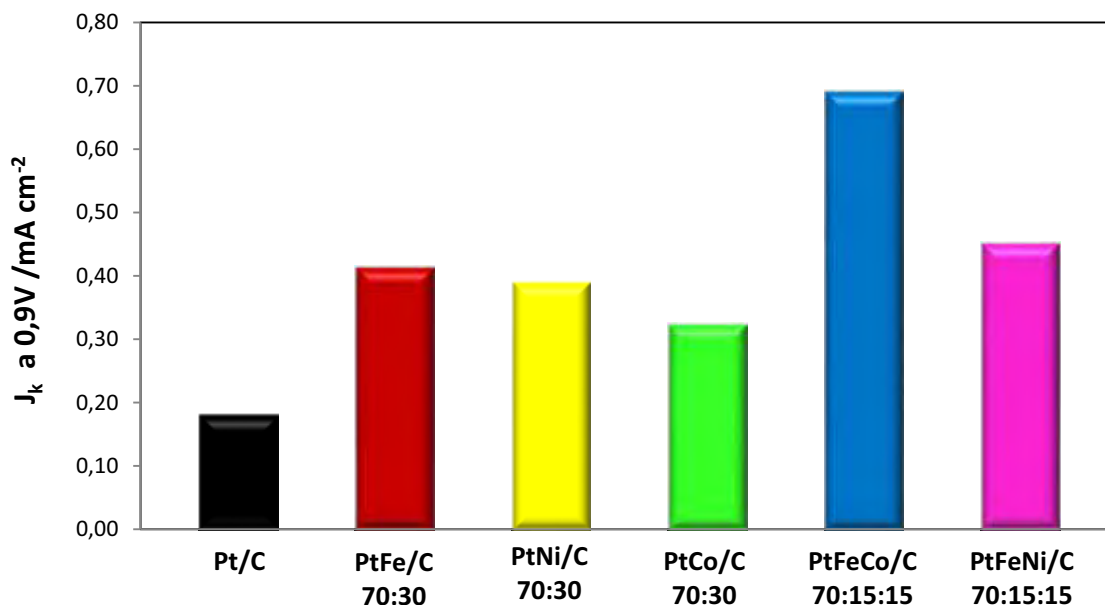
listadas na Tabela 4. Desta forma, foram determinadas as atividades mássicas listadas na Figura 30.



**Figura 30.** Atividade mássica para a RRO dos catalisadores Pt/C, PtFe/C, PtCo/C, PtNi/C, PtFeNi/C e PtFeCo/C, 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 oxigênio.

Na Figura 30, observa-se que o catalisador PtFeNi/C possui atividade mássica 65 % superior ao Pt/C. Isto significa que, com este catalisador ternário, seria possível gerar a mesma potência em uma célula a combustível que com um catalisador Pt/C, utilizando-se cerca de 40 % menos platina! Em vista disto, conclui-se que os catalisadores ternários são realmente interessantes de serem estudados do ponto de vista econômico.

Também é interessante ressaltar que a atividade mássica do PtFeNi/C e do PtFeCo/C é praticamente igual àquela do catalisador comercial Pt/C E-TEK, discutido na seção anterior. No entanto, a área superficial dos catalisadores ternários é cerca de seis vezes menor que a área do catalisador comercial. Em outras palavras, se fosse possível um aumento da área superficial destes materiais, seja por meio do aperfeiçoamento da técnica da microemulsão ou pelo uso de outra técnica de síntese, seria então possível a obtenção de catalisadores muito mais eficientes que os atuais comercializados. Isto é justificado pelo fato de que a atividade específica dos catalisadores binários e ternários é muito superior à atividade do Pt/C, como ilustrado na Figura 31.



**Figura 31.** Atividade específica para a RRO dos catalisadores Pt/C, PtFe/C, PtCo/C, PtNi/C, PtFeNi/C e PtFeCo/C, 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 oxigênio.

Na Figura 31, nota-se claramente que todas as ligas metálicas de PtM e PtMM apresentaram atividade específica superior à da Pt/C. Este resultado está de acordo com diversos trabalhos publicados na literatura [40-50; 76-79].

É importante destacar que o catalisador ternário PtFeNi/C apresentou atividade específica semelhante às dos binários PtNi/C e PtFe/C, sendo que a pequena variação entre os valores de atividade destes materiais pode ser considerada dentro do erro experimental. Logo, não há distinção entre a atividade específica destes catalisadores. Em contraste, o catalisador ternário PtFeCo/C apresentou atividade específica 67 % superior às dos binários PtCo/C e PtFe/C, o que demonstra que existe algum um efeito sinérgico na combinação entre os metais Co e Fe.

Ademais, comparando as densidades de corrente cinética, observa-se que o catalisador trimetálico PtFeCo/C apresentou a maior atividade específica entre todos os catalisadores sintetizados. A atividade específica do catalisador PtFeCo/C foi cerca de 3,6 vezes a atividade da Pt/C e cerca de 1,7 vezes a atividade dos demais catalisadores. Além disso, pesquisas feitas pela empresa General Motors [12] indicam que o desempenho catalítico alvo, para tornar as células a combustível uma tecnologia economicamente viável, gira em torno de 720  $\mu\text{A cm}^{-2}$  de atividade específica. Em contrapartida, o PtFeCo/C apresentou uma atividade de 694  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , um valor muito próximo ao requerido! Todavia, de nada adianta um catalisador apresentar maior atividade que a Pt/C, porém menor durabilidade. Em vista disto, este catalisador foi submetido a um teste de estabilidade, o qual será abordado posteriormente no texto.

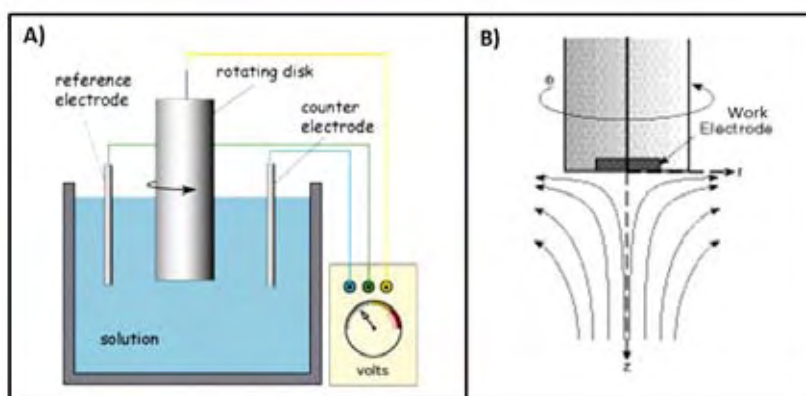
Os resultados apresentados nesta seção provaram a importância de um estudo mais aprofundado das propriedades físico-químicas destes materiais. Caso os materiais sintetizados não apresentassem atividade eletrocatalítica frente à RRO, não seria justificável submetê-los ao estudo do mecanismo de reação, ao DRX, MET e XAS. Todavia, este não foi o caso.

Portanto, as subseções posteriores serão dedicadas à investigação do que provavelmente é a questão mais pertinente deste estudo: porque os materiais sintetizados apresentaram diferentes atividades catalíticas frente à RRO?

#### 4.4.2 Estudo do mecanismo de reação

##### 4.4.2.1 Diagramas de Levich e Koutecky-Levich

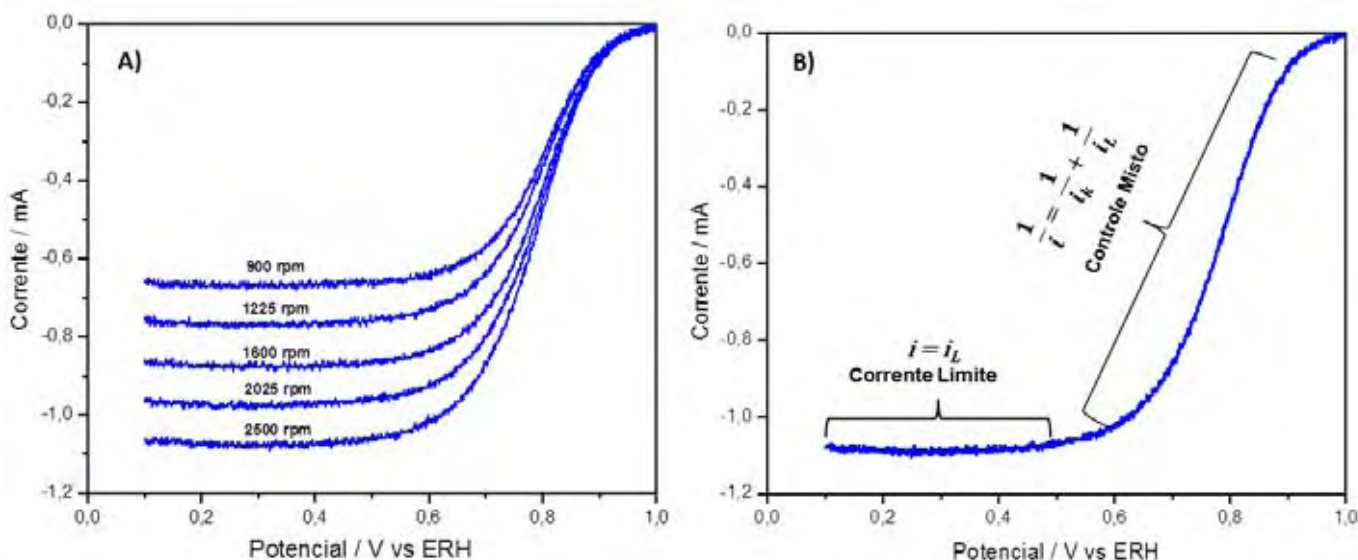
O estudo do mecanismo de reação da RRO é geralmente realizado por meio do método de eletrodo de disco rotatório (EDR), uma técnica de convecção forçada que permite controlar o transporte de massa desde o interior da solução eletrolítica até a superfície do eletrodo [77]. O esquema de um EDR é mostrado na Figura 32.



**Figura 32. A)** Esquema da célula eletroquímica utilizada para o estudo do mecanismo da RRO. **B)** Representação do processo convectivo que envolve o transporte de massa do interior da solução eletrolítica à superfície do eletrodo de trabalho [78].

Os ensaios de EDR foram realizados aplicando diferentes velocidades de rotação (900 – 2500 rpm), a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  num intervalo de potências de 0,1 a 1,0 V, em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , saturadas com  $\text{O}_2$ . Um conjunto representativo das curvas de polarização para RRO em diferentes velocidades de rotação para o catalisador PtFeCo/C é mostrado na Figura 33A .

Em potenciais menores que 0,5 V, a RRO é limitada pelo transporte das moléculas de oxigênio até a superfície do eletrodo. Entre 0,5 e 0,95 V a velocidade da reação é controlada tanto pelo transporte de massa como pela energia de ativação requerida para a RRO (controle misto), como indicado na Figura 33B.



**Figura 33. A)** Curvas de polarização para a RRO sobre o catalisador PtFeCo/C em diferentes velocidades de rotação (rpm). **B)** Regiões da curva de polarização, em 2500 rpm, controladas apenas pelo transporte de massa ( $i_L$ ) e que apresentam controle misto. Varredura de potencial realizada a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com oxigênio.

Processos difusionais, como aqueles estudados com o eletrodo de disco rotatório, são geralmente descritos pela primeira e segunda leis de Fick. A resolução das leis de Fick, por meio de uma transformada de Laplace, levou Levich a escrever uma equação capaz de correlacionar a corrente limite ( $i_L$ ) com a velocidade angular ( $\omega$ ) do disco rotatório [77]:

$$i_L = 0,62nFAD^{2/3}v^{-1/6}C_{O_2}\omega^{1/2} \tag{7}$$

**Tabela 5.** Parâmetros utilizados na Equação 7 [79].

Parâmetros da Equação de Levich	
Constante de Faraday	$F = 9,65 \cdot 10^7 \text{ mA s mol}^{-1}$
Área do eletrodo de trabalho	$A = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$
Coefficiente de difusão do $\text{O}_2$	$D = 1,40 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Viscosidade cinemática do eletrólito	$\nu = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Solubilidade do $\text{O}_2$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	$C_{O_2} = 1,10 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$
Coefficiente angular do diagrama de Levich	$B = i_L \omega^{-1/2} = 0,62FAD^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2} n$
Número de elétrons na RRO	$n = B (0,62FAD^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2})^{-1}$

A Equação 7 descreve que, nas regiões de potencial onde a velocidade da RRO é controlada unicamente pela transferência de massa, a corrente ( $i_L$ ) varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade angular do disco rotatório ( $\omega^{1/2}$ ), como se observa nos gráficos de Levich na Figura 34.

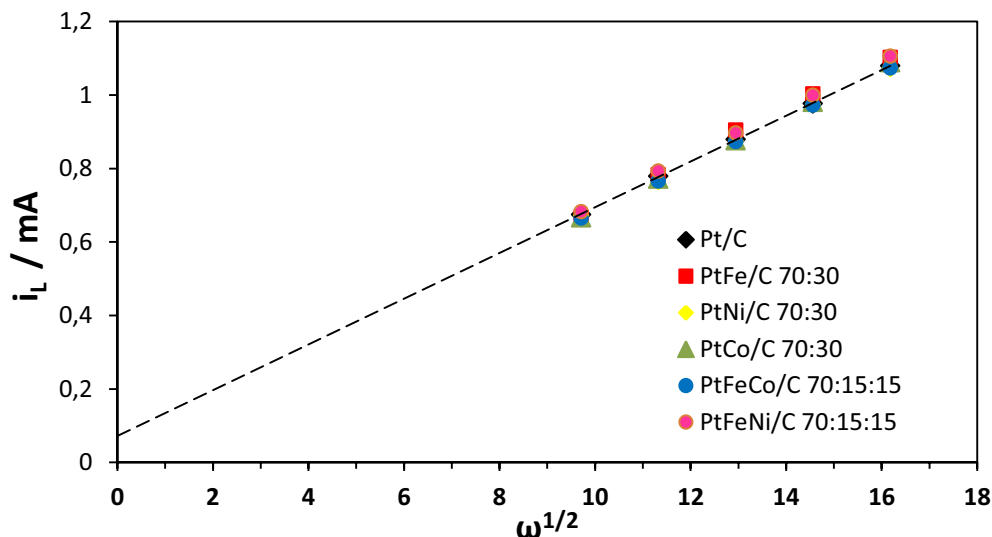


Figura 34. Diagrama de Levich para RRO de todos catalisadores preparados.

Nota-se que todos catalisadores sintetizados seguem o comportamento descrito pela equação de Levich, exceto no que diz respeito ao coeficiente linear, o qual não intercepta a origem no eixo das coordenadas cartesianas ( $i_L \neq 0$  quando  $\omega \rightarrow 0$ ). Em outras palavras, isto significa que quando a rotação do disco é nula, a corrente limite observada ainda é maior que zero. Paulus et al. [80] justificam este fenômeno baseando-se no fato de que a equação de Levich descreve o comportamento de um disco liso de platina, e não uma camada ultrafina de catalisador, a qual apresenta certa rugosidade. Devido a esta rugosidade, o oxigênio molecular sofre difusão através do filme catalítico. Assim, quanto maior a espessura e rugosidade deste filme, maior será o coeficiente linear observado no gráfico de Levich. Como todos os catalisadores apresentaram coeficientes lineares próximos, isto prova que as camadas ultrafinas foram feitas de forma consistente e reprodutível.

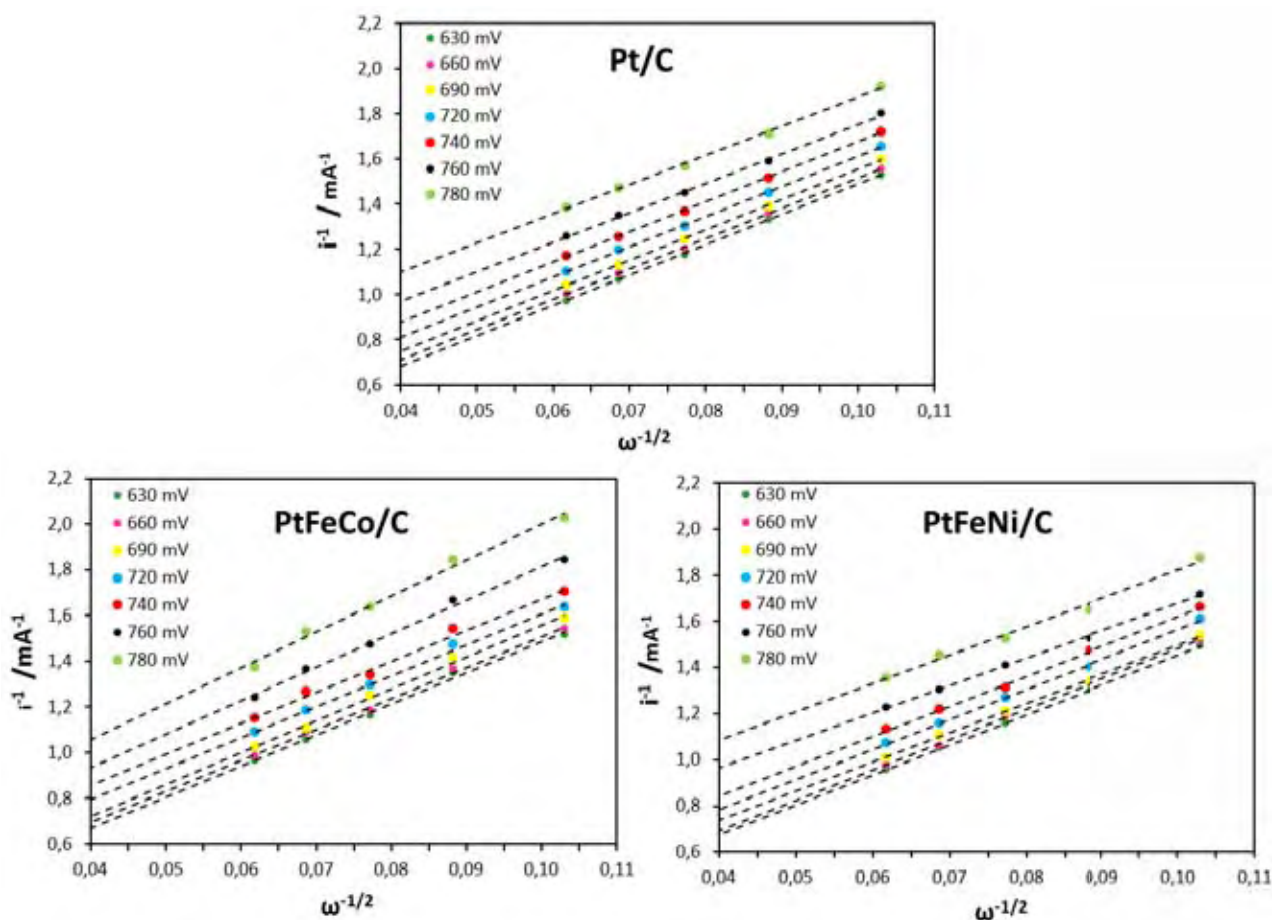
Os gráficos de Levich permitem avaliar a RRO nas regiões de potencial controladas exclusivamente pelo transporte de massa. Por meio dos parâmetros mostrados na Tabela 5 e do coeficiente angular (B), calculado pela regressão linear dos pontos da Figura 34, o número médio de elétrons (n) envolvidos na RRO foi estimado. O resultado obtido indica que o mecanismo envolvido na RRO ocorre majoritariamente via 4 elétrons em todos os materiais estudados.

