



RICARDO GENTIL

**Síntese e caracterização de nanocatalisadores PtV/C
e PtCr/C para cátodos de células a combustível de
baixa temperatura**

ARARAQUARA

2011

RICARDO GENTIL

**Síntese e caracterização de nanocatalisadores PtV/C
e PtCr/C para cátodos de células a combustível de
baixa temperatura**

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

Orientador: Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas

Araraquara

2011

RICARDO GENTIL

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

Araraquara, 12 de agosto de 2011.

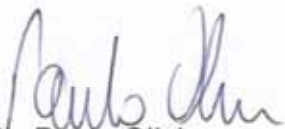
BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Hebe de Las Mercedes Villullas (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia / UFSCar / São Carlos - SP



Prof. Dr. Paulo Olivi
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras / USP / Ribeirão Preto - SP

Dados pessoais

Nome: Ricardo Gentil
Nascimento: 16 de janeiro de 1987
Nacionalidade: Brasileiro
Naturalidade: São Bernardo do Campo - SP
Estado Civil: Solteiro
Filiação: Francisco José Gentil e Cleide de Almeida
Endereço: Rua Tabatinga, 115. Jardim Quitandinha. Araraquara - SP
E-mail: ricardogentil@gmail.com

Formação acadêmica/Titulação

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

Graduação em Bacharelado em Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara. Concluído em julho de 2009.

Dedico.

*Dedico este trabalho aos meus amigos: Rodrigo e Ilka.
Pela verdadeira amizade independente da distância.*

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial a minha mãe, minha tia Cleusa e a minha irmã, por todo o carinho, atenção, apoio, dedicação e incentivo durante a minha vida.

Aos grandes amigos que conheci em Araraquara: Jujuba, Toko, Irã, Carol, Phil, Ives, Marina, Seiti, No, Hero e Naty. Pela convivência incomparável, pelas risadas indescritíveis, pelas conversas, pelos momentos e as histórias que guardo no coração.

Aos meus amigos de longa data: Eloah, Mariana, Silvana, Mário, Tamires, Caroline, Bill. Pelo convívio e apoio antes dessa etapa da minha vida e pelos curtos momentos onde nada parece ter mudado.

Ao tio Darwin e à tia Satiko, por todos os cuidados recebidos durante esses sete anos, em especial pela ajuda recebida nos últimos dois, por todo o carinho e preocupação, por terem me acolhido tão bem todo esse tempo.

À Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas, por toda a orientação durante esses 4 anos, pela paciência, pela confiança no trabalho, pelas boas conversas científicas e pelos bons momentos.

Aos colegas do laboratório: Naty, Ronan, Ometto e em especial a Fer. Por toda a convivência dentro do laboratório, por toda a ajuda, e pelas boas risadas.

Aos colegas que fizeram parte da história do laboratório e do desenvolver deste trabalho: Felipe, Denis, Arthur. Em especial a Joelma e a Giselle, pela dedicação e pelos bons momentos dentro e fora do laboratório.

À pesquisadora Dra. Elisabete Inácio Santiago pelos ensaios em células a combustível.

Ao pessoal da biblioteca, em particular a Cristina, pela atenção e pela prontidão, ao pessoal da SPG pelo empenho e paciência.

Aos docentes do instituto pelos ensinamentos durante toda a graduação e pós-graduação.

Ao Instituto de Química – UNESP – Araraquara – SP.

Ao Cnpq pela bolsa de mestrado concedida (processo: 135585/2009-0).

RESUMO

Nanopartículas de PtV e PtCr, de composição nominal atômica 50:50, foram preparadas utilizando o método do poliol modificado, com adição de trietilborohidreto de lítio como segundo agente redutor, e suportadas em pó de carbono. Os materiais obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de absorção de raios X dispersivos. Para o catalisador de PtV/C, os resultados mostraram que o método de síntese produziu nanopartículas com um grau de liga inferior ao nominal, tamanho de partícula pequeno (3,7 nm) e uma estreita distribuição de tamanho de partícula. Mesmo com um grau de liga em torno de 5%, o catalisador de PtV/C apresentou uma atividade para a reação de redução de oxigênio (RRO) superior ao catalisador comercial de Pt/C, sendo mais ativo tanto na ausência quanto na presença de metanol. Tratamentos térmicos em atmosfera de hidrogênio puro foram realizados em temperaturas de 150°, 200° e 300° C permitiram aumentar ligeiramente o grau de liga do catalisador de PtV/C, mas, em contrapartida, promoveram outras variações nas características físicas e eletrocatalíticas. Para elucidar as mudanças estruturais foi realizado um estudo acompanhando os tratamentos térmicos por difratometria de raios X. Os resultados deste estudo, combinados com as informações obtidas do diagrama de fases do sistema PtV, permitiram interpretar as variações nas propriedades físicas e catalíticas observadas para os materiais tratados. Para o catalisador de PtCr/C, os resultados obtidos mostraram que a rota de síntese produziu nanopartículas com um tamanho médio de cristalito similar ao do catalisador de PtV/C, mas o catalisador de PtCr/C apresentou uma incorporação de Cr a fase liga superior à incorporação de vanádio para o catalisador de PtV/C. A atividade frente à RRO para o catalisador de PtCr/C é levemente inferior ao catalisador de PtV/C. No entanto, quando a atividade para a RRO é avaliada em presença de metanol, a perda de desempenho, decorrente da presença do álcool, é menor para o catalisador de PtCr/C. Também foi realizado um estudo sobre o efeito de tratamentos térmicos para este catalisador, e os resultados obtidos, combinados com informações fornecidas pelo diagrama de fases do sistema PtCr, mostraram que o tratamento térmico em 150° C produz um aumento na incorporação de Cr na fase liga sem causar outros efeitos, diferentemente do observado para o catalisador de PtV/C. Os resultados obtidos para a RRO para os catalisadores de PtV/C e PtCr/C em meio ácido mostram que a reação ocorre por um mecanismo envolvendo 4 elétrons e similar ao mecanismo observado para o catalisador de Pt/C. Por meio da técnica de absorção de raios X dispersivos, a ocupação da banda 5d da Pt nos catalisadores de PtV/C e PtCr/C foi avaliada nas temperaturas de 25°, 40°, 60° e 80° C e os resultados mostram que há um efeito da temperatura na ocupação da banda para estes catalisadores.

Palavras-chave: Nanocatalisadores, reação de redução de oxigênio, tolerância a metanol

ABSTRACT

PtV and PtCr nanoparticles of atomic nominal composition 50:50 were prepared by a modified polyol method with addition of lithium triethyl borohydride as second reducing agent, and supported on carbon powder. The materials thus prepared were characterized by X-ray diffraction, transmission electronic microscopy and dispersive X-ray absorption spectroscopy. For the PtV/C catalyst, results showed that the synthesis method adopted produced nanoparticles with an alloying degree inferior to the nominal composition, small average particle size (3.7 nm) and narrow size distribution. Despite the low V incorporation into the alloy phase (about 5%), the PtV/C catalyst exhibited a catalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR) higher than a commercial Pt/C sample, even in the presence of methanol. Heat treatments in pure hydrogen atmosphere carried out at 150°, 200° e 300° C, produced a slight increase in the degree of alloying and, at the same time, promoted other variations in physical and electrocatalytic properties. To elucidate the structural changes, a study of thermal treatments was made while collecting at the same time X-ray diffraction data. The results of this study, combined with the information extracted from the phase diagram of the PtV system, allow interpreting the observed changes in physical and catalytic properties for the thermally treated materials. For the PtCr/C catalyst, the results obtained showed that the synthesis method produced nanoparticles with average crystallite size similar to that observed for PtV/C, but with larger incorporation of Cr into the Pt lattice in comparison with the amount of V incorporated into the alloy in the PtV/C sample. The ORR activity of PtCr/C is slightly inferior to that of PtV/C while it showed a smaller loss of performance in the presence of methanol. A study of the effects of thermal treatments was also done for PtCr/C, and the obtained results combined with data from the phase diagram of the PtCr binary system showed that heating at 150° C allowed increasing the amount of Cr incorporated into the Pt lattice without producing other changes, in contrast with data obtained for PtV/C. The study of the ORR in acid medium on both, PtV/C and PtCr/C, showed that the reaction proceeds by the same mechanism that on Pt/C, which involves a 4 electron transfer. Dispersive X-ray absorption spectroscopy data indicate that the Pt d band occupancy, which was evaluated at 25°, 40°, 60° and 80° C, is temperature-dependent although no clear correlation between band vacancy and temperature was not observed.

