



Felipe Berto Ometto

Estudo do efeito da composição e da nanoestrutura de nanopartículas de PtNi suportadas em carbono na eletrocatalise da reação de redução do oxigênio

Felipe Berto Ometto

Estudo do efeito da composição e da nanoestrutura de nanopartículas de PtNi suportadas em carbono na eletrocatálise da reação de redução do 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.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Hebe de las Mercedes Villullas

Araraquara, 2014

Dados pessoais

Nome: Felipe Berto Ometto
E-mail: felipebertoometto@yahoo.com.br

Formação Acadêmica

- Mestrado em Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara. À concluir.
- Bacharelado em Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara. Concluído em dezembro de 2011.

Dedico este trabalho

FELIPE BERTO OMETTO

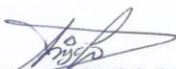
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 05 de junho de 2014.

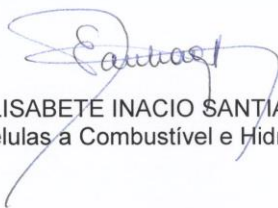
Aos meus pais e à minha irmã pelo carinho,
BANCA EXAMINADORA
Aos meus amigos pelos momentos que passamos juntos.
A todas as pessoas que fizeram a diferença em minha vida



Profª. Drª. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO
Faculdade de Ciências / UNESP / Bauru



Profª. Drª. ELISABETE INACIO SANTIAGO
Centro de Células a Combustível e Hidrogênio / IPEN / São Paulo

Dedico este trabalho

Aos meus pais e à minha irmã pelo carinho,
compreensão e companheirismo.
Aos meus amigos pelos momentos que passamos juntos.
A todas as pessoas que fizeram a diferença em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais Valter e Bernadete, pelo esforço, dedicação e compreensão ao longo
dessa jornada.

À minha irmã Caroline por todos os momentos da minha vida em que esteve
presente.

À Profª Drª Hebe de las Mercedes Villullas pela valiosa orientação na realização
desse trabalho.

Aos colegas de trabalho, Denis, Fernanda, Nathalia, Ronan, Irã, Bruno, Nicole,
Tiago, Ingrid e Andressa pelo ótimo convívio e colaborações ao longo desses anos.

Aos meus amigos da faculdade por compartilharem comigo os momentos de alegria e tristeza.

Ao Instituto de Química pelo suporte oferecido.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao CNPq e à Fapesp pelos auxílios concedidos ao grupo.

Fortunate Son

Creedence Clearwater Revival

Some folks are born made to wave the flag,
ooh, they're red, white and blue.
And when the band plays "Hail To The Chief",
oh, they point the cannon at you, Lord,

It ain't me, it ain't me,
I ain't no senator's son,
It ain't me, it ain't me,
I ain't no fortunate one, no,

Some folks are born silver spoon in hand,
Lord, don't they help themselves, oh.
But when the taxman come to the door,
Lord, the house look a like a rummage sale, yes,

It ain't me, it ain't me,
I ain't no millionaire's son.
It ain't me, it ain't me,
I ain't no fortunate one, no.

Yeh, some folks inherit star spangled eyes,
ooh, they send you down to war, Lord,
And when you ask them, how much should we give,
oh, they only answer, more, more, more, yoh,

It ain't me, it ain't me,
I ain't no military son,
It ain't me, it ain't me,
I ain't no fortunate one,

It ain't me, it ain't me,
I ain't no fortunate one, no no no,
It ain't me, it ain't me,
I ain't no fortunate son, no no no,

Resumo

Este trabalho visou contribuir ao desenvolvimento de materiais com bom desempenho para a catálise da reação de redução de oxigênio, que ocorre nos cátodos de células a combustível, através do estudo da influência da composição e da nanoestrutura de nanopartículas de PtNi suportadas em carbono na atividade eletrocatalítica. Os estudos envolveram a preparação de catalisadores contendo nanopartículas de PtNi com diferentes composições pelo método do poliol modificado. Partes destes materiais foram submetidas a tratamento térmico em hidrogênio a 300°C com o intuito de promover um aumento da incorporação de Ni na rede da Pt sem provocar severas modificações no tamanho e distribuição das nanopartículas sobre o suporte. As propriedades físicas dos materiais foram estudadas pelas técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados mostraram que os catalisadores de PtNi têm um elevado grau de liga e boa homogeneidade de distribuição das partículas sobre o carbono suporte. As propriedades eletrônicas foram avaliadas por espectroscopia de absorção de raios X in situ. A atividade eletrocatalítica para a redução do oxigênio foi estudada utilizando-se a técnica de eletrodo de disco-anel rotatório. Em meio ácido, a presença de Ni nos catalisadores promove um aumento da vacância da banda 5d da Pt, ao tempo que o tratamento térmico provoca uma diminuição da vacância em relação aos materiais como preparados. Foi verificada uma maior atividade catalítica dos materiais de PtNi em relação à Pt. Em meio alcalino, os catalisadores que contêm Ni mostraram a banda 5d mais preenchida, provavelmente resultado da formação de óxidos de Ni. De modo geral, os catalisadores PtNi são menos ativos que a Pt em meio alcalino. A tolerância à presença de metanol foi avaliada através de comparação entre as curvas de polarização obtidas em soluções ácida e alcalina com as medidas realizadas em soluções contendo álcool. Foi observada uma diminuição da atividade catalítica na presença de metanol em meio ácido e boa tolerância em meio alcalino.

Palavras-Chave: Reação de redução de oxigênio, nanopartículas, eletrocatalise, ligas de PtNi.

Abstract

This study aimed to contribute to the development of materials with good performance for the catalysis of the oxygen reduction reaction, which occurs at the cathodes of fuel cells, by studying the influence of composition and nanostructure of carbon-supported PtNi nanoparticles on the electrocatalytic activity. The studies involved the preparation of catalysts containing PtNi nanoparticles of different compositions by the modified polyol method. Parts of these materials were submitted to a heat treatment in hydrogen at 300 °C aiming to promote an increase of the incorporation of Ni into the Pt lattice without causing severe changes on the size and distribution of particles on the support. The physical properties of the materials were evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The results showed that PtNi catalysts have a high degree of alloying and that particle distribution on the carbon support has good homogeneity. The electronic properties were evaluated in situ by X-ray absorption spectroscopy. The electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction was studied by the rotating ring disk technique. In acid medium, the presence of Ni in the catalysts causes an increase in the Pt 5d band, while the heat treatment resulted in a Pt 5d band vacancy decrease. A catalytic activity for PtNi materials higher than that of Pt was verified. In alkaline medium, the catalysts containing Ni showed a Pt 5d band more filled, probably resulting from the formation of Ni oxides. In general, Pt Ni catalysts are less active than Pt in alkaline medium. The tolerance to the presence of methanol was evaluated by comparing the polarization curves obtained in acid and alkaline solutions containing alcohol. A decrease of catalytic activity in the presence of methanol in acid medium and good tolerance in alkaline medium were observed.

Keywords: Oxygen reduction reaction, nanoparticles, electrocatalysis, PtNi alloys.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de uma célula a combustível a hidrogênio.....	16
Figura 2: Esquema de funcionamento de uma DAFC alimentada com metanol.	17
Figura 3: Possíveis rotas para a redução do oxigênio em meio ácido.	18
Figura 4: Modelos de adsorção de O ₂ e seus mecanismos de redução em meio ácido.	19
Figura 5: Possíveis rotas para a redução do oxigênio em meio alcalino.....	20
Figura 6: Modelos de adsorção de O ₂ e seus mecanismos de redução em meio alcalino.	21
Figura 7: Fluxograma do procedimento de preparação dos catalisadores pelo método do poliol modificado.	31
Figura 8: Célula espectroeletroquímica empregada nas medidas de XAS in situ e suas respectivas partes em uma visão lateral. A) Parafusos e porcas de aço para fechar a célula. B) Parte em acrílico. C) Contra-eletródo de Pt. D) Separador de Teflon. E) Eletrodo de referência de hidrogênio. F) Contato da pastilha da amostra de catalisador.	33
Figura 9: a) Difrátogramas de raios X dos catalisadores de PtNi/C e Pt/C com e sem tratamento térmico; b) Comparação dos picos de difração dos planos (220).	35
Figura 10: Micrografias obtidas por TEM do catalisador Pt/C 50:50 como preparado e tratados termicamente.....	37
Figura 11: Distribuição do tamanho de partícula obtido das imagens de TEM dos catalisadores Pt/C como preparado e tratado termicamente.	38
Figura 12: Micrografias de TEM do catalisador PtNi/C 50:50 como preparado.	38
Figura 13: Micrografias de TEM do catalisador PtNi/C 70:30 tratado termicamente.	39
Figura 14: Espectros obtidos por EDX dos catalisadores Pt/C e PtNi/C 70:30.....	40
Figura 15: Espectros de absorção de raios X na borda L ₃ da Pt obtidos em 0,9V para os catalisadores PtNi/C e Pt/C (a) espectros obtidos em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ (b) espectros obtidos em KOH 0,1 mol L ⁻¹	41
Figura 16: Espectros de absorção de raios X na borda L ₃ da Pt obtidos em 0,9V para o catalisador Pt/C: (a) espectro obtido em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e (b) espectro obtido em KOH 0,1 mol L ⁻¹	42

Figura 17: Área das lorentzianas dos espectros de XAS nos potenciais de 0,6 e 0,9 V obtidos em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .	43
Figura 18: Área das lorentzianas dos espectros de XAS nos potenciais de 0,6 e 0,9 V obtidos em KOH 0,1 mol L^{-1} .	44
Figura 19: Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 50 e 1000 mV em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} para os catalisadores PtNi/C e Pt/C com e sem tratamento térmico em hidrogênio.	45
Figura 20: Curvas de polarização para o disco e para o anel obtidas durante a RRO em 5 mV s^{-1} em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} para o catalisador Pt/C sem tratamento térmico em hidrogênio. Potencial do anel 1200 mV.	47
Figura 21: Gráficos de Levich para todos os catalisadores preparados.	48
Figura 22: Gráficos de Koutecky-Levich para os catalisadores PtNi/C e Pt/C obtidos a partir das curvas de polarização de RRO medidas em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .	49
Figura 23: Gráficos de Tafel obtidos a partir das curvas de polarização de RRO medidas em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .	51
Figura 24: Gráfico de densidade de corrente cinética no potencial de 0,9V para os catalisadores sintetizados.	52
Figura 25: Curvas de polarização no disco (a) e porcentagem de peróxido de hidrogênio (b) obtidas durante a RRO em 5 mV s^{-1} em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} para todos os catalisadores preparados. Frequência angular (ω)=2500 rpm e potencial do anel 1200 mV.	53
Figura 26: Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 50 e 1000 mV em metanol 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} para os catalisadores preparados.	54
Figura 27: Comparação das curvas de polarização medidas em ausência e presença de metanol para o catalisador Pt/C. Solução saturada com O_2 : H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com CH_3OH 0,1 mol L^{-1} , $v=5 \text{ mV s}^{-1}$, frequência angular (ω)=2500 rpm.	55
Figura 28: Comparação entre correntes medidas em 0,8V a 2500 rpm em solução com e sem metanol. Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo.	56
Figura 29: Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 50 e 1000 mV em KOH 0,1 mol L^{-1} para os catalisadores PtNi/C e Pt/C preparados.	56
Figura 30: Curvas de polarização do disco e anel obtidas durante a RRO em 5 mV s^{-1} entre 10 e 1000 mV em KOH 0,1 mol L^{-1} para o catalisador Pt/C sem tratamento térmico. Potencial do anel 1200 mV.	58

Figura 31: Gráficos de Levich para todos os catalisadores PtNi/C e Pt/C preparados.	58
Figura 32: Gráficos de Koutecky-Levich para os catalisadores PtNi/C e Pt/C obtidos a partir das curvas de polarização medidas em KOH 0,1 mol L ⁻¹ .	59
Figura 33: Gráficos de Tafel obtidos a partir das curvas de polarização medidas em KOH 0,1 mol L ⁻¹ .	60
Figura 34: Gráfico de densidade de corrente cinética no potencial de 0,9V em função do teor nominal de Ni para todos os catalisadores em meio alcalino.	61
Figura 35: Curvas de polarização do disco (a) e porcentagem de peróxido de hidrogênio (b) obtidas durante a RRO em 5 mV s ⁻¹ em KOH 0,1 mol L ⁻¹ para todos os catalisadores preparados. Frequência angular (ω)=2500 rpm e potencial do anel 1200 mV.	62
Figura 36: Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s ⁻¹ entre 50 e 1000 mV em metanol 0,1 mol L ⁻¹ em KOH 0,1 mol L ⁻¹ para os catalisadores PtNi/C e Pt/C com e sem tratamento térmico em hidrogênio.	63
Figura 37: Comparação das curvas de polarização medidas em ausência e presença de metanol para o catalisador Pt/C. Solução saturada com O ₂ : KOH 0,1 mol L ⁻¹ com CH ₃ OH 0,1 mol L ⁻¹ , v =5 mV s ⁻¹ , frequência angular (ω)=2500 rpm.	63
Figura 38: Comparação entre correntes medidas em 0,8V a 2500 rpm em solução com e sem metanol, para os diferentes catalisadores. Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo.	64

Lista de Tabelas

Tabela 1: Nomenclatura dos catalisadores preparados.....	31
Tabela 2: Resultados da análise de DRX dos catalisadores.	36
Tabela 3: Valores de área superficial de platina ativa para os catalisadores tratados e não tratados termicamente em hidrogênio.	45
Tabela 4: Número de elétrons da reação obtidos a partir do gráfico de Levich.	48
Tabela 5: Coeficientes de Tafel da reação para os catalisadores tratados e não tratados termicamente em hidrogênio.	51
Tabela 6: Valores de coeficiente angular e número de elétrons da reação para os diferentes catalisadores.	59
Tabela 7: Coeficientes de Tafel da reação para os catalisadores tratados e não tratados termicamente em hidrogênio.	60

Lista de abreviações

PEMFC	proton exchange membrane fuel cell
PEM	proton exchange membrane
AFC	alkaline fuel cell
DAFC	direct alcohol fuel cell
ADAFC	alkaline direct alcohol fuel cell
RRO	reação de redução do oxigênio
DRX	difratometria de raios X
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
EDX	espectroscopia de dispersão de raios X
XAS	espectroscopia de absorção de raios X
LNLS	laboratório nacional de luz síncrotron
RRDE	eletrodo de disco-anel rotatório
ERH	eletrodo reversível de hidrogênio

Sumário

1 Introdução.....	15
1.1 A Reação de Redução do Oxigênio (RRO) em meio ácido	18
1.2 A Reação de Redução do Oxigênio em meio alcalino.....	20
1.3 Eletrocatalisadores para a reação de redução de oxigênio.....	21
1.4 Força de adsorção das espécies oxigenadas e o efeito dos óxidos superficiais	23
1.5 Nanopartículas e o efeito de tamanho de partícula	24
1.6 Catalisadores PtNi.....	26
1.7 Métodos de síntese de nanopartículas	25
2 Objetivo geral	29
2.1 Objetivos específicos.....	29
3 Procedimento Experimental	30
3.1 Síntese das nanopartículas	30
3.2 Difractometria de Raios X	32
3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Dispersão de Raios X (EDX)	32
3.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	32
3.5 Caracterização Eletroquímica	33
4 Resultados e Discussão.....	35
4.1 Difractometria de Raios X	35
4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	37
4.3 Espectroscopia de Dispersão de Raios X.....	39
4.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X.....	40
4.5 Caracterização eletroquímica em meio ácido	44
4.5.1 Caracterização Eletroquímica por voltametria cíclica	44
4.5.2 Atividade catalítica para a RRO.....	46
4.5.3 Medidas em metanol.....	54
4.6 Caracterização eletroquímica em meio alcalino	56
4.6.1 Caracterização Eletroquímica por voltametria cíclica	56
4.6.2 Atividade catalítica para a RRO.....	57
4.6.3 Medidas em metanol.....	62
5 Conclusão.....	65
Referências	66

1 Introdução

Através da história, o homem desenvolveu maneiras de utilizar fontes de energia provenientes da natureza para manipular o ambiente e melhorar seu modo de vida. Isso proporcionou um grande desenvolvimento econômico e social, mas causou o surgimento de diversos problemas como a poluição ambiental.

Para manter seu modo de vida, a humanidade necessita consumir uma grande quantidade de energia, sendo desejável que sua produção ocorra de maneira sustentável sem causar o esgotamento dos recursos naturais ou a deterioração do meio ambiente. Esses motivos tornaram a geração de energia limpa uma questão de enorme relevância para o desenvolvimento sustentável, despertando um crescente interesse nos dispositivos capazes de converter energia sem liberar substâncias nocivas aos ecossistemas e à saúde humana.

Em 1843 o cientista britânico William Robert Grove¹ descobriu uma forma de gerar corrente elétrica a partir de um dispositivo composto por duas tiras de platina imersas parcialmente em um recipiente contendo ácido sulfúrico, sendo as outras extremidades dos eletrodos seladas separadamente em recipientes contendo hidrogênio e oxigênio. Esta foi a primeira célula a combustível, sendo chamada por ele de bateria gasosa.

Nos dias atuais, a célula a combustível é composta por dois eletrodos porosos separados por um eletrólito e conectados por um circuito externo. Os eletrodos são impregnados com catalisadores, sendo esses últimos confeccionados com metais nobres ou óxidos metálicos dependendo do tipo de célula.

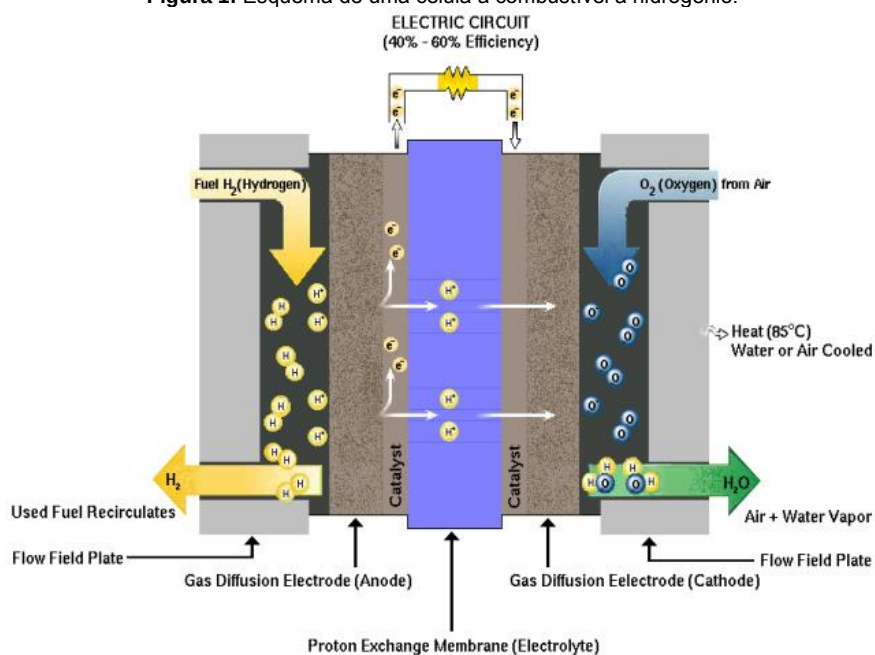
As células são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e temperatura de operação, podendo ser: PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) - células a combustível de ácido fosfórico; AFC (Alkaline Fuel Cell) - células a combustível alcalinas; PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) - células a combustível de membrana de troca protônica; SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) - células a combustível de óxido sólido; e MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) - células a combustível de carbonatos fundidos².

A energia elétrica produzida nesses dispositivos é gerada pela diferença de potencial que surge entre o cátodo e o ânodo, decorrente dos processos de oxirredução dos reagentes (combustível e oxidante). Nas chamadas células PEMFC, o hidrogênio utilizado como combustível é oxidado no ânodo produzindo prótons e

elétrons. Os prótons são conduzidos através de uma membrana polimérica (Nafion®, DuPont) para o cátodo enquanto os elétrons circulam pelo circuito externo. No cátodo, as moléculas de oxigênio recebem elétrons do circuito externo e se combinam com os prótons que chegam através da membrana para formar água, liberando calor.

A Figura 1 mostra um esquema representativo do funcionamento de uma célula a combustível de H_2/O_2 . A diferença de potencial entre os eletrodos é igual ao potencial reversível da dupla H_2/O_2 , subtraídas as perdas de potencial provocadas pela limitação da condutividade protônica da membrana, a limitação difusional dos gases nos eletrodos e a baixa velocidade da reação de redução do oxigênio que é responsável por perdas da ordem de 20% da eficiência máxima teórica quando o combustível é H_2 .

Figura 1: Esquema de uma célula a combustível a hidrogênio.

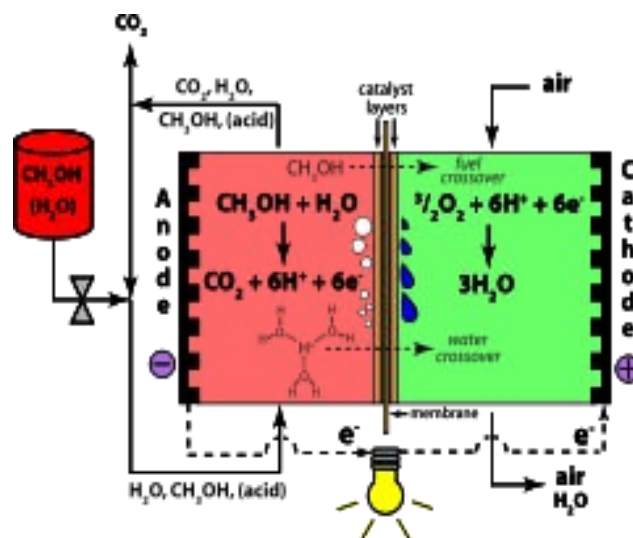


Fonte: Figura retirada da referência 3.