Por outro lado, o estudo do mecanismo da RRO nas regiões de potencial de controle misto se dá por meio da equação de Koutecky-Levich, Equação 6. A substituição da Equação 7, na Equação 6, permite o estudo do número de elétrons (n) envolvidos na RRO nestes potenciais:



$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0,62nFAD^{2/3}v^{-1/6}C_o^0} X \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (8)$$

onde  $i$  é a corrente registrada,  $i_k$  é a corrente puramente cinética, 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 35 mostra o conjunto de diagramas de Koutecky-Levich para os catalisadores PtFeCo/C, PtFeNi/C e Pt/C.



**Figura 35.** Diagramas de Koutecky-Levich para os catalisadores PtFeCo/C, PtFeNi/C e Pt/C em diferentes potenciais.

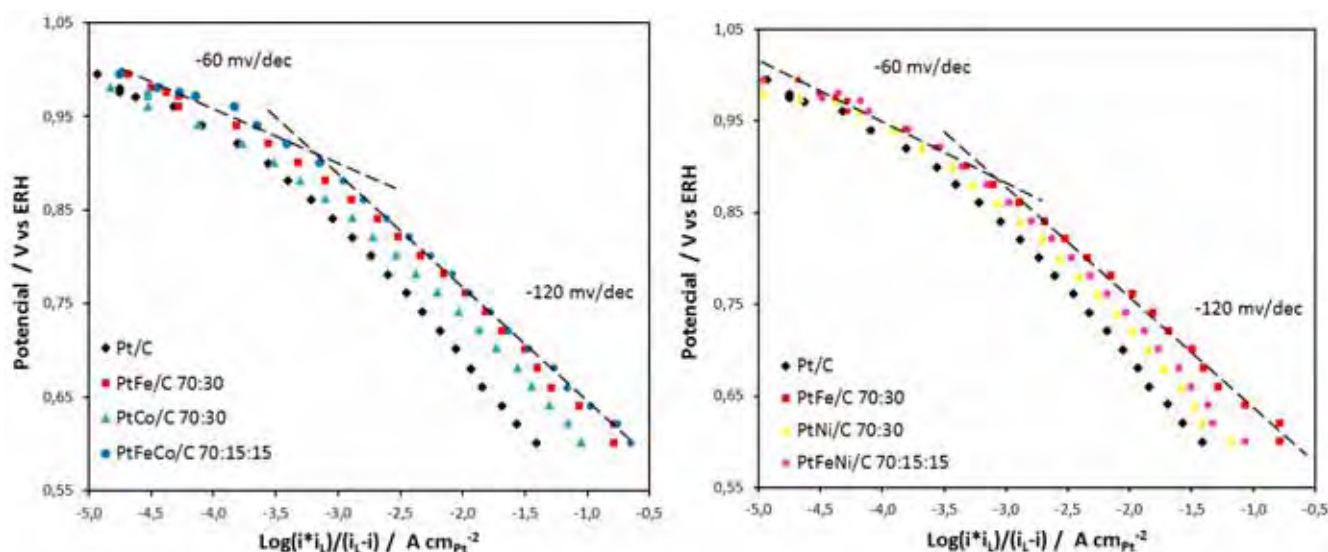
Observa-se que os diagramas de Koutecky-Levich para os três catalisadores exibem comportamento linear com coeficientes angulares muito próximos para todos os potenciais. Basicamente, isto significa que o mecanismo da RRO ocorre majoritariamente via 4 elétrons em todos os potenciais na região de controle misto. Por conseguinte, não é possível explicar a diferença na atividade catalítica destes materiais baseando-se apenas no mecanismo de reação. Os catalisadores binários também



exibiram comportamento semelhante, por isso seus diagramas de Koutecky-Levich foram omitidos.

#### 4.4.2.2 Curvas de Tafel

Como já mencionado, as correntes puramente cinéticas são obtidas quando as correntes medidas na curva de polarização são corrigidas pelo transporte de massa. As curvas de Tafel (potencial em função do logaritmo da corrente cinética) são mostradas na Figura 36.



**Figura 36.** Curvas de Tafel corrigida por transporte de massa para a RRO. Varredura de potencial realizada a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com oxigênio, a 2500 rpm.

Observa-se nas curvas de Tafel duas regiões com coeficientes angulares distintos. Em regiões de baixos sobrepotenciais ( $E > 0,90 \text{ V}$ ), a superfície da platina se encontra coberta de óxidos, por isso, menos sítios de  $\text{Pt}^0$  estão expostos à solução, conseqüentemente, o coeficiente angular das curvas de Tafel é menor nesta região ( $-60 \text{ mV/dec}$ ), e a adsorção das moléculas de oxigênio ocorre segundo as isotermas de Temkin. Por outro lado, em sobrepotenciais maiores ( $E < 0,9 \text{ V}$ ), a superfície da platina se encontra livre de óxidos, conseqüentemente observa-se maiores coeficientes angulares nas curvas de Tafel ( $-120 \text{ mV/dec}$ ), e a adsorção do oxigênio passa a seguir as condições da isoterma de Langmuir [80].

Os coeficientes de Tafel foram calculados metodicamente por meio da regressão linear dos pontos nos intervalos de potencial de  $0,9 \text{ V}$  a  $1,0 \text{ V}$  e de  $0,6$  a  $0,9 \text{ V}$ . O resultado destes cálculos encontra-se na Tabela 6.

**Tabela 6.** Coeficientes de Tafel para a RRO sobre os catalisadores estudados.

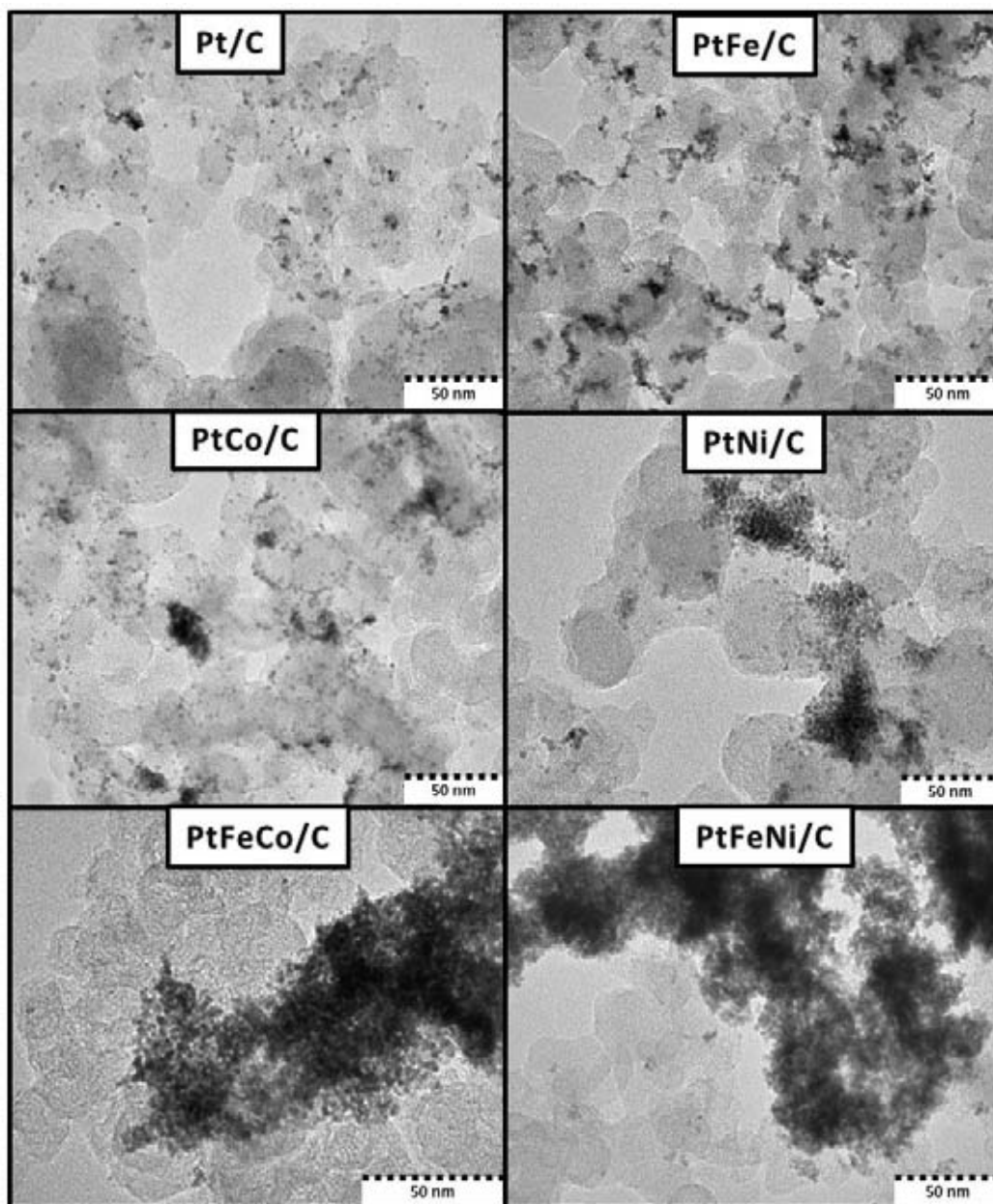
Catalisadores	Coeficiente de Tafel (-mV/dec)	
	0,9 V < E < 1,0 V	0,6 V < E < 0,9 V
Pt/C	65	128
PtNi/C	55	126
PtFeNi/C	59	123
PtCo/C	58	123
PtFe/C	67	121
PtFeCo/C	58	121

As curvas de Tafel mostram que, em diversos potenciais, o catalisador ternário PtFeCo/C permanece como o mais ativo dentre todos os materiais estudados. Além do mais, os coeficientes de Tafel foram muito próximos para todos os catalisadores, o que indica que o mecanismo da reação não muda, independentemente da liga de Pt.

#### 4.4.3 Estudo da morfologia

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para todos os catalisadores são apresentadas na Figura 37. Em geral, para todos os catalisadores observa-se a presença do carbono, que corresponde às grandes manchas cinza claro, e observa-se também que as nanopartículas metálicas, pequenos pontos pretos, estão suportadas sobre o carbono.

O ponto mais interessante na Figura 37 é o modo como as nanopartículas estão distribuídas sobre o carbono. Nota-se que as nanopartículas estão ancoradas sobre o carbono de forma bem distribuídas e uniforme para o catalisador Pt/C. Em sequência, esta distribuição uniforme é observada em menor grau para os catalisadores bimetalícos PtFe/C, PtNi/C, PtCo/C, para os quais pequenos aglomerados de nanopartículas começam a ser observados. Entretanto, nas micrografias dos catalisadores ternários PtFeNi/C e PtFeCo/C, não foi possível observar nenhuma região na qual as nanopartículas não se mostrassem aglomeradas. Aparentemente, o nível de aglomeração das nanopartículas diminui na sequência PtMM > PtM > Pt. Normalmente, neste tipo de pesquisa, é comum levantar a distribuição de tamanho das partículas a partir das micrografias em um histograma. Porém, os catalisadores ternários se mostraram altamente aglomerados, tornando inviável a contagem das nanopartículas para o levantamento de um histograma. Por isso, apesar de ser possível o levantamento de um histograma para os catalisadores binários e para a Pt/C, o mesmo não foi feito, uma vez que o foco deste trabalho é o estudo dos catalisadores ternários.



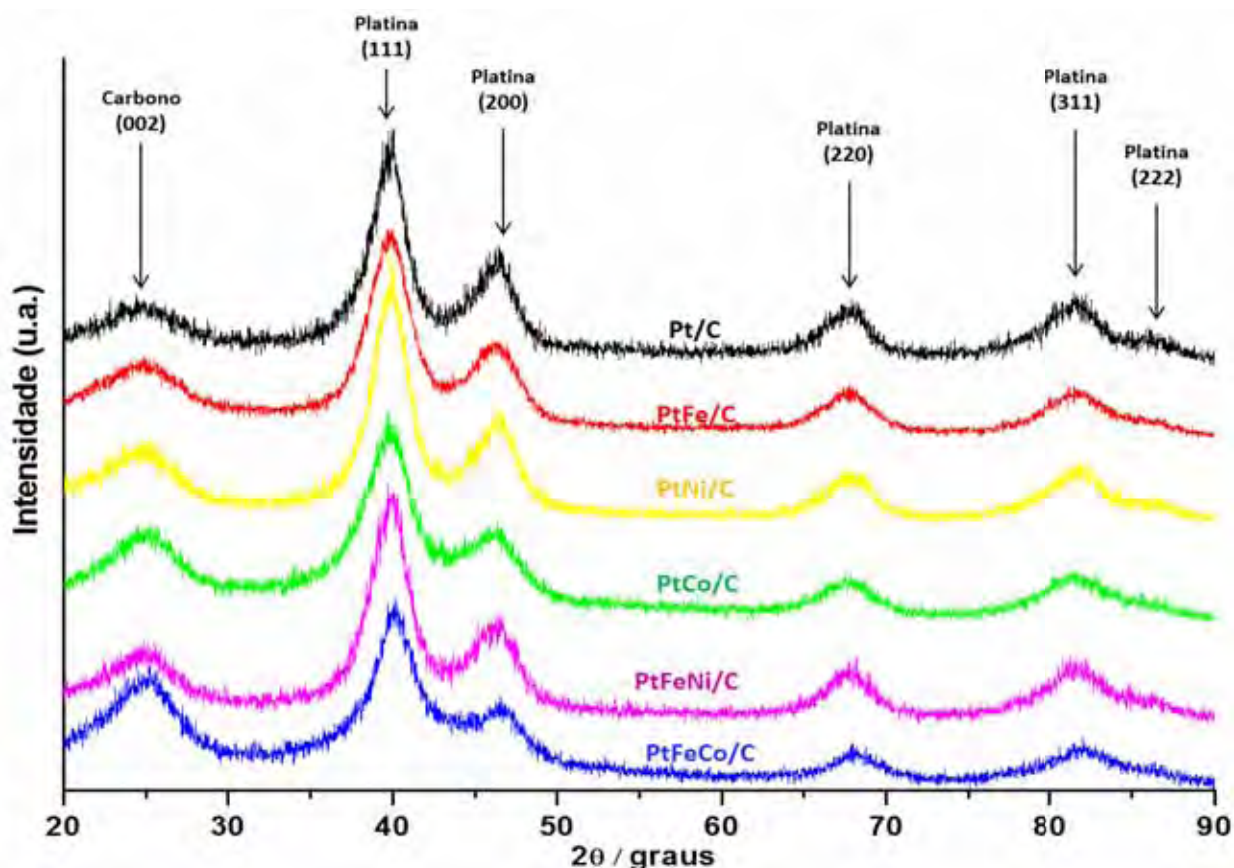
**Figura 37.** Fotografias de MET dos nanocatalisadores sintetizados.

É possível que a maior atividade específica observada para os catalisadores ternários esteja relacionada ao alto nível de aglomeração das nanopartículas destes materiais. Como destacam Glass et al. [23], a aglomeração das nanopartículas pode gerar efeitos adversos, ainda pouco conhecidos, sobre a adsorção do oxigênio, que poderia acarretar em mudanças significativas no modo como a RRO ocorre, eventualmente afetando a atividade catalítica dos materiais.