Keywords: Nanocatalyst, oxygen reduction reaction, methanol tolerance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Modelos de adsorção sobre a superfície para a molécula de O_2 , baseado na referência 43.	25
Figura 2: Mecanismos de reação segundo os modelos de adsorção, baseado na referência 43, onde as esferas representam: Cinza: o sítio de Pt, azul: átomos de oxigênio e laranja: átomos de hidrogênio.	26
Figura 3: Esquema do procedimento sintético das nanopartículas de PtV/C e PtCr/C de composição nominal 50:50 em átomos.	33
Figura 4: Esquema do procedimento sintético das nanopartículas de PtV/C com a adição do segundo agente redutor no início do processo de nucleação da Pt.	34
Figura 5: Esquemática da célula utilizada nos experimentos de DXAS em visão lateral (a) e o componente frontal da célula e a peça de alumínio utilizada na parte traseira para aquecimento (b).	38
Figura 6: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e distribuição de tamanho de partícula do catalisador de PtV/C.	40
Figura 7: (a) Difratogramas de raios X do catalisador de PtV/C e do catalisador comercial de Pt e (b) pico referente ao plano (220) da Pt para os mesmos catalisadores	43
Figura 8: Voltametria cíclica do catalisador de PtV/C e do catalisador Pt/C comercial obtidos em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Para fins comparativos, é apresentada na figura a voltametria cíclica do catalisador comercial de Pt/C.	45
Figura 9: Curvas corrente-potencial para a RRO para o catalisador PtV/C em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 . $T = 25^\circ \text{ C}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	46
Figura 10: Comparação das curvas corrente-potencial para a RRO para o catalisador de PtV/C e Pt/C em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$, $\omega = 2500 \text{ rpm}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	47
Figura 11: Curva de Tafel corrigida por transporte de massa para RRO para o catalisador de PtV/C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a 25° C . A curva correspondente ao catalisador de Pt/C é mostrada com fins comparativos.	48
Figura 12: Diagrama de Levich correspondente ao catalisador de PtV/C. As i_L foram tomadas das curvas de corrente-potencial em diferentes rotações.	49
Figura 13: Diagrama de Koutecky-Levich para o catalisador de PtV/C em diferentes potenciais.	50
Figura 14: (a) Voltametrias cíclicas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio e (b) curvas corrente-potencial para a RRO para os catalisadores de Pt/C com diferentes porcentagem de metal-suporte em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com oxigênio. $T = 25^\circ \text{ C}$, $\omega = 900 \text{ rpm}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	52

- Figura 15:** Densidades de corrente cinética para a RRO em 0,90 V normalizadas por área ativa e área geométrica para os catalisadores de Pt/C com diferentes porcentagens de metal suportado em carbono. 53
- Figura 16:** Densidades de corrente cinética de RRO para o catalisador de PtV/C nos potenciais de 0,90 e 0,85 V normalizadas por: (a) área geométrica e (b) área ativa de Pt. Para fins comparativos, são apresentadas na figura as densidades de corrente obtidas para o catalisador comercial de Pt/C. 54
- Figura 17:** (a) Curvas de polarização da célula utilizando o catalisador de PtV/C ou de Pt/C comercial no catodo. (b) Curvas de potência em função da densidade de corrente para cada catalisador. Nestes ensaios o catodo foi alimentado com oxigênio umidificado a 85° C e o anodo foi umidificado a 95° C sendo a pressão absoluta da célula de 1 atm. 56
- Figura 18:** Curvas corrente-potencial para a RRO para o catalisador de PtV/C em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e metanol 0,1 mol. L^{-1} saturada com O_2 . $T = 25^\circ \text{C}$, $\omega = 2500 \text{ rpm}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. As curvas corrente potencial para o catalisador de Pt/C estão mostradas na figura para fins comparativos. 58
- Figura 19:** Correntes medidas para o catalisador PtV/C e de Pt/C em 0,85 V em soluções ácidas saturadas com O_2 , na presença e ausência de metanol. 59
- Figura 20:** Espectros de absorção de raios X dispersivos para o catalisador de PtV/C em diferentes potenciais em solução de H_2SO_4 a 25°C. 60
- Figura 21:** Espectros de absorção de raios-x dispersivos para o catalisador comercial de Pt/C em diferentes polarizações em solução de H_2SO_4 a 25°C. 61
- Figura 22:** (a) Espectro de absorção de raios X dispersivos para o catalisador de PtV/C polarizado em 0,8 V junto com a função arco tangente para este espectro. (b) Curva lorentziana resultante da subtração do arco tangente do espectro de absorção em 0,8 V. 62
- Figura 23:** Curvas lorentzianas resultantes da subtração do arco tangente dos espectros de absorção para: (a) catalisador de PtV/C e (b) catalisador comercial de Pt/C. Os potenciais aplicados durante as medidas estão indicados na figura. 63
- Figura 24:** Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial para o catalisadores de PtV/C e para o catalisador comercial de Pt/C. 63
- Figura 25:** Espectros de absorção de raios X dispersivos para o catalisador de PtV/C polarizado em 1,0 V nas temperatura de 25 e 80° C. 66
- Figura 26:** Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial e da temperatura para o catalisadores de PtV/C. 67
- Figura 27:** Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial e da temperatura para o catalisadores de Pt/C. 68
- Figura 28:** Difractogramas de raios X do catalisador de PtV/C (MA) e do catalisador de PtV. 69
- Figura 29:** Voltametria cíclica do catalisador de PtV/C (MA) e do catalisador de PtV/C obtidos em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 71

- Figura 30:** Curva corrente-potencial para a RRO do catalisador de PtV/C (MA) em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 . $\omega = 2500 \text{ rpm}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. Para fins comparativos, a curva corrente-potencial para a RRO para o catalisador de PtV/C foi adicionada a figura.....72
- Figura 31:** Microscopia eletrônica e distribuição de tamanho de partícula dos catalisadores PtV/C tratados termicamente em (a) 150° C , (b) 200° C e (c) 300° C 74
- Figura 32:** Difrátogramas de raios X dos catalisadores de PtV/C tratados termicamente e do catalisador de PtV como preparado.....75
- Figura 33:** Detalhe no sinal do plano (220) da Pt para os catalisadores de PtV/C tratados e para o catalisador de PtV/C como preparado. Os dados para Pt/C se incluem para comparação.....76
- Figura 34:** (a) Voltametrias cíclicas dos catalisadores de PtV/C tratados e do catalisador de PtV/C como preparado obtidos em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Detalhe da região do processo de dessorção de hidrogênio dos catalisadores PtV/C. 78
- Figura 35:** Curvas corrente-potencial para a RRO para os catalisadores de PtV/C tratados e para o catalisador de PtV/C como preparado em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$, $\omega = 2500 \text{ rpm}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ 79
- Figura 36:** Densidades de corrente cinética de RRO para os catalisadores de PtV/C nos potenciais de $0,90$ e $0,85 \text{ V}$ normalizadas por área geométrica. 80
- Figura 37:** Densidades de corrente cinética de RRO para os catalisadores de PtV/C nos potenciais de $0,90$ e $0,85 \text{ V}$ normalizadas por área ativa. 81
- Figura 38:** Curvas de Tafel corrigida por transporte de massa para RRO para os catalisadores de PtV/C, tratados termicamente, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25° C . As curvas correspondentes ao catalisador de PtV/C como preparado e ao catalisador de Pt/C são mostradas com fins comparativos. 82
- Figura 39:** Diagrama de Levich para os catalisadores de PtV/C. Os dados do catalisador comercial de Pt/C foram adicionados à figura para fins comparativos. 83
- Figura 40:** Curvas corrente-potencial para a RRO para o catalisador de PtV/C tratado a 150° C e para o material como preparado. A solução utilizada foi H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e metanol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ saturada com O_2 . $T = 25^\circ \text{ C}$, $\omega = 2500 \text{ rpm}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ 84
- Figura 41:** Correntes medidas para os catalisadores PtV/C em $0,85 \text{ V}$ em soluções ácidas saturadas com O_2 , na presença e ausência de metanol. 84
- Figura 42:** Difrátogramas de raios X, referentes ao pico (220) da Pt, obtidos para a amostra de PtV/C tratada a 150° C em atmosfera mista de $\text{H}_2(5\%)/\text{He}$. Os tempos indicados na figura são referentes ao início da coleta dos difratogramas uma vez que a temperatura foi atingida.....86
- Figura 43:** Difrátogramas de raios X, referentes ao pico (220) da Pt, obtidos para a amostra de PtV/C durante o aquecimento de 30° a 320° C em atmosfera mista de $\text{H}_2(5\%)/\text{He}$. A flecha indica o aumento da temperatura durante a coleta dos difratogramas. 87