Entretanto, devido a problemas relacionados ao transporte e armazenamento do hidrogênio, o uso de combustíveis líquidos como os alcoóis é desejável, tornando fundamental o desenvolvimento das células de álcool direto (DAFC - *direct alcohol fuel cell*). Nas DAFC alimentadas com metanol (figura 2) ou etanol, perdas de desempenho ocorrem devido à baixa velocidade de oxidação dos alcoóis e pela difusão do álcool através da membrana trocadora de prótons. A contaminação do compartimento catódico com álcool acarreta uma diminuição da eficiência da célula porque o potencial do cátodo é suficientemente alto para oxidar o álcool que chega

do compartimento anódico. Dessa forma, a oxidação do álcool ocorre simultaneamente à reação de redução de oxigênio o que provoca o aparecimento de um potencial misto que causa perdas de desempenho⁴.

Figura 2: Esquema de funcionamento de uma DAFC alimentada com metanol.



Fonte: Figura retirada da referência 5.

As células a combustível alcalinas (AFC) operam com uma solução concentrada de KOH como eletrólito. Elas apresentam um alto grau de desenvolvimento por já terem sido muito estudadas entre 1960 a 1980 sendo utilizadas pela agência espacial americana (NASA) em ônibus espaciais. As AFC têm diversas vantagens podendo apresentar maiores densidades de corrente devido à cinética de redução do oxigênio em meio básico ser mais rápida que em meio ácido. Além disso, o eletrólito alcalino é menos corrosivo que o eletrólito ácido, tornando a vida útil desse tipo de célula muito maior que a das células que operam em meio ácido, além de possibilitar a utilização de metais menos nobres como catalisadores o que diminui o custo do dispositivo⁶.

Muitos autores atribuem a maior facilidade da reação de redução do oxigênio em meio básico a uma interação química mais fraca entre o oxigênio e o catalisador em elevados pHs⁷. Além disso, no eletrólito básico ânions como HSO_4 e o ClO_4 não bloqueiam os sítios ativos existentes na superfície do eletrodo, tornando os catalisadores mais ativos para realizar a redução do oxigênio⁸.

Entretanto pelo eletrólito estar na forma líquida, estas células tem a desvantagem de uma maior facilidade para vazamentos além da formação de carbonatos decorrentes da reação entre o CO_2 atmosférico e o eletrólito. Esses

carbonatos são sais insolúveis que entopem os eletrodos porosos bloqueando o fluxo de reagentes causando perda de desempenho. Dessa forma, por muitos anos havia a necessidade de purificação dos gases utilizados como reagentes, tornando as células do tipo alcalina menos práticas do que as que operam em meio ácido. Essa situação modificou-se com o desenvolvimento das membranas alcalinas de troca aniônica^{9,10}, onde não é verificada a formação de carbonato devido à natureza polimérica da membrana.

A operação com álcool como combustível também pode ser realizada por células alcalinas, sendo essa variedade chamada de ADAFC (alkaline direct alcohol fuel cells). Nelas o efeito de crossover do álcool através da membrana trocadora é reduzido devido à existência de um fluxo de hidroxilas no sentido inverso ao fluxo de prótons¹¹.

1.1A Reação de Redução do Oxigênio (RRO) em meio ácido

A reação que ocorre no cátodo das células a combustível, a redução do oxigênio, é um processo em múltiplas etapas que em meio ácido pode levar à formação de água se a reação ocorrer via quatro elétrons ou à formação de peróxido de hidrogênio se a reação ocorrer através de um mecanismo com transferência de dois elétrons¹². Este peróxido, se permanecer adsorvido na superfície do catalisador sem sofrer decomposição, também pode ser reduzido à água. Um esquema simplificado das possíveis vias é mostrado na figura 3.

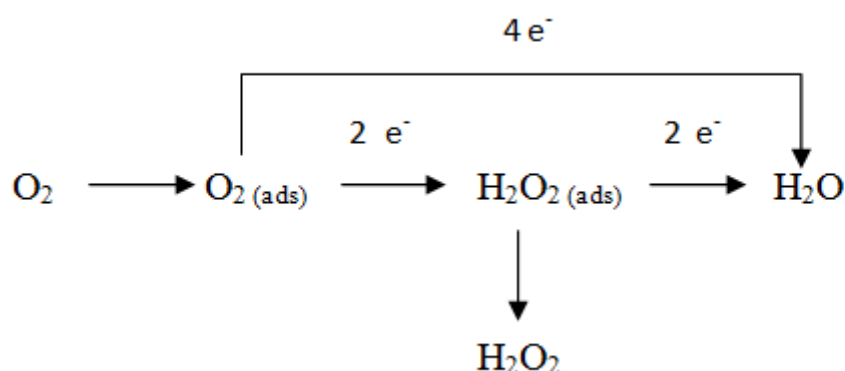


Figura 3: Possíveis rotas para a redução do oxigênio em meio ácido.

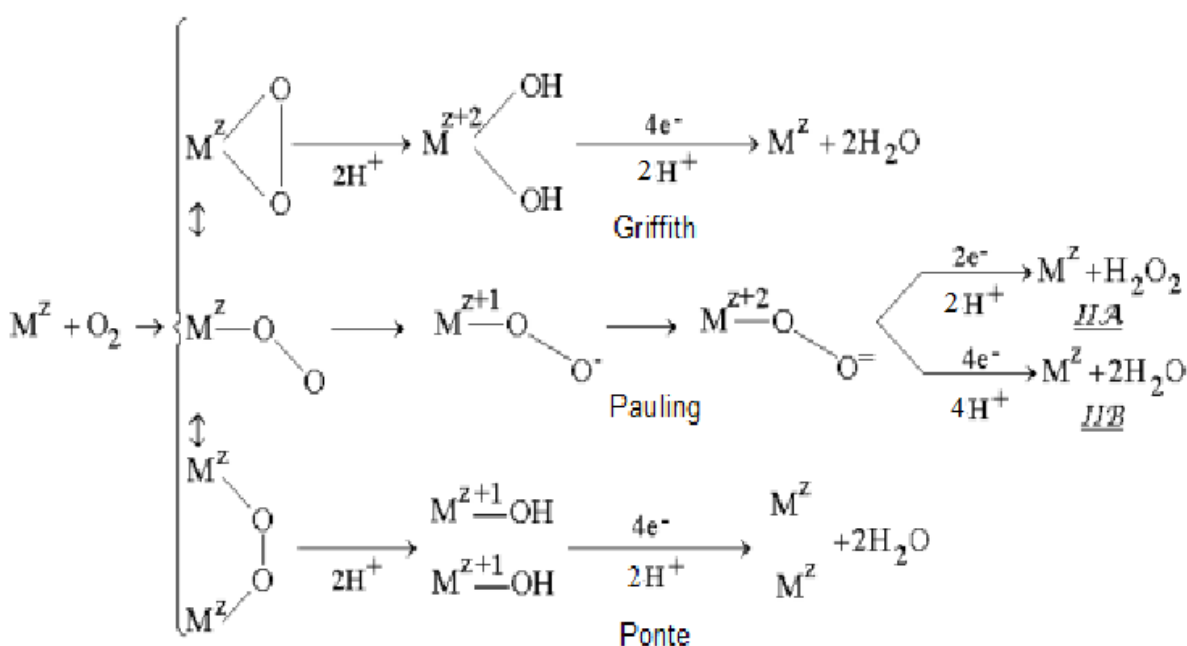
Fonte: Figura retirada da referência 12.

Os potenciais padrão para a reação de redução direta e para a redução via peróxido de hidrogênio são:



O número de elétrons envolvidos no mecanismo da RRO é determinado, entre outros fatores, pelos diferentes tipos de adsorção da molécula de oxigênio na superfície do catalisador descritos pelos modelos de Griffith, Pauling e em ponte¹² (Figura 4). Se a adsorção ocorrer seguindo os modelos de Griffith e ponte, o mecanismo da reação envolverá quatro elétrons levando à formação de água, enquanto que, seguindo o modelo de Pauling, o mecanismo pode envolver quatro elétrons levando à formação de água ou dois elétrons levando a formação de peróxido.

Figura 4: Modelos de adsorção de O_2 e seus mecanismos de redução em meio ácido.



Fonte: Figura retirada da referência 12.

Estas diversas formas de adsorção podem ocorrer simultaneamente na superfície do eletrodo sendo a majoritária determinada pelas características estruturais e eletrônicas do catalisador. Os modelos de Griffith e Pauling foram inicialmente utilizados para explicar a formação da oxihemoglobina. Segundo o modelo proposto por Griffith¹³ a interação da hemoglobina com a molécula de

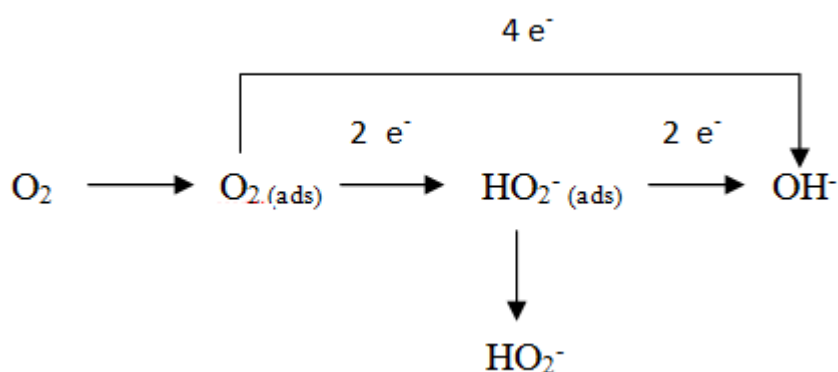
oxigênio ocorre devido à existência de elétrons emparelhados nos orbitais d (d_{xy} , d_{yz} e d_{zx}) do Fe que interagem com orbitais π do oxigênio. Por outro lado, segundo o modelo de Pauling¹⁴ a ligação do oxigênio com a hemoglobina ocorre devido a uma ligação entre elétrons desemparelhados da molécula de oxigênio com elétrons desemparelhados existentes nos orbitais do átomo de ferro da hemoglobina.

Para explicar a adsorção do oxigênio conforme o modelo de ponte, baseado em modelos propostos para a interação do oxigênio sobre complexos, Yeager¹⁵ faz referência à distância entre os sítios ativos, que sendo grande o suficiente, poderia levar à formação de uma ligação entre uma molécula de oxigênio e dois centros catalíticos, favorecendo um mecanismo de redução via quatro elétrons.

1.2 A Reação de Redução do Oxigênio em meio alcalino

A reação de redução do oxigênio em meio alcalino também ocorre em múltiplas etapas, de modo similar ao que ocorre em meio ácido, discutido anteriormente. De maneira geral, a reação pode se processar pela transferência de quatro ou dois elétrons. No primeiro caso, a redução é completa e leva à formação de hidroxila como produto final. No caso de a reação se processar via dois elétrons, a redução leva à formação de peróxido de hidrogênio (na forma de HO_2^-)⁸. A figura 5 mostra as múltiplas etapas em que a reação de redução do oxigênio pode ocorrer em meio alcalino.

Figura 5: Possíveis rotas para a redução do oxigênio em meio alcalino.



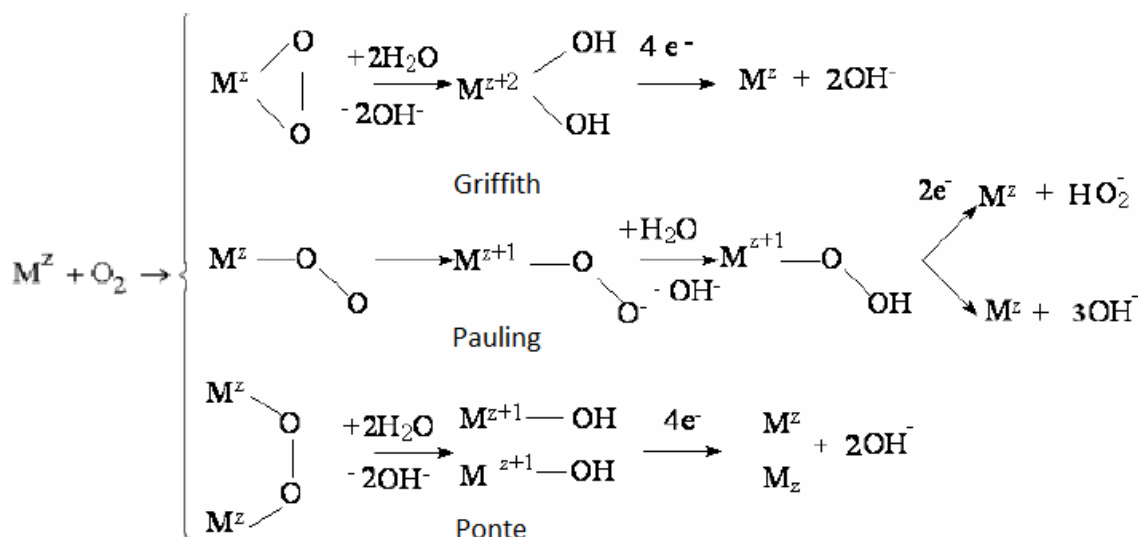
Fonte: Figura retirada da referência 16.

Em meio alcalino os potenciais padrão para a reação de redução direta e para a redução via peróxido de hidrogênio são:



Tal como em meio ácido, o número de elétrons envolvidos no mecanismo da RRO em meio alcalino é determinado pelos diferentes tipos de adsorção da molécula de oxigênio na superfície do catalisador (Figura 6), com os modelos de Griffith e ponte levando a mecanismos envolvendo transferência de quatro elétrons e formação de OH, enquanto o modelo de Pauling leva a um mecanismo que pode envolver quatro elétrons produzindo OH ou dois elétrons levando a formação de HO₂.

Figura 6: Modelos de adsorção de O₂ e seus mecanismos de redução em meio alcalino.



Fonte: Figura retirada da referência 17.

1.3 Eletrocatalisadores para a reação de redução de oxigênio

A redução de oxigênio é uma reação muito lenta e só ocorre nos cátodos das células a combustível devido a utilização de catalisadores. Esses catalisadores são geralmente confeccionados a partir de metais nobres, sendo a platina o metal puro mais eficiente para este fim. No entanto, mesmo catalisada por Pt, a baixa velocidade da RRO provoca perdas de potencial da ordem de 0,4 V. Para minimizar este efeito e aumentar o desempenho das células a combustível, ligas à base de platina e metais de transição (PtM, M= Fe, Co, Ni, V, Cr, etc) vêm sendo muito estudadas¹⁸⁻²⁷ e vários artigos de revisão podem ser encontrados na literatura²⁸⁻³¹.

Estas ligas de platina vêm apresentando melhores desempenhos para a RRO do que a platina pura tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, devido às alterações físicas e eletrônicas que a inserção do metal de transição provoca na estrutura da platina, sendo esse fato já observado por muitos pesquisadores¹⁷⁻²⁷.

Jalan e Taylor³² propuseram que a redução da distância entre dois sítios ativos de Pt poderia facilitar a ruptura da ligação O-O favorecendo o mecanismo de redução do oxigênio via 4 elétrons. Entretanto se esta distância fosse grande ou pequena demais o mecanismo via dois elétrons ocorreria preferencialmente. A partir de seus resultados os autores levantaram a hipótese da existência de uma distância interatômica ótima para a RRO.

Em estudos realizados sobre eletrodos monocristalinos de Pt foi observada uma variação na atividade para a RRO nos diferentes planos cristalográficos³³⁻³⁶. Em HClO_4 foi observada uma diminuição na atividade na seguinte ordem: $(110) > (111) > (100)$ enquanto em H_2SO_4 a ordem verificada foi $(110) > (100) > (111)$, sendo esses resultados atribuídos a uma possível variação na capacidade de adsorção de ânions SO_4^{2-} e ClO_4 sobre as diferentes superfícies. Dessa forma, haveria uma diferença na quantidade dessas espécies sobre a superfície do plano de acordo com sua orientação cristalográfica. De modo geral, os ânions bloqueariam os sítios ativos para a redução do oxigênio alterando a atividade catalítica do plano cristalográfico de acordo com a quantidade de espécies sobre a superfície^{35, 36}.

Efeitos da natureza do eletrólito já tinham sido observados por Hsueh e colaboradores³⁷ em experimentos de redução do oxigênio sobre Pt policristalina. Esses autores verificaram que a atividade para a RRO diminuía na seguinte ordem: $\text{KOH} > \text{H}_2\text{SO}_4 \sim \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HClO}_4$. Para eles, os ânions dos eletrólitos apresentariam diferentes capacidades de adsorção sobre a Pt o que alteraria a atividade do material para catalisar a reação de redução do oxigênio.

Paulus e colaboradores³⁸ também observaram em estudos com catalisadores Pt/Vulcan, que as atividades para a RRO em H_2SO_4 são menores do que em HClO_4 .

Mukerjee e colaboradores³⁹ verificaram uma maior atividade para redução do oxigênio em catalisadores PtCr, PtMn, PtFe, PtCo e PtNi em relação a Pt e atribuíram este fato não somente a uma distância Pt-Pt mais favorável, mas também a um efeito eletrônico provocado pelo esvaziamento da banda 5d que altera a

eletronegatividade do átomo Pt nas ligas e portanto sua capacidade de adsorver espécies oxigenadas.

As modificações estruturais e eletrônicas também alteraram a atividade das ligas de Pt para catalisar a reação de redução do oxigênio em meio alcalino, sendo esses resultados verificados em materiais PtM com M sendo Pd⁴⁰, Co⁴¹, Ni⁴², V e Cr¹⁷. Lima e colaboradores⁴³ verificaram em seus estudos uma menor atividade de catalisadores PtAg em relação à platina pura e um aumento em relação à prata pura, sendo isso atribuído ao fato da reação ocorrer em menor proporção nos sítios de Pt, que sofreram uma redução da atividade provocado pelo efeito eletrônico de ocupação da banda 5d causado pelos átomos de Ag, e em maior proporção nos sítios de Ag, que tornaram-se mais ativos devido não somente ao efeito eletrônico mas também a um efeito de segregação de átomos de Pt para a superfície do catalisador.

Por reduzir a quantidade de Pt utilizada para a confecção dos catalisadores, a utilização de ligas proporciona redução de custo visto que a platina apresenta um alto valor de mercado por ser muito rara.

1.4 Força de adsorção das espécies oxigenadas e o efeito dos óxidos superficiais

Como já mencionado anteriormente, a adsorção de espécies oxigenadas sobre a Pt é uma etapa muito importante para a reação de redução do oxigênio. Toda et al.¹⁸, propuseram que o esvaziamento da banda 5d da platina, provocado pela formação da liga, tornaria a interação Pt-O₂ mais forte o que enfraqueceria a ligação O-O e tornaria a formação da ligação entre o O e o H⁺ mais fácil, aumentando assim a velocidade da reação de redução do oxigênio. Entretanto, se a força da interação Pt-O for muito elevada, os intermediários da reação de redução do oxigênio permaneceriam adsorvidos na superfície, de forma que uma menor quantidade de sítios ativos de Pt estaria disponível para novos processos de adsorção do oxigênio. Por esse motivo, alguns autores³⁹ acreditam na existência de uma força de adsorção ótima, onde a interação Pt-O não seja nem muito lábil, nem muito forte.

Segundo Zhang e colaboradores⁴⁴, o aumento da atividade catalítica das ligas de platina ocorre devido a uma diminuição da cobertura por óxidos que o segundo metal gera sobre o sítio ativo. Para eles, a adsorção das espécies oxigenadas

ocorreria primeiramente nos átomos do metal menos nobre. Esses grupos adsorvidos provocariam um efeito de repulsão sobre as espécies oxigenadas que posteriormente viessem a se adsorver sobre a Pt, dificultando esse processo, deixando os sítios ativos disponíveis para a adsorção da molécula de oxigênio.

1.5 Nanopartículas e o efeito de tamanho de partícula

A área superficial é muito importante para a eletrocatalise sendo diretamente responsável pela quantidade de corrente gerada durante uma reação de transferência de carga no eletrodo. Isso ocorre devido à área superficial ser proporcional ao número de sítios ativos disponíveis para a ocorrência de tais reações químicas. Assim sendo, quanto maior a área superficial de um material, maior será a corrente gerada.

Uma forma de se aumentar a área superficial dos catalisadores é utiliza-los na forma de nanopartículas. Isso ocorre devido a um aumento na razão átomos na superfície/ átomos no bulk do material à medida que o tamanho das partículas diminui. Segundo Kinoshita et. al.⁴⁵, nanopartículas com 1 nm de diâmetro apresentam quase todos os seus átomos na superfície enquanto que partículas com mais de 20 nm apresentam a maior parte deles no bulk.

Assim, o uso de nanopartículas proporciona um grande aumento na área superficial representando um maior aproveitamento do material para a catálise. Por esse motivo, a síntese de nanopartículas vem ganhando considerável importância no desenvolvimento de eletrocatalisadores com o objetivo de se reduzir cada vez mais o tamanho das partículas. Contudo, diversos pesquisadores⁴⁶⁻⁴⁸ observaram a existência de um tamanho ótimo para nanopartículas de Pt para o qual a atividade catalítica para a RRO era máxima. Peuckert e colaboradores⁴⁷ observaram uma variação na atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio em eletrocatalisadores de Pt de tamanhos de cristalito entre 1 nm a 12 nm. Para explicar seus resultados, esses autores sugeriram um aumento na quantidade de sítios superficiais com baixo número de coordenação com a redução do tamanho de cristalito. Dessa forma, o aumento da área de platina na superfície com sítios menos ativos para catalisar a RRO, provocaria a redução da atividade catalítica intrínseca do material.