#### 4.4.4 Estudo da estrutura cristalina

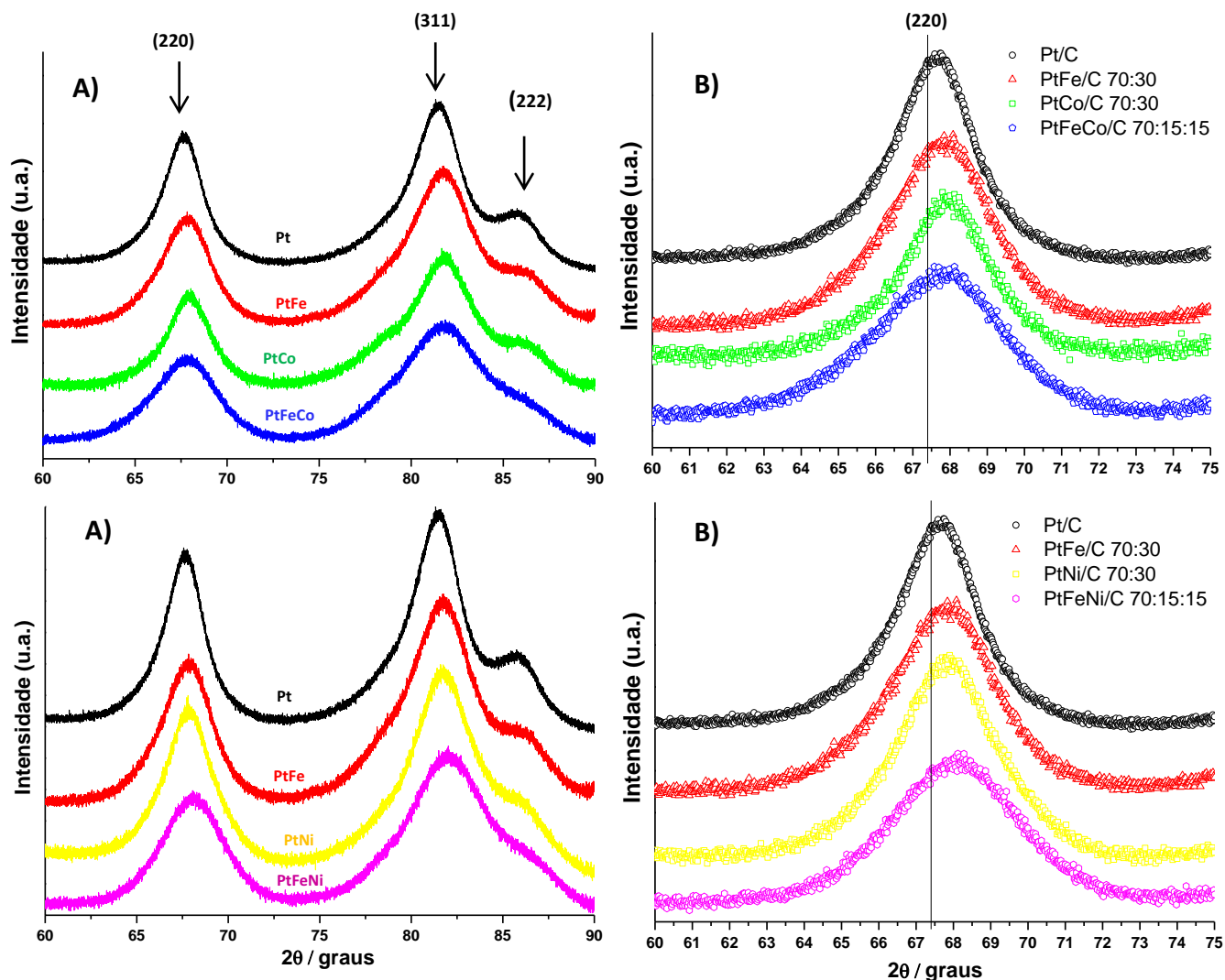
Na Figura 38, observa-se que os difratogramas de raios X obtidos para todos os catalisadores apresentaram os picos de difração típicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt (Joint Committee of Powder Diffraction Standard JCPDS 4-802). Em torno de  $2\theta \approx 25^\circ$ , observa-se um pico de difração largo que corresponde ao plano (002) do suporte de carbono Vulcan XC-72 [5]. Portanto, estes difratogramas de raios X são uma prova concreta de que o processo de redução da Pt utilizado na síntese via microemulsão foi consistente para todas as sínteses.

Todavia, não se observam no difratograma picos correspondentes ao  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$  ou aos seus óxidos. Apesar disto, a presença de pequenas quantidades dessas fases não pode a priori ser descartada, pois elas poderiam estar segregadas na forma de partículas muito pequenas, e por isso apresentariam sinais muito baixos e largos, e seus óxidos poderiam estar presentes na forma amorfa.



**Figura 38.** Difratogramas de raios X, varredura de  $20^\circ$  a  $90^\circ$ . Medidas realizadas em difratômetro convencional.

Para minimizar o erro nos cálculos de parâmetro de rede é desejável ter dados com maior resolução. Com este intuito, o estudo de DRX dos catalisadores também foi realizado em condições de alta resolução, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os difratogramas estão ilustrados na Figura 39.



**Figura 39. A)** Difratoogramas de raios X de alta resolução, varredura de  $60^\circ$  a  $90^\circ$ . **B)** Pico referente ao plano (220) da Pt ( $67,4^\circ$ ). Medidas realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – LNLS Campinas.

O aumento na resolução dos difratogramas permitiu a observação de fenômenos antes imperceptíveis. Na Figura 39A, nota-se que o pico referente ao plano cristalino (222) perde definição à medida que se adiciona um novo metal na liga com a platina. A intensidade e definição deste pico segue a sequência  $Pt > PtM > PtMM$ . Aparentemente, a adição de um novo metal na liga resulta em uma diminuição na cristalinidade da estrutura da platina. De fato, isto faz sentido, uma vez que cada metal possui um raio atômico diferente. Logo, a adição de um novo metal provavelmente gera uma tensão no retículo cristalino da Pt, diminuindo a definição dos picos.

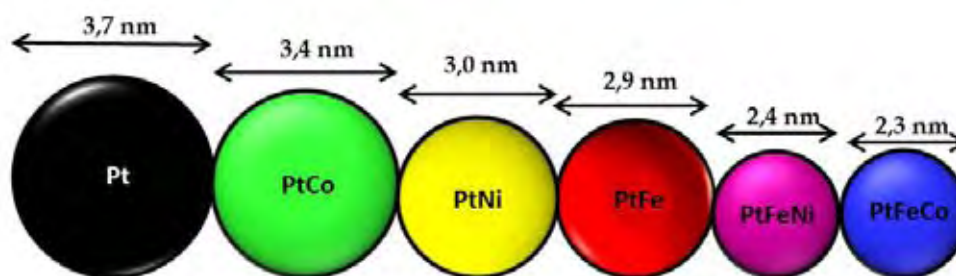
Por outro lado, observa-se que os catalisadores ternários apresentaram picos de difração mais largos que os demais. A largura dos picos de difração também é relacionada ao tamanho dos cristalitos formados. Quanto maior a largura dos picos, menores são os cristalitos [81]. Portanto, uma diferença entre os tamanhos de cristalitos também poderia justificar a menor definição do pico (222) para os



catalisadores ternários. A partir da Figura 39B, o diâmetro médio dos cristalitos ( $D$ ) pôde ser estimado pela equação de Scherrer [81]:

$$D = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad (9)$$

onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  (comprimento de onda dos raios X),  $k$  é uma constante (igual a 0,9 para partículas esféricas) e  $B$  é a largura na meia altura do pico (220) da platina. O plano cristalino (220) foi utilizado porque ele não sofre interferência de nenhum outro plano. Por exemplo, os planos (311) e (222) estão sobrepostos entre si; assim, utilizar a largura destes picos geraria uma margem de erro maior nos cálculos. O diâmetro médio dos cristalitos para todos os materiais está representado na Figura 40.



**Figura 40.** Desenho em escala do tamanho médio dos cristalitos, determinado pela equação de Scherrer, para os catalisadores Pt/C, PtFe/C 70:30, PtNi/C 70:30, PtCo/C 70:30, PtFeCo/C 70:15:15 e PtFeNi/C 70:15:15.

Os resultados indicam que a adição de um novo metal na liga aparentemente provoca uma diminuição do tamanho médio dos cristalitos, os quais podem ser organizados em ordem decrescente de tamanho  $Pt > PtM > PtMM$ . No entanto, a real razão para este comportamento observado é desconhecida.

Em contrapartida, o pequeno tamanho de cristalito dos catalisadores ternários poderia explicar a alta aglomeração destes materiais, como indicam as imagens de MET. Quanto menor é o cristalito formado, maior é a área superficial do material, o que acarreta em maiores forças de Van der Waals, por isso a probabilidade de cristalitos pequenos se aglomerarem é maior.

Além do mais, segundo as imagens de MET, não houve uma distribuição homogênea das nanopartículas sobre o suporte de carbono. Logo, ao contrário do trabalho de Kinoshita [28], neste estudo não será possível fazer uma correlação direta entre a atividade específica e o tamanho dos cristalitos

Com o aumento na resolução dos difratogramas, também foi possível observar de forma mais clara que os materiais preparados apresentaram picos de difração deslocados para valores maiores de  $2\theta$  em relação ao da Pt policristalina (pico (220) da

Pt: 67,4°, JCPDS 4-802) e em relação ao do catalisador de Pt/C preparado via microemulsão.

Segundo a lei de Vegard, uma contração na rede cristalina é esperada se o material formar uma solução sólida com átomos de menor raio, e esta contração acarretaria no deslocamento do pico de difração [81]. Por isso, o deslocamento do pico referente ao plano (220) da Pt, observado na Figura 38B, indica que parte do Fe, Ni e Co foi incorporada à estrutura fcc da Pt, formando uma solução sólida. A Tabela 7 mostra os raios atômicos dos metais em estudo.

**Tabela 7.** Raios atômicos dos metais utilizados nas sínteses.

Raios Atômicos (Å)			
Pt	Fe	Co	Ni
1,36	1,26	1,25	1,24

Para analisar de forma mais objetiva o efeito da incorporação do segundo e do terceiro metal na rede cristalina da Pt, os seguintes cálculos foram realizados por meio do ajuste de uma função Pseudo-Voigt aos picos de difração:

Primeiramente, o parâmetro de rede ( $a_{exp}$ ) foi calculado utilizando o valor de  $2\theta$  do pico correspondente ao plano (220) da Pt:

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

onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  (Cu  $K\alpha$ ). Com esse valor, foi estimada a distância ( $d_{fcc}$ ) entre dois átomos de Pt :

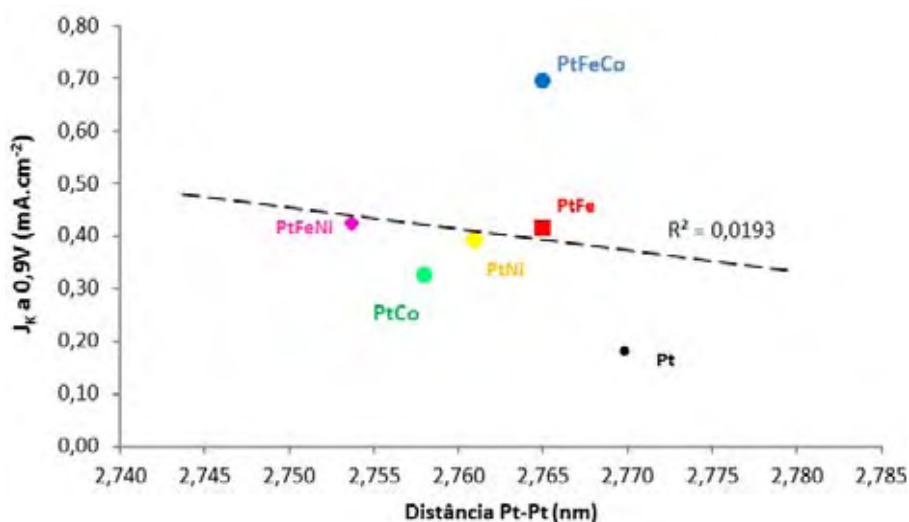
$$d_{fcc} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{exp} \quad (11)$$

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Parâmetro de rede e distância Pt-Pt dos catalisadores.

Catalisador	2 $\theta$ (220)	Parâmetro de rede (Å)	Distância Pt-Pt (Å)
Pt/C	67,58	3,917	2,770
PtFe/C	67,72	3,910	2,765
PtNi/C	67,83	3,905	2,761
PtCo/C	67,90	3,901	2,758
PtFeCo/C	67,71	3,910	2,765
PtFeNi/C	68,03	3,894	2,754

Na Tabela 8, observa-se que todos os catalisadores preparados apresentaram menor distância Pt-Pt em relação àquela no Pt/C. Esta é uma forte indicação de que houve formação de liga nos materiais sintetizados. Dito isto, é necessário então colocar em prova a hipótese feita por Jalan e Taylor, que afirmam existir uma correlação direta entre a atividade específica dos catalisadores e a distância Pt-Pt. Um gráfico correlacionando ambas estas propriedades é ilustrado na Figura 41.

**Figura 41.** Atividade específica para a RRO em função da distância interatômica  $d_{Pt-Pt}$ .

Como indicado pelo baixo valor de  $R^2$ , não foi observada correlação alguma entre a atividade específica dos catalisadores e a distância Pt-Pt. Vale ressaltar que, como observado nas imagens de MET, os catalisadores apresentaram diferentes níveis de aglomeração sobre o suporte. Como discutido anteriormente, Glass et al. [23] demonstraram que as considerações de Jalan e Taylor sobre a distância Pt-Pt são aplicáveis apenas às ligas metálicas altamente dispersas e não aglomeradas sobre o



suporte. Talvez esta seja a razão pela qual não foi possível observar uma relação linear entre os pontos da Figura 41.

Em resumo, a análise dos materiais por DRX comprovou a formação de cristalitos com tamanhos próximos a 3 nm para todos os materiais sintetizados, sendo que os trimetálicos PtFeNi/C e PtFeCo/C apresentaram menor tamanho de cristalito em relação aos dos materiais bimetálicos e da Pt/C. Também foi observada uma diminuição no parâmetro de rede e na distância Pt-Pt ao se inserir metais de transição no retículo cristalino da Pt. No entanto, não foi possível explicar a diferença na atividade específica entre os catalisadores baseando-se apenas na distância interatômica Pt-Pt.

#### 4.4.5 Estudo da estrutura eletrônica

Para um entendimento mais abrangente do processo de eletrocatalise deve-se levar em conta não apenas a morfologia e estrutura cristalina, mas também é de suma importância o entendimento da estrutura eletrônica do catalisador. Com este objetivo, a partir dos espectros de XAS (espectroscopia de absorção de raios X), foi possível realizar uma análise quantitativa da ocupação eletrônica dos orbitais 5d da Pt, o que representa indiretamente a força de adsorção do oxigênio na superfície do metal catalisador [25].

Quando uma radiação com energia de 11,56 keV é incidida sobre a platina, observa-se um pico de absorção no espectro do XAS (salto da linha branca). O fóton de radiação com esta energia é especificamente responsável pela excitação de elétrons dos orbitais  $2p_z$  para os orbitais 5d da Pt (borda  $L_{III}$  da Pt). Portanto, quanto maior forem as vacâncias eletrônicas dos orbitais 5d, mais transições eletrônicas irão ocorrer entre os orbitais  $2p_z$  e 5d, por conseguinte, maior será o salto da linha branca.

Todavia, uma correlação direta entre a altura do salto da linha branca e o preenchimento da banda 5d apresenta um fator de erro, uma vez que a região do salto da linha branca pode ser deconvoluída em duas componentes: uma curva arco tangente e uma curva lorentziana. A curva do arco tangente representa as transições eletrônicas para o contínuo, o que é um fator irrelevante para o estudo em questão. Por outro lado, a área integrada da curva lorentziana representa as transições eletrônicas que ocorrem na borda  $L_{III}$  da Pt, sendo esta uma informação relevante para a discussão deste trabalho [27].

Por este motivo, a análise quantitativa da ocupação eletrônica dos orbitais 5d da Pt foi realizada por meio do ajuste de uma função arco-tangente à região do salto da linha branca no espectro de XAS. Posteriormente, este ajuste é subtraído do espectro

de XAS, o que resulta em uma curva lorentziana. Este procedimento, de autoria de Shukla et al. [26], é ilustrado na Figura 42.