- Figura 44:** Difractogramas de raios X, referentes ao pico (220) da Pt, obtidos para a amostra de PtV/C e para as amostras de PtV/C tratadas a 150°, 200°, 300° C em atmosfera mista de H₂(5%)/He após 52 minutos de tratamento. 88
- Figura 45:** Diagrama de fases para o sistema binário Pt:V e as estruturas cristalográficas referentes a cada fase em função da composição nominal (atômica e massa). Retirado da referência 91.....89
- Figura 46:** Difractogramas de raios X dos catalisadores de PtCr/C como preparado e tratado a 150° C. 93
- Figura 47:** Voltametria cíclica dos catalisadores de PtCr/C e de PtV/C, como preparados, obtidos em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, v = 50 mV s⁻¹. 95
- Figura 48:** Voltametria cíclica do catalisador de PtCr/C como preparado e do catalisador de PtCr/C tratado a 150°C obtidos em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹, v = 50 mV s⁻¹. 97
- Figura 49:** Curva corrente-potencial para a RRO dos catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150° C, em solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com O₂. ω= 2500 rpm, T = 25° C, e v = 5 mV s⁻¹. 98
- Figura 50:** Curva corrente-potencial para a RRO do catalisador de PtCr/C e do catalisador de PtV/C em solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com O₂. ω= 2500 rpm, T = 25° C, e v = 5 mV s⁻¹. 99
- Figura 51:** Densidades de corrente cinética de RRO para os catalisadores de PtCr/C e PtV/C, como preparado e tratado a 150° C, e para o catalisador comercial de Pt no potencial de 0,85 V normalizadas pela área geométrica do eletrodo de trabalho..... 100
- Figura 52:** Densidades de corrente cinética de RRO para os catalisadores de PtCr/C e PtV/C, como preparado e tratado a 150° C, e para o catalisador comercial de Pt nos potenciais de 0,90 e 0,85 V normalizadas pela área ativa..... 100
- Figura 53:** Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para RRO para os catalisadores de PtCr/C em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, a 25° C..... 102
- Figura 54:** Diagramas de Levich para os catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150° C. Os dados do catalisador de PtV/C e do catalisador comercial de Pt/C foram adicionados à figura para fins comparativos. ... 103
- Figura 55:** Curvas corrente-potencial para a RRO, em presença e ausência de metanol, para o catalisador de PtCr/C como preparado. A solução utilizada para as medidas com metanol foi H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e metanol 0,1 mol.L⁻¹ saturada com O₂. T = 25° C, ω = 2500 rpm e v = 5 mV s⁻¹. ... 104
- Figura 56:** Correntes medidas para os catalisadores de PtCr/C, de PtV/C e de Pt/C em 0,85 V em soluções ácidas saturadas com O₂, na presença e ausência de metanol..... 105
- Figura 57:** Difractogramas de raios-X obtidos para a amostra de PtCr/C, como preparado e tratada a 150° C em atmosfera mista de H₂(5%)/He após 52 minutos de tratamento..... 106

-
- Figura 58:** Diagrama de fases para o sistema binário Pt:Cr. Retirado da referência 99. (Note-se que a escala em percentagem atômica de Pt está invertida em relação ao diagrama da Figura 45)..... 107
- Figura 59:** Espectros de absorção de raios X dispersivos para o catalisador de PtV/C em diferentes potenciais em solução de H_2SO_4 a 25 °C..... 109
- Figura 60:** Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial para o catalisadores de PtCr/C e para o catalisador comercial de Pt/C. 110
- Figura 61:** Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial e da temperatura para o catalisadores de PtV/C..... 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características gerais dos diferentes tipos de células a combustível (tomado da referência 2).	18
Tabela 2 - Características físicas obtidas por DRX do catalisador de PtV/C e do catalisador de Pt/C comercial.	43
Tabela 3 - Valores dos coeficientes de Tafel da RRO para os catalisadores de PtV/C e Pt/C comercial.	48
Tabela 4 - Características físicas obtidas por DRX do catalisador de PtV/C (MA) e do catalisador de PtV/C.	70
Tabela 5 - Características físicas obtidas por DRX dos catalisadores de PtV/C tratados termicamente e do catalisador de PtV/C como preparado.	76
Tabela 6 - Valores dos coeficientes de Tafel da RRO para os catalisadores de PtV/C e Pt/C comercial.	82
Tabela 7 - Características físicas obtidas por DRX do catalisador de PtV/C tratado a 150° C.	86
Tabela 8 - Características físicas obtidas por DRX dos catalisadores de PtV/C tratados em diferentes temperaturas acompanhados por DRX.	88
Tabela 9 - Características físicas obtidas por DRX dos catalisadores de PtCr/C como preparado e tratado a 150° C.	94
Tabela 10 - Características físicas obtidas por DRX dos catalisadores de PtCr/C e PtV/C, como preparados e tratados a 150° C.	94
Tabela 11 - Áreas eletroquimicamente ativas e carga dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio dos catalisadores de PtCr/C, dos de PtV/C e do comercial de Pt/C.	96
Tabela 12 - Características físicas obtidas por DRX do catalisador de PtCr/C como preparado e tratado a 150 °C em atmosfera mista de H ₂ (5%)/He.	106

SUMÁRIO

1	Introdução	16
1.1	A importância das células a combustível na geração de energia	16
1.2	Desenvolvimento de catalisadores mais ativos a reação de redução de oxigênio	20
1.3	Aspectos gerais da RRO	22
1.4	Síntese de catalisadores nanoparticulados	27
1.4.1	O Método do poliol	28
2	Objetivos	31
3	Parte experimental	32
3.1	Preparação de nanocatalisadores de PtV/C e PtCr/C	32
3.2	Tratamentos térmicos	34
3.2.1	Tratamentos térmicos em forno convencional	34
3.2.2	Tratamentos térmicos acompanhados por difratometria de raios X	35
3.3	Técnicas de Caracterização física	35
3.3.1	Microscopia eletrônica de transmissão	35
3.3.2	Difratometria de raios X	35
3.4	Medidas eletroquímicas	36
3.4.1	Preparação dos eletrodos	36
3.4.2	Caracterização eletroquímica	36
3.4.3	Atividade eletrocatalítica frente a RRO na ausência e presença de metanol	36
3.5	Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos	37
3.6	Medidas em célula unitária	38
4	Resultados e Discussão	40
4.1	Estudo das propriedades fisicoquímicas do catalisador de PtV/C	40
4.1.1	Microscopia eletrônica de transmissão	40
4.1.2	Difratometria de raios X	42
4.1.3	Caracterização eletroquímica	44
4.1.4	Aspectos gerais da RRO no catalisador de PtV/C	46
4.1.5	Atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio	51
4.1.6	Desempenho do catalisador de PtV/C em célula unitária	55
4.1.7	Atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio em presença de metanol	57
4.1.8	Estudo dos efeitos eletrônicos no catalisador de PtV/C	59
4.1.8.1	Efeitos eletrônicos a temperatura ambiente	59
4.1.8.2	Efeito da temperatura na ocupação da banda d da Pt para o catalisador de PtV/C	65

4.2	Catalisador de PtV/C preparado pela adição do segundo agente redutor durante o processo de nucleação	68
4.2.1	Difratometria de raios X	69
4.2.2	Caracterização eletroquímica	71
4.2.3	Atividade catalítica frente à RRO	72
4.3	Estudo de tratamentos térmicos em catalisadores de PtV/C	73
4.3.1	Microscopia eletrônica de Transmissão para os catalisadores de PtV/C tratados	73
4.3.2	Difratometria de raios X	74
4.3.3	Caracterização eletroquímica	77
4.3.4	Atividade catalítica e aspectos gerais para a RRO nos catalisadores de PtV/C tratados termicamente	78
4.3.5	Atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio em presença de metanol	83
4.3.6	Estudos dos efeitos de tratamentos térmicos sobre catalisadores de PtV/C	85
4.4	Estudo das propriedades fisicoquímicas do catalisador de PtCr/C	92
4.4.1	Difratometria de raios X	93
4.4.2	Caracterização eletroquímica	95
4.4.3	Atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio	97
4.4.4	Estudos dos efeitos de tratamentos térmicos sobre catalisadores de PtCr/C	105
4.4.5	Efeitos eletrônicos para o catalisador de PtCr/C	108
5	Conclusões	112

1 Introdução

1.1 A importância das células a combustível na geração de energia

A energia tem um papel crucial no crescimento econômico e no desenvolvimento social. Atualmente, a crescente demanda energética vem acompanhada pela problemática de diminuir os efeitos prejudiciais da produção e uso de energia. As atuais tecnologias de geração de energia são responsáveis por uma grande parte da alta poluição ambiental nos centros urbanos, que afeta a saúde humana. Outros fenômenos associados aos efeitos nocivos da geração e consumo de energia verificam-se em maior escala, como o aumento da concentração dos gases de efeito estufa e as suas consequências no clima e nos ecossistemas.

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de tecnologias alternativas de geração de energia que não envolvam o uso de combustíveis fósseis ou a modificação de todo um ecossistema (como acontece com as hidroelétricas, por exemplo) tem adquirido considerável importância econômica e estratégica, reconhecida por pesquisadores, empresas e governos. No Brasil, por exemplo, as linhas de ação do Ministério da Ciência e Tecnologia incluem programas de pesquisa e desenvolvimento em Energia Elétrica, Hidrogênio e Energias Renováveis, áreas consideradas estratégicas para o País.

Dentre as principais tecnologias alternativas, as células a combustível são consideradas como uma das mais promissoras respostas às questões energéticas e ambientais devido a sua alta eficiência de conversão de energia química em energia elétrica, e ao fato de que não produzem contaminação sonora nem produtos poluentes. As células a combustível também despertam um enorme interesse em razão das diversas possibilidades de aplicação. Podem ser utilizadas como fontes estacionárias em centros urbanos com alta densidade de população ou em locais remotos, bem como utilizadas em aplicações móveis, como em aparelhos portáteis ou veículos^{1,2}.

A importância estratégica das células a combustível tem sido reconhecida no Brasil, não só pelos diversos grupos de pesquisa que atuam na área, mas também com ações governamentais como o “Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio” que objetiva promover o desenvolvimento de

ciência e tecnologia para a produção de hidrogênio e de sistemas de célula a combustível³.

As células a combustível são células galvânicas que convertem energia química em elétrica. Estes sistemas eletroquímicos podem gerar energia elétrica útil por meio de uma reação química que ocorre espontaneamente no seu interior, igualmente às pilhas e baterias. No entanto, a principal diferença da célula a combustível para as pilhas e baterias é que os reagentes são armazenados no exterior do sistema, ou seja, à medida que os reagentes são introduzidos no dispositivo a energia elétrica é gerada a partir das reações de oxidação do combustível (hidrogênio) no anodo e de redução de oxigênio (RRO) no catodo^{2,4}.