Kinoshita⁴⁸, tomando como válido o pressuposto da termodinâmica de que nanopartículas têm formato cubo-octaédrico, apresentando em sua constituição um

predomínio dos planos cristalográficos (111) e (100), o autor sugeriu que a atividade para a RRO em catalisadores de Pt policristalina depende do número de átomos de Pt que se encontram nos diferentes planos cristalográficos e que essa característica está relacionada com o tamanho da partícula. Para o autor, a variação no tamanho de partícula modificaria a razão de átomos nos planos (111) e (100), provocando uma alteração na atividade do catalisador devido à diferença na atividade desses planos para a redução do oxigênio.

1.6 Métodos de síntese de nanopartículas

As metodologias para obtenção de nanopartículas têm ganhado considerável importância devido à necessidade de se obter catalisadores com bom controle da forma, tamanho, dispersão e composição das nanopartículas. Esses fatores são de grande importância, pois afetam a atividade catalítica devido à sua influência na área superficial, estrutura física e eletrônica do material.

Uma abordagem que permite a síntese de catalisadores com bom controle sobre as características acima citadas é a metodologia do poliol²³, que consiste na redução dos precursores metálicos por um diol ou poliálcool, substâncias essas que também atuam como agente protetor no meio reacional.

Este método permite a obtenção de diferentes tipos de materiais tais como nanopartículas, nanotubos e óxidos. Isso é possível graças ao grande número de variáveis existentes na rota de síntese, tais como temperatura, presença de água e íons hidróxido, tipo de agente protetor e tipo de redutor. O aumento da temperatura permite a obtenção de partículas de menor tamanho enquanto a adição de água ao meio reacional em temperatura adequada permite a obtenção de óxidos metálicos. O controle do tamanho e da forma das nanopartículas pode ser realizado utilizando-se diferentes agentes protetores.

O método foi modificado por Sun e colaboradores⁴⁹, sendo o diol de cadeia curta substituído por um de cadeia longa (1,2-hexadecanodiol) e ácido oléico e oleilamina adicionados como agentes protetores para proporcionar um melhor controle do tamanho e forma das partículas e evitar a aglomeração. Os precursores metálicos são dissolvidos no poliálcool e em seguida reduzidos em solução, sendo as nanopartículas primeiramente preparadas em estado coloidal para posteriormente serem misturadas ao suporte para sua ancoragem por adsorção, tornando suas propriedades independentes das características morfológicas do suporte.

O emprego do método de poliol modificado na preparação de nanopartículas suportadas em carbono foi relatado em vários trabalhos na literatura, sendo alguns referidos ao preparo de catalisadores para a RRO^{24,25,26,27,50,51}. Santiago e colaboradores²³ prepararam nanopartículas de PtCo/C pelo método de poliol modificado, utilizando 1,2-hexadecanodiol como agente redutor e ácido oleico e oleilamina como agentes estabilizantes. As partículas obtidas tinham estreita distribuição de tamanho e tamanho médio de partícula menor que 2 nm. Os catalisadores foram empregados como cátodos numa célula unitária PEMFC e mostraram bons desempenhos. Posteriormente, Yano e colaboradores²⁴, sintetizaram nanopartículas de PtV, PtCr, PtFe, PtNi e PtCo com elevado controle de composição e tamanho de partícula, com o objetivo de verificar o efeito da formação da liga sobre a atividade catalítica dos materiais para a RRO, sendo observado um aumento da atividade catalítica desses materiais em relação a Pt.

1.7 Catalisadores PtNi

A utilização de nanopartículas de PtNi suportadas em carbono de alta área superficial para catalisar a reação de redução do oxigênio tem sido alvo de muitos estudos. Diversos pesquisadores^{24,39,19,20} relataram uma maior atividade catalítica desses materiais em relação à platina pura em experimentos realizados em meio ácido.

Hui Yang et al.⁵² realizaram estudos para redução do oxigênio em catalisadores de PtNi/C preparados pela rota do complexo carbonílico. Em seu trabalho, a composição atômica dos materiais preparados foi variada sendo verificado um aumento na atividade catalítica para RRO dessas ligas em comparação à platina pura. Os autores atribuíram esse fato à elevada dispersão das nanopartículas sobre o suporte e também ao fato da inserção do níquel na rede cristalina da platina ter gerado uma distância entre átomos de platina mais favorável para a RRO.

Em um estudo semelhante realizado por Santos e colaboradores⁵³, catalisadores de PtNi/C de várias composições foram preparados pelo método de microemulsão. Esses autores observaram um aumento da atividade para a RRO com o aumento da quantidade de Ni na composição do catalisador, atribuindo esse fato a uma possível redução da cobertura da Pt por óxidos decorrente do deslocamento do centro da banda 5d provocada pela formação de liga. Através de

experimentos com disco-anel rotatório, também foi observado que a redução do oxigênio sobre os catalisadores ocorre predominantemente via 4 elétrons.

Já Loukrakpam, Rameshwori, et al.⁵⁴ sintetizaram catalisadores de PtNi/C e PtCo/C pelo método do poliol modificado utilizando super hidreto como agente redutor obtendo catalisadores com bom controle de tamanho e composição das nanopartículas. Em seus experimentos para catalisadores PtNi/C, os autores verificaram um aumento da atividade do material para a RRO com o aumento do tamanho de partícula. Entretanto a composição dos materiais não foi mantida constante, de forma que não foi possível saber se esse aumento da atividade era causado pela variação no tamanho de partícula ou devido à variação da distância entre átomos de platina provocada pelas diferentes quantidades de níquel inseridas na rede cristalina da platina.

O formato das nanopartículas também influencia a atividade catalítica para a RRO como foi demonstrado por Chunhua Cui et al.⁵⁵. Em seu trabalho, nanopartículas de PtNi com forma octaédrica foram preparadas através do método solvotérmico, metodologia na qual os precursores metálicos são solubilizados em uma mistura de dimetilformamida e surfactante, sendo a formação das nanopartículas decorrente da elevação da temperatura. Seus resultados indicaram que as nanopartículas de PtNi octaédricas apresentavam uma atividade catalítica dez vezes maior que nanopartículas de platina esféricas, sendo esse aumento atribuído a grande superfície (111) existente nas partículas octaédricas. Em um trabalho posterior, Chunhua Cui e colaboradores⁵⁶ analisam os efeitos dos processos de segregação do Ni e Pt durante a eletrocatalise da RRO, observando que durante o processo, as nanopartículas de PtNi sofrem uma modificação estrutural, levando a uma mudança em sua forma e atividade catalítica do material.

Mukerjee et al.³⁹ realizaram um estudo sobre o efeito eletrônico promovido pela inserção do níquel na rede cristalina da platina em catalisadores de PtNi suportados em carbono. Segundo esses autores, a formação de uma fase liga PtNi causa o esvaziamento da banda 5d da platina, o que altera sua eletronegatividade e modifica sua capacidade de adsorver espécies oxigenadas, resultando em uma melhor atividade catalítica do material frente à RRO.

Esse mesmo efeito foi observado por Antolini et al.⁵⁷ em experimentos de espectroscopia de absorção de raios X. Em condições de operação de uma célula a combustível alimentada com metanol, esses autores, utilizando catalisadores PtNi/C

e PtCo/C de composição 75:25 como eletrodos catódicos, observaram uma maior atividade catalítica do material PtNi em comparação com a Pt para a RRO, atribuída a diminuição da afinidade de quimissorção do OH sobre a Pt causada pelo aumento das vacâncias e a maior tolerância ao metanol. Lamy et al.⁴ também verificaram um maior desempenho do catalisador de PtNi/C para a RRO em experimentos realizados em meia célula. Esses autores, atribuíram esse fato a uma menor capacidade de oxidação do metanol apresentada pelo catalisador de PtNi/C em relação a Pt/C que pode ter sido gerada por uma desordem estrutura provocada pela inserção do Ni na rede cristalina da Pt.

Experimentos de RRO em meio alcalino foram realizados por Lima et al.⁴² sendo verificado que os catalisadores PtCo e PtNi apresentavam um maior desempenho catalítico para a reação de redução do oxigênio em relação à platina. Esse fato foi atribuído a um deslocamento do centro de energia da banda 5d, que levou a uma diminuição da força de adsorção das espécies oxigenadas, reduzindo assim a cobertura por óxidos e aumentando o número de sítios catalíticos livres para realizar a redução do oxigênio.

2 Objetivo geral

Realizar um estudo sistemático dos efeitos na atividade para a reação de redução de oxigênio da composição e da nanoestrutura de catalisadores PtNi/C.

2.1 Objetivos específicos

- I. Preparar catalisadores de PtNi variando-se a composição e a nanoestrutura.
- II. Caracterizar os materiais por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Dispersão de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS);
- III. Analisar de maneira comparativa a atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio em meio ácido e alcalino.
- IV. Avaliar os efeitos da presença de metanol na atividade catalítica.

3 Procedimento Experimental

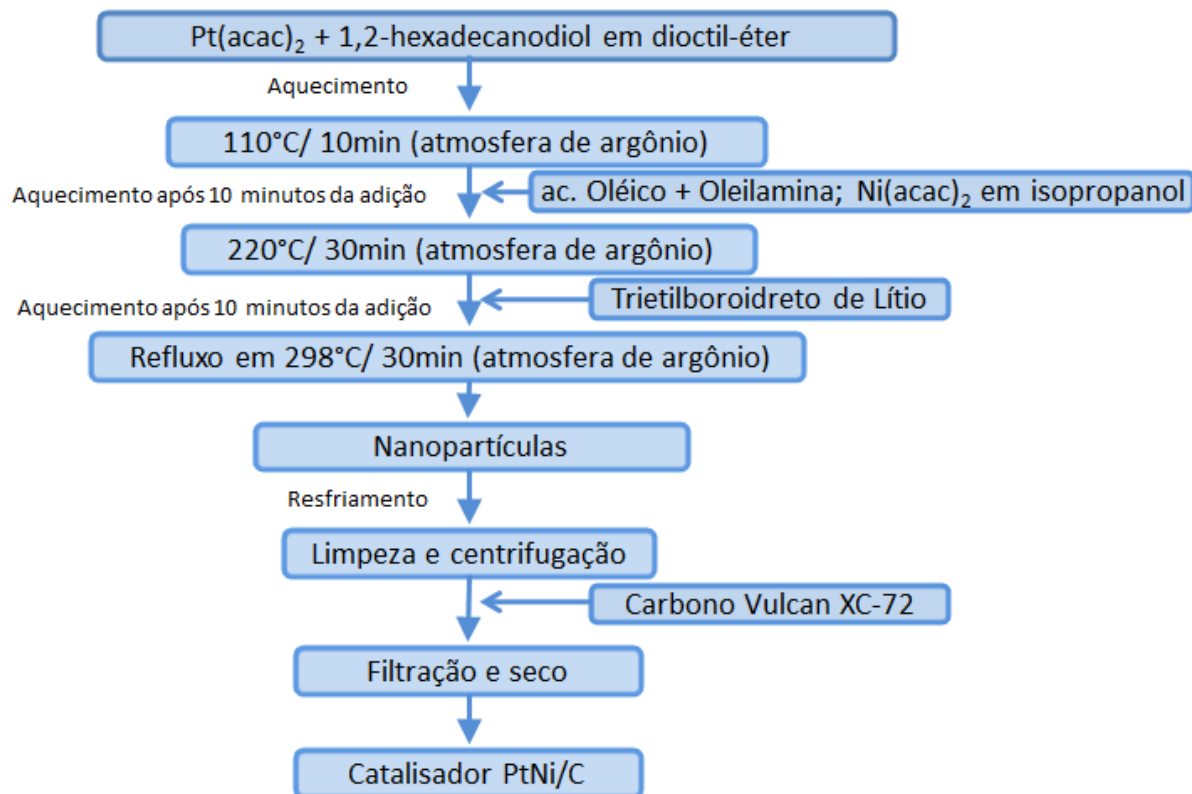
Esse trabalho de mestrado foi iniciado através das sínteses dos catalisadores pelo método do Poliol modificado. Posteriormente, esses materiais foram submetidos a análises de Difratomia de Raios X (DRX), Espectroscopia de Dispersão de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS). A última etapa do procedimento experimental foi à realização das análises eletroquímicas.

3.1 Síntese das nanopartículas

Catalisadores de PtNi com composição nominal 70:30 e 50:50 em átomos foram preparados pelo método do poliol modificado conforme o procedimento descrito abaixo, e mostrado na forma de fluxograma na Figura 7.

Acetilacetato de platina, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, e 1,2-hexadecanodiol foram misturados em dioctil-éter num balão de três bocas sob atmosfera de argônio e agitação magnética, sendo aquecidos até 110° C e mantidos nesta temperatura por dez minutos. Ao sistema, foram adicionadas quantidades adequadas de ácido oleico, oleilamina (agentes estabilizantes) e uma solução de acetilacetato de níquel, $\text{Ni}(\text{acac})_2$ em álcool isopropílico a 50°C. A mistura foi levada à temperatura de 220°C permanecendo nesse patamar por 40 minutos sendo posteriormente adicionadas gota a gota, quantidades adequadas de solução de trietil borohidreto de lítio em THF. O sistema foi levado ao refluxo permanecendo nesse estágio por trinta minutos, sendo o aquecimento interrompido para redução da temperatura até à temperatura ambiente. O processo de limpeza foi realizado através de sucessivas etapas de redispersão das nanopartículas em hexano e precipitação com etanol, seguida de centrifugação. Para a preparação dos materiais suportados, uma dispersão das nanopartículas em isopropanol foi misturada a uma suspensão de carbono Vulcan em isopropanol, mantendo-se fixa em 20% a massa de metal. Depois de ancoradas as partículas metálicas, o catalisador foi filtrado em membrana de PVDF de 0,22 µm de tamanho de poro, lavado com etanol, acetona e água ultra-pura Milli-Q e seco numa estufa a 70° C.

Figura 7: Fluxograma do procedimento de preparação dos catalisadores pelo método do poliol modificado.



O tratamento térmico dos materiais preparados foi realizado em um forno tubular convencional em atmosfera de hidrogênio. Utilizando-se um recipiente de quartzo, as amostras foram aquecidas numa taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foi mantida por 30 minutos. O resfriamento do forno foi realizado mantendo-se o fluxo de hidrogênio, sendo as amostras removidas sob atmosfera de argônio após o sistema atingir $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. A Tabela 1 apresentada abaixo mostra a nomenclatura escolhida para designar as diferentes amostras.

Tabela 1: Nomenclatura dos catalisadores preparados.

Catalisador	Composição atômica Pt:Ni	Tratamento Térmico
Pt/C	100:0	Sem
PtNi/C 70:30	70:30	Sem
PtNi/C 50:50	50:50	Sem
Pt/C TT	100:0	300°C em H_2
PtNi/C 70:30 TT	70:30	300°C em H_2
PtNi/C 50:50 TT	50:50	300°C em H_2

3.2 Difractometria de Raios X

As propriedades estruturais dos catalisadores PtNi/C e Pt/C preparados foram avaliadas por difratometria de raios X (DRX). As medidas foram realizadas na linha D10- XPD do LNLS em condições de alta resolução, sendo os difratogramas coletados sob condição de contagem de fótons constante. O feixe de raios X operou com comprimento de onda de 1,5498 Å.

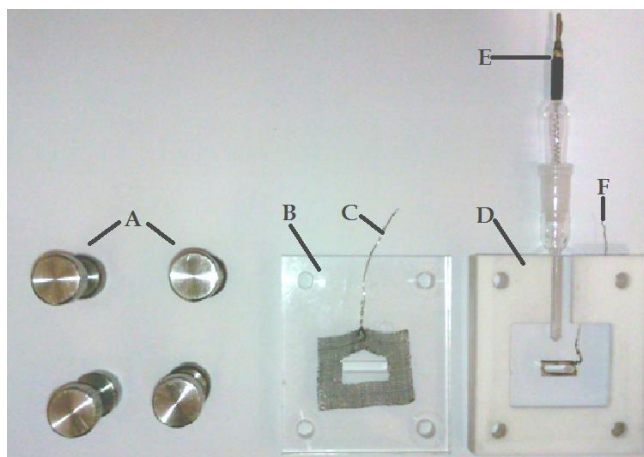
3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Dispersão de Raios X (EDX)

Os estudos por microscopia eletrônica de transmissão foram realizados visando avaliar o tamanho médio e distribuição das nanopartículas sobre o suporte. Os materiais preparados foram avaliados por um microscópio FEI TECNAI G² F20 HRTEM, operando a 200 keV. Para realizar a análise de TEM, as amostras foram dispersas em etanol sob ação de ultrassom e depois depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com um filme de carbono. Foi ainda realizada a determinação da composição dos materiais por EDX.

3.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

As medidas de XAS foram realizadas na linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron operando com energias em torno da borda L₃ da platina (11.564 eV). Os experimentos *in situ* foram conduzidos em uma célula de acrílico de três eletrodos (figura 8), contendo um eletrodo de referência de hidrogênio preparado com a mesma solução do eletrólito, um contra-eletrodo de platina com uma abertura no centro para a passagem do feixe de raios X e um eletrodo de trabalho na forma de pastilha do material catalisador contendo 6 mg de Pt por cm². As medidas foram realizadas em condições de polarização em potencial constante em soluções de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e KOH 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito.

Figura 8: Célula espectroeletroquímica empregada nas medidas de XAS in situ e suas respectivas partes em uma visão lateral. **A)** Parafusos e porcas de aço para fechar a célula. **B)** Parte em acrílico. **C)** Contra-eletródo de Pt. **D)** Separador de Teflon. **E)** Eletrodo de referência de hidrogênio. **F)** Contato da pastilha da amostra de catalisador.



Fonte: Figura retirada da referência 58.

Os dados foram normalizados utilizando o programa Athena versão 0.8.056 sendo ajustados em relação a uma curva teórica composta por uma lorentziana, que representa as transições para os estados ligados e uma função arco tangente que representa as transições para o contínuo, conforme sugerido por Shukla e colaboradores⁵⁹.

3.5 Caracterização Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas com o auxílio de um bipotenciostato da Pine Instruments, modelo AFCBP1, em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi utilizado como referência e um fio de platina foi utilizado como contra-eletródo. O eletrodo de trabalho consistiu de um eletrodo de carbono vítreo recoberto por uma camada ultrafina do catalisador.

O eletrodo de trabalho foi preparado depositando-se quantidade adequada de uma suspensão de catalisador com o auxílio de uma microseringa sobre um disco de carbono vítreo de um eletrodo de disco-anel (5,61 mm de diâmetro e área geométrica 0,2475 cm²) série E7R9 da Pine Instruments. Após a evaporação do solvente, a camada foi enxaguada abundantemente com água ultrapura para a remoção de resíduos de solvente e hidratação.

As suspensões dos catalisadores foram preparadas misturando-se os catalisadores em solução alcóolica de Nafion (Aldrich, 5% em massa) e iso-

propanol. As misturas foram mantidas em banho ultrassônico por aproximadamente cinquenta minutos.

A caracterização eletroquímica dos catalisadores PtNi/C sintetizados foi realizada por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturadas com argônio no intervalo de potencial de $0,05 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ e velocidade de varredura igual a 50 mV s^{-1} . Todos os potenciais são referenciados ao ERH.

A avaliação da atividade eletrocatalítica para a RRO e a determinação da quantidade de peróxido produzido foi realizada pela técnica de eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE) utilizando-se como eletrodo de trabalho o disco de carbono vítreo de $0,2475 \text{ cm}^2$ recoberto por uma camada ultrafina de catalisador e um anel de platina de $0,1866 \text{ cm}^2$ de área geométrica e eficiência de coleção de $0,37$ para a determinação do H_2O_2 . Foram realizadas varreduras de potencial a 5 mV s^{-1} , no intervalo de $0,1 \text{ V}$ a 1 V , com frequência de rotação entre 400 a 2500 rpm em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturadas com O_2 . O potencial do anel foi mantido em $1,2 \text{ V}$ onde a detecção do peróxido de hidrogênio é controlada pela sua difusão até a superfície do anel.

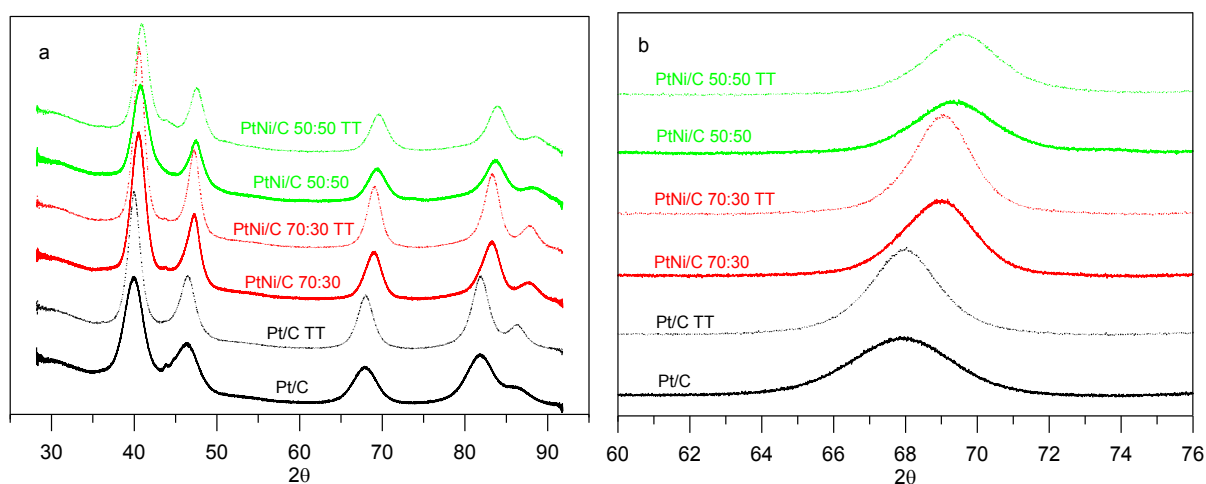
4 Resultados e Discussão

Os resultados obtidos pelas caracterizações físicas e eletroquímicas dos materiais preparados estão apresentados, analisados e discutidos a seguir.