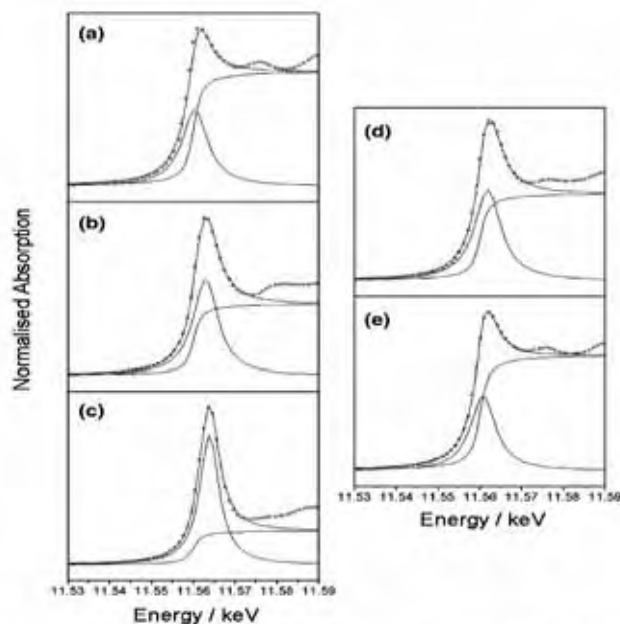
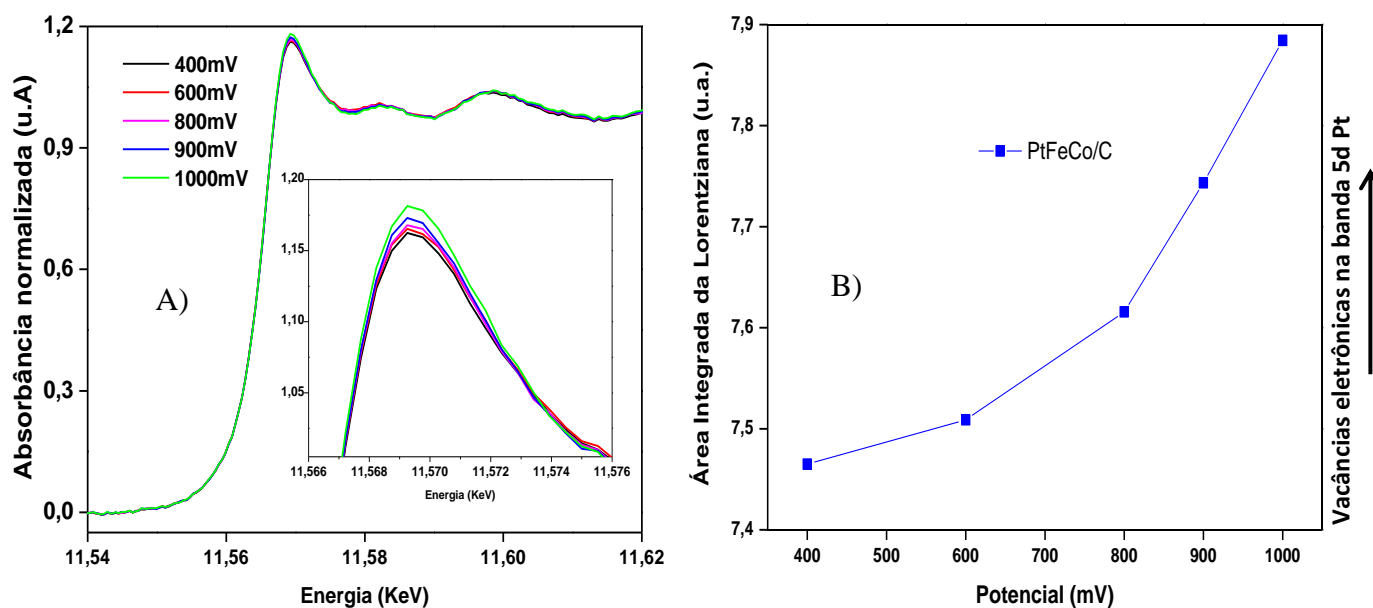


Fig. 5. Deconvoluted spectra of normalized Pt  $L_{III}$  edges for (a) Pt, (b) Pt-acac, (c)  $PtO_2$ , (d) Pt/C and (e) Pt-Fe/C. The solid lines represent fits to the data.

**Figura 42.** Exemplo retirado da literatura que ilustra o ajuste de uma função lorentziana e de uma função arco tangente ao espectro de XAS na região do salto da linha branca em 11,56 keV [26].

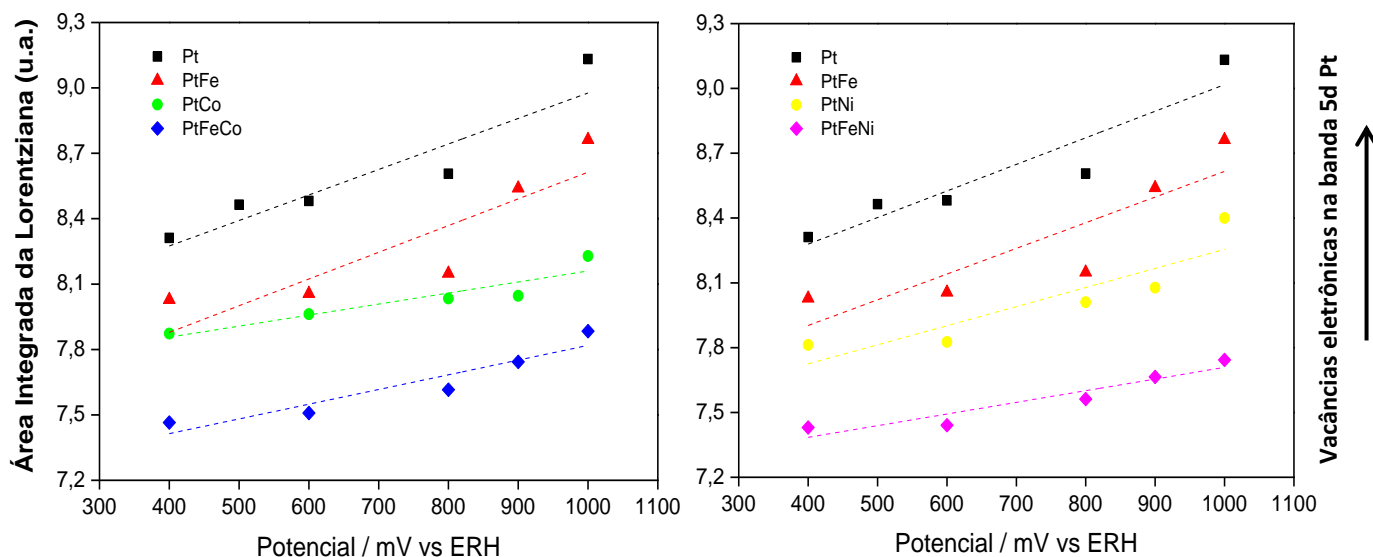
De acordo com a teoria da ligação de valência (TLV), a configuração eletrônica da  $Pt^0$  é  $[Xe] 4f^{14} 5d^9 6s^1$ , logo apenas uma transição eletrônica seria permitida aos orbitais 5d da Pt para este completar sua configuração máxima  $5d^{10}$ . Portanto, o esvaziamento eletrônico dos orbitais 5d acontece conforme o grau de oxidação da Pt aumenta:  $Pt^{+1} [Xe] 5d^9 6s^0$ ;  $Pt^{+2} [Xe] 5d^8 6s^0$ ;  $Pt^{+3} [Xe] 5d^7 6s^0$ ;  $Pt^{+4} [Xe] 5d^6 6s^0$ .

Tendo isto em vista, é de se esperar que a área integrada da lorentziana seja maior à medida que o número de átomos de platina oxidados aumenta no catalisador, enquanto que uma menor área da lorentziana significaria um material com menor quantidade de óxidos de Pt. Isto é confirmado no experimento da Figura 43, no qual o catalisador trimetálico PtFeCo/C foi submetido a um aumento gradativo do potencial e, em consequência, observou-se um aumento gradativo na área integrada da lorentziana. Geralmente, este fenômeno é explicado pelo aumento de espécies oxigenadas adsorvidas na superfície do catalisador em maiores potenciais [25,26,27].



**Figura 43. A)** Espectros de absorção de raios X, na borda L<sub>III</sub> da Pt, para o catalisador de PtFeCo/C em diferentes potenciais vs. ERH, em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, a 25°C. **B)** Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial para o catalisador PtFeCo/C.

Desta maneira, o coeficiente angular do gráfico na Figura 43B permite inferir se um catalisador possui, ou não, maior facilidade de ter sua superfície coberta por óxidos. Se uma pequena variação no potencial causa um grande aumento na área da lorentziana, isto significa que a superfície do catalisador está sendo rapidamente coberta por espécies oxigenadas. Por outro lado, menores coeficientes angulares no gráfico podem ser interpretados como uma menor afinidade das espécies oxigenadas pela superfície do material. Quanto menor for o número de espécies oxigenadas na superfície do material, maior será a disponibilidade dos sítios catalíticos para a RRO [25]. Posto isto, na Figura 44, a relação entre o preenchimento da banda 5d da Pt e o potencial é comparada para os diferentes catalisadores sintetizados.

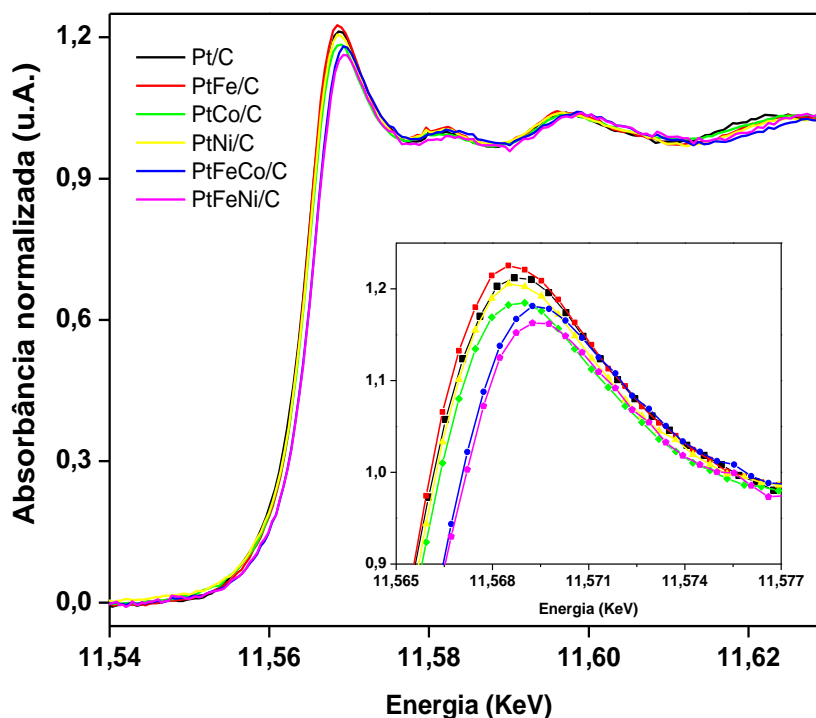


**Figura 44.** Valores de integração das curvas lorentzianas em diferentes potenciais, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os diferentes coeficientes angulares observados nos gráficos da Figura 44 indicam que as ligas metálicas apresentam comportamento diferenciado à Pt/C, no que diz respeito a formação de óxidos na superfície dos sítios catalíticos. No entanto, os catalisadores PtFe/C e Pt/C apresentaram coeficientes angulares semelhantes, mas suas atividades específicas são bem distintas, por isso não parece existir uma correlação direta entre os coeficientes angulares destes gráficos e a atividade dos catalisadores frente à RRO.

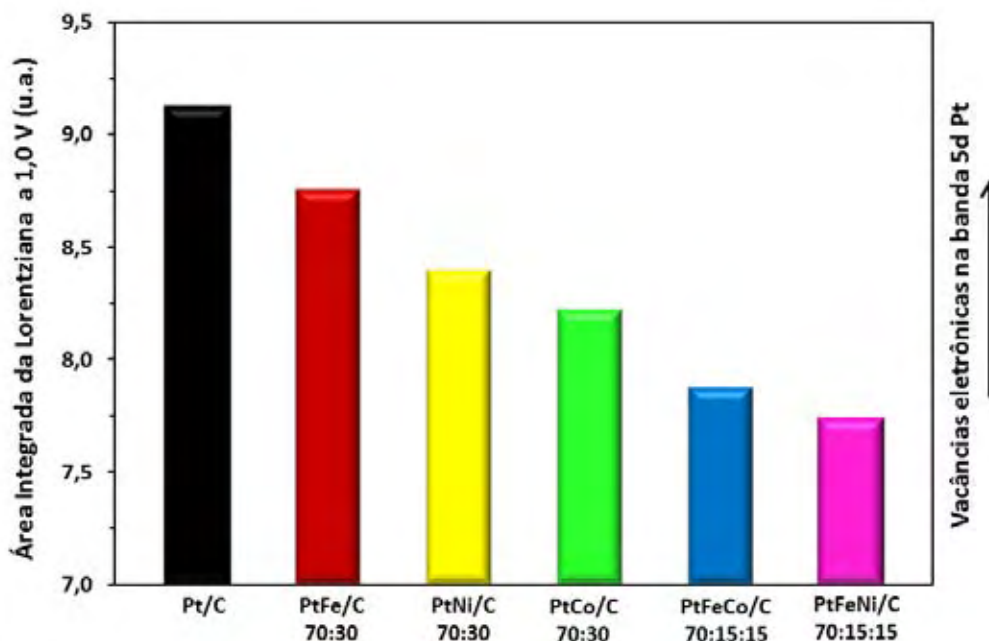
É interessante fazer uma analogia entre os coeficientes angulares observados nos gráficos de lorentziana vs potencial e as curvas de Tafel analisadas anteriormente. Ambas estas medidas contém informações relevantes sobre a formação de óxidos na superfície dos materiais. De fato, parece haver uma diferença de inclinação nos pontos da Figura 44 em potenciais acima de  $0,8 \text{ V}$  e em potenciais abaixo de  $0,8 \text{ V}$ , de modo parecido com os coeficientes de Tafel. Neste contexto, para estudos futuros, talvez seja pertinente o estudo de XAS em uma maior gama de potenciais, visando uma correlação com as curvas de Tafel e com as isotermas de adsorção do oxigênio. De qualquer forma, ambas as medidas de XAS e Tafel apontam para uma conclusão em comum: os catalisadores ternários têm maior facilidade de perder sua cobertura de óxidos em relação à Pt/C.

Por outro lado, o preenchimento da banda 5d da Pt não é apenas influenciada pela formação de óxidos, mas também pelos metais contidos na liga. Para investigar este fenômeno, os espectros de XAS (normalizados por massa de Pt,  $6 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{pastilha}$ ) obtidos para os diferentes catalisadores estudados são mostrados na Figura 45.



**Figura 45.** Espectros de absorção de raios X, na borda  $L_{III}$  da Pt, obtidos para diferentes catalisadores em 1,0 V vs. ERH, em solução de  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $25^\circ C$ .

Ao se fixar um valor de potencial, verifica-se que os materiais apresentaram diferenças na altura da linha branca, um indicador qualitativo do preenchimento eletrônico da banda 5d da Pt, o que evidencia que a Pt possui diferentes propriedades eletrônicas dependendo do segundo e do terceiro metal inserido na liga. Para uma análise mais objetiva dessa propriedade, foi realizada a integração das curvas lorentzianas ajustadas aos espectros da Figura 45. A comparação entre as áreas da lorentziana para os diferentes catalisadores sob a polarização de 1,0 V (ERH) é mostrada na Figura 46. Para evitar contradições, é importante salientar que a área da lorentziana não é apenas proporcional à altura da linha branca, mas também à largura deste pico.



**Figura 46.** Comparação da área integrada da lorentziada ajustada pelo método de Shukla aos espectros de XAS, para os catalisadores preparados e polarizados em 1,0 V.

Observa-se que a área da lorentziana diminui à medida que o segundo e o terceiro metal são adicionados na liga de Pt. Em outras palavras, a adição de Fe, Ni e Co contribuiu para o preenchimento eletrônico da banda 5d da Pt, o que pode ser interpretado como uma diminuição na força de adsorção do oxigênio. Uma hipótese para explicar tal comportamento se baseia no fato destes metais serem menos nobres que a Pt. Ou seja, o potencial de oxidação do Fe, Ni e Co é maior que o da Pt, como ilustrado na Tabela 9. Desta maneira, estes metais de transição funcionariam como agentes protetores, oxidando-se preferencialmente aos sítios de Pt.

**Tabela 9.** Potenciais padrões de oxidação dos metais Pt, Fe, Ni e Co [77].

Elementos	Reação de Oxidação	Potenciais de Oxidação - $E^{\circ}_{ox}$ ( Volts )
<b>Pt</b>	$Pt^{\circ} \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e^{-}$	- 1,18
<b>Fe</b>	$Fe^{\circ} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^{-}$	+ 0,44
<b>Ni</b>	$Ni^{\circ} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^{-}$	+ 0,25
<b>Co</b>	$Co^{\circ} \rightleftharpoons Co^{2+} + 2e^{-}$	+ 0,28

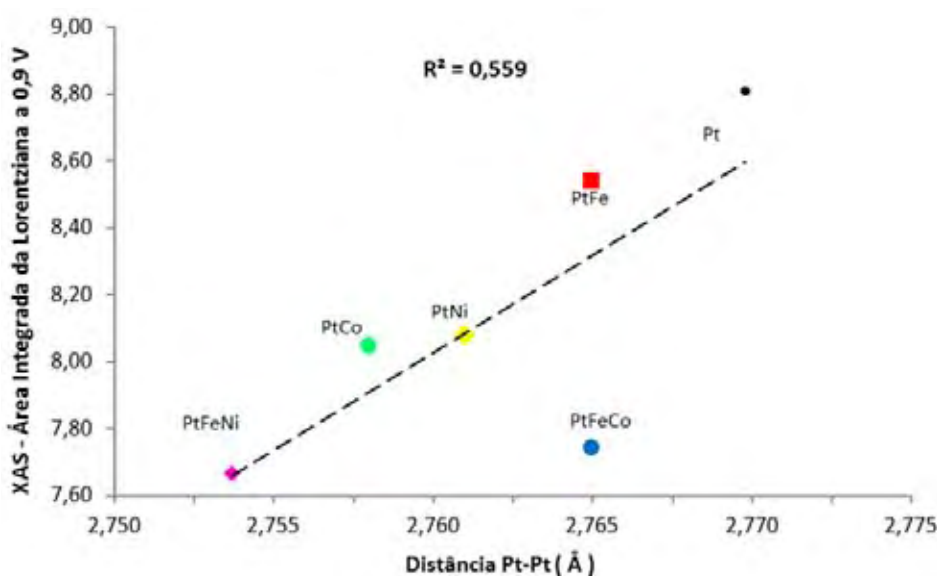
Outra hipótese se baseia no fato de que os elementos Fe, Ni e Co possuem menor eletronegatividade que a Pt, como mostra a Tabela 10. Logo, em uma ligação metálica com a Pt, estes elementos cederiam densidade eletrônica, e os orbitais 5d da Pt se tornariam mais preenchidos.

**Tabela 10.** Eletronegatividade dos metais Pt, Fe, Ni e Co.

Eletronegatividade ( eV )			
Pt	Fe	Co	Ni
2,28	1,83	1,88	1,91

Fonte: Tabela Periódica.

Se estas hipóteses estiverem corretas, seria válido inferir que quanto maior fosse a incorporação dos metais Fe, Ni e Co no retículo da platina, menor seria a área da lorentziana. Desta forma, postula-se a existência de uma correlação entre o preenchimento da banda 5d e a distância Pt-Pt. A relação entre estes parâmetros é ilustrada na Figura 47.