Há diferentes tipos de células a combustível, usualmente classificadas com base no eletrólito utilizado e a temperatura na qual operam, como por exemplo, as células a combustível de ácido fosfórico (PAFC – “phosphoric acid fuel cell”), as alcalinas (AFC – alkaline fuel cell), as de membrana de troca protônica (PEMFC – “proton exchange membrane fuel cell”), as de óxido sólido (SOFC – “solid oxide fuel cell”) e as de carbonatos fundidos (MCFC – “molten carbonate fuel cell”). As chamadas células de metanol álcool direto (DAFC – “direct alcohol fuel cell”) são células de membrana trocadora de prótons nas quais se utiliza um álcool, metanol ou etanol, como combustível em lugar de hidrogênio^{1,2,4}.

Dentre os diferentes tipos de célula a combustível, a PEMFC é a mais interessante como fonte de energia para aplicações móveis (veiculares e portáteis), em razão da sua elevada densidade de potência, baixo peso e baixa temperatura de operação. No entanto, como estas células utilizam hidrogênio como combustível, os diversos problemas relacionados ao seu armazenamento e distribuição têm levado à procura de combustíveis alternativos que facilitem a utilização dos mesmos nas células⁴. Assim as células de metanol direto (DMFC – “direct methanol fuel cell”) e as de etanol direto (DEFC – “direct ethanol fuel cell”) atraem atualmente um considerável interesse. O metanol e o etanol são atualmente as opções mais atrativas porque são combustíveis líquidos, que poderiam ser estocados e distribuídos adaptando a infraestrutura existente. O metanol pode ser produzido a partir de gás natural ou de derivados do petróleo. O etanol é mais difícil de oxidar numa célula a combustível, mais é extremamente atrativo como combustível porque pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como a biomassa.

A Tabela 1 resume as características dos diferentes tipos de células a combustível².

Tabela 1: Características gerais dos diferentes tipos de células a combustível (tomado da referência 2).

Tipo de Célula	Eletrólito e espécie que transporta a carga	Temperatura de operação / ° C	Reações
PAFC	H ₃ PO ₄ (90-100%) (H ⁺)	160-220	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
AFC	KOH (30-50%) (OH ⁻)	<100	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
PEMFC	Membrana de Nafion [®] (H ⁺)	60-120	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
DMFC	Membrana de Nafion [®] (H ⁺)	60-120	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ $\frac{3}{2} \text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
SOFC	ZrO ₂ (O ₂ ⁻)	800-1000	$\text{H}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$
MCFC	LiCO ₃ /K ₂ CO ₃ (CO ₃ ²⁻)	600-800	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

As células a combustível tipo PEMFC e DMFC têm sido intensamente estudadas porque devido à elevada eficiência e às baixas temperaturas de operação^{2,5} são adequadas, principalmente, para aplicações móveis. Infelizmente, as PEMFC e as DMFC ainda têm desempenhos insuficientes para algumas aplicações, sendo as limitações associadas à baixa atividade dos catalisadores e a perdas relacionadas às membranas e ao sistema eletrônico.

As perdas associadas ao baixo desempenho dos catalisadores usados nos catodos e anodos das células citadas têm como causas: i) a cinética lenta da reação de redução do oxigênio (RRO); ii) a contaminação com álcool do compartimento

catódico, no caso das DMFC; iii) o envenenamento do catalisador do anodo por espécies que ficam fortemente adsorvidas e bloqueiam sítios de reação (por exemplo, CO que é um contaminante do hidrogênio obtido por reforma a vapor, e um intermediário de reação na oxidação de álcoois); iv) a cinética lenta da reação de oxidação do metanol.

Em uma célula do tipo PEMFC, a conversão de energia química em energia elétrica ocorre através de duas semi-reações: a oxidação de hidrogênio no anodo e a redução de oxigênio no catodo. Como a oxidação de hidrogênio sobre os catalisadores destas células (usualmente platina) é um processo rápido, a eficiência das células PEM tem como fator limitante a cinética lenta da reação de oxigênio. Em condições típicas de operação, a RRO é responsável por uma perda da ordem de 20% da eficiência teoria (o que significa perdas de potencial em torno de 0,3-0,4 V)^{1,4}.

Como já mencionado, a substituição do hidrogênio por um combustível líquido como o metanol é interessante em razão de que a utilização de um combustível líquido é mais fácil de armazenar e de distribuir⁶. Entretanto, surgem novas complicações relacionadas à cinética das reações envolvidas nestas células, pois além da cinética lenta da redução de oxigênio, que continua presente nas células do tipo DMFC, ainda há perdas relacionadas à cinética lenta da oxidação do álcool bem como o bloqueio de sítios ativos por produtos intermediários da reação de oxidação que permanecem fortemente adsorvidos sobre a superfície do catalisador, impedindo que a reação de oxidação se processe nesses sítios^{6,7}. Outro fator que resulta em perdas de desempenho nas células DMFC é a contaminação do compartimento catódico por álcool que permeia pela membrana polimérica, efeito denominado de “crossover” (cruzamento).

O efeito “crossover” ocorre quando há difusão do metanol pela membrana. Como o catodo se encontra num potencial elevado, de forma a que todo o álcool que permeia possa ser oxidado, a presença do álcool no catodo gera um potencial misto que se reflete em um menor desempenho da célula⁸.

As perdas mencionadas evidenciam a necessidade de investir no desenvolvimento e estudo de catalisadores visando melhorar a sua atividade de forma a aumentar a velocidade das reações eletroquímicas. Catalisadores mais eficientes para a reação de redução de oxigênio são necessários tanto para as

PEMFC quanto para as DMFC, e para estas últimas é desejável que os catalisadores sejam também inativos para a oxidação do metanol.

1.2 Desenvolvimento de catalisadores mais ativos a reação de redução de oxigênio

Em células a combustível de baixa temperatura de operação, a platina tem sido empregada como principal constituinte de eletrocatalisadores na forma de partículas de dimensões nanométricas dispersas sobre carbono de alta área superficial. Tanto em catodos como em anodos de células do tipo PEMFC, a platina é utilizada em razão da sua alta atividade catalítica para as reações de redução de oxigênio e oxidação de hidrogênio. No entanto, mesmo sendo um bom catalisador para estas reações, a eficiência da célula é limitada pela cinética lenta da reação de redução de oxigênio sobre a platina.

Com o intuito de minimizar perdas devidas aos sobrepotenciais decorrentes da cinética lenta da RRO, eletrocatalisadores a base de Pt e metais de transição (PtM), como por exemplo, ligas binárias PtCo⁹⁻¹⁸, PtCr^{10,17,19-22}, PtNi^{17,23-28}, PtFe^{8,17,29-33}, PtV^{17,34-36} têm sido estudados e, na maioria dos casos, mostram atividades catalíticas superiores à da Pt pura.

A maior atividade catalítica das ligas binárias de Pt frente à RRO tem sido atribuída a diversos fatores: às variações na ocupação da banda 5d da platina nas ligas, a uma menor distância entre os átomos de platina vizinhos e a uma maior afinidade de espécies oxigenadas (OH) com o metal menos nobre. Estes aspectos têm sido investigados por diversos autores. Tanto Toda et al.³⁷ que realizaram estudos com ligas de PtNi, PtFe e PtCo, todas preparadas pelo mesmo método de sputtering, quanto Mukerjee e Srinivasan³⁸ que investigaram alguns materiais de PtNi, PtCr e PtCo, sugeriram que uma maior atividade catalítica frente à RRO observada para as ligas PtM está associada a um esvaziamento da banda 5d da Pt. Malheiro et al.³⁹ realizaram estudos sobre o efeito da formação de uma camada superficial de platina ("platinum skin") sobre ligas de PtFe, e concluíram que independente do enriquecimento da superfície por platina nas ligas de PtFe, há um esvaziamento da banda 5d da platina resultante da presença de Fe na fase liga.

Jalan e Taylor⁴⁰ estudaram vários catalisadores PtM em meio de ácido fosfórico e sugeriram que a melhora na atividade catalítica está relacionada à

distância entre dois átomos de Pt vizinhos. Em ligas binárias de Pt, a formação de solução sólida com o segundo metal faz com que a rede cristalina da Pt varie em função do tamanho do átomo e da quantidade do segundo metal incorporado a rede. Nas ligas de Pt com um segundo metal com átomos de menor tamanho que o átomo da Pt a rede se contrai e, em consequência a distância entre átomos de Pt vizinhos diminui. Um aumento na atividade catalítica correlacionado com a distância entre os átomos de Pt também foi proposto por Yang et al.⁴¹ em estudos com ligas de PtNi em diferentes composições de fase liga. Neste trabalho, os autores reportaram que um aumento da atividade catalítica observado nas ligas de PtNi estaria relacionado com um distanciamento favorável entre os átomos de Pt produzido pela contração da rede cristalina devida à incorporação de Ni no retículo cristalino da Pt.