4.1 Difratometria de Raios X

As propriedades estruturais dos catalisadores foram avaliadas por difratometria de raios X. A figura 9a mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores preparados pelo método do poliol modificado com e sem tratamento térmico. Uma comparação dos picos de difração dos planos (220) é apresentada na figura 9b. Os difratogramas de raios X de todos os catalisadores preparados apresentaram picos de difração típicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt (PDF 01-072-2525). Nos difratogramas é observado um pico de difração largo que corresponde aos planos (002) do carbono suporte em torno de $2\theta \approx 25^\circ$ ⁶⁰. Os demais picos de difração observados nas posições $2\theta \approx 39^\circ$, 46° , 67° , 81° e 85° estão associados à estrutura fcc da Pt, correspondendo aos sinais de difração dos planos (111), (200), (220), (311) e (222)⁶⁰, respectivamente. Os resultados ainda mostraram que todos os materiais de PtNi preparados apresentam picos de difração deslocados para maiores valores de 2θ em relação à Pt, indicando contração da rede cristalina causada pela inserção de átomos de Ni na estrutura cristalina da Pt e que nenhum sinal associado à presença de óxidos de níquel é observado. Entretanto, a existência dessas espécies não pode ser descartada, pois podem estar presentes como fase amorfa.

Figura 9: a) Difratogramas de raios X dos catalisadores de PtNi/C e Pt/C com e sem tratamento térmico; b) Comparação dos picos de difração dos planos (220).



A partir dos difratogramas de raios X, os parâmetros de rede dos materiais foram calculados utilizando-se a equação:

$$a_{EXP} = \left(\frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\sin \theta} \right) \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,5498 Å) e θ é o ângulo correspondente à reflexão de Bragg. Para esse cálculo, foi escolhido o plano correspondente ao pico de difração em $2\theta \approx 67^\circ$ em razão dos picos de difração do carbono não interferirem nessa região.

A distância entre dois átomos de platina na estrutura fcc (d_{fcc}) foi determinada pela equação:

$$d_{fcc} = \left(\frac{\sqrt{2} \cdot a_{EXP}}{2} \right) \quad (2)$$

A partir da lei de Vegard foi possível estimar a composição da liga:

$$x_{Ni} = 0,427 \cdot \left(\frac{a_0 - a_{EXP}}{a_0 - a_{liga}} \right) \quad (3)$$

onde a_{exp} é o parâmetro de rede experimental dos materiais de PtNi calculado pela equação 1, a_{liga} é o parâmetro de rede para uma solução sólida PtNi (3,811 Å)⁴, e a_0 é o parâmetro de rede do material Pt/C preparado.

O tamanho médio de cristalito dos catalisadores foi calculado através da equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\omega \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, ω é a largura a meia altura do pico de difração (em radianos) e θ é o ângulo correspondente à reflexão de Bragg. Os resultados obtidos da análise de DRX estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados da análise de DRX dos catalisadores.

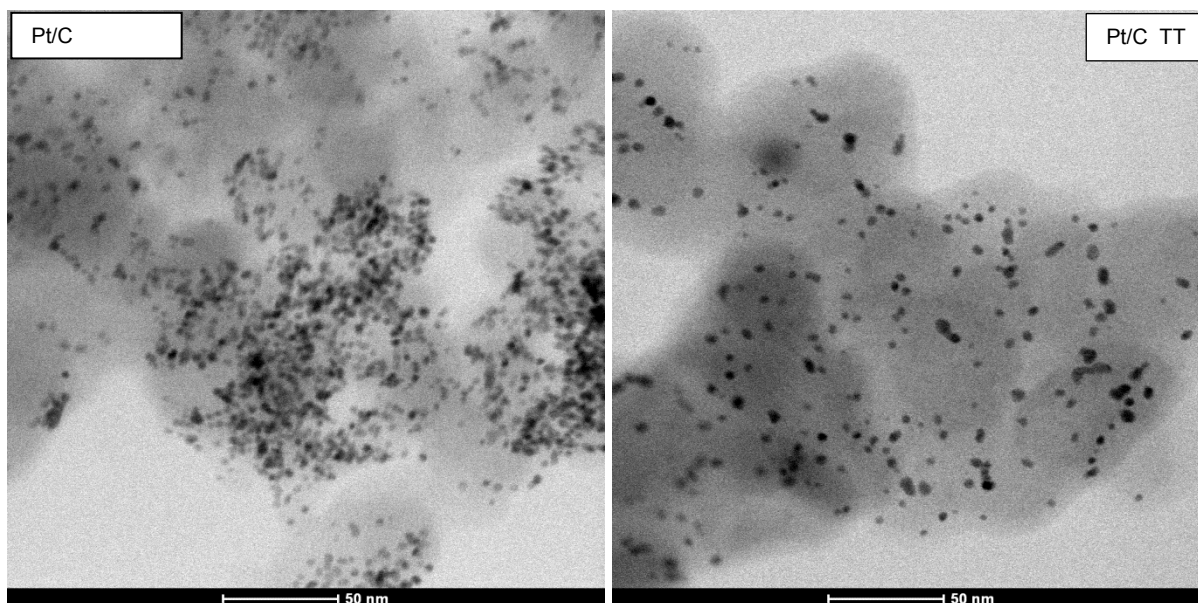
Catalisadores	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Distância Pt-Pt (Å)	Porcentagem de Ni na liga
Pt/C	2,0	3,926	2,776	-
PtNi/C 70:30	2,7	3,874	2,739	19
PtNi/C 50:50	2,5	3,851	2,723	28
Pt/C TT	2,9	3,921	2,772	-
PtNi/C 70:30 TT	3,3	3,869	2,736	22
PtNi/C 50:50 TT	2,6	3,840	2,716	32

Os dados apresentados na Tabela 2 mostram que o parâmetro de rede e a distância Pt-Pt diminuem indicando que ocorreu inserção de Ni na rede cristalina da Pt. Além disso, observa-se uma diminuição da distância Pt-Pt e um aumento no tamanho de cristalito com o tratamento térmico. Os cálculos de composição da liga realizados através da lei de Vegard mostraram que a quantidade de Ni na fase liga é inferior a composição nominal dos materiais. No entanto, esses valores são semelhantes aos resultados apresentados na literatura para catalisadores PtNi^{52,53}.

4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

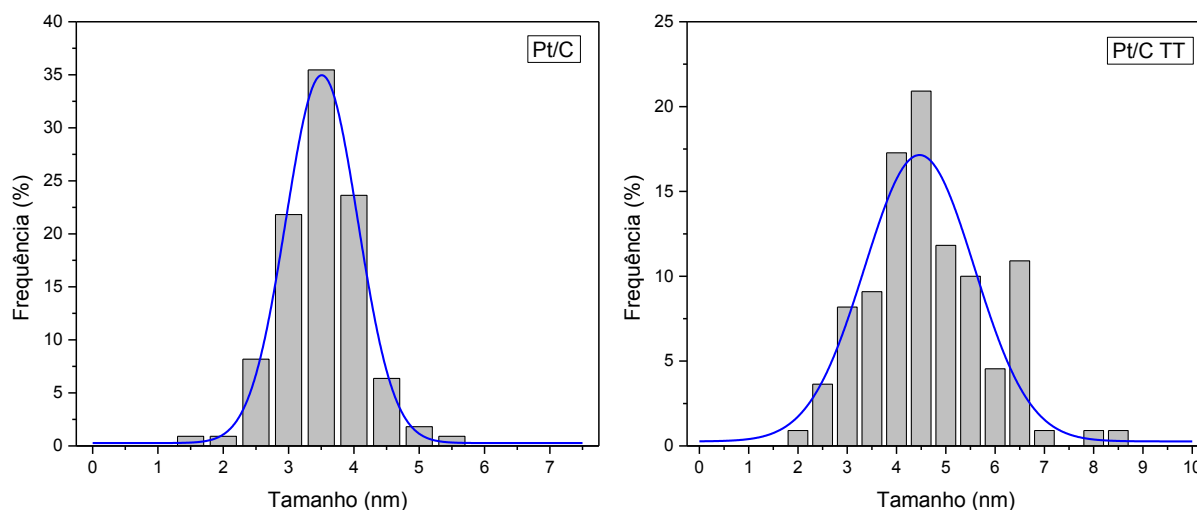
As micrografias do catalisador Pt/C mostram nanopartículas bem dispersas sobre o suporte de carbono, sendo observado que o tratamento térmico provocou um crescimento das nanopartículas, conforme apresentado na figura 10.

Figura 10: Micrografias obtidas por TEM do catalisador Pt/C como preparado e tratados termicamente.



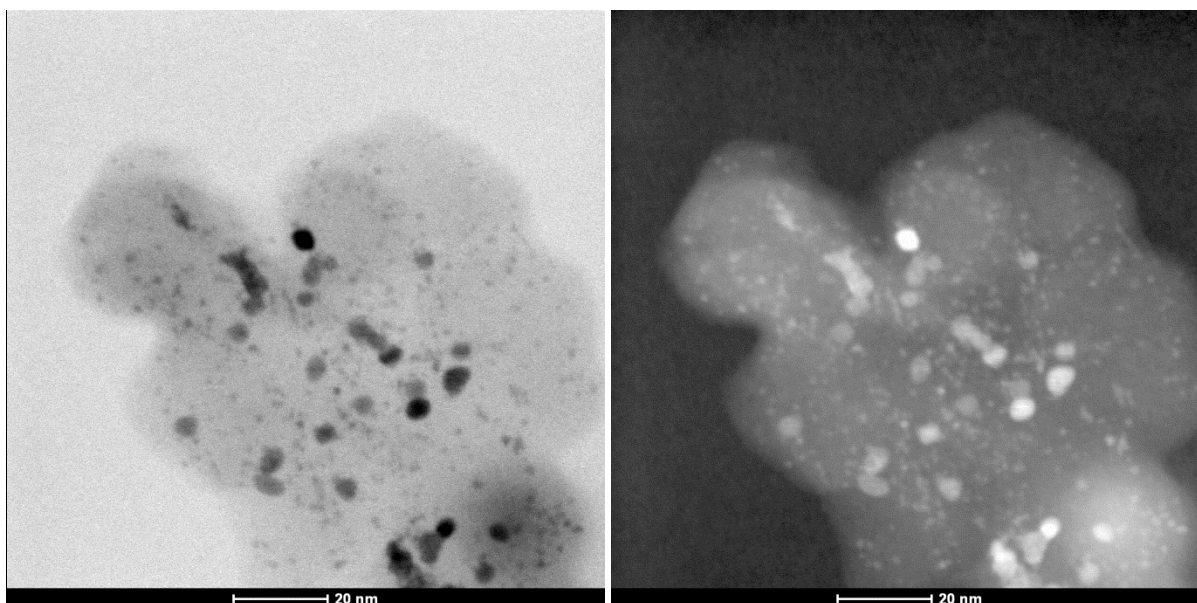
Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula para o catalisador Pt/C estão apresentados na figura 11. A partir de sua análise, é possível inferir que esses materiais apresentam uma distribuição do tamanho de partícula relativamente estreita. Os tamanhos médios de partícula foram $3,5 \pm 0,7$ nm para o catalisador sem tratamento térmico e $4,5 \pm 1,3$ nm para o catalisador tratado termicamente.

Figura 11: Distribuição do tamanho de partícula obtido das imagens de TEM dos catalisadores Pt/C como preparado e tratado termicamente.



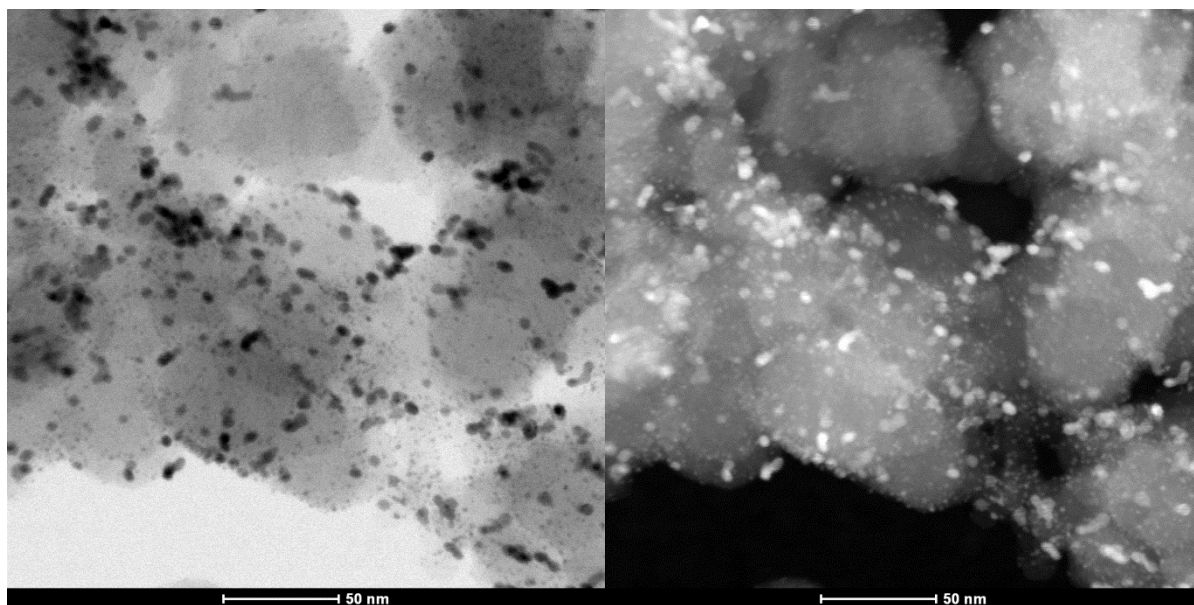
As distribuições de tamanho de partícula dos catalisadores PtNi não foram realizadas pois esses materiais apresentavam em sua constituição, um predomínio de partículas cujo tamanho era inferior a 1 nm, sendo esse fato observável através da figura 12 para o catalisador de composição 50:50, em micrografias realizadas em campo claro e campo escuro.

Figura 12: Micrografias de TEM do catalisador PtNi/C 50:50 como preparado.



Estas partículas muito pequenas não desapareceram com o tratamento térmico, como mostram as micrografias apresentadas na Figura 13.

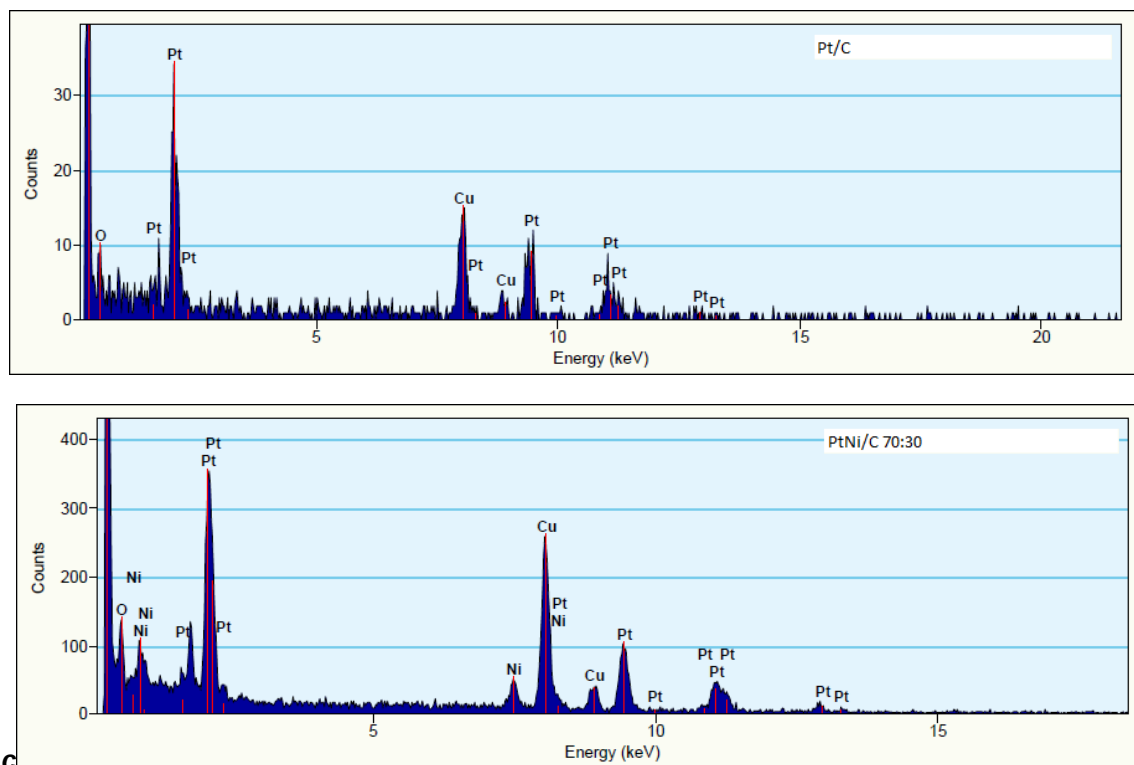
Figura 13: Micrografias de TEM do catalisador PtNi/C 70:30 tratado termicamente.



4.3 Espectroscopia de Dispersão de Raios X

As análises de EDX mostraram composições atômicas próximas aos valores nominais: 71:29 para o catalisador de PtNi/C 70:30 e 51:49 para PtNi/C 50:50. Em algumas regiões analisadas foram obtidas composições com maior quantidade de Pt (74:26 e 67:33 para PtNi/C 70:30 e 51:49 PtNi/C 50:50, respectivamente). A relação desses dados com a % de Ni na fase liga calculados pela lei de Vegard, evidencia a existência de óxidos de Ni e/ou Ni metálico segregado. A Figura 14 apresenta os espectros obtidos para os catalisadores Pt/C e PtNi/C 70:30. Os picos de cobre presentes nos espectros são decorrentes das grades utilizadas para suportar as amostras.

Figura 14: Espectros obtidos por EDX dos catalisadores Pt/C e PtNi/C 70:30.



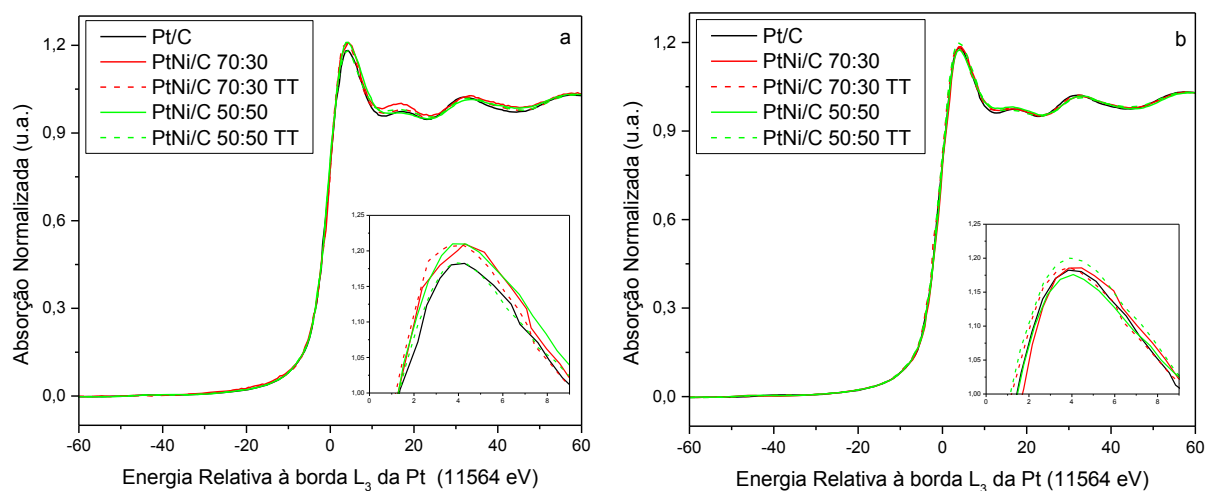
4.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X

O experimento de XAS é baseado na excitação de elétrons dos orbitais $2p_z$ para a banda $5d$ da Pt promovida pela incidência de um fóton de radiação X com energia próxima a da borda L_3 da Pt (11.564 eV). Essa transição eletrônica é observada no espectro de XAS como um pico de absorção chamado de linha branca. Dessa forma, quanto maior for a vacância eletrônica na banda $5d$, um maior número de transições eletrônicas irão ocorrer entre os orbitais $2p_z$ e a banda $5d$ e consequentemente, mais intenso será o sinal de absorção.