**Figura 47.** Relação entre a área da lorentziana e a distância Pt-Pt dos catalisadores estudados.

Exceto pelo catalisador PtFeCo, o comportamento dos demais materiais parece estar de acordo com as hipóteses postuladas: quanto maior a incorporação dos metais Fe, Ni e Co no retículo da Pt, a banda 5d se torna mais preenchida. Porém, as medidas de XAS e DRX do PtFeCo foram realizadas de forma similar às dos demais catalisadores, logo não há nenhuma razão aparente para se desconsiderar este ponto do gráfico. Outros fatores como as diferenças em tamanho de partícula ou a sinergia entre os metais da liga, por exemplo, podem ser responsáveis pela diferença observada.

Entretanto, vale ressaltar que a grande maioria dos artigos publicados mostram resultados completamente opostos aos deste trabalho, nos quais o Fe, Ni e Co aumentam as vacâncias eletrônicas dos orbitais 5d da Pt [25,26,82]. Após muita

pesquisa na literatura, foi encontrada apenas uma tese de doutorado [83] na qual o autor relata o preenchimento da banda 5d da Pt decorrente da adição de Fe, Ni e Co na liga de Pt.

Este fato levou a uma intrigante pergunta: O que há de diferente entre os catalisadores preparados neste trabalho e aqueles relatados na literatura? A resposta para esta pergunta é, na verdade, elementar. As imagens de MET mostram claramente um alto de nível de aglomeração das nanopartículas, principalmente as trimetálicas, sobre o suporte de carbono. Além do mais, a área eletroquímica de Pt foi muito inferior para os catalisadores binários e ternários em relação à Pt/C. Em contrapartida, na literatura, os trabalhos que relatam um aumento das vacâncias na banda 5d apresentam, ao mesmo tempo, nanopartículas de PtFe, PtNi e PtCo altamente dispersas sobre o suporte e áreas de Pt muito próximas à da Pt/C.

Portanto, existe a possibilidade de que o número de sítios de Pt expostos à solução influencie diretamente as medidas de XAS. Esta afirmação é suportada pelos seguintes argumentos:

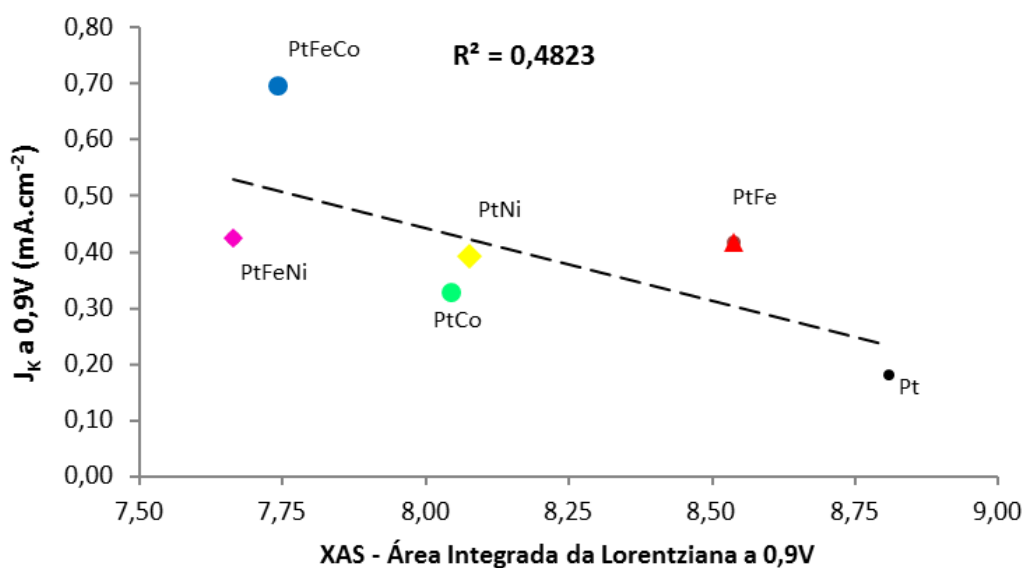
- As pastilhas medidas no XAS possuíam a mesma massa de Pt ( $6\text{mg}_{\text{Pt}}$ ), porém possuíam áreas ativas de Pt muito distintas.
- A aplicação do potencial deve exercer maior influência sobre os catalisadores com maior área de Pt. Quanto maior a área, maior será a quantidade de espécies oxigenadas adsorvidas sobre os sítios ativos. Por conseguinte, as medidas de XAS apresentaram a falsa ideia de que os catalisadores com maiores áreas possuem a banda 5d da Pt mais vacante.

Esta linha de raciocínio levaria naturalmente à normalização da área da lorentziana pela área superficial de platina. Devido à menor área ativa de Pt dos catalisadores binários e ternários, com a normalização estes materiais apresentariam a banda 5d mais vacante, o que estaria de acordo com os dados encontrados na literatura. No entanto, a espectroscopia de absorção de raios X é uma técnica relacionada à massa de Pt, ao bulk do catalisador, pois os raios X interagem com todos os átomos da pastilha e não apenas com aqueles que se encontram na superfície do material. Logo, este tipo de normalização não seria apropriado. Em trabalhos futuros, talvez seja interessante se realizar a síntese de catalisadores de Pt/C com diferentes áreas superficiais, e então se investigar o efeito da área superficial sobre as medidas de XAS.

De qualquer forma, vários autores correlacionam o aumento na atividade catalítica para RRO com o esvaziamento da banda 5d da platina [25,82]. Todavia, observa-se o



contrário na Figura 48, pois os catalisadores bimetálicos e trimetálicos apresentaram maior atividade específica que a Pt/C e, ao mesmo tempo, estes catalisadores possuem menor área integrada da lorentziana, o que significa um maior preenchimento eletrônico da banda 5d da Pt. Como previamente discutido, um maior preenchimento dos orbitais 5d da Pt pode ser interpretado como uma diminuição na força com que o oxigênio é adsorvido sobre os sítios catalíticos. Por conseguinte, os experimentos de XAS sugerem que a diminuição da força de adsorção contribuiu beneficentemente para aumentar a velocidade da RRO.



**Figura 48.** Atividade específica para a RRO ( $J_k@0,9V$ ) em função da área integrada da lorentziana a 0,9 V.

Todavia, como indica o baixo valor de  $R^2$  na figura 48, não foi possível observar uma relação linear entre o preenchimento da banda 5d da Pt e a atividade específica. Isto indica que a cinética da RRO não está sendo regida de forma predominante pelas propriedades eletrônicas dos materiais, mas por um conjunto de parâmetros e variáveis, os quais são interdependentes e, por isso, não podem ser analisados separadamente.

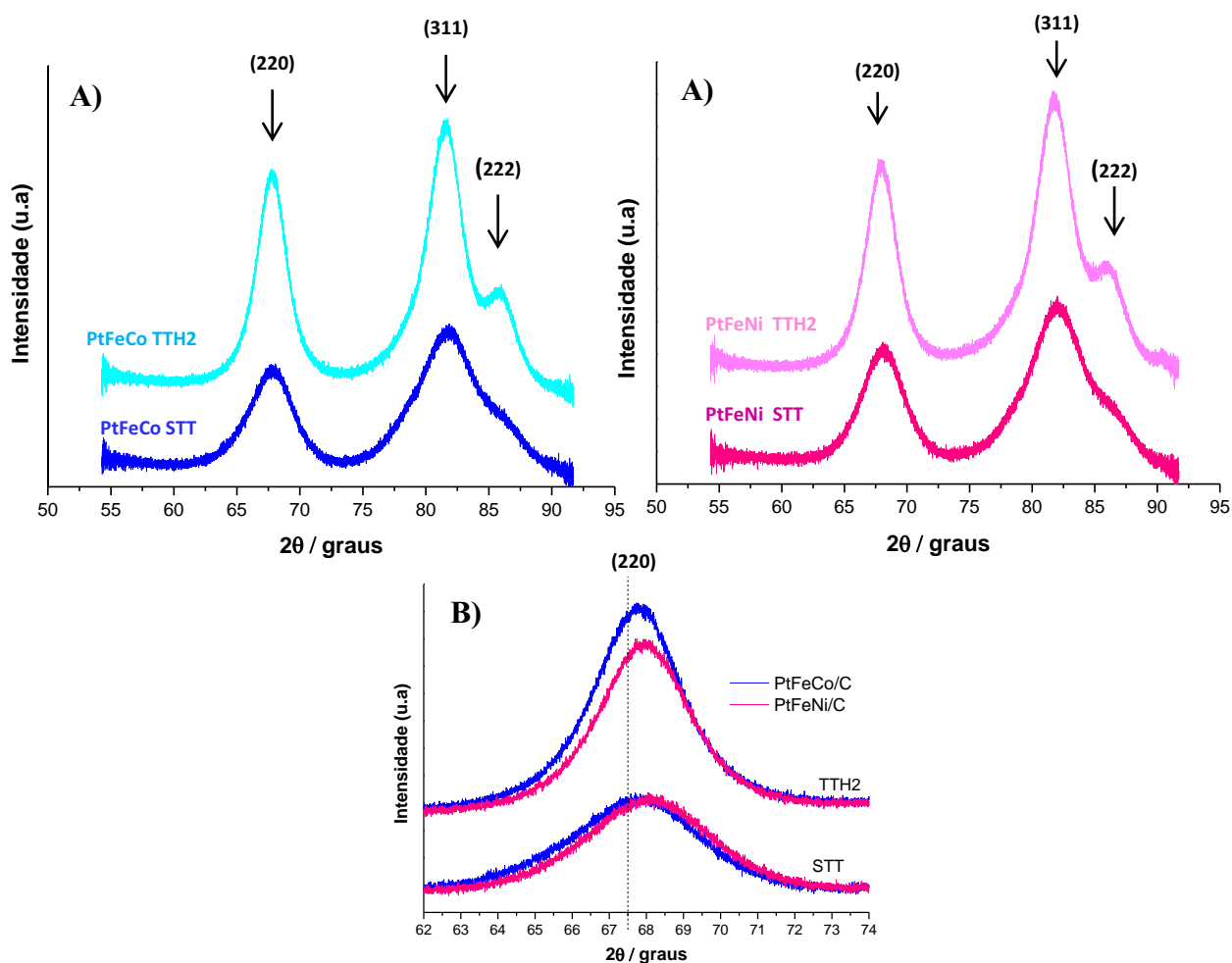
#### 4.4.6 Sinopse

Nesta seção, a análise dos materiais sem tratamento térmico mostrou uma diminuição no parâmetro de rede em relação ao da platina pura, o que é um indicativo da formação de liga. Além do mais, o método de síntese escolhido permitiu a obtenção de cristalitos com faixa de tamanhos em torno de 3 nm. No entanto, as nanopartículas trimetálicas apresentaram alto grau de aglomeração, além de não estarem

homogeneamente distribuídas sobre o suporte de carbono. As análises eletroquímicas sugerem que a RRO segue majoritariamente o mecanismo via 4 elétrons em todos os catalisadores sintetizados. Verificou-se ainda que a adição de Fe, Ni e Co contribuiu para o preenchimento eletrônico da banda 5d da platina. Todas estas informações foram correlacionadas na tentativa de se entender a razão pela qual os catalisadores trimetálicos, principalmente o PtFeCo/C, apresentaram atividade superior para a RRO quando comparados com os bimetálicos e a Pt/C. Porém, a razão para este aumento significativo na atividade catalítica não pôde ser completamente elucidada. Mesmo assim, conjectura-se que a boa atividade frente à RRO do PtFeCo/C seja decorrente da aglomeração das nanopartículas ou de efeitos sinérgicos envolvidos na combinação entre os três metais.

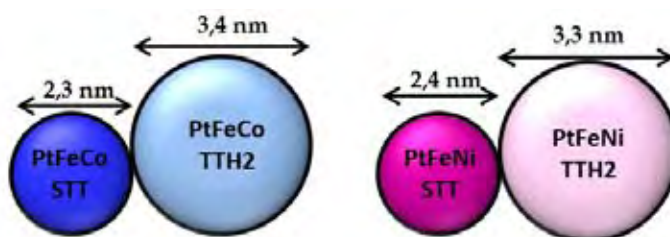
#### **4.5 Efeito do tratamento térmico**

Se a alta atividade específica dos catalisadores ternários esta relacionada à sinergia existente entre os três metais, logo é de se esperar que um aumento do grau de liga entre estes metais seja capaz de melhorar ainda mais a atividade frente à RRO. Tendo isto em vista, os catalisadores ternários foram submetidos a um tratamento térmico em atmosfera redutora de hidrogênio, por uma hora, a 150 °C. Esta temperatura é suficientemente alta para provocar mudanças estruturais nos catalisadores, porém não é tão alta a ponto de provocar um aumento excessivo no tamanho dos cristalitos, de forma a diminuir drasticamente a área superficial dos materiais. As mudanças estruturais decorrentes do tratamento térmico podem ser analisadas a partir dos difratogramas de raios X da Figura 49.



**Figura 49. A)** Difratogramas de raios X de alta resolução para os catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2), varredura de  $60^\circ$  a  $90^\circ$ . **B)** Pico referente ao plano (220) da Pt ( $67,4^\circ$ ). Medidas realizadas em condições de alta resolução no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS Campinas.

Na Figura 49A, observa-se que o tratamento térmico levou a um estreitamento dos picos de difração, assim como a um aumento na definição destes picos. Nota-se que o pico relativo ao plano cristalino (222) passou a aparecer nos difratogramas após o tratamento térmico. Pelo ajuste de uma função Pseudo-Voigt aos picos de difração, foi possível determinar a largura da meia altura do pico (220), Figura 49B, a partir da qual o tamanho médio dos cristalitos foi estimado, utilizando-se a equação 9, equação de Scherrer.



**Figura 50.** Desenho em escala do tamanho médio dos cristalitos para os catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2).

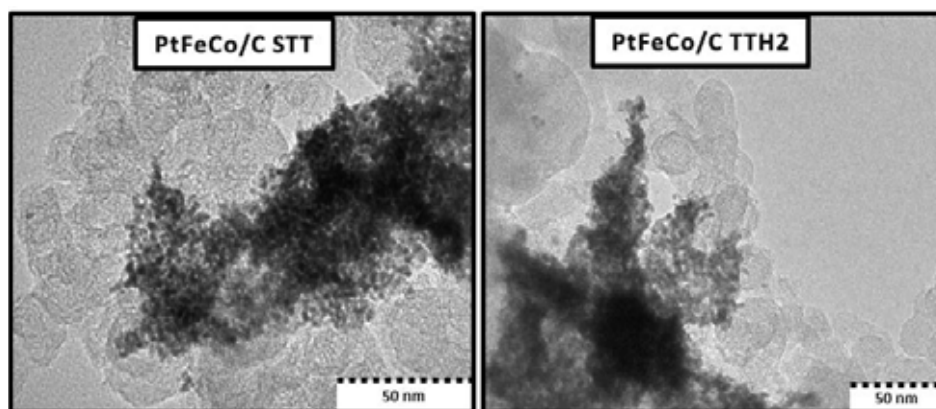
Como era de se esperar, o tratamento térmico realmente provocou um aumento no tamanho médio de cristalito, um aumento próximo a 50 %, para ambos os catalisadores. Em seguida, utilizando-se as equações 15 e 16, o parâmetro de rede e a distância Pt-Pt foram estimados a partir dos valores de  $2\theta$  do pico relativo ao plano cristalino (220) da Pt policristalina ( $67,4^\circ$ , JCPDS 4-802). O resultado destes cálculos é mostrado na Tabela 11.