Ainda há autores que sugerem que a combinação de um esvaziamento da banda 5d da platina juntamente com uma distância interatômica entre os átomos de Pt adequada são responsáveis pela melhora na atividade catalítica. Mukerjee e Srinivasan³⁸ não descartaram que um espaçamento adequado entre os átomos de Pt também possa estar relacionado com o aumento da atividade catalítica das ligas de PtNi, PtCr e PtCo. Lima et al.^{14,36} em seus trabalhos com diferentes ligas PtM (M = Co, Ni, Cr, V) reportaram resultados obtidos por XANES mostrando que há um efeito eletrônico enquanto que resultados obtidos por EXAFS e DRX demonstram que há uma redução no espaçamento interatômico dos átomos de Pt. Assim, uma combinação dos efeitos também foi associada por esses autores a uma melhora na atividade catalítica frente à RRO.

Com relação ao efeito causado por uma maior afinidade dos grupos OH sobre o segundo metal, Teliska et al.⁴² por meio de resultados obtidos por XANES sobre ligas PtM (M = Co, Cr, Ni, Fe) observaram que há uma maior inibição da adsorção química de grupos OH na superfície dos clusters das ligas PtM. Em concordância com essa ideia, Paulus et al.⁴³ sugeriram que a maior atividade catalítica das ligas PtM com átomos de M na superfície estaria associada ao fato de que a adsorção de grupos OH ocorre preferencialmente em potenciais mais baixos sobre os átomos do segundo metal presentes na superfície e assim as interações laterais inibiriam a adsorção de outros grupos OH nos sítios da Pt, que permaneceriam ativos.

Assim, muitas pesquisas voltadas ao desenvolvimento e estudo de catalisadores para a RRO continuam tendo como foco a interpretação das variações nas propriedades catalíticas e a sua correlação com as propriedades físicas e

químicas dos materiais de forma a compreender e correlacionar os fatores que contribuem a melhorar a atividade catalítica.

1.3 Aspectos gerais da RRO

Como forma de melhor compreender como as ligas binárias a base de Pt apresentam melhores respostas catalíticas frente à RRO é necessário também entender os aspectos fundamentais da cinética e do mecanismo de reação da redução de oxigênio.

A reação de redução de oxigênio é uma reação multieletrônica que ocorre envolvendo várias etapas elementares no mecanismo global de reação. É conhecido que em meio ácido a reação pode ocorrer através de dois mecanismos diferentes⁴⁴⁻⁴⁶: a redução direta para água e a redução via peróxido de hidrogênio, sendo processos que envolvem 4 e 2 elétrons respectivamente. Estes mecanismos são mostrados nas reações abaixo, sendo que o potencial E^0 nestas equações corresponde ao valor padrão da reação respeito do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a 25° C.

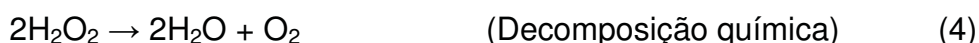
I) Mecanismo direto ou mecanismo via 4 elétrons:



II) Mecanismo com a formação de peróxido de hidrogênio ou mecanismo via 2 elétrons:



podendo ocorrer após a formação de peróxido:



Usualmente, há certa dificuldade com relação a diferenciar estes mecanismos uma vez que a redução completa, que gera água como produto principal, também pode ocorrer via a prévia formação de peróxido de hidrogênio (reações 2 e 3). Esta rota é possível somente se o peróxido adsorvido não se decompõe quimicamente ou

não se dessorve da superfície do eletrodo. O processo de geração de água como produto por meio da formação prévia de peróxido de hidrogênio também envolve 4 elétrons como a redução direta a água (reação 1) e é chamado de mecanismo em série. Como forma de verificar e diferenciar os mecanismos presentes na reação de redução de oxigênio, a técnica de eletrodo disco-anel rotatório (EDAR) é utilizada para monitorar a produção de peróxido de hidrogênio formado no eletrodo de disco. Este monitoramento requer que o anel seja polarizado de maneira a oxidar o peróxido novamente a O_2 ⁴⁶. No entanto, identificar o mecanismo em série pode ser muito complicado já que a quantidade de peróxido formado que se dessorve do eletrodo, antes da possível oxidação a O_2 , é função principalmente do potencial do eletrodo (no caso o eletrodo de disco), da temperatura, e, em menor grau, da existência de traços de contaminantes no eletrólito utilizado. Ainda, é necessário considerar que íons peróxido, existentes como intermediários adsorvidos, podem dessorver de maneira diferente dos sítios catalíticos na superfície do eletrodo. De essa forma, o mecanismo direto e o mecanismo via formação de peróxido podem ocorrer simultaneamente sobre a mesma superfície. Isso define o mecanismo denominado de mecanismo paralelo. Nessa situação na qual as duas rotas ocorrem sobre uma mesma superfície, há uma limitação da técnica de EDAR caracterizada pela indistinção do mecanismo direto e do mecanismo em série.

Começando na metade da década de 60, Damjanovic e colaboradores reportaram diversos estudos sobre a eletrorredução de oxigênio e propostas de seu mecanismo sobre diferentes metais, como Pt ⁴⁷⁻⁵², Au ^{53,54}, Rh ^{55,56}, Ir ^{56,57}, e algumas ligas destes metais, como $PtAu$ ^{58,59} e $PtRh$ ⁵⁶, e propuseram mecanismos para a RRO para estes metais tanto em meio básico quanto em meio ácido. Deste acervo de trabalhos⁴⁷⁻⁵², tomando os estudos de Pt em meio ácido somente, resultou uma proposta de mecanismo para a RRO que é aceita até hoje. A análise de curvas de polarização de redução de oxigênio é usualmente feita por meio de gráficos de potencial em função do logaritmo da densidade de corrente (E em função do $\log j$), denominados gráficos de Tafel⁶⁰. Nos estudos da RRO sobre Pt em meio ácido, Damjanovic e colaboradores verificaram que os gráficos de E vs $\log j$ apresentam duas regiões lineares^{46-51,61}. Na região de baixa densidade de corrente, o valor da inclinação (denominado coeficiente de Tafel) é $-RT / F$. Na região de alta densidade de corrente, o coeficiente de Tafel tem um valor maior ($-2RT / F$). A mudança no valor do coeficiente de Tafel foi atribuída à variação no recobrimento da superfície

com oxigênio e os valores explicados por meio do uso de diferentes isotermas de adsorção nas distintas regiões (Temkin e Langmuir). Até hoje, a maioria das curvas de Tafel apresentadas na literatura para a RRO sobre Pt e ligas de binárias de Pt em meio ácido são similares às obtidas por Damjanovic e colaboradores, e os valores dos coeficientes de Tafel são considerados evidências de que a reação segue o mecanismo proposto por esses autores.

Correlações entre o potencial e a pressão parcial de oxigênio em meio ácido com o emprego de Pt como catalisador, também realizadas por estes autores^{47,48,50,62}, confirmaram os valores do coeficiente de Tafel de $-2RT/F$ e de $-RT/F$ para as regiões de alta e baixa densidade de corrente. Quando é analisado o mecanismo sugerido, há uma única etapa que determina a velocidade nas duas regiões de corrente, sendo esta etapa a primeira transferência eletrônica que ocorre após a adsorção de oxigênio sobre a superfície do eletrodo, conforme mostrado nas equações a seguir.

1ª etapa: Adsorção de O_2 na superfície do eletrodo:



2ª etapa: Reação eletroquímica:



As mudanças dos coeficientes de Tafel encontradas são decorrentes da diferença nas condições de adsorção de O_2 nas diferentes regiões de potencial, de acordo com a equação 5, sendo a primeira transferência eletrônica (equação 6) a etapa determinante da velocidade^{46-48,50,62},

Na região de potenciais elevados (baixa densidade de corrente) a superfície de Pt está recoberta por óxidos o que resulta em um alto recobrimento da superfície que segue uma isoterma de Temkin. Neste tipo de isoterma, a energia requerida para que ocorra a adsorção de uma espécie sobre a superfície varia em função do grau de recobrimento da superfície. No caso, como a superfície da Pt está recoberta

por óxidos, a adsorção de uma molécula de oxigênio sobre a superfície alterará a energia de adsorção de uma outra molécula em um sítio adjacente⁶³.

Em regiões de baixos potenciais, a superfície se apresenta livre de óxidos. Nestes potenciais há uma alta densidade de corrente o que faz com que o grau de recobrimento da superfície por moléculas de oxigênio e intermediários seja baixo, já que a rápida redução das espécies é favorecida pelo alto sobrepotencial. Nessa situação, a adsorção ocorre conforme as condições da isoterma de Langmuir, onde a energia de adsorção na superfície não é função do grau de recobrimento (que se mantém sempre baixo). Em regiões de baixo potencial (alto sobrepotencial), a redução de oxigênio e seus intermediários é favorecida e a superfície da Pt se apresenta livre de óxidos. Assim, se considera que os sítios são equivalentes e que a adsorção de uma molécula de oxigênio sobre um sítio de Pt não afeta a adsorção nos sítios adjacentes, não havendo variação na energia de adsorção em função do recobrimento existente⁶³.

No mecanismo sugerido, é necessário que o oxigênio se adsorva sobre a superfície do eletrodo primeiramente para que após este processo ocorra a etapa de transferência eletrônica que determina a velocidade da reação.

A adsorção de oxigênio sobre a superfície da Pt pode ocorrer de três maneiras diferentes. Esses possíveis modos de adsorção são descritos pelos modelos de Griffith, de Pauling e de ponte⁴⁶. A figura 1 apresenta os modelos de adsorção para a molécula de oxigênio sobre a superfície do eletrodo.