Como já foi mencionado, o esvaziamento da banda $5d$ da platina em ligas PtNi foi explicado por Mukerjee³⁹ e colaboradores como sendo decorrente do aumento da eletronegatividade dos átomos de Pt provocado pela retirada de densidade eletrônica da Pt causada pelo Ni. Isso diminuiria a diferença de eletronegatividade entre a platina e as espécies oxigenadas reduzindo a força de adsorção e, consequentemente, a cobertura de óxidos sobre os sítios de Pt. Isso resultaria no aumento do número de sítios de Pt disponíveis para adsorção da molécula de oxigênio e, portanto, da atividade catalítica para a RRO. Já Toda et al.¹⁸ propuseram que o esvaziamento da banda $5d$ da Pt aumentaria a força da interação Pt-O₂ enfraquecendo a ligação O-O, facilitando a formação do intermediário O-H.

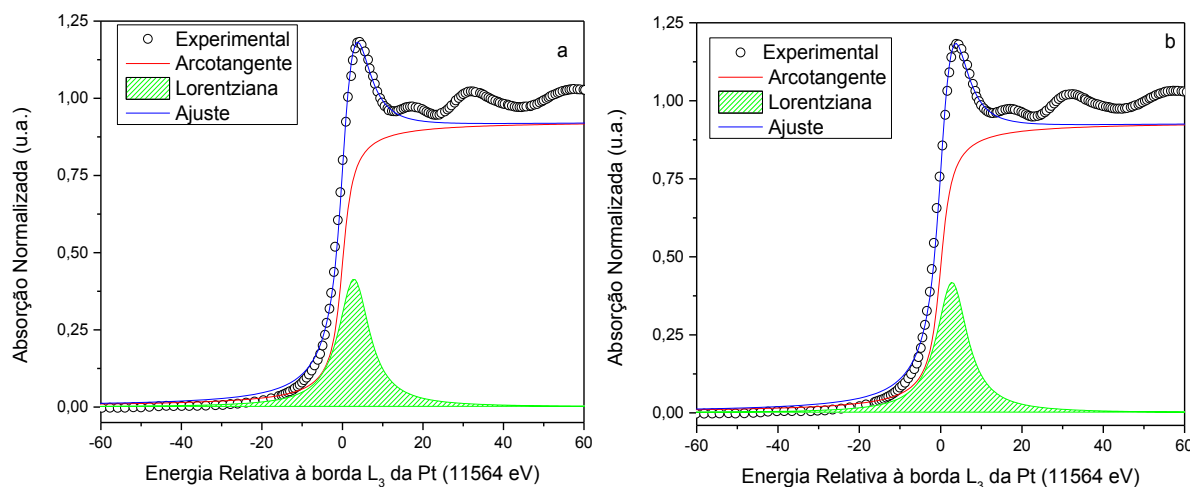
As figuras 15a e 15b apresentam os espectros de absorção na borda L_3 da Pt referente aos catalisadores preparados com e sem tratamento térmico em solução de H_2SO_4 0,5 M e KOH 0,1M, submetidos ao potencial de 0,9V.

Figura 15: Espectros de absorção de raios X na borda L_3 da Pt obtidos em 0,9V para os catalisadores PtNi/C e Pt/C (a) espectros obtidos em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (b) espectros obtidos em KOH 0,1 mol L^{-1} .



Entretanto, a altura do salto de absorção não fornece diretamente o valor referente ao preenchimento que a banda 5d apresenta. Para obter este valor é necessário que a região do salto seja deconvoluída em uma curva arco tangente e uma curva lorentziana, sendo a área integrada desta última o valor relacionado às transições eletrônicas que ocorrem na borda L_3 da Pt. O procedimento para a obtenção desse valor foi desenvolvido por Shukla et al.⁵⁹ e os resultados do tratamento estão exemplificados na figura 16a para o catalisador de Pt/C em meio ácido e 16b em meio básico.

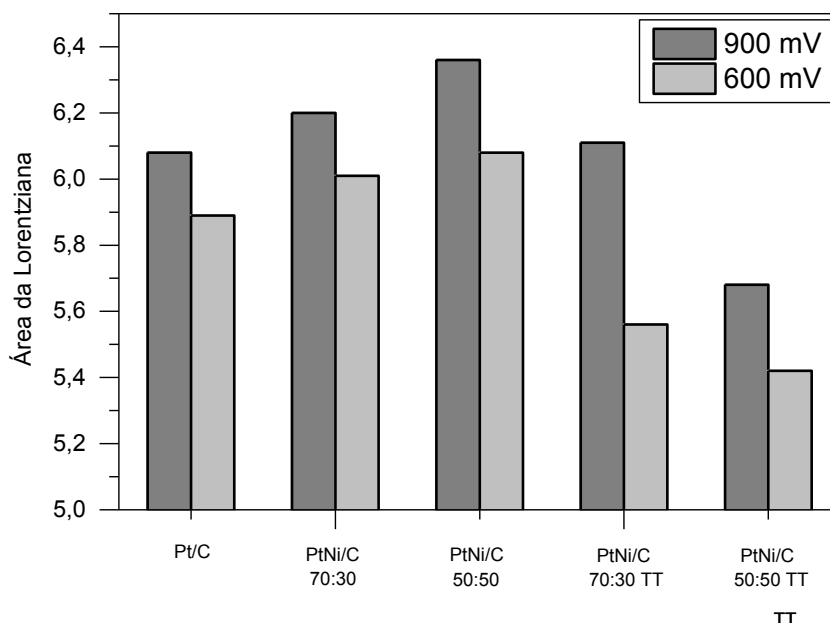
Figura 16: Espectros de absorção de raios X na borda L_3 da Pt obtidos em 0,9V para o catalisador Pt/C: (a) espectro obtido em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e (b) espectro obtido em KOH 0,1 mol L^{-1} .



A figura 17 apresenta os valores das integrais das curvas lorentzianas dos diferentes materiais medidos em meio ácido. Conforme observado por Mukerjee et al.³⁹, a incorporação de níquel a rede cristalina da platina gera um aumento da vacância da banda 5d da platina, sendo esse efeito intensificado com o aumento da quantidade de níquel na fase liga. Toda et. al.¹⁹ propuseram que a formação de liga entre a Pt e Ni provoca o esvaziamento da banda 5d da Pt em razão do Ni apresentar um maior número de vacâncias do que a Pt. A pequena variação das áreas da lorentziana com o aumento da quantidade de níquel é atribuída ao pequeno acoplamento entre os orbitais da Pt e do Ni⁴². Observa-se também um efeito de ocupação da banda 5d da platina provocada pelo tratamento térmico a 300°C em hidrogênio, que pode ter diferentes causas. Por um lado, o tratamento térmico foi realizado em atmosfera fortemente redutora e pode ter causado uma diminuição da quantidade de óxidos de níquel. Mansour e colaboradores⁶¹ observaram que a formação de NiO em meio ácido provoca o esvaziamento da banda 3d do Ni. Assim, a presença de NiO poderia provocar um esvaziamento maior da banda 5d da Pt que o esvaziamento produzido pela presença de Ni metálico na forma liga. Portanto, o aumento na ocupação da banda 5d produzido pelo tratamento térmico é compatível com a redução de óxidos (NiO) a Ni metálico. Efeitos similares têm sido observados para catalisadores de PtRu, onde tanto a presença de Ru na forma de liga com a Pt quanto os óxidos de Ru esvaziam a banda 5d da Pt. Para esses catalisadores, a formação de Ru metálico a expensas das espécies oxigenadas provoca um aumento da ocupação da banda 5d da Pt⁶². Além disso, o aumento da ocupação da banda 5d da platina resultante do tratamento térmico

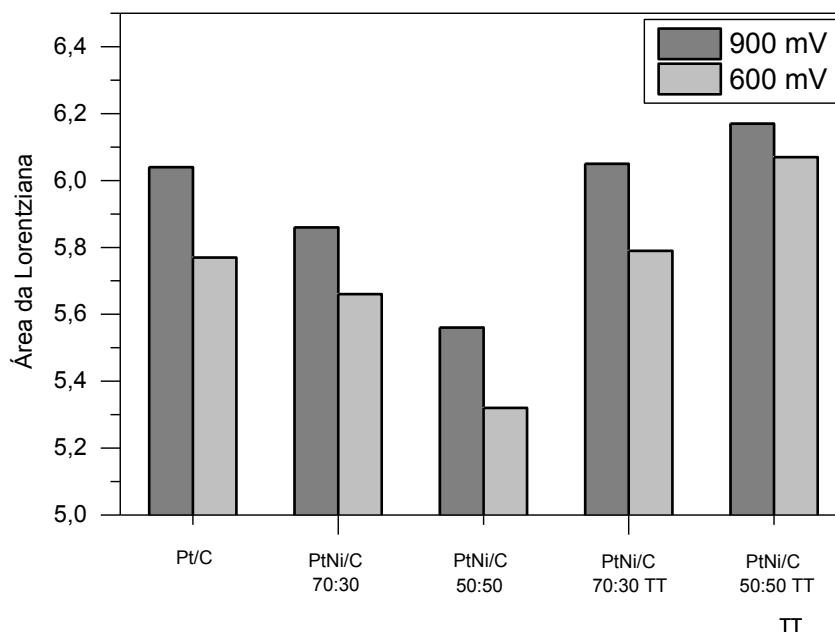
também poderia ter contribuições ocasionadas pelo aumento do tamanho de partícula e ao enriquecimento da superfície das nanopartículas com átomos de platina decorrente de um processo de segregação²⁶.

Figura 17: Área das lorentzianas dos espectros de XAS nos potenciais de 0,6 e 0,9 V obtidos em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .



As áreas integradas das lorentzianas obtidas dos espectros de XAS medidos em meio alcalino estão apresentadas na figura 18. Nela é possível observar a ocorrência de um efeito de ocupação da banda 5d da platina com a formação de liga entre o níquel e a platina, efeito contrário ao observado em meio ácido. Uma explicação para esse resultado estaria relacionada à formação de espécies $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiOOH em meio alcalino⁶³. Kim e colaboradores⁶⁴ observaram que a transformação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em NiOOH que ocorre com o aumento do potencial provocava um preenchimento da banda 3d do Ni. Assim, o fato da banda 5d da Pt estar mais preenchida nos catalisadores contendo Ni que na Pt/C poderia ser o resultado da diminuição das vacâncias na banda 3d do Ni provocada pelas espécies oxidadas formados em meio alcalino (NiOOH). O efeito do tratamento térmico que nesse caso provoca uma diminuição da ocupação da banda pode ser explicado com base no aumento da quantidade de Ni metálico incorporado na rede da Pt.

Figura 18: Área das lorentzianas dos espectros de XAS nos potenciais de 0,6 e 0,9 V obtidos em KOH 0,1 mol L⁻¹.

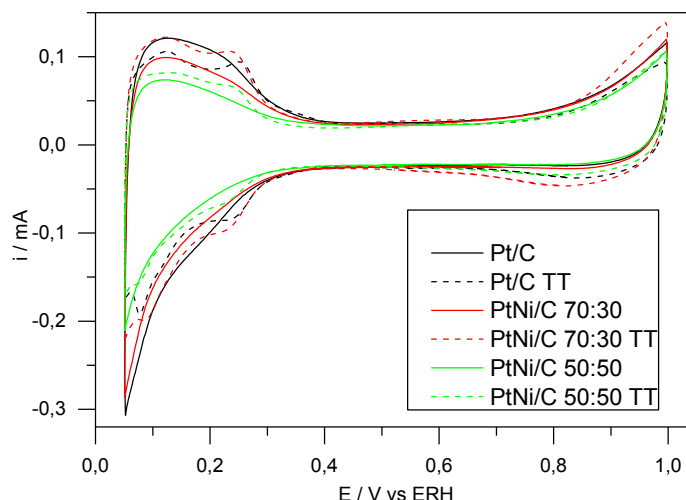


4.5 Caracterização eletroquímica em meio ácido

4.5.1 Caracterização Eletroquímica por voltametria cíclica

A caracterização eletroquímica dos catalisadores sintetizados foi realizada por voltametria cíclica em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio no intervalo de potencial de 0,05 V a 1,0 V e velocidade de varredura igual a 50 mV s⁻¹. Em termos gerais, as curvas voltamétricas (Figura 19) dos catalisadores de PtNi/C apresentaram um perfil típico de catalisadores suportados à base de Pt. Para os catalisadores sem tratamento térmico, observa-se uma dependência da carga da região de adsorção/dessorção de hidrogênio em função da composição do catalisador. Conforme a quantidade de Ni na composição dos catalisadores aumenta, as cargas dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio diminuem, indicando possivelmente presença de níquel na superfície das nanopartículas.

Figura 19: Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 50 e 1000 mV em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores PtNi/C e Pt/C com e sem tratamento térmico em hidrogênio.



É possível observar que ambos os catalisadores de PtNi/C tratados termicamente apresentam regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio com maiores cargas que o material que não tratado de mesma composição. Observa-se também um aumento na definição dos picos de corrente nessa região, o que indicaria segregação de Pt para a superfície. Já a diminuição da carga da região de adsorção/dessorção de hidrogênio do catalisador Pt/C tratado termicamente em relação ao não tratado pode estar relacionada a um aumento no tamanho de partícula provocado pela alta temperatura.

A partir da integração das cargas da região de dessorção do hidrogênio, descontada a contribuição do processo de carregamento da dupla camada elétrica, calculou-se a área de Pt eletroquimicamente ativa dos materiais. Este valor é muito importante para a eletrocatalise, pois corresponde a área do material ativa para a reação de redução do oxigênio. Os resultados destes cálculos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de área superficial de platina ativa para os catalisadores tratados e não tratados termicamente em hidrogênio.

Catalisadores	Área superficial de Pt (cm^2)
Pt/C	1,7
PtNi/C 70:30	1,4
PtNi/C 50:50	0,9
Pt/C TT	1,6
PtNi/C 70:30 TT	1,9
PtNi/C 50:50 TT	1,2

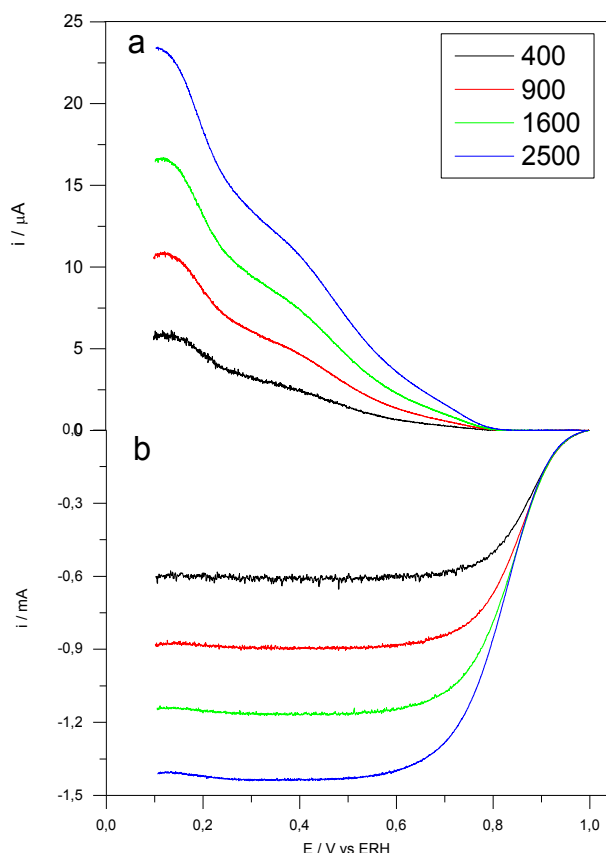
O aumento da área superficial de Pt junto com a melhor definição dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio observado para os materiais tratados em hidrogênio sugere um processo de enriquecimento da superfície das partículas com Pt, provocado pela temperatura.

4.5.2 Atividade catalítica para a RRO

A avaliação da atividade eletrocatalítica para a RRO e a determinação da quantidade de peróxido produzido foi realizada através da técnica de eletrodo de disco-anel rotatório. Utilizando-se o eletrodo de trabalho composto pelo disco de carbono vítreo de $0,2475 \text{ cm}^2$ e um anel de platina de $0,1866 \text{ cm}^2$ de área geométrica e eficiência de coleção de 37 % foram realizadas varreduras de potencial a 5 mV s^{-1} , no intervalo de 0,1 V a 1 V, com frequência de rotação entre 400 a 2500 rpm em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 . O potencial do anel foi mantido em 1,2 V onde, a detecção do peróxido de hidrogênio é controlada pela sua difusão até a superfície do anel.

A Figura 20 mostra as curvas de polarização para a RRO do catalisador Pt/C sem tratamento térmico em hidrogênio. Em potenciais entre 0,9 e 0,60 V, conhecida como região de controle misto, onde o transporte por difusão das moléculas de O_2 até a superfície do eletrodo e a cinética da reação controlam o processo em uma região de potencial. Em potenciais menores que 0,60 V, o processo passa a ser limitado pela difusão das espécies eletroativas até a superfície do eletrodo, uma vez que o sobrepotencial é suficientemente alto para reduzir todo o O_2 que chega à superfície do mesmo, fazendo com que a corrente atinja um valor limite.

Figura 20: Curvas de polarização para o disco (b) e para o anel (a) obtidas durante a RRO em 5 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador Pt/C sem tratamento térmico em hidrogênio. Potencial do anel 1200 mV.



Além disso, é possível observar que nos potenciais de interesse para aplicação em células a combustível, entre 0,8 V a 0,9 V, as correntes do anel são muito pequenas em relação às correntes do disco indicando um mecanismo de redução do oxigênio predominantemente via quatro elétrons. As correntes do anel começam a aumentar em potenciais inferiores a 0,8 V devido a uma diminuição na atividade da platina para a redução de peróxido de hidrogênio formado durante a redução do oxigênio³⁴. Isso ocorre, pois nessa faixa de potenciais ocorre a adsorção de íons bissulfato sobre a superfície do catalisador dificultando o mecanismo via 4 elétrons³⁴. Em potenciais inferiores a 0,4 V ocorre um aumento ainda maior nas correntes do anel provocada pelo início do processo de adsorção de hidrogênio, favorecendo o processo via 2 elétrons³⁴.

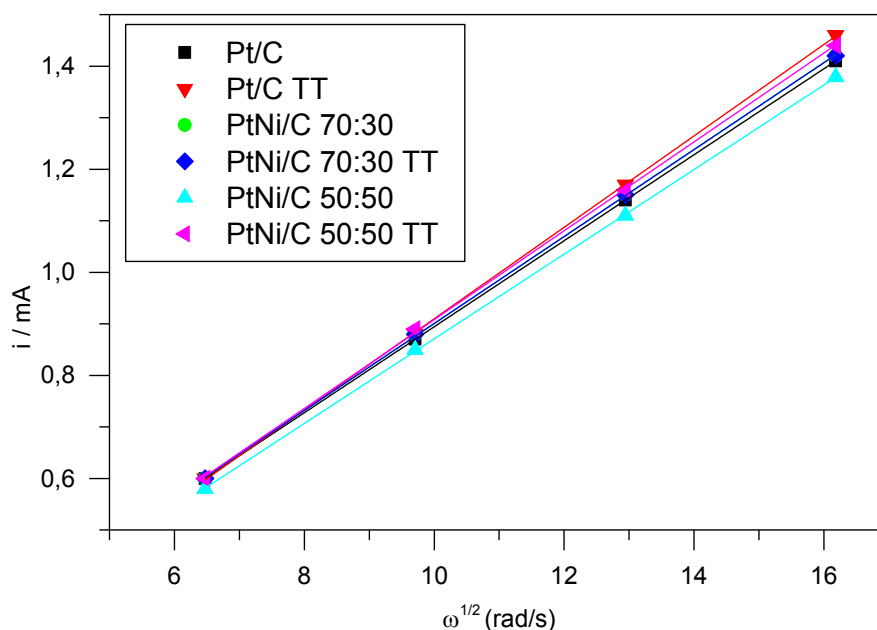
Quando o processo é inteiramente controlado por transferência de massa, a corrente limite num eletrodo disco rotatório varia de maneira linear com a raiz quadrada da velocidade de rotação, como descrito pela equação de Levich:

$$i_L = 0,62 \omega^{1/2} n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C \quad (5)$$

onde i_L é a corrente limite, ω é a velocidade angular de rotação, n é o número de elétrons transferidos na reação, A é a área geométrica do eletrodo, D o coeficiente de difusão do oxigênio na solução, ν a viscosidade cinemática da solução, F a constante de Faraday e C a concentração de oxigênio no seio da solução. Os valores de D , ν e C estão disponíveis na literatura³⁷.

A Figura 21 apresenta os gráficos de Levich obtidos através das correntes limite medidas pela técnica de RDE em diferentes frequências de rotação de disco. O ajuste linear dos pontos experimentais revelou coeficientes angulares ligeiramente distintos indicando uma pequena variação no número de elétrons envolvidos na reação decorrente da alteração da composição do catalisador. Essa variação no número de elétrons está relacionada a uma maior ou menor proporção de peróxido produzido na região de controle puramente difusional.

Figura 21: Gráficos de Levich para todos os catalisadores preparados.



A Tabela 4 apresenta o número de elétrons da reação de redução do oxigênio, na região de corrente limite, obtido através dos gráficos de Levich.

Tabela 4: Número de elétrons da reação obtidos a partir do gráfico de Levich.