**Tabela 11.** Parâmetros cristalográficos antes e depois do tratamento térmico.

Catalisador	$2\theta$ (220)	Parâmetro de rede (Å)	Distância Pt-Pt (Å)
PtFeCo/C STT	67,71	3,910	2,765
PtFeCo/C TTH2	67,76	3,908	2,763
PtFeNi/C STT	68,03	3,894	2,754
PtFeNi TTH2	67,92	3,898	2,756

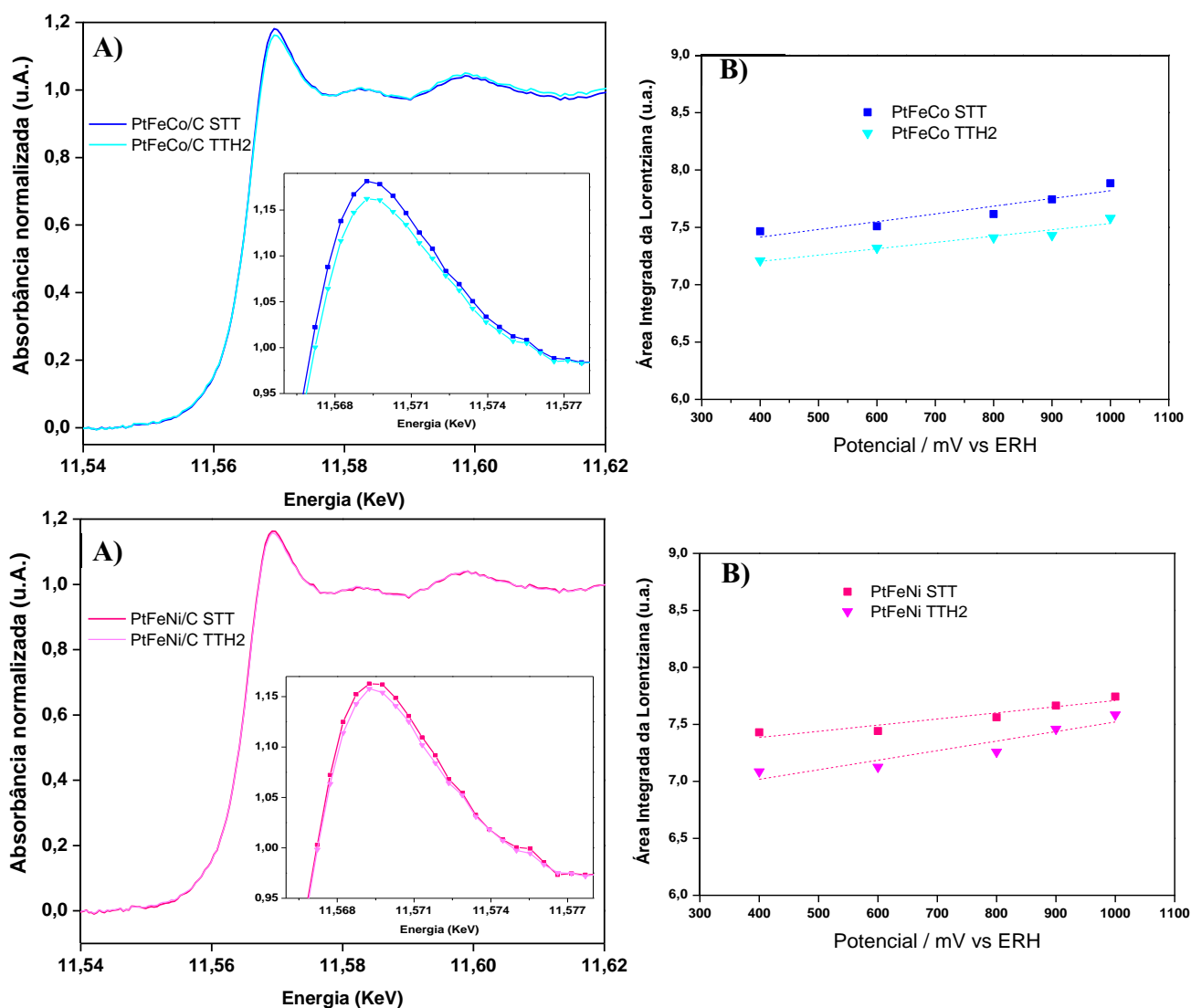
Ao contrário do que era previsto, o tratamento térmico em hidrogênio não provocou mudanças significativas no parâmetro de rede dos catalisadores. De um lado, o parâmetro de rede do PtFeCo/C diminuiu ligeiramente com o tratamento térmico, contudo, foi observado um ligeiro aumento deste parâmetro para o PtFeNi/C. Portanto, a análise por DRX mostrou que o maior efeito do tratamento térmico na estrutura dos materiais foi relacionado ao aumento no tamanho do cristalito.

As imagens de MET (Figura 51) também não mostraram grandes diferenças entre os catalisadores com e sem tratamento térmico. Por este motivo, foi feita a microscopia apenas do catalisador PtFeCo/C TTH2. Apesar de tudo, as manchas pretas borradas nas imagens de MET parecem indicar que o tratamento térmico intensificou ainda mais a aglomeração das nanopartículas.



**Figura 51.** Fotografias de MET para o catalisador PtFeCo/C sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico (TTH2).

Por meio das medidas de XAS, foi possível investigar os efeitos eletrônicos resultantes do tratamento térmico. Na Figura 52, observa-se uma pequena diminuição no salto da linha branca e uma diminuição na área da lorentziana, o que significa que o tratamento térmico aumentou no preenchimento eletrônico da banda 5d da Pt. Todavia, o coeficiente angular do gráfico área lorentziana vs potencial não se alterou de maneira significativa.

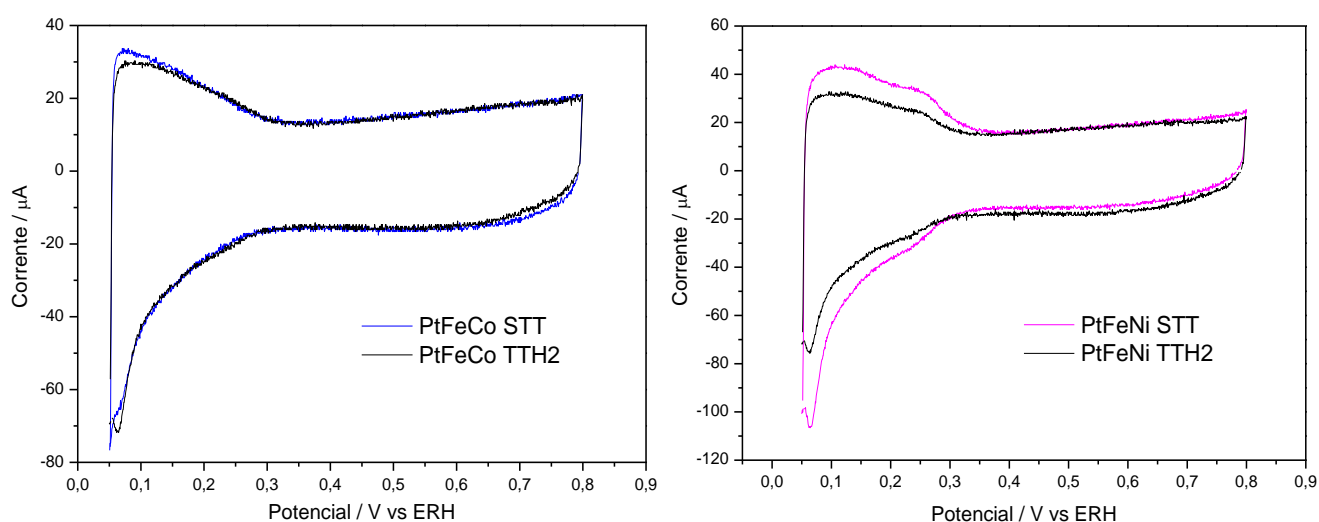


**Figura 52. A)** Espectros de absorção de raios X, na borda  $L_{III}$  da Pt, obtidos para os catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2), em 0,9 V vs. ERH, em solução de  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ , a 25 °C. **B)** Valores de integração das curvas lorentzianas em diferentes potenciais.

O aumento observado no preenchimento da banda 5d não pode ser relacionado ao grau de liga dos materiais, uma vez que os dados de raios X mostraram a ausência de mudanças significativas neste parâmetro. Por outro lado, é possível que a atmosfera redutora de hidrogênio tenha sido capaz de diminuir a concentração de óxidos na superfície dos materiais, o que explicaria a diminuição observada na área da

lorentziana. Ademais, o aumento no tamanho dos cristalitos poderia ter culminado em uma diminuição da área superficial do catalisador. Assim, a menor quantidade de sítios de Pt expostos à solução implicaria em menos espécies oxigenadas adsorvidas na superfície, o que causaria um aumento no preenchimento da banda 5d da Pt.

De fato, observa-se nos voltamogramas cíclicos na Figura 53 que houve uma diminuição na carga de hidrogênio desorvido ao se tratar termicamente os catalisadores ternários, principalmente para o PtFeNi/C, o que pode ser interpretado como uma menor área de Pt exposta à solução, como mostra a Tabela 12. Na verdade, a diferença entre as voltametrias cíclicas do catalisador PtFeCo/C com e sem tratamento térmico é tão pequena, que elas podem ser consideradas iguais ao se levar em conta o erro experimental da medida.



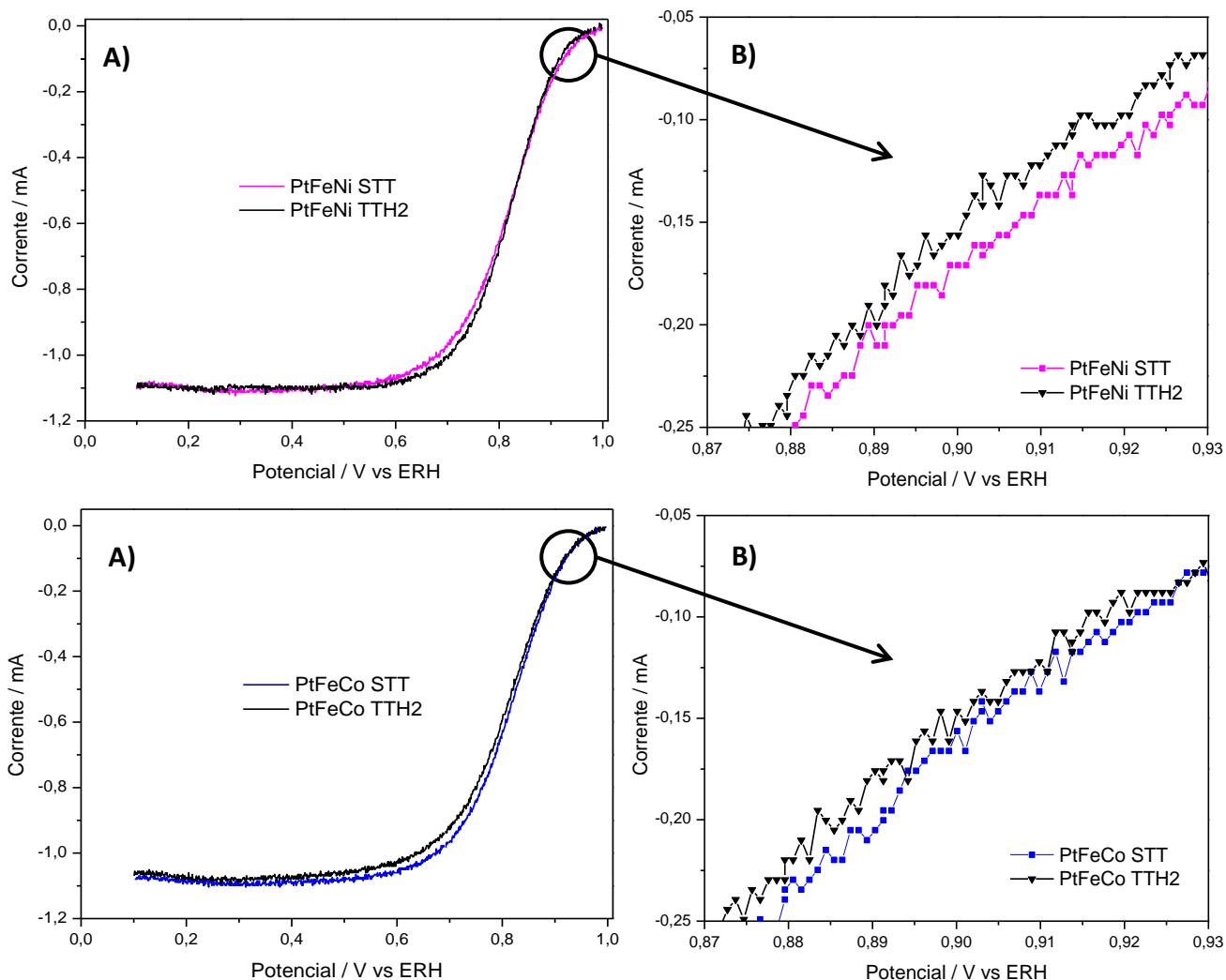
**Figura 53.** Voltametrias cíclicas para os catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2). Varreduras de potencial realizadas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio.

**Tabela 12.** Área de Pt ativa antes e depois do tratamento térmico

Catalisador	Carga de $\text{H}_2$ desorvido ( $\mu\text{C}$ )	Área de Pt ativa no eletrodo de trabalho ( $\text{cm}^2$ )	Área superficial de Pt ( $\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ )
PtFeNi/C STT	94,1	0,46	8,32
PtFeNi TTH2	52,1	0,25	4,87
PtFeCo/C STT	57,4	0,27	5,38
PtFeCo/C TTH2	55,7	0,26	5,21

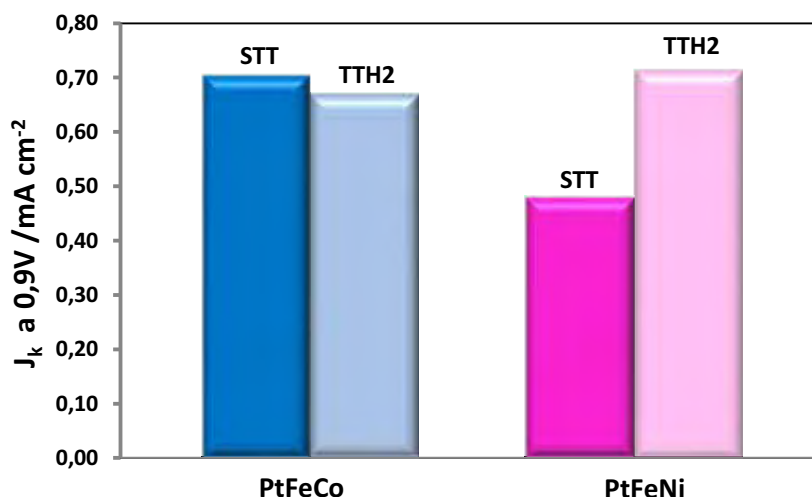
O mecanismo de reação provou-se exatamente igual sobre os catalisadores com e sem tratamento térmico, isto é, o mecanismo via 4 elétrons é majoritário em ambos os

casos. Por este motivo, não serão mostrados nesta seção as curvas de Tafel e os diagramas de Levich e Koutecky-Levich para estes materiais, uma vez que isto já foi discutido anteriormente. Resta então comparar a atividade catalítica frente à RRO para os catalisadores com e sem tratamento térmico. As curvas de redução do oxigênio para estes materiais são mostradas na Figura 54.



**Figura 54.** A) Curvas de polarização para a RRO dos catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2). B) Ampliação da imagem na região em torno de 0,9 V. Varredura de potencial realizada a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com oxigênio, a 2500 rpm.

As curvas de polarização para a RRO mostradas na Figura 54 apresentam pequenas diferenças em corrente na região de baixos sobrepotenciais. No entanto, quando a corrente cinética em 0,9 V é normalizada pela área ativa de platina, é possível observar um grande aumento na atividade específica do catalisador PtFeNi/C após o tratamento térmico, como mostra a Figura 55.



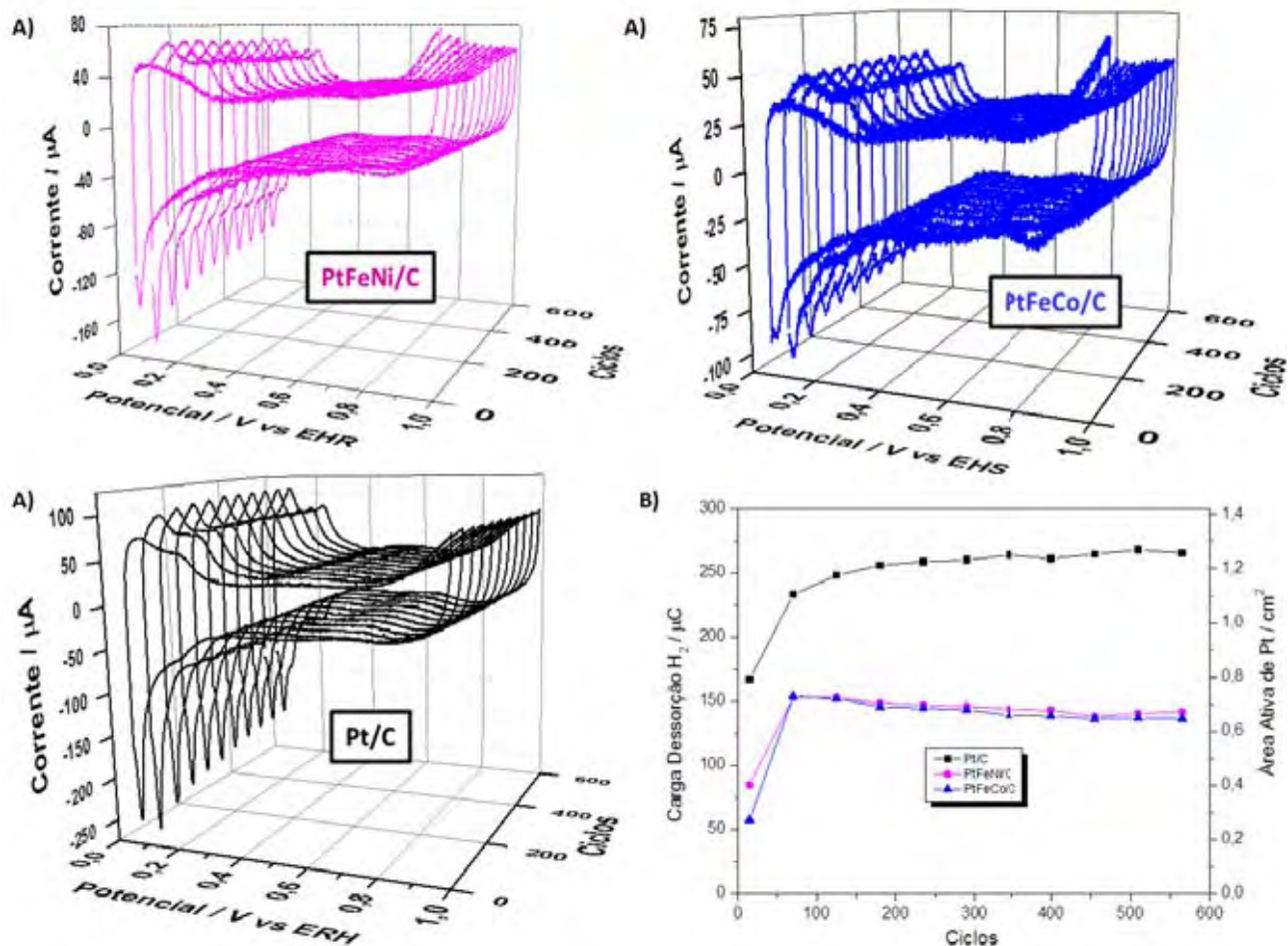
**Figura 55.** Atividade específica para a RRO dos catalisadores sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico em hidrogênio (TTH2), a 0,9 V vs. ERH, 2500 rpm, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  saturada com oxigênio.