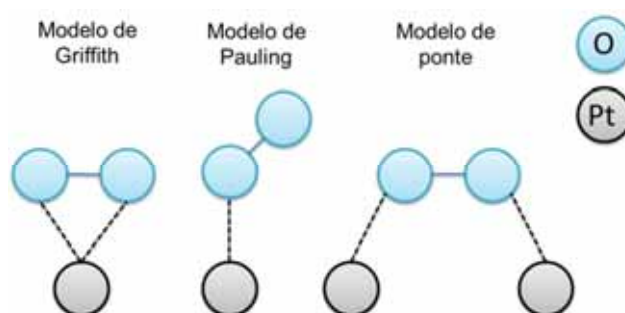


Figura 1: Modelos de adsorção sobre a superfície para a molécula de O_2 , baseado na referência 43.

A figura 2 apresenta um esquema das rotas reacionais possíveis para a RRO levando em conta o modo de adsorção inicial da molécula sobre a superfície⁴⁶. Dependendo da forma com que a molécula de O_2 se adsorva, o caminho reacional muda.

Se a adsorção ocorrer pelos modelos de Griffith (1 sítio por molécula adsorvida) e de ponte (2 sítios por molécula adsorvida), o mecanismo da redução do oxigênio apresentará formação de água via 4 elétrons, como representados pela primeira e segunda rota na figura 2. Se a adsorção ocorrer pelo modelo de Pauling (1 sítio por molécula adsorvida) o mecanismo de redução apresentará formação de peróxido, via 2 elétrons (rota 3b), bem como formação de água como produto, via 4 elétrons (rota 3a), dependendo das condições eletrocatalíticas do material e de sua superfície.

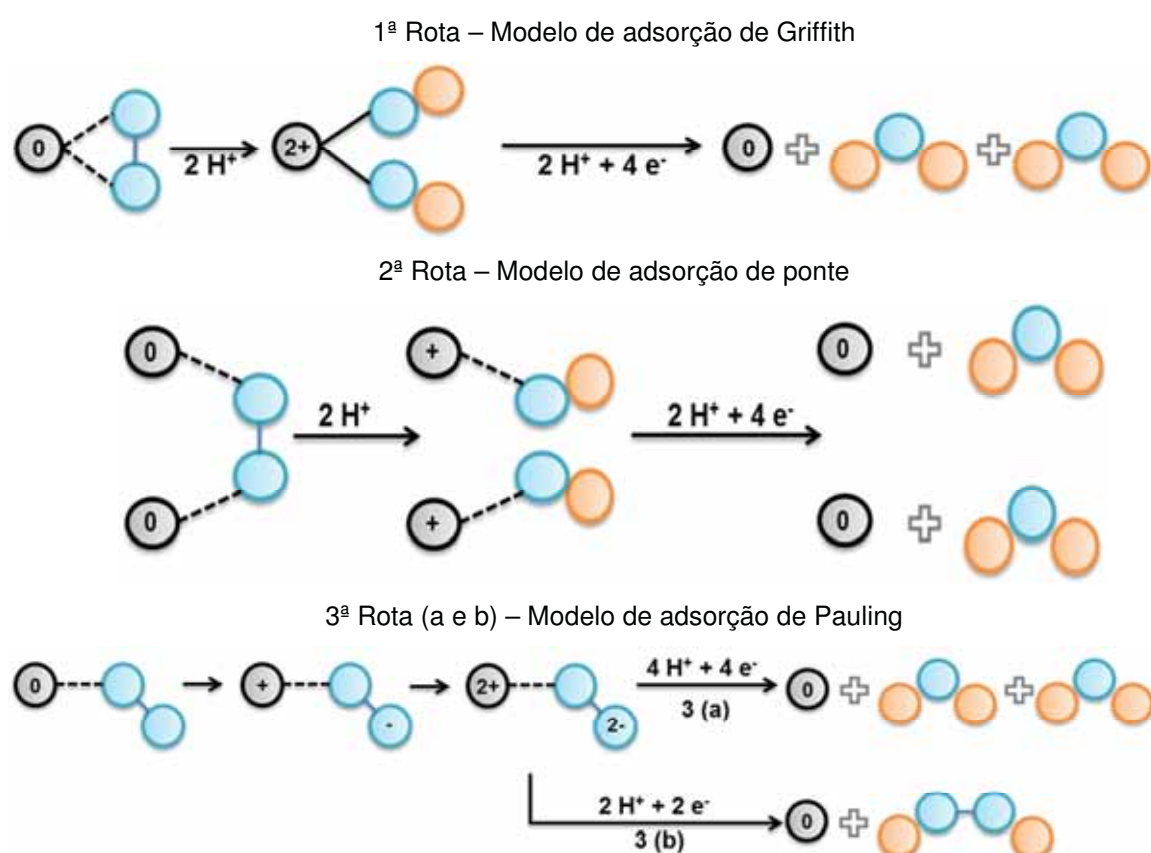


Figura 2: Mecanismos de reação segundo os modelos de adsorção, baseado na referência 43, onde as esferas representam: Cinza: o sítio de Pt, azul: átomos de oxigênio e laranja: átomos de hidrogênio.

Independente do modo de adsorção da molécula de O_2 sobre a superfície, todas as etapas do mecanismo podem ocorrer simultaneamente, só havendo um mecanismo dominante dependendo das condições da superfície, como por exemplo se houver diferentes tipos de espaçamento entre os sítios catalíticos que sejam

adequados a um ou outro tipo de mecanismo ou impedimentos estéricos associados à ocupação dos sítios ativos por outras espécies (por exemplo, OH adsorvido).

1.4 Síntese de catalisadores nanoparticulados

O preparo de materiais particulados com dimensões nanométricas tem nos últimos tempos despertado grande interesse em virtude das propriedades físico-químicas diferenciadas que o material nanoparticulado apresenta quando comparado com o sólido estendido. Para a preparação de ligas metálicas contendo Pt, o método mais utilizado é o método de impregnação onde há a deposição e redução dos precursores metálicos sobre o suporte. Este método faz uso de diversos tipos de agentes redutores, como por exemplo, formiatos⁶⁴, ácido fórmico⁶⁵⁻⁶⁷, borohidretos^{68,69}, etc. Apesar de se obter partículas de materiais PtM (M = Co, Fe, Ni, Cu, Sn) com tamanhos nanométricos, estes métodos apresentam a desvantagem de ter os processos de nucleação e crescimento afetados pela morfologia do suporte. Isso inviabiliza o controle das propriedades físico-químicas destes materiais, como observado na preparação de nanopartículas de Pt sobre diferentes suportes, como diferentes tipos de nanotubos de carbono e de carbonos de alta área superficial⁷⁰.

A utilização de métodos coloidais tem a vantagem de permitir que as nanopartículas das ligas metálicas a base de Pt sejam formadas sem a interferência do suporte e se apresenta como uma possibilidade mais atrativa de obter um melhor controle das propriedades físico-químicas das ligas. Dentre os métodos coloidais existentes, os mais utilizados para a síntese de nanopartículas PtM são: o método de Bönneman^{20,71}, a síntese via complexos carbonilados^{41,72-74}, em microemulsões^{8,32,75-78} e a metodologia de poliol com modificações. Estas metodologias de síntese têm apresentado bons resultados no controle de certas propriedades, como distribuição de tamanho, cristalinidade, dispersão sobre o suporte e composição. Estes métodos ainda permitem modificações no processo sintético garantindo a manutenção de uma propriedade específica, como por exemplo, tamanho de partícula, enquanto as demais são variadas^{32,75,78}.

1.4.1 O Método do poliol

O método do poliol é um método coloidal que tem sido utilizado para síntese de uma gama de nanomateriais e que tem uma série de parâmetros que podem ser controlados fazendo possível a obtenção de uma determinada propriedade específica de interesse.

Em 1989, Fièvet et al.⁷⁹ estudaram a redução de precursores metálicos de níquel, na formação de nanopartículas de Ni, por um diol ou um poliálcool (etileno glicol ou dietileno glicol) onde o álcool tinha o papel no meio reacional de agente redutor, agente passivante e solvente. Este trabalho é conhecido como o primeiro trabalho publicado que utiliza o método do poliol. Neste trabalho, os autores reportaram que o modelo reacional consistia na dissolução do precursor de Ni, Ni(OH)_2 , no diol ou no poliálcool, seguido da redução do metal dissolvido em solução com o aumento da temperatura do meio reacional.

A partir deste trabalho, diversos autores realizaram modificações no método do poliol de forma a obter o material de interesse e acabaram encontrando novos parâmetros sintéticos para este método. Entre estes estudos, com relação ao controle de tamanho, Komarneni et al.⁸⁰ utilizaram diferentes agentes protetores, como ácido oleico, trioctilfosfina e poli vinil pirrolidona, no preparo de diferentes metais nanoparticulados. Os autores observaram que os materiais preparados apresentavam seu tamanho e forma variando dependendo do agente utilizado. Já Kurihara et al.⁸¹ reportaram que o aumento da temperatura favorece um aumento na quantidade de núcleos formados e isso promove uma diminuição do tamanho das nanopartículas.