Catalisadores	n° de elétrons
Pt/C	3,6
PtNi/C 70:30	3,8
PtNi/C 50:50	3,5
Pt/C TT	3,8
PtNi/C 70:30 TT	3,6
PtNi/C 50:50 TT	3,7

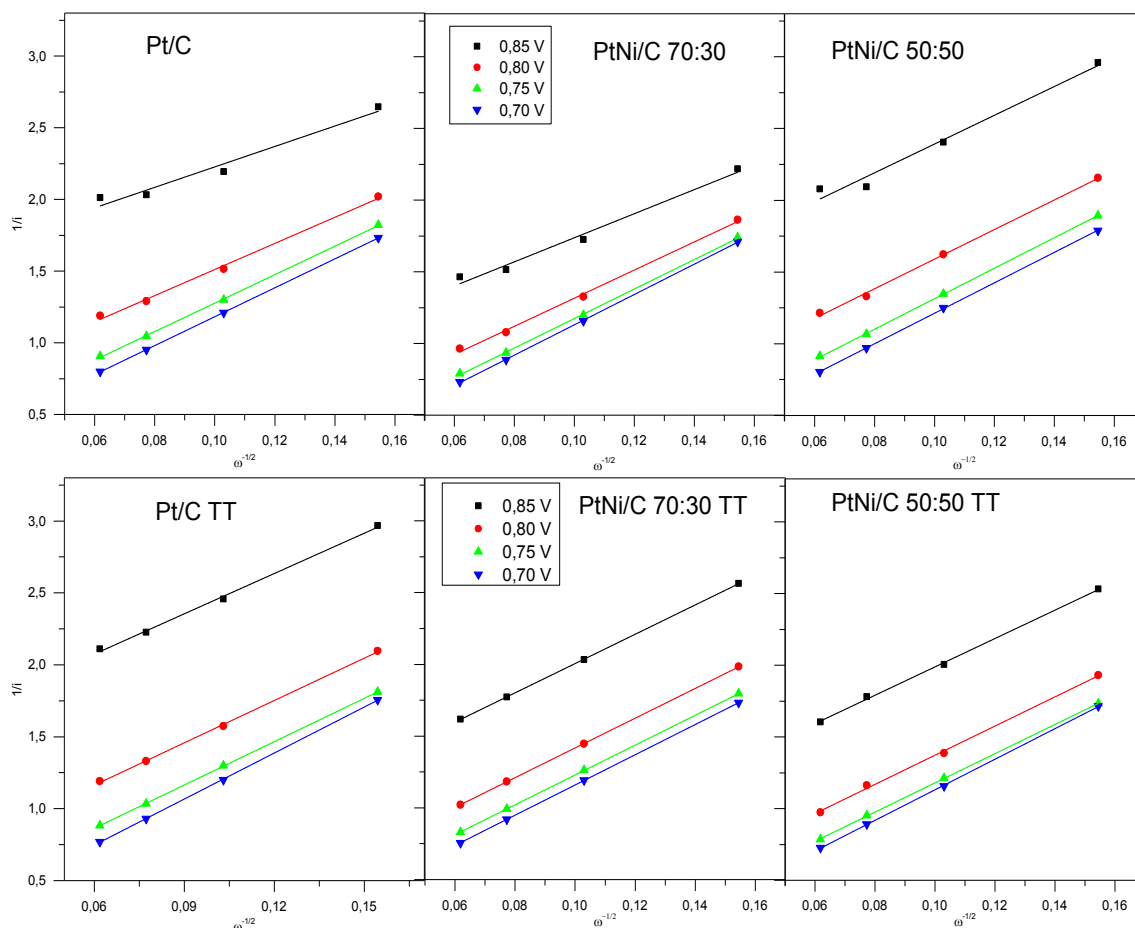
Quando a RRO ocorre na região de potenciais de controle misto (0,90-0,60 V), as correntes registradas podem ser descritas pela equação de Koutecky-Levich:

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

onde i é a corrente registrada em um potencial E , i_k é a corrente cinética no potencial E (e a concentração de espécies eletroativas na superfície do eletrodo é igual a do seio da solução) e i_L corresponde à corrente limite onde a concentração de espécies eletroativas na superfície do eletrodo é zero.

A figura 22 apresenta os gráficos de Koutecky-Levich para os catalisadores preparados sem tratamento térmico em hidrogênio e com tratamento. No diagrama, o coeficiente linear representa o inverso da corrente cinética enquanto que o coeficiente angular representa o inverso do número de elétrons multiplicado pelas constantes da equação de Levich. A alteração no coeficiente angular nos gráficos de Koutecky-Levich evidencia uma variação muito pequena no número de elétrons da reação com a mudança do potencial.

Figura 22: Gráficos de Koutecky-Levich para os catalisadores PtNi/C e Pt/C obtidos a partir das curvas de polarização de RRO medidas em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .



Todos os gráficos de Koutecky-Levich exibiram o mesmo comportamento linear com ligeiras alterações nas inclinações sugerindo uma pequena alteração no número de elétrons envolvidos na reação decorrente da mudança na composição do catalisador.

Adicionalmente, a partir das medidas de RRO, foram construídas curvas de Tafel a partir da equação:

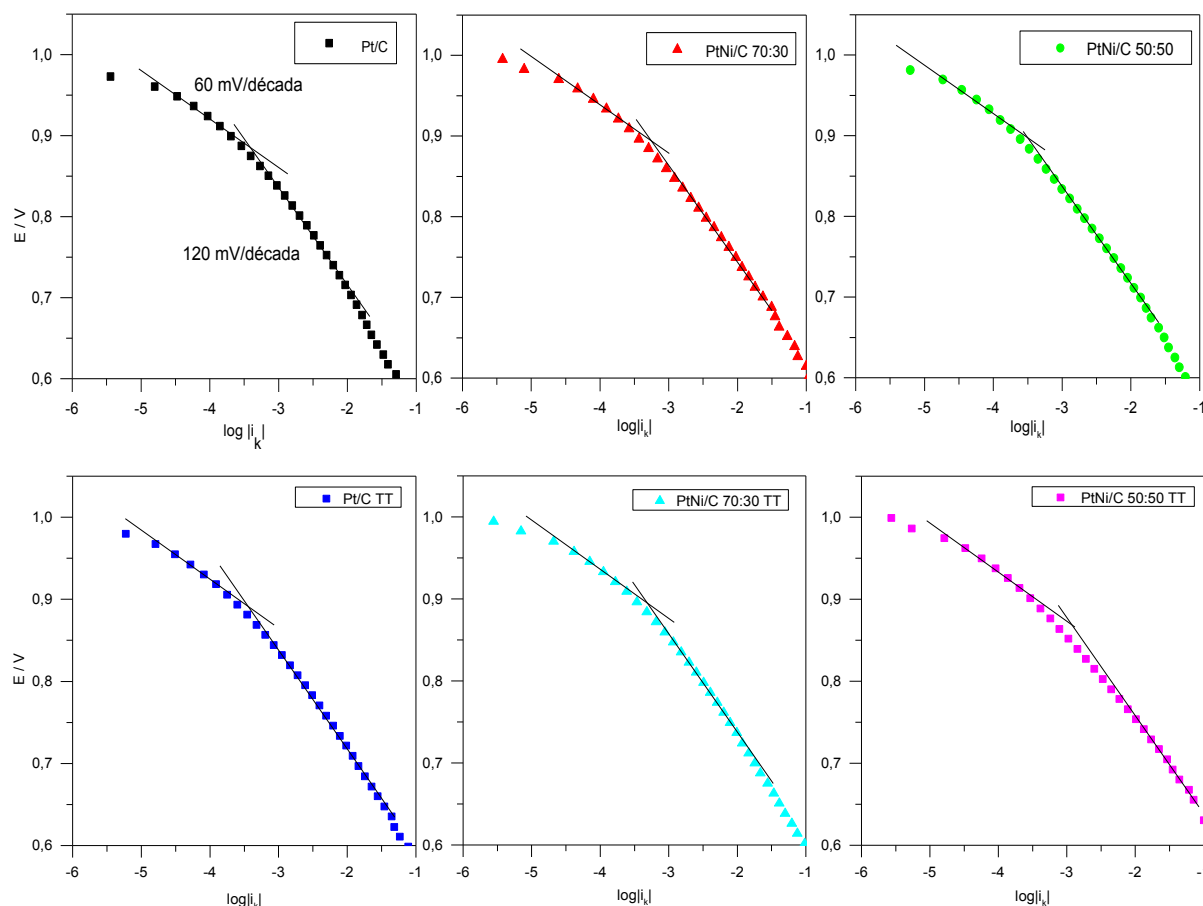
$$\eta = \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha F} \log i_0 - \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha F} \log i_k \quad (7)$$

onde $\frac{2,3 \cdot RT}{\alpha F}$ é o denominado coeficiente de Tafel. O termo η corresponde ao sobrepotencial da reação, i_0 corresponde à densidade de corrente de troca, i_k a densidade de corrente cinética e α é o coeficiente de transferência de carga.

Os gráficos de Tafel correspondem a uma relação entre o potencial e o logaritmo da corrente cinética. As correntes cinéticas (i_k) foram obtidas a partir das curvas de polarização, corrigindo-se as correntes medidas pelo transporte de massa (equação 6).

A Figura 23 mostra os gráficos de Tafel para os catalisadores de PtNi/C e Pt/C. Todos os catalisadores apresentaram duas regiões distintas, uma região de baixa densidade de corrente, onde o coeficiente de Tafel é por volta de -60 mV/década e uma região de alta densidade de corrente onde seu valor é aproximadamente de -120 mV/década.

Figura 23: Gráficos de Tafel obtidos a partir das curvas de polarização de RRO medidas em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .



Essa diferença de inclinação ocorre devido à mudança na superfície de adsorção do oxigênio. A inclinação de -60 mV/década ocorre na região de potenciais onde o eletrodo está coberto por óxidos superficiais enquanto a inclinação de -120 mV/década ocorre na região de potenciais na qual a platina encontra-se livre de óxidos. Os valores das inclinações estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Coeficientes de Tafel da reação para os catalisadores tratados e não tratados termicamente em hidrogênio.

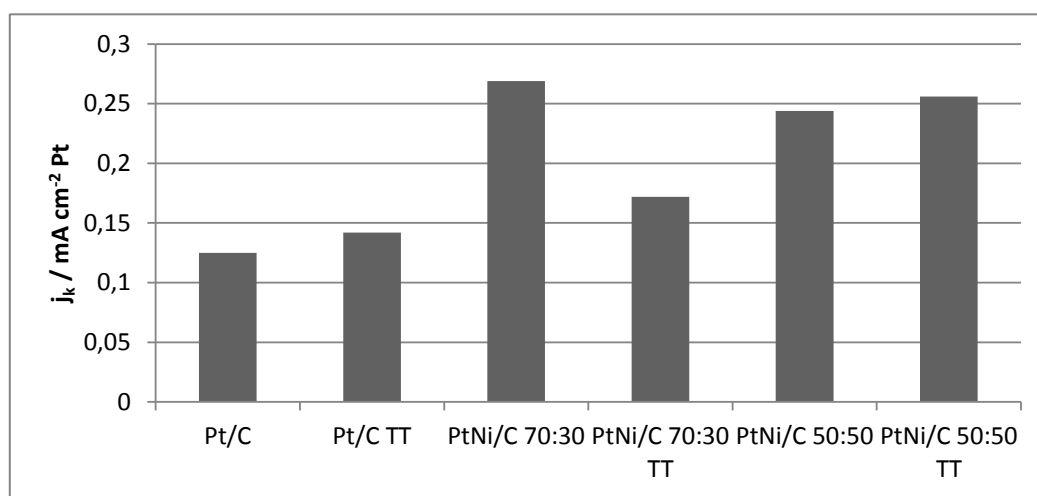
Catalisadores	Coeficientes de Tafel (mV/dec)	
Pt/C	59	121
PtNi/C 70:30	61	114
PtNi/C 50:50	64	116
Pt/C TT	61	117
PtNi/C 70:30 TT	62	122
PtNi/C 50:50 TT	61	114

Todos os gráficos dos materiais estudados apresentaram boa linearidade nas duas regiões de inclinações distinta, com uma região em potenciais maiores que 0,9 V, onde o coeficiente de Tafel é próximo de $-RT/F$, indicando que a adsorção do

oxigênio pode ser descrita segundo uma isoterma de Temkin e outra região linear em potenciais menores que 0,9 V, com coeficiente por volta de $-2RT/F$, na qual a adsorção segue uma isoterma de Langmuir⁶⁵.

A Figura 24 mostra um gráfico de densidade de corrente cinética de redução de oxigênio em 0,9 V em função da composição nominal dos catalisadores. As correntes cinéticas foram obtidas utilizando-se a equação de Koutecky-Levich (equação 6) e normalizadas pela área ativa de platina (Tabela 3) obtendo-se assim as densidades de corrente cinética.

Figura 24: Gráfico de densidade de corrente cinética no potencial de 0,9V para os catalisadores sintetizados.



O gráfico mostra que todos os materiais de PtNi/C sintetizados apresentaram atividade catalítica maior que o catalisador de Pt/C com e sem tratamento térmico. Quando se comparam as densidades de corrente cinética dos catalisadores PtNi/C sem tratamento térmico, se observa que o material de composição 70:30 é mais ativo que o de composição 50:50. Esta tendência não segue a variação da vacância da banda 5d da Pt mostrada na Figura 17, sugerindo que a maior atividade do catalisador PtNi/C 70:30 estaria relacionada à distância Pt-Pt, que seria mais favorável para facilitar a quebra da ligação O-O. O tratamento térmico não provocou o mesmo efeito nos catalisadores PtNi, observando-se uma diminuição significativa da densidade de corrente para o catalisador PtNi/C 70:30 TT e uma ligeira melhora para PtNi/C 50:50 TT. Esses efeitos podem estar relacionados à composição da superfície. A maior área de Pt superficial observada para o catalisador PtNi/C 70:30 TT (Tabela 3) indicaria um maior enriquecimento da superfície com Pt, que seria prejudicial à atividade para a RRO. Embora o catalisador PtNi/C 50:50 TT também tenha mostrado um aumento da área de Pt, seu elevado teor de Ni na superfície

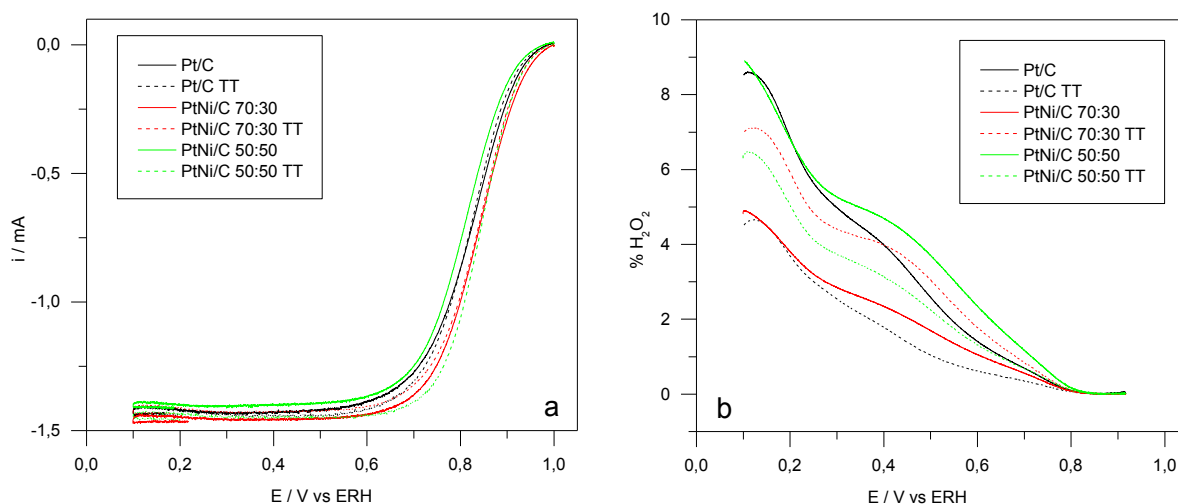
poderia contribuir para manter os sítios de Pt livres de espécies OH adsorvidas deixando os sitios ativos disponíveis para a adsorção da molécula de oxigênio⁴⁴.

Apresentadas na figura 25a estão as curvas de polarização de disco em solução saturada com oxigênio e a porcentagem de peróxido de hidrogênio, figura 25b, obtida através da equação 8 utilizando-se as correntes do anel medidas pela técnica de RRDE:

$$\%H_2O_2 = 100 \cdot \left(2 \cdot \frac{i_a/N}{i_d + i_a/N} \right) \quad (8)$$

onde i_a é a corrente medida no anel, i_d é a corrente medida no disco e N é a eficiência de coleção do eletrodo de disco-anel.

Figura 25: Curvas de polarização no disco (a) e porcentagem de peróxido de hidrogênio (b) obtidas durante a RRO em 5 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para todos os catalisadores preparados. Frequência angular (ω)=2500 rpm e potencial do anel 1200 mV.



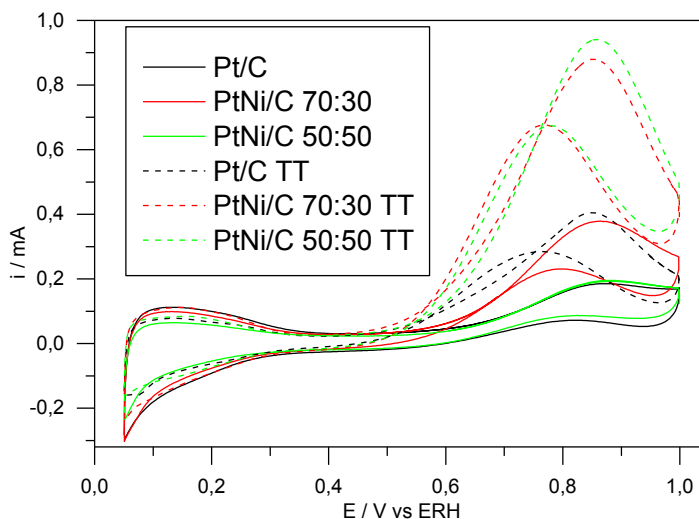
Através do gráfico é possível perceber que a quantidade de peróxido de hidrogênio formada é muito pequena em comparação com a quantidade de água produzida indicando que a reação de redução do oxigênio sobre os catalisadores ocorre predominantemente via 4 elétrons. As pequenas quantidades de H_2O_2 medidas, bem como a sua variação com o potencial explicam as ligeiras alterações nas inclinações dos gráficos de Koutecky-Levich (Figura 22). Colmenares et al.⁶⁶ observaram produção de H_2O_2 superior à da Pt pura para ligas Pt_3Ni e Pt_3Co que foi interpretada em termos de efeitos de “diluição” da Pt na superfície em razão da formação da liga com o segundo metal. A Figura 25b mostra que a maior quantidade de H_2O_2 foi formada no catalisador PtNi/C 50:50, o que está de acordo com resultados da literatura⁶⁷. No entanto, o catalisador PtNi/C 70:30 mostrou uma

produção de H_2O_2 menor que a Pt pura, que poderia ser o resultado das diferenças nos tamanhos médios de partícula. Paulus et al.⁶⁷ mostraram que a formação de H_2O_2 é influenciada pelo tamanho de partícula, sendo maior para partículas menores. Tanto para Pt/C TT quanto para PtNi/C 50:50 TT se observa uma queda na produção de H_2O_2 em comparação com os respectivos materiais sem tratamento, que pode ser atribuída ao maior tamanho de partícula dos catalisadores tratados termicamente. O comportamento distinto do catalisador PtNi/C 70:30 TT pode ser atribuído a efeitos combinados de aumento de tamanho de partícula e enriquecimento da superfície com Pt. Entretanto, deve-se salientar que na faixa de interesse para aplicação em células combustíveis, entre 0,8 V e 0,9 V, a reação de redução do oxigênio sobre os catalisadores ocorre majoritariamente via 4 elétrons e, conseqüentemente, produzindo quantidades muito pequenas de H_2O_2 .

4.5.3 Medidas em metanol

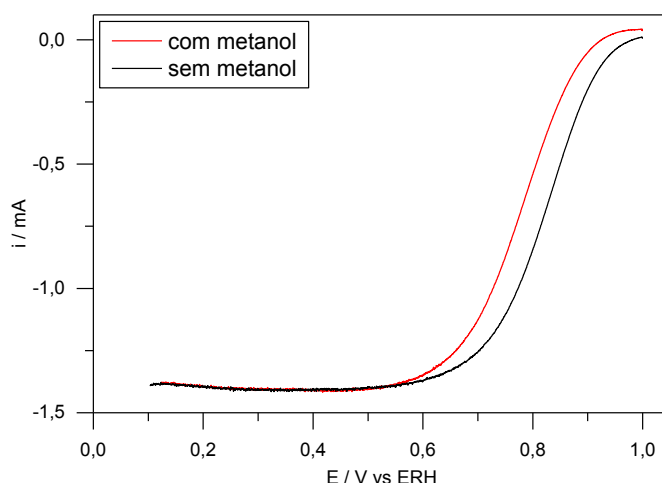
A Figura 26 apresenta as voltametrias cíclicas em solução 0,1 mol L⁻¹ de CH_3OH em 0,5 mol L⁻¹ de H_2SO_4 para os diferentes catalisadores preparados. Nelas, todos os materiais apresentam um aumento da corrente anódica em potenciais superiores a 0,4V decorrente da oxidação do metanol. Todos os materiais sintetizados apresentaram voltametrias onde o valor do potencial de início da oxidação do metanol é semelhante ao do catalisador de Pt/C. Se observa claramente que o tratamento térmico provoca um aumento expressivo das correntes de oxidação de metanol.

Figura 26: Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s⁻¹ entre 50 e 1000 mV em metanol 0,1 mol L⁻¹ + H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ para os catalisadores preparados.