Os dados de DRX e DXAS mostraram resultados muito semelhantes para os dois catalisadores ternários. Em ambos os casos, após o tratamento térmico o tamanho médio de cristalito aumentou, o parâmetro de rede sofreu variações insignificantes, a banda 5d tornou-se mais preenchida e a atividade mássica permaneceu a mesma. Baseando-se apenas nestes dados era de se esperar que a atividade específica destes catalisadores seguisse o mesmo padrão. Porém, o que se observa na Figura 55 é que a atividade específica do PtFeNi/C aumentou, enquanto a atividade do PtFeCo/C não sofreu mudanças relevantes. Por outro lado, a única diferença entre ambos os materiais foi a variação da área ativa de platina observada nas voltametrias cíclicas. É interessante de se notar que, após o tratamento térmico, a área ativa de ambos os catalisadores ternários tornou-se praticamente igual, assim como suas atividades específicas. Portanto, tudo indica que este resultado se enquadra nas observações de Kinoshita [28] e de Min et al. [32], os quais afirmam que a diminuição da área superficial da Pt aumenta a exposição de planos cristalinos mais ativos frente à RRO, o que poderia explicar o aumento da atividade específica observada para o catalisador PtFeNi/C após o tratamento térmico.



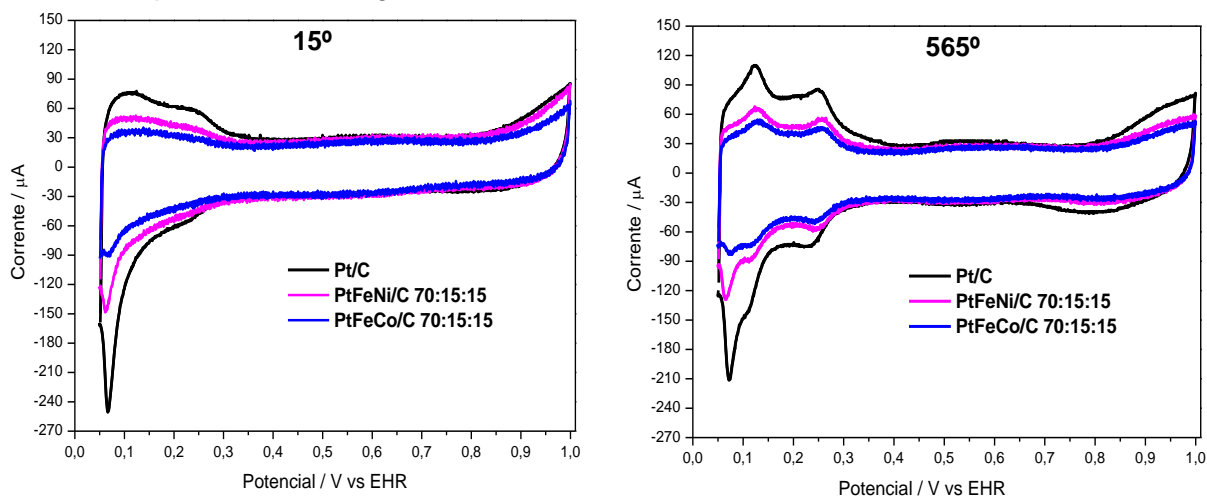
#### 4.6 Testes de estabilidade

A investigação da estabilidade de catalisadores para aplicações em células a combustível de membrana polimérica (PEMFC) é uma tarefa complexa que consome muito tempo. Testar a durabilidade destes materiais em uma célula a combustível sob as condições normais de operação é uma tarefa ineficiente, senão impossível, uma vez que o tempo de vida requerido para células PEMFC é, por exemplo, > 5.000 horas para aplicações veiculares, e > 40.000 horas para aplicações estacionárias. Tendo isto em vista, foram desenvolvidos experimentos intitulados de “Testes de Degradação Acelerado - TDA” ou, em inglês, “*Accelerated Degradation Tests – ADT*” [12,84]. Um destes testes consiste na aplicação de extensivos ciclos voltamétricos em regiões de potencial que envolvem os processos de óxido-redução da platina [85,86]. Pesquisadores da empresa General Motors [12] confirmam que este tipo de teste de estabilidade provou ser eficiente e realista no contexto de aplicações veiculares, traçando um paralelo com as variações de potencial envolvidas na aceleração e desaceleração dos carros, assim como nos ciclos de liga-desliga dos motores. Por estas razões, os catalisadores ternários sem tratamento térmico e a Pt/C preparada por microemulsão foram submetidos a mais de 500 ciclos voltamétricos na região de potencial entre 50 e 1000 mV. A área ativa de platina foi então monitorada em função dos ciclos de potencial, como mostra a Figura 56.



**Figura 56.** Teste de estabilidade: **A)** Perspectiva tridimensional dos 565 ciclos voltamétricos aplicados sobre os catalisadores PtFeCo/C, PtFeNi/C e Pt/C. **B)** Relação entre a área ativa de Pt e os ciclos de potencial. Varreduras de potencial realizadas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio.

As voltametrias cíclicas da Figura 56 podem ser analisadas a partir de uma perspectiva diferente, apresentada na Figura 57.



**Figura 57.** Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtFeCo/C, PtFeNi/C e Pt/C no início e fim do teste de estabilidade. Varreduras de potencial realizadas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio.

Na Figura 56, observa-se um comportamento aparentemente contraditório: após os primeiros 100 ciclos voltamétricos, uma aparente estabilização é observada para o pico de dessorção de hidrogênio, por outro lado o pico de adsorção do hidrogênio diminui de forma consistente no decorrer dos ciclos. Na verdade, inicialmente estes picos não são nada simétricos. Todavia, como se observa na Figura 57, após 565 ciclos, os picos de adsorção e dessorção do hidrogênio passam a ter características mais semelhantes entre si. Isto poderia indicar que algum resíduo da síntese via microemulsão permanece na superfície dos materiais, resquícios do surfactante, por exemplo. O processo de redução deste resíduo poderia estar se somando à carga de adsorção do hidrogênio. No entanto, resíduos orgânicos são instáveis em altos potenciais e, por isso, podem sofrer dissolução. Deste modo, os extensivos ciclos de voltametria poderiam estar na realidade, limpando a superfície dos materiais, liberando os sítios de platina antes bloqueados, o que explicaria o aumento da simetria entre os picos de adsorção-dessorção do hidrogênio, assim como, explicaria o aumento na área ativa de platina, como mostra a Tabela 13.

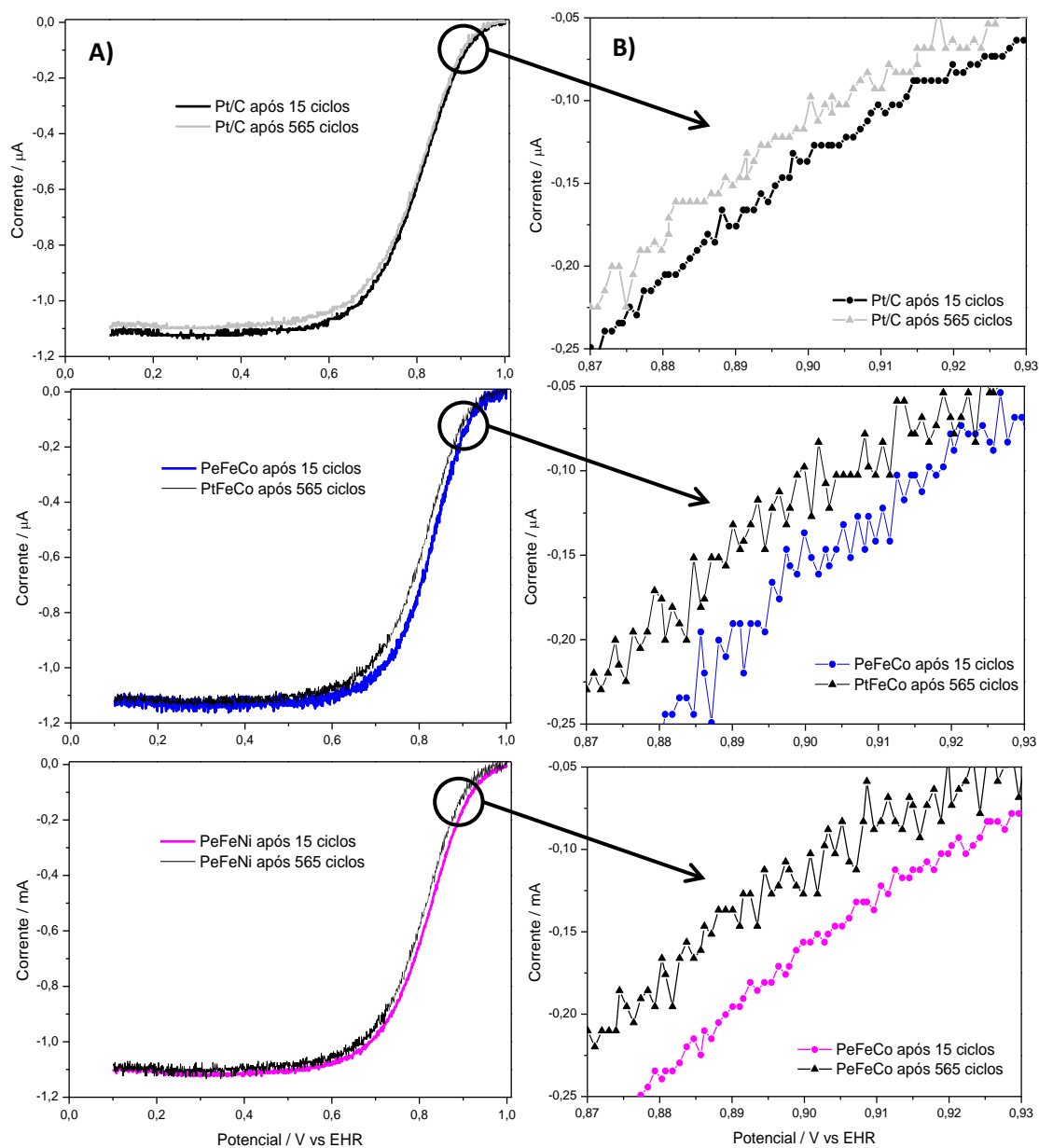
**Tabela 13.** Área de Pt ativa antes e depois do teste de estabilidade

Catalisador	Carga de H <sub>2</sub> dessorvido ( $\mu\text{C}$ )	Área de Pt ativa no eletrodo de trabalho ( $\text{cm}^2$ )	Área superficial de Pt ( $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ )
Pt/C 15º ciclo	175	0,83	14,6
Pt/C 565º ciclo	266	1,26	22,1
PtFeNi/C 15º ciclo	94,1	0,46	8,32
PtFeNi/C 565º ciclo	142	0,68	13,3
PtFeCo/C 15º ciclo	57,4	0,27	5,41
PtFeCo/C 565º ciclo	137	0,65	12,8

Em contrapartida, o aumento na área superficial dos catalisadores ternários também pode estar relacionado à lixiviação dos metais Fe, Ni e Co, devido aos seus altos potenciais de oxidação, listados na Tabela 9. De um lado, é possível que parte destes metais esteja segregada, bloqueando sítios de Pt. Quando segregados, estes metais sofrem dissolução facilmente em potenciais próximos a 1,0 V, liberando os sítios ativos. Por outro lado, quando estes metais não nobres estão presentes na liga de platina, eles se tornam mais resistentes à corrosão. Mesmo assim, a exposição prolongada a altos potenciais poderia lixiviar até mesmo os metais presentes na liga. Neste caso, a lixiviação destes metais poderia gerar, inicialmente, um aumento na rugosidade do material, aumentando sua área superficial. Contudo, vários autores

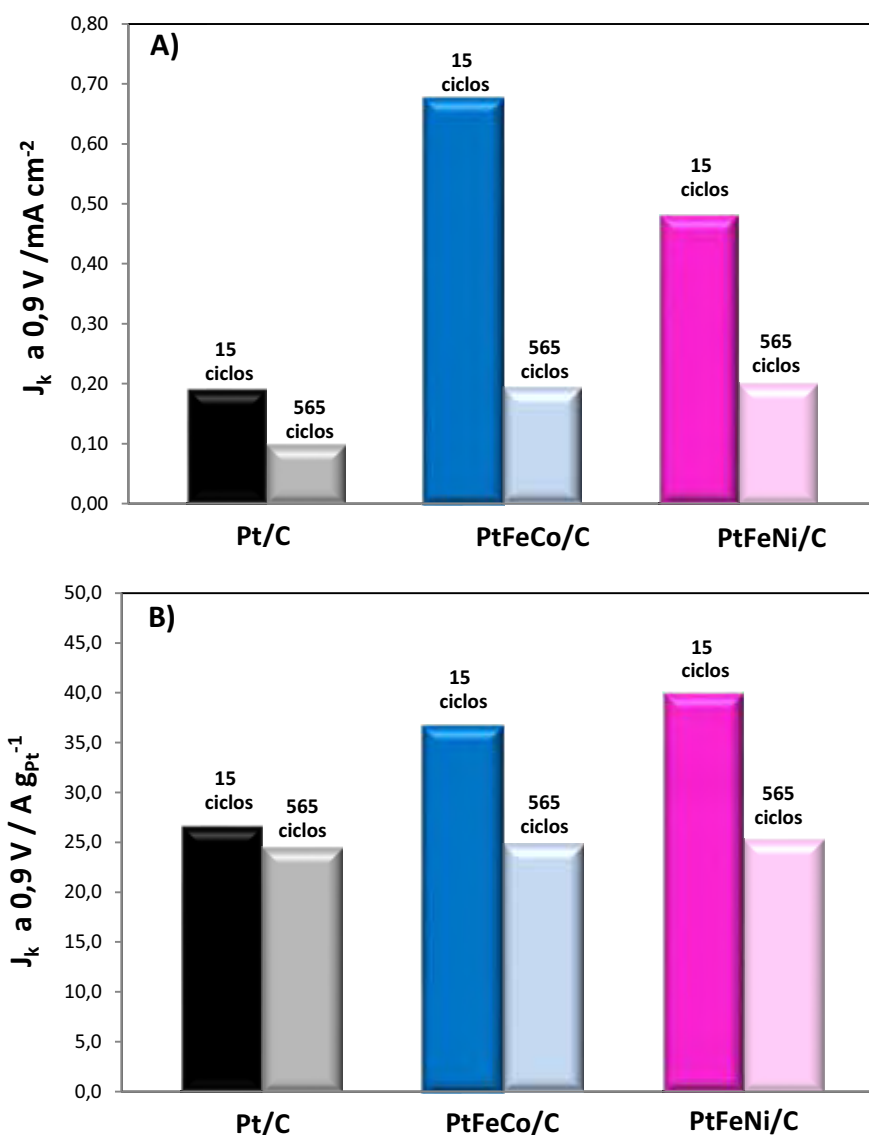
relatam que a lixiviação dos metais não nobres presentes na liga, pode desestabilizar o retículo cristalino, aumentando a degradação da própria platina [12,75]. Por isso, eventualmente, espera-se uma diminuição da área ativa de platina. De fato, a Figura 56B parece indicar que a área ativa de platina dos catalisadores ternários está diminuindo lentamente em função dos ciclos, o que sugere que um resultado mais realista seria obtido apenas após 1000 ou até mesmo 2000 ciclos.

Durante os testes de estabilidade, a atividade catalítica dos materiais também foi monitorada. Com este intuito, foram registradas curvas de polarização para a RRO após 15 e 565 ciclos de voltametria, as quais estão ilustradas na Figura 58.



**Figura 58. A)** Curvas de polarização para a RRO dos catalisadores PtFeCo/C, PtFeNi/C e Pt/C no início e no fim do teste de estabilidade. **B)** Ampliação da imagem na região em torno de 0,9 V. Varredura de potencial realizada a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com oxigênio, a 2500 rpm.

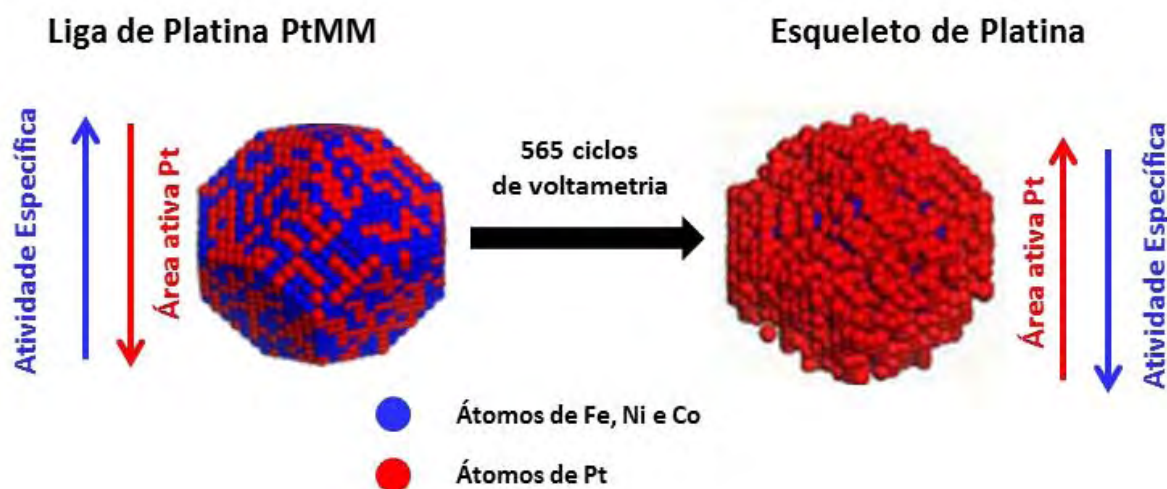
As correntes cinéticas em 0,9 V obtidas a partir das curvas de polarização para RRO foram então normalizadas pela massa de Pt no eletrodo de trabalho e pela área ativa de Pt, como ilustrado na Figura 59.