A utilização das diversas variantes do método do poliol como método sintético engloba a preparação de nanopartículas de ligas bimetálicas de $\text{Pt}^{16,17,82}$, de diversos outros sistemas metálicos^{79,83}, de vários tipos de óxidos^{84,85} e de partículas com propriedades magnéticas bem definidas^{82,83,86}. Essa ampla variedade de sistemas é devida as modificações possíveis de serem realizadas no meio de síntese. Como um exemplo de sua aplicação, em trabalhos utilizando o poliol e uma simples modificação, Feldman et al.^{84,85}, aquecendo o meio reacional contendo precursores de óxidos a uma temperatura adequada e adicionando água ao meio, obtiveram óxidos metálicos em escala nanométrica de vários tipos (como exemplo: ZnO ; Al_2O_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , MgAl_2O_4 , CoAl_2O_4).

As modificações mais relevantes encontradas para este método consistem na variação de parâmetros como: tipos de precursores metálicos iniciais e dos agentes de proteção de forma a garantir principalmente o controle de tamanho e o espaçamento entre as nanopartículas sintetizadas, mudanças no tipo do solvente utilizado (o que reflete diferentes temperaturas de refluxo), taxas de aquecimento de modo a propiciar diferentes formas de nucleação e crescimento dos materiais sintetizados, adição de outros agentes redutores fora o diol ou o poliálcool, a presença de certos tipos de íons que modificam a cinética do processo reacional, entre outras. Muitas modificações realizadas no método do poliol são reportadas em muitos trabalhos da literatura^{16,17,79-88}.

Com relação à presença de certos tipos de íons, Poul et al.⁸⁸ reportaram a influência da presença de íons acetato. Quando há íons acetato no meio reacional, em determinadas temperaturas, o acetato promove a desprotonação do poliálcool por meio da formação de um grupo alcóxido e um complexo intermediário alcoxiacetato que coordenaram os íons metálicos. Esta coordenação promove o controle da redução dos metais e do tipo de material obtido uma vez que a quantidade de acetato e a temperatura determinam o processo de redução.

Outra modificação possível é o uso de outro agente redutor, distinto do poliálcool, ou ainda a adição de um segundo redutor além do poliálcool. Sun e Murray⁸³ utilizaram trietilborohidreto de lítio e dioctil éter como agente redutor e solvente, respectivamente, adaptando o método do poliol por meio da remoção do diol, e obtiveram ferrofluidos de nanocristais de cobalto com boas propriedades magnéticas. Já Yano et al.¹⁷, utilizaram difenil éter como solvente e fizeram uso de trietilborohidreto de lítio como segundo agente redutor (junto com o poliálcool) após a etapa de nucleação da Pt para obter partículas bimetálicas a base de Pt (como, PtFe, PtCo, PtNi, PtCr e PtV) destinadas a estudos de RRO. Wu. et al.⁸⁷ utilizaram hidrazina junto com o poliálcool e sintetizaram nanopartículas de níquel monodispersas com tamanho médio em torno de 9,2 nm.

Para preparar nanopartículas de FePt e analisar as propriedades magnéticas deste sistema, Sun et al.⁸⁶ alteraram o sistema de poliol usando uma combinação de modificações já conhecidas. Os autores utilizaram dioctil éter como solvente, um diol de cadeia longa (1,2-hexadecanodiol), precursores metálicos de Pt (acetilacetonato de platina) e Fe (pentacarbonila de ferro) e ácido oleico e oleilamina como agente protetores como principais modificações. Este método de poliol modificado envolve a

redução do precursor metálico de Pt e a decomposição térmica do precursor de ferro. O uso de pentacarbonila de ferro como precursor gerou para os autores a dificuldade de controlar a quantidade de Fe incorporada na rede cristalina da Pt. Esta dificuldade ocorre porque a temperatura deve ser aumentada acima do ponto de ebulição da $\text{Fe}(\text{CO})_5$ o que ocasiona sua perda no processo de síntese. Como forma de contornar a perda de Fe pelo uso de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Varanda e Jafelicci⁸² substituíram a $\text{Fe}(\text{CO})_5$ por acetilacetonato de ferro e obtiveram nanopartículas de FePt com controle de composição baseado na quantidade estequiométrica de Pt e Fe.

Mesmo sendo um método sintético versátil para a obtenção de nanopartículas, o número de trabalhos que utilizam o método do poliol modificado para preparar eletrocatalisadores contendo nanopartículas bimetálicas de Pt para uso em células tipo PEMFC e DMFC ainda é reduzido.

Substituindo o precursor do segundo metal e utilizando as mesmas modificações de Varanda e Jafelicci⁸², Santiago et al.¹⁶ obtiveram nanocatalisadores de PtCo/C, com uma distribuição estreita de tamanho em torno de 1,9 nm, que apresentaram bons resultados em cátodos de células do tipo PEMFC. Li et al.¹⁵ também sintetizaram nanopartículas de PtCo/C e obtiveram bons resultados com relação ao tamanho, composição e desempenho em células também do tipo PEMFC. Yano et al.¹⁷ utilizaram um segundo agente redutor (trietilborohidreto de Lítio) e obtiveram nanopartículas de Pt e ligas de Pt (PtV, PtCr, PtNi, PtCo, PtFe) e observaram que a atividade catalítica para o RRO destes materiais é superior a da platina pura obtida pelo mesmo método.

Com estas modificações, o método do poliol é um método adequado para sintetizar eletrocatalisadores nanoparticulados, com um controle das propriedades desejadas (como cristalinidade, estreita distribuição de tamanho, controle da composição). Essa possibilidade de sintetizar catalisadores com propriedades bem definidas é interessante para aumentar a compreensão da sua influência na eletrocatalise das reações que ocorrem nos anodos e catodos das células a combustível.

2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são preparar nanocatalisadores bimetálicos PtM (M = V e Cr) suportados sobre carbono utilizando uma rota sintética não convencional e determinar as suas propriedades físicas, as suas atividades eletrocatalíticas para a reação de redução de oxigênio e a tolerância à presença de metanol, visando possíveis aplicações em catodos de células PEM.

3 Parte experimental

3.1 Preparação de nanocatalisadores de PtV/C e PtCr/C

As nanopartículas de PtV e de PtCr foram sintetizadas utilizando uma metodologia que envolve modificações em relação ao método do poliol primeiramente reportado por Fièvet et al.⁷⁹. Dentre estas modificações realizadas, foram utilizadas as reportadas por Sun et al.⁸⁶ que substituíram o diol de cadeia curta (etileno glicol) por um diol de cadeia longa (hexadecanodiol) e utilizaram agentes protetores ou de superfície (ácido oléico e oleilamina) para sintetizar nanopartículas. Foi utilizado um segundo agente redutor (trietilborohidreto de lítio) tendo como base a modificação descrita por Yano et al.¹⁷, sendo o processo de ancoragem realizado após a obtenção e lavagem das nanopartículas como reportado por Santiago et al.¹⁶.

Assim, a síntese das nanopartículas de PtV e de PtCr de composição nominal 50:50 (em átomos) foi realizada em atmosfera de argônio (ultra puro) e consistiu em adicionar em um balão de três bocas, quantidades apropriadas de acetilacetato de platina (Aldrich®, pureza: 97%), 1,2-hexadecanodiol (Aldrich®, pureza: 100%) e acetilacetato dos precursores metálicos respectivos a cada material (Aldrich®, pureza: 97%). Ao balão, também foi adicionado dioctil éter em quantidades adequadas em função da massa de material que seria sintetizada. O balão foi conectado a um sistema de refluxo e a temperatura do sistema foi aumentada até 110° C e mantida por 20 minutos. Nesta temperatura, realizou-se a adição de ácido oléico (Merck® – pureza: 90%) e oleilamina (Merck® – pureza: 70%) como agentes protetores. O sistema foi posteriormente aquecido até 220° C e mantido nesta temperatura por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se rapidamente uma alíquota de solução de trietilborohidreto de lítio em THF (Aldrich®), com o auxílio de uma seringa e o sistema foi deixado em temperatura de 220° C por mais 10 minutos para promover a redução pelo segundo agente redutor. Passado este tempo, a temperatura foi aumentada até 298° C, temperatura na qual o sistema permaneceu em refluxo por 30 minutos. Terminado o refluxo, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. As nanopartículas formadas foram lavadas com etanol e redispersas em hexano até que fosse garantida a eliminação de impurezas provenientes da síntese e então foram suportadas em carbono (Vulcan XC-72). A

quantidade de carbono adicionada foi a necessária para obter um catalisador suportado contendo 20%, em massa, de metais e 80% de carbono. O catalisador suportado foi filtrado e lavado com etanol e água ultra pura e por final o catalisador foi seco em ar a 60° C. A figura 3 apresenta um fluxograma resumido do método de síntese descrito acima.

Para o catalisador de PtV/C de composição atômica nominal 50:50, um procedimento alternativo foi utilizado e envolveu uma modificação no procedimento de síntese acima descrito. Esta modificação consistiu da adição do segundo agente redutor (triethylborohidreto de lítio) no início do processo de nucleação da Pt (faixa de temperatura entre 180-185° C) como forma de verificar diferenças na incorporação de vanádio na fase liga do material. A figura 4 resume este procedimento onde há a diferença na adição do segundo agente redutor.