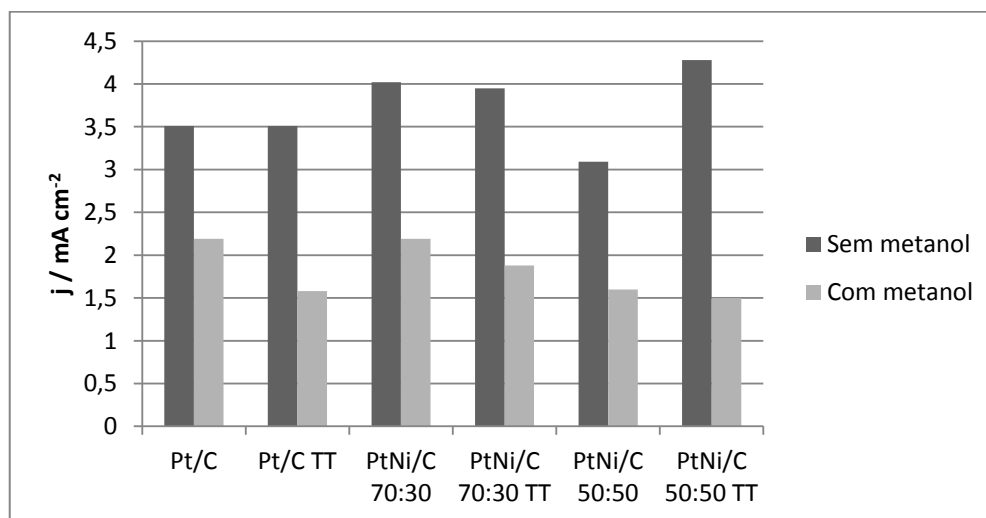
A Figura 27 mostra o efeito da presença de metanol nas curvas de polarização de RRO para o catalisador de Pt/C obtidas a 2500 rpm pela técnica de eletrodo de disco rotatório. Comparando as curvas medidas na ausência e presença de metanol, observar-se uma diminuição no valor das correntes catódicas em potenciais superiores a 0,5 V decorrente do processo de oxidação do álcool. A diminuição de desempenho na solução contendo metanol está relacionada à geração de correntes anódicas devido à oxidação do álcool. Estas correntes se somam às correntes catódicas geradas pela redução do oxigênio, ocorrendo assim uma diminuição da corrente registrada.

Figura 27: Comparação das curvas de polarização medidas em ausência e presença de metanol para o catalisador Pt/C. Solução saturada com O_2 : H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v=5 \text{ mV s}^{-1}$, frequência angular (ω)=2500 rpm.



A Figura 28 mostra uma comparação entre as correntes medidas em 0,8 V a 2500 rpm em solução com e sem metanol para os catalisadores de PtNi/C e Pt/C. Observa-se que todos os materiais são ativos para a oxidação de metanol como indicado pelas voltametrias, sendo o desempenho do catalisador PtNi/C 70:30 para a RRO semelhante ao do catalisador de Pt/C quando em presença de metanol. De maneira geral é possível observar que os catalisadores submetidos a tratamento térmico apresentaram uma maior sensibilidade à presença de metanol que os catalisadores que não tratados. Esta menor tolerância à presença de metanol poderia estar relacionada à segregação da Pt para a superfície. Maiores perdas de desempenho em presença de álcoois em catalisadores com superfícies mais ricas em Pt, também foram observadas para PtV/C⁵¹.

Figura 28: Comparação entre correntes medidas em 0,8V a 2500 rpm em solução com e sem metanol. Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo.

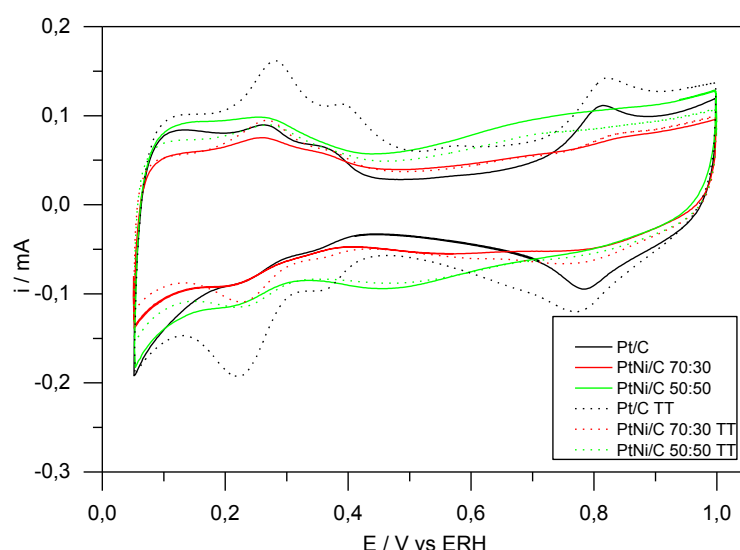


4.6 Caracterização eletroquímica em meio alcalino

4.6.1 Caracterização Eletroquímica por voltametria cíclica

A caracterização eletroquímica dos catalisadores em meio alcalino foi realizada primeiramente por voltametria cíclica. A Figura 29 mostra as curvas obtidas para os catalisadores Pt/C e PtNi/C.

Figura 29: Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 50 e 1000 mV em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores PtNi/C e Pt/C preparados.



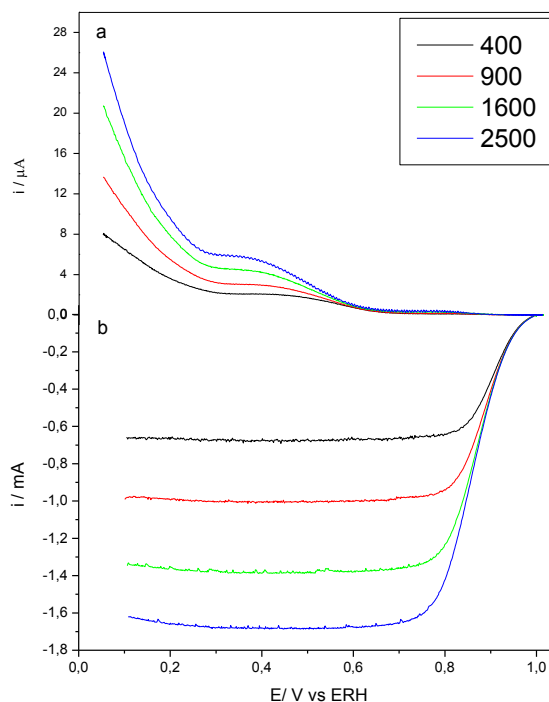
As curvas para o catalisador Pt/C mostram um deslocamento dos picos de adsorção-dessorção de hidrogênio no meio alcalino em relação ao meio ácido, provocado pela baixa concentração de prótons na solução. Outra característica está relacionada à melhor definição dos picos na região de adsorção/dessorção de

hidrogênio, decorrente da ausência de adsorção dos ânions bissulfato. Além disso, em solução de H_2SO_4 , a região de dessorção de hidrogênio se encontra bem separada da região de formação de óxido pela região de dupla camada. Esse fato não é observado em soluções alcalinas, onde a dessorção de hidrogênio é seguida pela formação de óxidos, que se inicie em potenciais mais baixos. A diferença mais significativa é observada para as curvas dos catalisadores PtNi/C, que mostram pouca definição dos processos que ocorrem na região de adsorção/dessorção de hidrogênio e são mais largas na região de potenciais que antecedem à formação de óxidos de Pt em razão dos processos associados à formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiOOH ⁶³. As curvas evidenciam também que estes processos envolvem maiores correntes em materiais mais ricos em Ni.

4.6.2 Atividade catalítica para a RRO

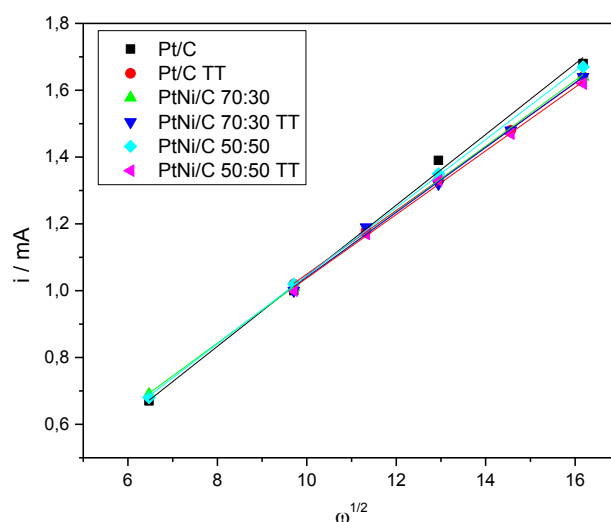
Na Figura 30 são apresentadas as curvas de polarização para RRO obtidas em meio alcalino. Nela é possível verificar que a região de controle misto (potenciais entre 0,9 V a 0,7 V) apresenta maiores correntes que as medidas em meio ácido. Isso é explicado pelo fato de em meio ácido ocorrer forte adsorção de íons bissulfato nessa faixa de potencial, fazendo com que existam menos sítios de platina para adsorção do oxigênio³⁴. Outra razão é a maior solubilidade do oxigênio em meio alcalino que torna maior a concentração de oxigênio na solução. Dessa forma uma maior quantidade de espécies eletroativas chegaria à superfície do eletrodo gerando uma maior corrente. Esse efeito também explica o fato das correntes observadas na região de controle difusional em meio alcalino serem maiores que as observadas em meio ácido.

Figura 30: Curvas de polarização do disco (b) e anel (a) obtidas durante a RRO em 5 mV s^{-1} entre 10 e 1000 mV em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador Pt/C sem tratamento térmico. Potencial do anel 1200 mV.



A Figura 31 apresenta os gráficos de Levich para os distintos catalisadores. Observa-se que as inclinações são muito semelhantes independentemente da composição do catalisador, indicando que a via predominante pela qual a reação de redução do oxigênio ocorre é a mesma em todos os catalisadores.

Figura 31: Gráficos de Levich para todos os catalisadores PtNi/C e Pt/C preparados.



A Tabela 6 apresenta os valores dos números de elétrons transferidos na reação de redução do oxigênio sobre cada material na região de controle limite. Nela é possível observar que o número de elétrons transferidos é muito próximo de 4

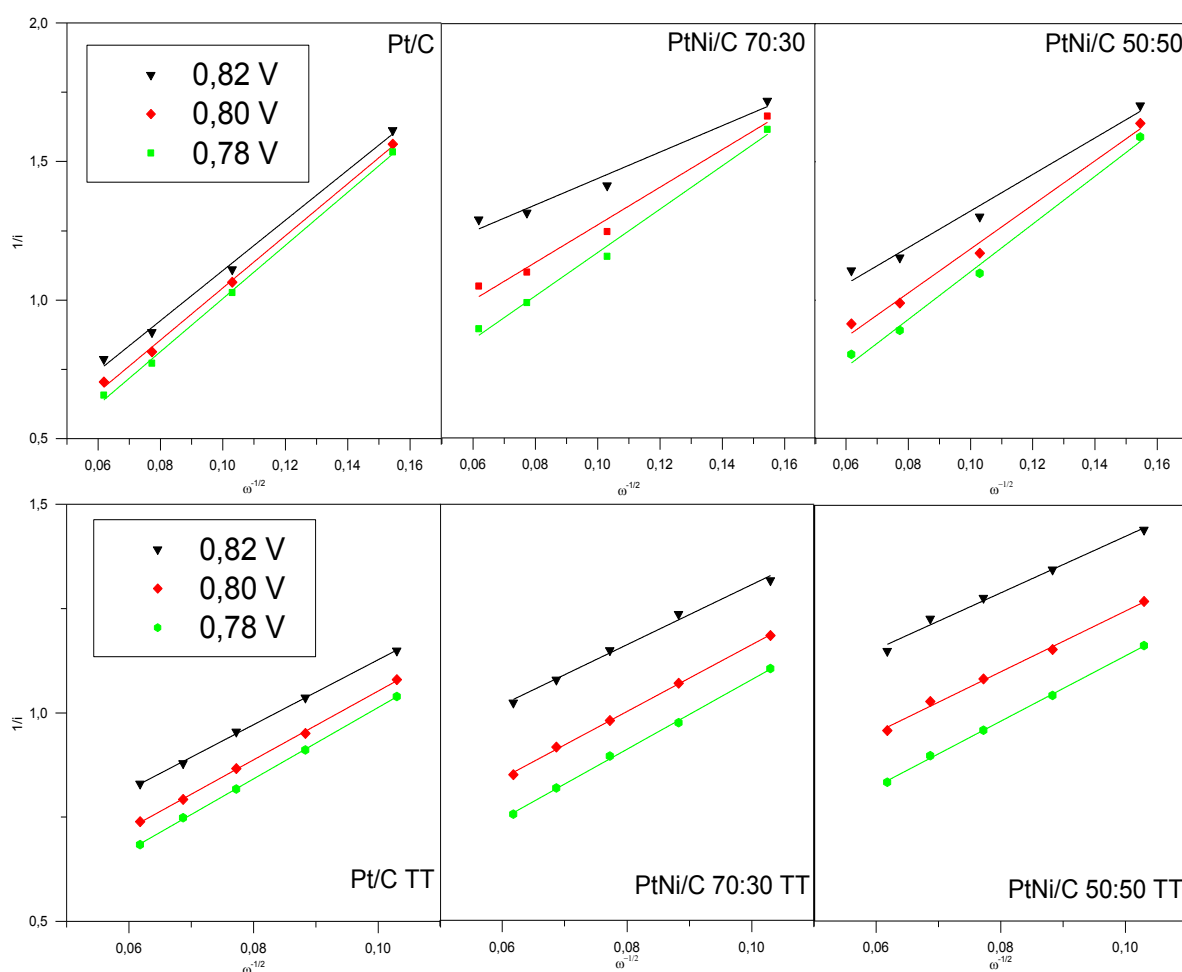
indicando que a redução do oxigênio sobre os catalisadores sintetizados leva quase que unicamente à formação de água.

Tabela 6: Valores de coeficiente angular e número de elétrons da reação para os diferentes catalisadores.

Catalisadores	n° de elétrons
Pt/C	3,9
PtNi/C 70:30	3,6
PtNi/C 50:50	3,8
Pt/C TT	3,5
PtNi/C 70:30 TT	3,6
PtNi/C 50:50 TT	3,5

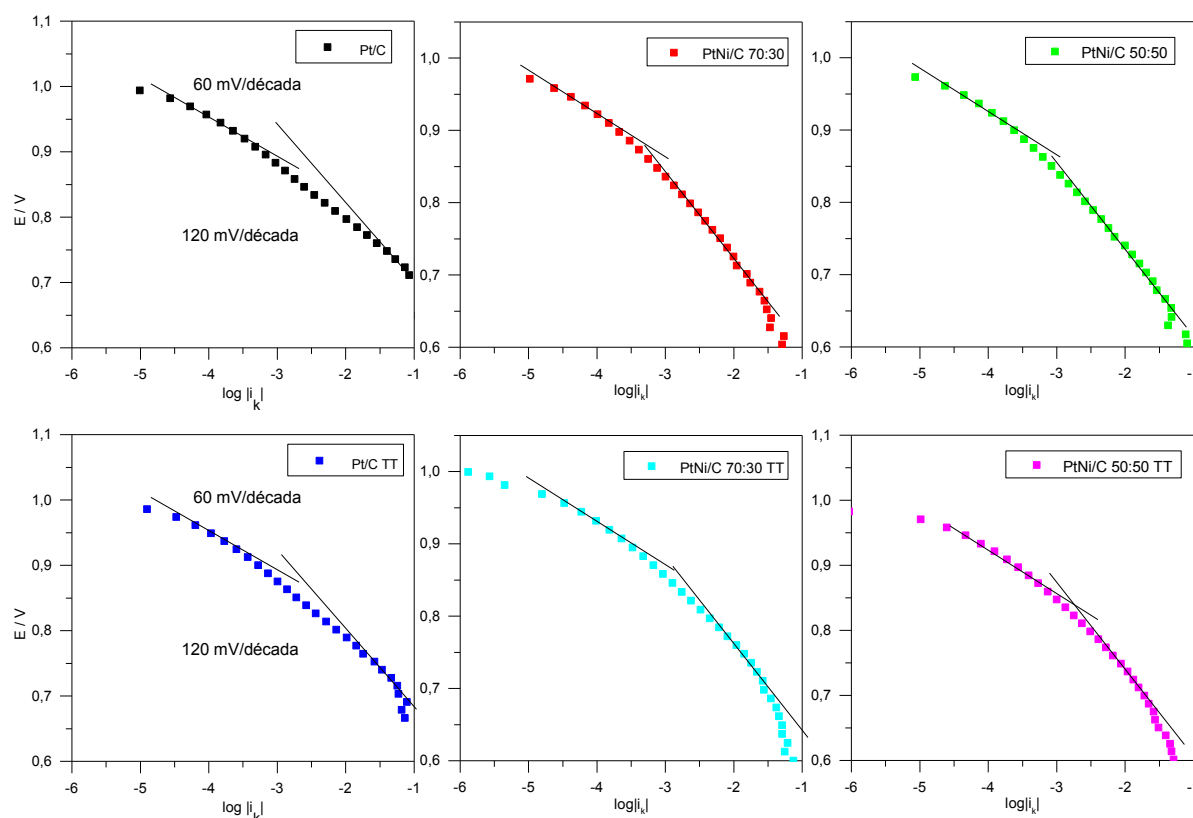
Os gráficos de Koutecky-Levich para os catalisadores preparados sem tratamento térmico em hidrogênio e com tratamento são apresentados na Figura 32. Em todos os casos os coeficientes angulares são semelhantes evidenciando uma variação muito pequena no número de elétrons transferidos na reação com a mudança do potencial.

Figura 32: Gráficos de Koutecky-Levich para os catalisadores PtNi/C e Pt/C obtidos a partir das curvas de polarização medidas em KOH 0,1 mol L⁻¹.



Os gráficos de Tafel para os catalisadores de PtNi/C e Pt/C estão apresentadas na Figura 33. Todos os catalisadores apresentaram duas regiões distintas, uma região onde o coeficiente de Tafel é por volta de -60 mV/década (região de baixa densidade de corrente) e outra onde seu valor é aproximadamente de -120 mV/década (região de alta densidade de corrente).

Figura 33: Gráficos de Tafel obtidos a partir das curvas de polarização medidas em KOH 0,1 mol L⁻¹.



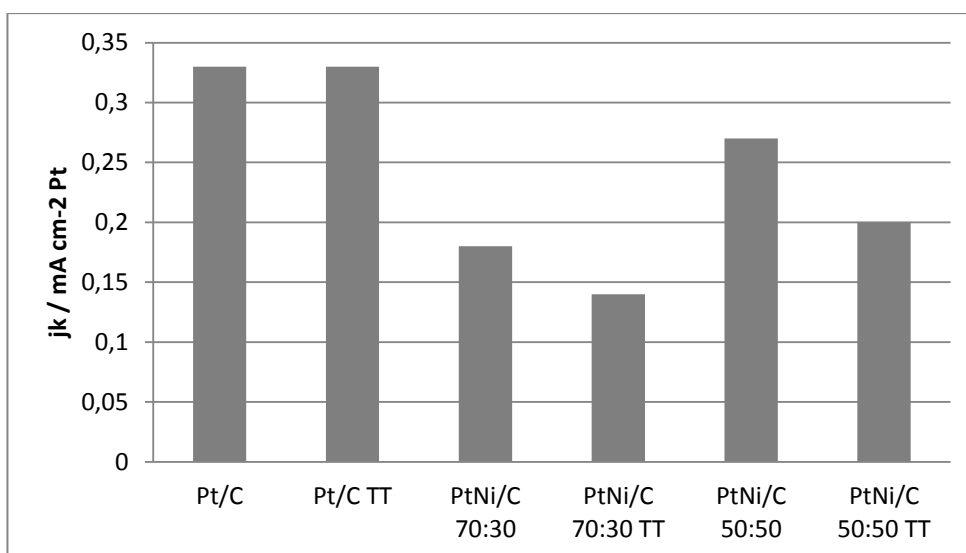
Essa diferença de inclinação é interpretada em termos da mudança na adsorção do oxigênio, do mesmo modo que para o meio ácido⁸. Os valores das inclinações estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Coeficientes de Tafel da reação para os catalisadores tratados e não tratados termicamente em hidrogênio.