**Figura 59.** A) Atividade específica e B) Atividade mássica para RRO dos catalisadores PtFeCo/C, PtFeNi/C e Pt/C no início e no fim do teste de estabilidade, 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 oxigênio.

No que diz respeito ao efeito dos extensivos ciclos voltamétricos sobre a atividade dos catalisadores, os resultados são bem claros. Ao fim dos testes de estabilidade, a grande diferença de atividade entre os catalisadores ternários e a Pt/C não é mais observada, como indica a Figura 59. Isto apenas reforça as explicações cogitadas para o aumento da área superficial: os metais não nobres estão sendo lixiviados e apenas a platina permanece na superfície dos materiais. Esta deve ser a única justificativa para as atividades mássica e específica das ligas ternárias

praticamente se igualarem à da platina pura após os 565 ciclos voltamétricos, como ilustra a Figura 60.



**Figura 60.** Formação de um esqueleto de platina em decorrência da dissolução dos metais não nobres. Esquema representando uma possível explicação para os efeitos do teste de estabilidade observados para as ligas ternárias. Adaptado da referência [87].

Em síntese, estes resultados enfatizam que a maior durabilidade dos catalisadores é um aspecto de extrema importância a ser perseguido em futuros estudos. Pois de nada adianta o desenvolvimento de um catalisador com altíssima atividade específica como o PtFeCo/C, se não for possível utilizá-lo por longos períodos de tempo sem perdas de atividade. Talvez seja igualmente relevante, em futuros estudos, o desenvolvimento de testes de estabilidade mais elaborados, nos quais seja possível monitorar in situ mudanças na estrutura dos catalisadores por DRX ou XAS, ou ainda utilizar métodos analíticos sensíveis a traços dos metais não nobres, o que comprovaria de forma mais concreta a dissolução destes metais.

## 5 CONCLUSÕES

- ✓ Os catalisadores trimetálicos apresentaram atividade mássica para a redução do oxigênio superior à da Pt/C, o que implica em uma economia de Pt nos cátodos das células a combustível, ressaltando a importância de estudá-los.
- ✓ Os estudos feitos pelos diagramas de Levich, Koutecky-Levich e Tafel indicam que o mecanismo da RRO ocorre de forma semelhante, seja nos catalisadores bimetálicos e trimetálicos, ou na platina pura.
- ✓ Por meio das fotografias de MET, foi observado um alto grau de aglomeração das nanopartículas trimetálicas sobre o suporte de carbono.
- ✓ A análise dos materiais por DRX sugere a formação de liga entre a Pt e os metais Fe, Ni e Co. Os difratogramas de raios X também indicam a formação de cristalitos com tamanhos em torno de 3 nm. No entanto, as ligas trimetálicas de PtFeNi/C e PtFeCo/C apresentaram menor tamanho de cristalito em relação às ligas bimetálicas e à Pt/C.
- ✓ A análise por XAS sugeriu que a adição de Fe, Ni e Co no retículo cristalino da Pt contribui para o preenchimento eletrônico da banda 5d da Pt. Ademais, foi notada a possibilidade da existência de uma inter-relação entre o parâmetro de rede e os resultados de XAS: a diminuição da distância interatômica Pt-Pt parece provocar um maior preenchimento eletrônico da banda 5d da Pt. Todavia, foi cogitado que a área ativa de Pt possa interferir nas medidas de XAS, diminuindo a confiabilidade dos resultados observados.
- ✓ O catalisador trimetálico PtFeCo/C apresentou a maior atividade específica entre todos os catalisadores sintetizados, que foi aproximadamente 3,6 vezes a atividade específica da Pt/C e 1,7 vezes a atividade dos demais materiais. Entretanto, não foi possível racionalizar estas diferenças de atividade por meio de correlações com o tamanho dos cristalitos, a distância Pt-Pt ou com o preenchimento eletrônico da banda 5d da Pt. Apesar de tudo, os dados parecem sugerir que houve uma diminuição na força de adsorção do oxigênio, o que diminuiu o recobrimento de espécies oxigenadas sobre os catalisadores ternários, resultando em um aumento de atividade. Portanto, conjectura-se que a boa atividade frente à RRO dos catalisadores ternários esteja ligada a parâmetros cujas implicações são pouco conhecidas, como a aglomeração das nanopartículas sobre o suporte ou efeitos sinérgicos envolvidos na combinação entre os três metais.

- 
- ✓ As condições escolhidas para o tratamento térmico (atmosfera de hidrogênio, 1 hora, a 150 °C) não foram suficientes para provocar mudanças significativas no parâmetro de rede dos materiais. Contudo, foi observado um aumento no tamanho dos cristalitos e maior preenchimento da banda 5d da Pt, para ambos os catalisadores ternários. Enquanto a atividade mássica permaneceu praticamente constante após o tratamento térmico, notou-se um aumento na atividade específica do PtFeNi/C, a qual deve estar relacionada à diminuição da área ativa de platina deste material.
  - ✓ Os testes de estabilidade indicam que as ligas ternárias são instáveis quando submetidas a condições de estresse que representam o cenário de funcionamento de uma célula a combustível. A diferença de atividade catalítica entre os catalisadores ternários e a Pt/C diminuiu no decorrer dos ciclos voltamétricos, o que sugere a lixiviação dos metais Fe, Ni e Co.



## REFERÊNCIAS

- 1 BARTLETT, A. Reflections on sustainability, population growth and the environment. **Renewable Resources Journal**, v. 15, n. 4, p. 6-23, 1998.
- 2 CAMPBELL, C. J. **The coming oil crisis**. Brentwood: Multi-Science, 2004.
- 3 FERREIRA, D. **Curva de Hubbert**: uma análise das reservas brasileiras de petróleo. Dissertação. 2005. 101 f. Dissertação ( Mestre em Energia) – Instituto de Eletrotécnica e Energia, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- 4 NATIONAL GEOGRAPHIC. **The great energy challenge**. Disponível em: <<http://environment.nationalgeographic.com/environment/energy/great-energy-challenge/about/>>. Acesso em: 18 mar. 2013.
- 5 BALLARD. **The fuel cell today**: industry review. Disponível em: <[www.ballard.com/files/pdf/media/the\\_fuel\\_cell\\_today\\_industry\\_review\\_2011.pdf](http://www.ballard.com/files/pdf/media/the_fuel_cell_today_industry_review_2011.pdf)>. Acesso em: 24 mar. 2013.
- 6 NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION. **Water on the space station**. Disponível em: <[http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2000/ast02nov\\_1/](http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2000/ast02nov_1/)>. Acesso em: 22 mar. 2013.
- 7 HYDROGEN MOTORS. **Chevrolet Equinox fuel cell**. Disponível em: <<http://www.hydrogen-motors.com/chevrolet-equinox-fuel-cell.html>>. Acesso em: 22 mar. 2013.
- 8 EMPRESA METROPOLITANA DE TRANSPORTE URBANOS DE SÃO PAULO. **Ônibus a hidrogênio**. Disponível em: <<http://www.emtu.sp.gov.br/emtu/projetos/projetos-de-desenvolvimento-tecnologico/onibus-a-hidrogenio/prototipo-de-onibus.fss>>. Acesso em: 23 mar. 2013.
- 9 HORIZON FUEL CELL TECHNOLOGIES. **Portable power**. Disponível em: <<http://www.horizonfuelcell.com/#!minipak/c156u>>. Acesso em: 23 mar. 2013.
- 10 VIELSTICH, W. Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to carnot cycles. In: VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H.; LAMM, A. **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 1, p. 26-30.
- 11 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.
- 12 GASTEIGER, H. A. et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, p. 9-35, 2005.
- 13 ARMAND, M.; TARASCON, J. M. Building better batteries. **Nature**, v. 451, p. 652-657, 2008.

- 
- 14 LOFERSKI, P. J. **Mineral commodity summaries**. Reston: U.S. Geological Survey. 2012.
- 15 CHRISTIANINI, W. A. C. **Boletim Técnico 44, operação de trânsito: um desafio permanente**. São Paulo: CET. 2008.
- 16 U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, ALTERNATIVE FUEL DATA CENTER. **Fuel cells in transportation**. Disponível em: <<http://www.afdc.energy.gov/pdfs/2536.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2013.
- 17 YEAGER, E. Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction. **Electrochimical Acta**, v. 29, n. 11, p. 1527-1537, 1984.
- 18 YEAGER, E. **Electrocatalysis on non-metallic surfaces**. Gaithersburg: National Bureau of Standards, 1976. v. 455, p. 9-12.
- 19 NORSKOV, J. K. et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **Journal of Physical Chemistry**, v. 108, p. 17886-17892, 2004.
- 20 JALAN, V.; TAYLOR, E. J. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric-acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, p. 2299-2301, 1983.
- 21 MARKOVIC, N. M. et al. Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 377, n. 2, p. 249-259, 1994.
- 22 MARKOVIC, N. M. et al. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review. **Fuel Cells**, v. 1, n. 2, p. 105-116, 2001.
- 23 GLASS, J. T. et al. The effect of metallurgical variables on the electrocatalytic properties of PtCr alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 134, p. 58-65, 1987.
- 24 APPLEBY, A. J. Electrocatalysts and fuel cells. **Catalysis Review**, v. 4, p. 221-244, 1971.
- 25 MUKERJEE, S. et al. Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction— XRD, XAS, and electrochemical studies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 4577-4589, 1995.
- 26 SHUKLA, A. K. et al. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 2, p. 181-190, 2004.
- 27 SOUSA, R. et al. An analysis of X-ray absorption spectra in the XANES region of platinum-based electrocatalysts for low-temperature fuel cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 11, p. 1549-1557, 2007.

- 28 KINOSHITA, K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. **Journal of the Electrochemistry Society**, v. 137, n. 3, p. 845-848, 1990.
- 29 LANDSMAN, D. A.; LUCZAK, F. J. Catalyst studies and coating technologies. In: VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H.; LAMM, A. **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 4, cap. 60, p. 811.
- 30 BEARD, B. C.; ROSS, P. N. The structure and activity of PtCo alloys as oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 11, p. 3364-3374, 1990.
- 31 HWANG, J. T.; CHUNG, J. S. The morphological and surface properties and their relationship with oxygen reduction activity for platinum-iron electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 18, p. 2715-2723, 1993.
- 32 MIN, M. et al. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 4211-4217, 2000.
- 33 PEREZ, J. ; VILLULLAS, H. M.; GONZALEZ, E. R. Preparação e caracterização de eletrodos monocristalinos. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 555-559, 1997.
- 34 INTERNATIONAL FUEL CELL CORPORATION (United States). F. J. Luczak. **Ternary alloy fuel cell catalysts and phosphoric acid fuel cell containing the catalysts**. US5013618, 5 Sept. 1989, 7 May 1991.
- 35 ANTOLINI, E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, p. 324-350, 2007.
- 36 GULDUR, C.; GUNES, S. Carbon supported Pt-based ternary catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 707-711, 2011.
- 37 GARCÍA-CONTRERAS, M. A. et al. Pt, PtCo and PtNi electrocatalysts prepared by mechanical alloying for the oxygen reduction reaction in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **International Journal of Hydrogen**, v. 33, n. 22, p. 6672-6680, 2008.
- 38 SHIM, J.; YOO, D.; LEE, J. Characteristics for electrocatalytic properties and hydrogen–oxygen adsorption of platinum ternary alloy catalysts in polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 1943-1951, 2000.
- 39 CHEN, M.; NIKLES, D. E. Synthesis, self-assembly, and magnetic properties of Fe<sub>x</sub>CoyPt<sub>100-x-y</sub> nanoparticles. **Nano Letters**, v. 2, p. 211-214, 2002.
- 40 LUO, J. et al. Ternary alloy nanoparticles with controllable sizes and composition and electrocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 1665-1673, 2006.
- 41 WANG, C. et al. Rational development of ternary alloy electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, p. 1668-1673, 2012.

- 42 SUN, S. et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, p. 1989-1992, 2000.
- 43 FEYMAN, R. There's plenty of room at the bottom. **California Institute of technology [Caltech]**. 1959. Disponível em: <<http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>>. Acesso em: 12 abr. 2013.
- 44 MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystal assemblies. **Annual Review of Materials Science**, v. 30, p. 545-610, 2000.
- 45 FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.
- 46 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. **Electrochemistry Communication**, v. 4, p. 898-903, 2002.
- 47 SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 1, p. 13-18, 2005.
- 48 CARMO, M. et al. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, v. 142, n. 1/2, p. 169-176, 2005.
- 49 BÖNNEMANN, H.; NAGABHUSHANA, K. S. Tunable synthetic approaches for the optimization of nanostructured fuel cell catalysts: an overview. **Chemical Industry**, v. 58, n. 6, p. 271-279, 2004.
- 50 HIGUCHI, E. et al. Oxygen reduction reaction activity of monodispersed Pt nanoparticles-loaded carbon black catalyst prepared with a Pt carbonyl cluster anion. **Research on Chemical Intermediates**, v. 35, n. 8/9, p. 985-995, 2009.
- 51 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.
- 52 BOUTONNET, M.; KIZLING, J.; STENIUS, P. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. **Colloids and Surfaces**, v. 5, n. 3, p. 209-225, 1982.
- 53 TOUROUDE, R. et al. Preparation of colloidal platinum/palladium alloy particles from non-ionic microemulsions: characterization and catalytic behaviour. **Colloids and Surfaces**, v. 67, p. 9-19, 1992.
- 54 MITTAL, K. L.; KUMAR, P. **Handbook of microemulsion science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1999.

- 55 HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle. **Nature**, v. 152, p. 102-103, 1943.
- 56 SCHULMAN, J. H.; STOECKENIUS, W.; PRICE, L. M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1677-1680, 1959.
- 57 FANUM, M. **Microemulsions**: properties and applications. Boca Raton: CRC Press, 2009. v. 144.
- 58 MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.
- 59 CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, n. 1/2, p. 49-74, 2004.
- 60 LÓPEZ-QUINTELA, M. A. Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, n. 2, p. 137-144, 2003.
- 61 LARSON, R. G. Self-assembly of surfactant liquid crystalline phases by Monte Carlo simulation. **Journal of Chemical Physics**, v. 91, n. 4, p. 2479-2489, 1989.
- 62 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. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. 8474-8479, 2007.
- 63 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.
- 64 ZHANG, X.; CHEN, K. Y. Water-in-oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 2, p. 451-459, 2003.
- 65 NAVE, S.; EASTOE, J.; PENFOLD, J. What is so special about aerosol-OT? 1. aqueous systems. **Langmuir**, v. 16, n. 23, p. 8733-8740, 2000.
- 66 ROUVIERE, J. et al. Structure of AOT reverse aggregates. 1. Shape and size of AOT micelles. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 76, n. 3, p. 289-296, 1979.
- 67 MALHEIRO, A. R. et al. The AOT + 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. 11015-11020, 2007.
- 68 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.

- 69 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Surface structure and electronic properties of Pt-Fe/C nanocatalysts and their relation with catalytic activity for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3111-3118, 2010.
- 70 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Well-Alloyed PtFe/C nanocatalysts of controlled composition and same particle size: oxygen reduction and methanol tolerance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 1, p. 851-858, 2009.
- 71 SANTOS, L. G. R. A. et al. Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt-Ni/C prepared by a microemulsion method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 596, n. 2, p. 141-148, 2006.
- 72 HERNANDEZ-FERNANDEZ, P. et al. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 1/2, p. 19-28, 2007.
- 73 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. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2323-2329, 2005.
- 74 SOUSA, R. F. F. **Catalisadores trimetálicos nanoestruturados à base de PtRu para oxidação de metanol**. 2013. 62 f. Dissertação ( Mestrado em Físico-Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.
- 75 SHAO, Y.; YIN, G.; GAO, Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. **Journal of Power Sources** , v. 171, p. 558-566, 2007.
- 76 TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, p. 711-734, 1991.
- 77 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Methods involving forced convection – hydrodynamic methods. In: BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. Cap. 9, p. 331-367.
- 78 UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. Department of Chemical Engineering and Biotechnology. **Hydrodynamic voltammetry**. Disponível em: <<http://www.ceb.cam.ac.uk/pages/hydrodynamic-voltammetry.html>>. Acesso em: 5 maio 2013.
- 79 HSUEH, K. L.; GONZALEZ, E. R.; SRINIVASAN, S. Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: a rotating ring-disc electrode analysis. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 5, p. 691-697, 1983.
- 80 PAULUS, U. A. et al. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, n. 2, p. 134-145, 2001.

- 
- 81 CULLITY, B. C. **Elements of x-ray diffraction**. 2nd. ed. London: Addison-Wesley, 1978.
- 82 TODA, T. et al. Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co. **Journal of Electrochemical Society**, v. 146, p. 3750-3756, 1999.
- 83 SANTOS, L. **Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em meio ácido em ligas de platina dispersas em carbono**. 2008. 103 f. Tese (Doutorado em Físico-Química)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 84 SHAO, Y.; YIN, G.; GAO, Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 558–566, 2007.
- 85 KINOSHITA, K.; LUNDQUIST, J. T.; STONEHART, P. Potential cycling effects on platinum electrocatalyst surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 48, n. 2, p. 157-166, 1973.
- 86 ZHANG, J. et al. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters. **Science**, v. 315, p. 220-222, 2007.
- 87 MARKOVIC, N. M.; STAMENKOVIC, V. R. **Nanosegregated cathode alloy catalysts with ultra-low platinum**. Disponível em: <[http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review12/fc008\\_markovic\\_2012\\_o.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review12/fc008_markovic_2012_o.pdf)>. Acesso em: 21 maio 2013.