Catalisadores	Coeficientes de Tafel (mV/dec)	
Pt/C	59	82
PtNi/C 70:30	63	117
PtNi/C 50:50	64	116
Pt/C TT	61	85
PtNi/C 70:30 TT	63	115
PtNi/C 50:50 TT	63	103

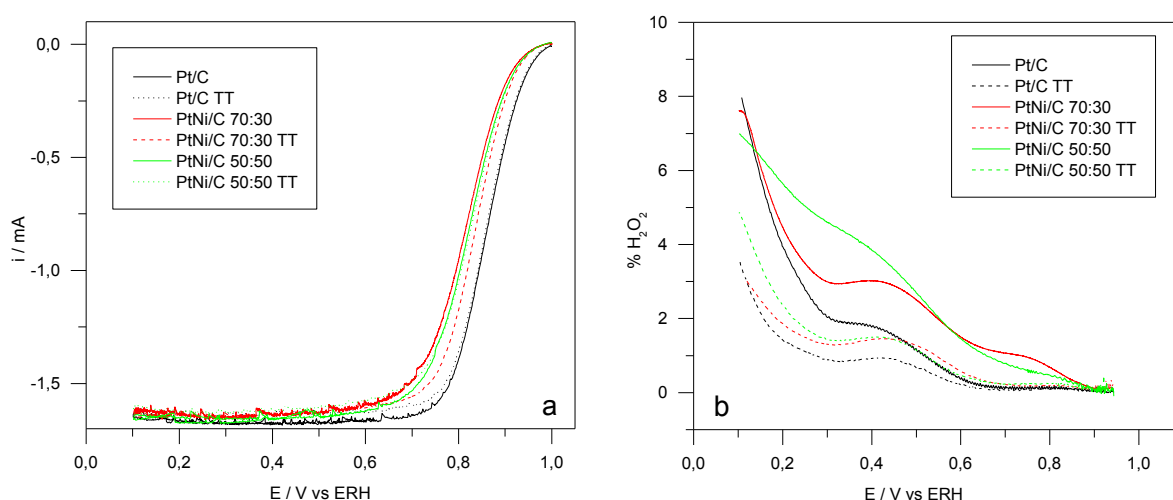
A Figura 34 apresenta o gráfico de densidade de corrente cinética de redução de oxigênio em 0,9 V em função da composição nominal dos catalisadores, sendo as correntes cinéticas, normalizadas pela área superficial de Pt obtida em meio ácido. Nela é possível observar que todos os materiais de PtNi/C sintetizados apresentaram atividade catalítica menor que o catalisador de Pt/C. Uma possível explicação para esse resultado estaria relacionada à formação de óxidos de Ni ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiOOH), claramente evidenciada nas voltametrias da figura 29. De maneira geral, a redução da atividade poderia estar associada à menor vacância da banda 5d da Pt nos catalisadores PtNi em meio alcalino. A atividade do catalisador PtNi/C 70:30, no entanto, é menor que a do material PtNi/C 50:50 ao tempo que os materiais tratados termicamente mostraram uma queda de desempenho quando comparados aos catalisadores sem tratamento. Estes comportamentos estariam indicando que os efeitos eletrônicos não dominam a atividade catalítica em meio alcalino. As diferenças observadas não podem ser atribuídas à inibição da adsorção de espécies OH nos sítios da Pt, em razão da alta concentração de hidroxilas na solução. Poderiam, no entanto, ser parcialmente devidas às diferenças nas distâncias Pt-Pt. Infelizmente, uma interpretação definitiva não é possível com base nos dados disponíveis.

Figura 34: Gráfico de densidade de corrente cinética no potencial de 0,9V em função do teor nominal de Ni para todos os catalisadores em meio alcalino.



As curvas de polarização de RRO para o disco e a porcentagem de peróxido de hidrogênio obtida através da equação 8 estão apresentadas nas figuras 35a e 35b, respectivamente.

Figura 35: Curvas de polarização do disco (a) e porcentagem de peróxido de hidrogênio (b) obtidas durante a RRO em 5 mV s^{-1} em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para todos os catalisadores preparados. Frequência angular (ω)=2500 rpm e potencial do anel 1200 mV.



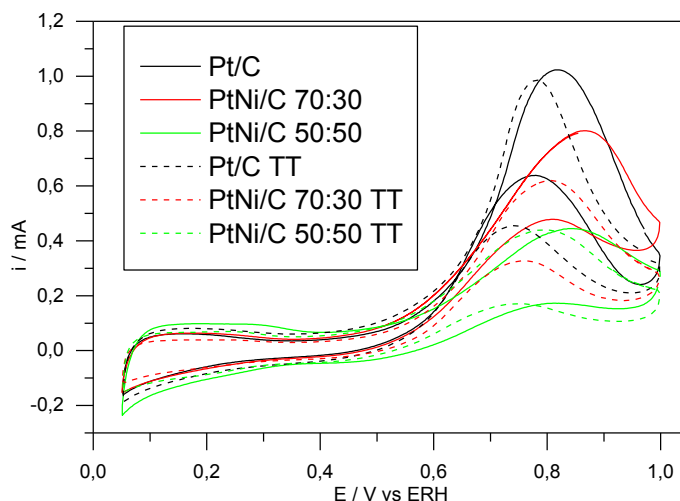
Através do gráfico nota-se que a quantidade de peróxido de hidrogênio produzida durante a reação de redução do oxigênio é desprezível no potencial de interesse para aplicação em células a combustível (acima de 0,70 V). Em 0,8 V os materiais de PtNi/C sem tratamento térmico apresentaram menos de 2% em formação de peróxido enquanto o catalisador de Pt/C apresentou uma formação de peróxido desprezível. As quantidades de H_2O_2 formadas nos catalisadores PtNi/C 70:30 e 50:50 segue a tendência esperada para os efeitos de diluição da Pt na superfície⁶⁶. Todos os materiais tratados termicamente em atmosfera de hidrogênio apresentaram quantidades de peróxido menores que o material de mesma composição sem tratamento, o que pode ser atribuído ao maior tamanho de partícula dos materiais tratados⁶⁷. Em potenciais onde ocorrem os processos envolvendo hidrogênio observa-se um aumento da quantidade de peróxido resultante da diminuição da atividade catalítica do material para realizar sua redução. Entretanto, mesmo nessa faixa de potenciais, as quantidades de peróxido produzidas não foram superiores a 8 %.

4.6.3 Medidas em metanol

Também foram realizadas voltametrias cíclicas em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH sendo as curvas obtidas apresentadas na figura 36, onde nota-se um aumento da corrente anódica em potenciais superiores a 0,4V decorrente da oxidação do metanol. Todos os materiais sintetizados apresentaram

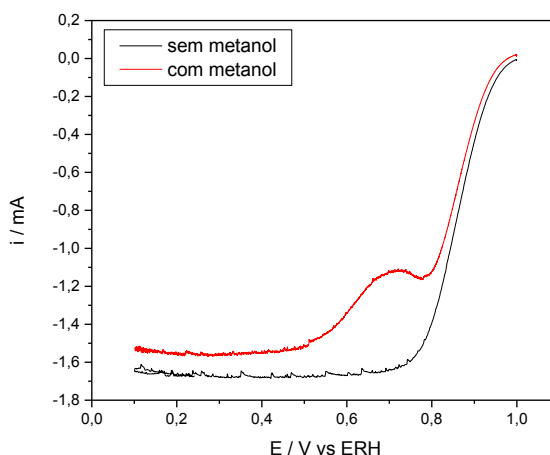
voltametrias onde o valor do potencial de início da oxidação do metanol era semelhante ao do catalisador de Pt/C.

Figura 36: Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 50 e 1000 mV em metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores PtNi/C e Pt/C com e sem tratamento térmico em hidrogênio.



A Figura 37 mostra o efeito da presença de metanol nas curvas de polarização de RRO para o catalisador de Pt/C obtidas a 2500 rpm pela técnica de eletrodo de disco rotatório. Comparando as curvas medidas na ausência e presença de metanol, observar-se uma diminuição no valor das correntes catódicas decorrente do processo de oxidação do álcool. Nos catalisadores PtNi/C 70:30, PtNi/C 50:50 e PtNi/C 50:50 TT não foi observada diminuição das correntes catódicas em potenciais superiores a 0,8 V.

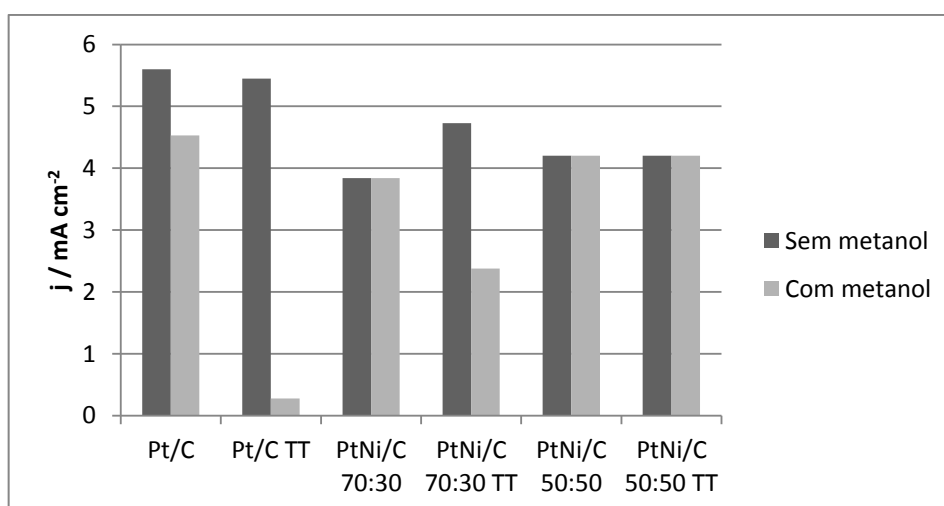
Figura 37: Comparação das curvas de polarização medidas em ausência e presença de metanol para o catalisador Pt/C. Solução saturada com O_2 : KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v=5 \text{ mV s}^{-1}$, frequência angular (ω)=2500 rpm.



A Figura 38 mostra uma comparação entre as correntes medidas em 0,8 V a 2500 rpm em solução com e sem metanol para os catalisadores de PtNi/C e Pt/C. Apesar de todos os materiais serem ativos para a oxidação de metanol como

indicado pelas voltametrias, não se verificam perdas de desempenho para os catalisadores PtNi/C 70:30, PtNi/C 50:50 e PtNi/C 50:50 TT. Diferentemente, há uma pequena perda de desempenho para o catalisador Pt/C enquanto os catalisadores Pt/C TT e PtNi/C 70:30 TT foram fortemente afetados pela presença de metanol na solução. A perda de desempenho do catalisador PtNi/C 70:30 TT pode ser atribuída ao enriquecimento da superfície com Pt produzido pelo tratamento. Embora a origem das diferenças no comportamento dos materiais Pt/C com e sem tratamento não esteja clara, poderia ser resultado de diferenças na estrutura da superfície.

Figura 38: Comparação entre correntes medidas em 0,8V a 2500 rpm em solução com e sem metanol, para os diferentes catalisadores. Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo.



5 Conclusões

Podemos concluir que os catalisadores de PtNi sintetizados apresentaram uma alta incorporação de níquel na rede cristalina da platina, pequeno tamanho de partícula e elevada homogeneidade de dispersão sobre o carbono suporte.

O tratamento térmico em hidrogênio provocou um aumento no tamanho de partícula, aumento no grau de liga dos materiais de PtNi e enriquecimento da superfície com Pt.

As medidas eletroquímicas em solução de ácido sulfúrico mostraram que os catalisadores de PtNi/C de ambas as composições são mais ativos para a redução do oxigênio do que o catalisador Pt/C sendo o catalisador PtNi/C 70:30 sem tratamento térmico o que apresenta o melhor desempenho provavelmente em razão de uma distância Pt-Pt mais favorável a quebra da ligação O-O.

Os experimentos conduzidos em solução de hidróxido de potássio mostraram que os catalisadores de PtNi/C com e sem tratamento térmico apresentaram atividades catalíticas para a RRO inferiores ao catalisador de Pt/C, que provavelmente resultam de uma combinação de efeitos eletrônicos e estruturais (distância Pt-Pt).

As medidas em presença de metanol na solução mostraram, de modo geral, que os catalisadores PtNi não são tolerantes ao álcool em meio ácido e não perdem desempenho em meio alcalino. A exceção foi, nos dois meios, o catalisador PtNi/C 70:30 TT, cujo comportamento distinto pode ser atribuído a sua superfície enriquecida com Pt.

Em resumo, os estudos realizados mostraram que a atividade para a redução de oxigênio de catalisadores de PtNi é influenciada pela composição, sendo os desempenhos o resultado da combinação de efeitos eletrônicos, geométricos e estruturais.

Referências

- 1 NATIONAL MUSEUM OF AMERICAN HISTORY. **Fuel cell origins: 1840-1890**. Disponível em: <<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins.htm#img1>>. Acesso em: 23 abr. 2014.
- 2 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.
- 3 FRAUNHOFER ITWM. **Energy production by hydrogen**. Disponível em: <<http://www.itwm.fraunhofer.de/en/departments/flow-and-material-simulation/microstructure-simulation/fuel-cells.html>>. Acesso em: 23 fev. 2014.
- 4 YANG, H.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; VANTE, N. A.; LAMY, C. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt–Ni alloy nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 576, p. 305-313, 2005.
- 5 WPCLIPART. **Direct methanol fuel cell methanol and water crossover**. Disponível em: <http://www.wpclipart.com/science/how_things_work/Direct_Methanol_Fuel_Cell__Methanol_and_Water_Crossover.png.html>. Acesso em: 23 fev. 2014.
- 6 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3431-3450, 2010.
- 7 BLIZANAC, B. B.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Oxygen electroreduction on Ag(111): the pH effect. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2264-2271, 2007.
- 8 MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Jr. Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: rotating ring disk Pt(hkl) studies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 6715-6721, 1996.
- 9 COUTURE, G.; ALAAEDDINE, A.; BOSCHET, F.; AMEDURI, B. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 11, p. 1521-1557, 2011.
- 10 MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1, p. 1-35, 2011.
- 11 YU, E. H.; SCOTT, K. Development of direct methanol alkaline fuel cell using anion exchange membranes. **Journal of Power Sources**, v. 137, p. 248-256, 2004.
- 12 TARASEVICH, M. R. S. A.; YEAGER, E. B. Oxygen electrochemistry. In: CONWAY, B. E. B.; BOCKRIS, J. O. M.; YEAGER, E. B.; KHAN, S. V. M.; WHITE, R. E. (Ed.). **Comprehensive treatise in electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1983, v. 7, p. 301-398.

13 GRIFFITH, J. S. On the magnetic properties of some haemoglobin complexes. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 235, n. 1200, p. 23-36, 1956.

14 PAULING, L.; CORYELL, C. D. The magnetic properties and structure of hemoglobin, oxyhemoglobin and carbonmonoxyhemoglobin. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 22, n. 4, p. 210-216, 1936.

15 YEAGER, E. B. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1527-1537, 1984.

16 GENIEÁ, S., L.; FAURE, R.; DURAND, R. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1317-1327, 1998.

17 FABIO, H. B. L. **Desenvolvimento de eletrocatalisadores dispersos para o cátodo de células a combustível alcalinas**. 2006. 127 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

18 TODA, T.; IGARASHI, H.; WATANABE, M. Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 460, p. 258-262, 1999.

19 TODA, T.; IGARASHI, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 10, p. 3750-3756, 1999.

20 XIONG, L.; KANNAN, A. M.; MANTHIRAM, A. Pt-M (M= Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 11, p. 898-903, 2002.

21 XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Nanostructured Pt-M/C (M= Fe and Co) catalysts prepared by a microemulsion method for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 11, p. 2323-2329, 2005.

22 SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17767-17774, 2004.

23 SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for PEM fuel cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 3146-3151, 2007.

24 YANO, H.; KATAOKA, M.; YAMASHITA, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method. **Langmuir**, v. 23, p. 6438-6445, 2007.

- 25 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Well-Alloyed PtFe/ C nanocatalysts of controlled composition and same particle size: oxygen reduction and methanol tolerance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 1, p. B51-B58, 2009.
- 26 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.
- 27 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Dependence on composition of electronic properties and stability of Pt–Fe/C catalysts for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 21, p. 7255-7258, 2010.
- 28 ALONSO-VANTE, N. Platinum and non-platinum nanomaterials for the molecular oxygen reduction reaction. **ChemPhysChem**, v. 11, n. 13, p. 2732-2744, 2010.
- 29 WANG, C.; MARKOVIC, N. M.; STAMENKOVIC, V. R. Advanced platinum alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 891-898, 2012.
- 30 WATANABE, M.; TRYK, D. A.; WAKISAKA, M.; YANO, H.; UCHIDA, H. Overview of recent developments in oxygen reduction electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 187-201, 2012.
- 31 PORTER, N. S.; WU, H.; QUAN, Z.; FANG, J. Shape-control and electrocatalytic activity-enhancement of Pt-based bimetallic nanocrystals. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1867-1877, 2013.
- 32 JALAN, V.; TAYLOR, E. J. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric-acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 11, p. 2299-2301, 1983.
- 33 MARKOVIC, N. M.; ADŽIĆ, R. R.; CAHAN, B. D.; YEAGER, E. B. Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 377, n. 1, p. 249-259, 1994.
- 34 MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Jr. Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in sulfuric acid solution: rotating ring Pt(hkz) disk studies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 11, p. 3411-3415, 1995.
- 35 PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M.; GONZALEZ, E. R. Structure sensitivity of oxygen reduction on platinum single crystal electrodes in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 435, n. 1, p. 179-187, 1997.
- 36 MACIA, M. D.; CAMPINA, J. M.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 564, p. 141-150, 2004.

37 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.

38 PAULUS, U. A.; SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J. 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.

39 MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction. An *in situ* XANES and EXAFS investigation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1409-1422, 1995.

40 MARKOVIC, N. M.; SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; ROSS, P. N. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review. **Fuel Cells**, v. 1, n. 2, p. 105-116, 2001.

41 SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Preparation of Pt-Co/C electrocatalysts by reduction with borohydride in acid and alkaline media: the effect on the performance of the catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 138, n. 1, p. 56-60, 2004.

42 LIMA, F. H. B.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalytic properties of PtCo/C and PtNi/C alloys for the oxygen reduction reaction in alkaline solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v.154, n. 4, p. 369-375, 2007.

43 LIMA, F. H. B.; SANCHES, C. D.; TICIANELLI, E. A. Physical characterization and electrochemical activity of bimetallic platinum-silver particles for oxygen reduction in alkaline electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 7, p. 1466-1473, 2005.

44 ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; SASAKI, K.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R. Mixed-metal Pt monolayer electrocatalysts for enhanced oxygen reduction kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v.127, n. 36, p. 12480-12481, 2005.

45 KINOSHITA, K.; BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B. E.; WHITE, R. E. Small-particle effects and structural considerations for electrocatalysis. **Modern Aspects of Electrochemistry**, n. 14, p. 557-637, 1982.

46 GASTEIGER, H. A.; KOCHA, S. S.; SOMPALLI, B.; WAGNER, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1, p. 9-35, 2005.

47 PEUCKERT, M.; YONEDA, T.; DALLA BETTA, R. A.; BOUDART, M. Oxygen reduction on small supported platinum particles. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, n. 5, p. 944-947, 1986.

- 48 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.
- 49 SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, p. 1989-1992, 2000.
- 50 PIRES, F. I.; VILLULLAS, H. M. Pd-based catalysts: influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 17052-17059, 2012.
- 51 GENTIL, R. **Síntese e caracterização de nanocatalisadores PtV/C e PtCr/C para cátodos de células a combustível de baixa temperatura**. 2011. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
- 52 YANG, H.; VOGEL, W.; LAMY, C.; ALONSO-VANTE, N. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 11024-11034, 2004.
- 53 SANTOS, L. G. R. A.; OLIVEIRA, C. H. F.; MORAES, I. R.; TICIANELLI, E. A. 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.
- 54 LOUKRAKPAM, R.; LUO, J.; HE, T.; CHEN, Y.; XU, Z.; NJOKI, P. N.; ZHONG, C. J. Nanoengineered PtCo and PtNi catalysts for oxygen reduction reaction: an assessment of the structural and electrocatalytic properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1682-1694, 2011.
- 55 CUI, C.; GAN, L.; LI, H. H.; YU, S. H.; HEGGEN, M.; STRASSER, P. Octahedral PtNi nanoparticle catalysts: exceptional oxygen reduction activity by tuning the alloy particle surface composition. **Nano Letters**, v. 12, n. 11, p. 5885-5889, 2012.
- 56 CUI, C.; GAN, L.; HEGGEN, M.; RUDI, S.; STRASSER, P. Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis. **Nature Materials**, v. 12, n. 8, p. 765-771, 2013.
- 57 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt₇₅M₂₅ (M= Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, n. 1, p. 145-154, 2005.
- 58 SOUSA, R. F. F. **Catalisadores trimetálicos nanoestruturados à base de PtRu para oxidação de metanol**. 2013. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

- 59 SHUKLA, A. K.; RAMAN, R. K.; CHOUDHURY, N. A.; PRIOLKAR, K. R.; SARODE, P. R.; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 2, p. 181-190, 2004.
- 60 STASSI, A.; D'URSO, C.; BAGLIO, V.; DI BLASI, A.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A. S.; TRIACA, W. E. Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic Pt-M supported catalysts. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 1143-1149, 2006.
- 61 MANSOUR, A. N.; MELENDRES, C. A.; PANKUCH, M.; BRIZZOLARA, R. A. X-Ray absorption fine structure spectra and the oxidation state of nickel in some of its oxycompounds. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, n. 6, p. L69-L71, 1994.
- 62 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3394-3401, 2010.
- 63 MEDWAY, S. L.; LUCAS, C. A.; KOWAL, A.; NICHOLS, R. J.; JOHNSON, D. *In situ* studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 587, n. 1, p. 172-181, 2006.
- 64 KIM, J. W.; PARK, S. M. *In situ* XANES studies of electrodeposited nickel oxide films with metal additives for the electro-oxidation of ethanol. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 11, p. E560-E566, 2003.
- 65 YEAGER, E.; SCHERSON, D.; SIMICGLAVASKI, B. Mechanistic aspects of oxygen electrochemistry. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, p. C123-C123, 1983.
- 66 COLMENARES, L.; GUERRINI, E.; JUSYS, Z.; NAGABHUSHANA, K. S.; DINJUS, E.; BEHRENS, S.; BEHM, R. J. Activity, selectivity, and methanol tolerance of novel carbon-supported Pt and Pt₃Me (Me= Ni, Co) cathode catalysts. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 12, p. 1413-1427, 2007.
- 67 PAULUS, U. A.; WOKAUN, A.; SCHERER, G. G.; SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; RADMILOVIC, V.; ROSS, P. N. Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 16, p. 4181-4191, 2002.