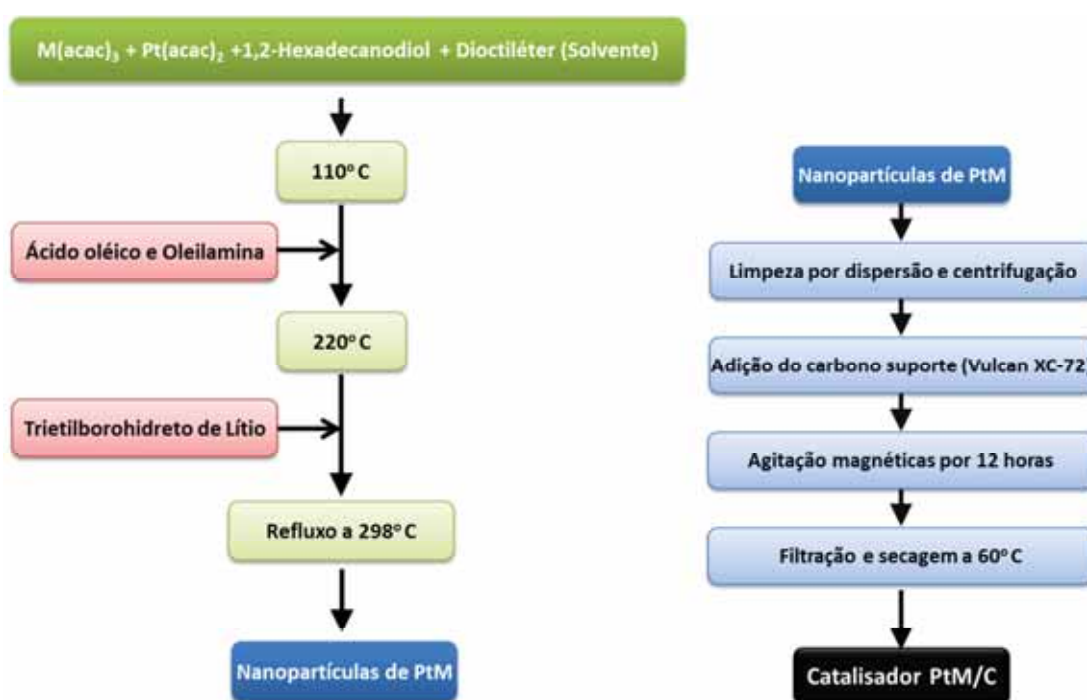


Figura 3: Esquema do procedimento sintético das nanopartículas de PtV/C e PtCr/C de composição nominal 50:50 em átomos.

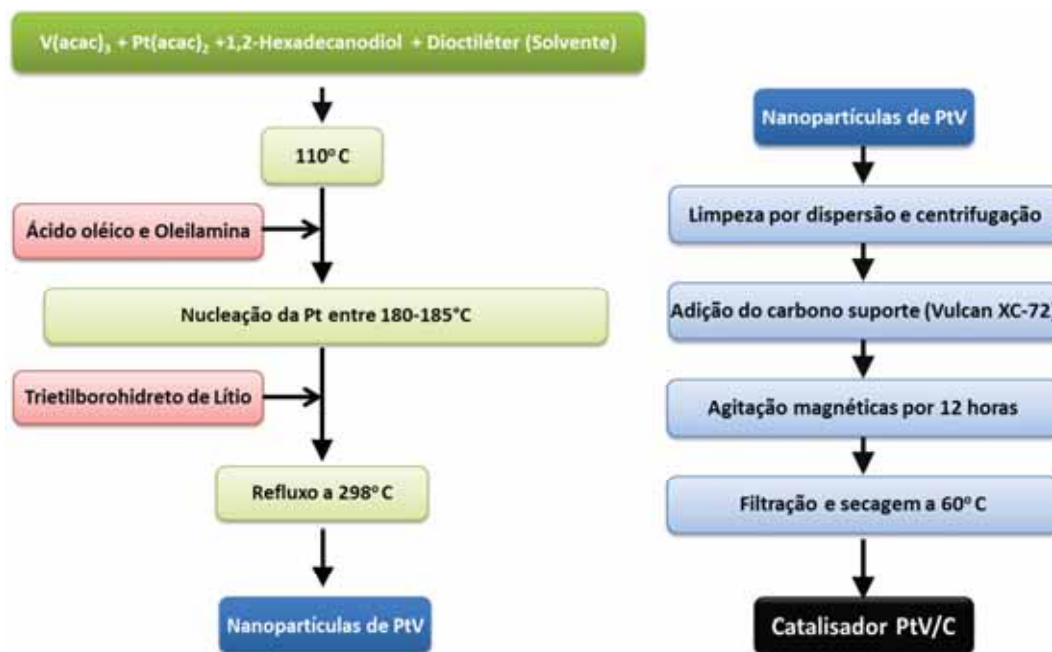


Figura 4: Esquema do procedimento sintético das nanopartículas de PtV/C com a adição do segundo agente redutor no início do processo de nucleação da Pt.

3.2 Tratamentos térmicos

Dois tipos de tratamentos térmicos foram realizados neste trabalho para os catalisadores de PtV/C e PtCr/C, tendo diferença em seus objetivos. O primeiro tratamento teve como objetivo promover uma maior incorporação de vanádio e crômio na fase liga utilizando aquecimentos em diferentes temperaturas em atmosfera redutora. E o segundo tipo de tratamento teve como objetivo acompanhar as mudanças na incorporação do segundo metal e no tamanho de cristalito durante o aquecimento, que foi acompanhado por difratometria de raios X.

3.2.1 Tratamentos térmicos em forno convencional

Os tratamentos térmicos realizados no laboratório, tendo como finalidade aumentar a incorporação do segundo metal na fase liga, foram realizados num forno tubular em temperatura controlada e com fluxo de gás. A amostra de PtV/C 50:50 em composição nominal de átomos foi tratada em diferentes temperaturas (150° C, 200° C, 300° C) por 30 minutos. Para os catalisadores de PtCr 50:50 em composição nominal, só foi realizado tratamento a temperatura de 150° C, nas

condições de acima descritas. O gás escolhido para os tratamentos foi hidrogênio puro, para que a atmosfera no forno fosse uma atmosfera fortemente redutora.

3.2.2 Tratamentos térmicos acompanhados por difratometria de raios X

O segundo tipo de tratamento térmico foi realizado na linha D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). As amostras de PtV/C e PtCr/C foram tratadas num forno acoplado a um controlador de temperatura, sendo os difratogramas de raios X obtidos em diferentes temperaturas durante o aquecimento, permitindo acompanhar mudanças estruturais nos catalisadores em função da temperatura e do tempo de tratamento. Nestes tratamentos realizados no LNLS, o gás utilizado foi uma mistura H_2 (5%) / He e as temperaturas para o catalisador de PtV/C foram de 150° C, 200° C, 300° C enquanto que para o catalisador de PtCr/C a temperatura final de tratamento foi somente de 150° C.

3.3 Técnicas de Caracterização física

3.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas por meio de um microscópio Philips CM 200 operante em 200 kV, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDX). As amostras para a análise de TEM foram preparadas dispersando o catalisador em etanol sob o efeito de um ultrassom e colocando uma gota desta suspensão sobre uma grade de cobre revestida em carbono e secado em ar.

3.3.2 Difratometria de raios X

Para realizar as medidas de difratometria de raios X (DRX) foi utilizado um equipamento Rigaku, modelo D Max2500 PC, no intervalo de 15 a 100 graus em 2 theta, com velocidade de varredura de 1° min^{-1} e comprimento de onda da radiação incidente de 1,5406 Å (Cu K α).

3.4 Medidas eletroquímicas

3.4.1 Preparação dos eletrodos

Um eletrodo de camada ultrafina foi empregado como eletrodo de trabalho nas medidas eletroquímicas. Sua preparação é iniciada pela fabricação de uma suspensão de catalisador em mistura de isopropanol e Nafion[®] (Aldrich, 0,05% em massa) mantida sob efeito de um ultrassom até formar uma “tinta”. Sobre um eletrodo de carbono vítreo de área geométrica 0,196 cm² previamente polido com α -alumina 0,3 μ m, uma quantidade adequada da suspensão formada foi aplicada com auxílio de uma microseringa de forma a respeitar a proporção de 28 μ g de metal / cm² de área geométrica de eletrodo. Após a aplicação, a suspensão depositada foi seca a temperatura ambiente.

3.4.2 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos materiais foi realizada numa célula convencional de três compartimentos utilizando voltametria cíclica no intervalo de potenciais de 0,05 - 1,0 V contra um eletrodo de referência de hidrogênio (ERH), com uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. A solução eletrolítica utilizada foi ácido sulfúrico de concentração 0,5 mol L⁻¹ saturada em argônio e todas as medidas foram realizadas a 25° C. O contraeletrodo utilizado nas medidas consistiu de um eletrodo de Pt platinizada. Todas as medidas foram feitas utilizando um potenciostato Microquímica modelo MQPG-01.

3.4.3 Atividade eletrocatalítica frente a RRO na ausência e presença de metanol

A avaliação da atividade catalítica frente à RRO para os catalisadores PtV/C e PtCr/C foi feita por meio da técnica de eletrodo de disco rotatório (EDR) em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com oxigênio, realizando varreduras de potencial entre 1,0 e 0,1 V, a 5 mV s⁻¹, em diferentes velocidades de rotação (900, 1600, 2500 e 3600 rpm). Para avaliação das propriedades eletrocatalíticas para a RRO em presença de metanol, as mesmas condições experimentais foram mantidas e a

solução utilizada foi H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) contendo metanol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) saturada com oxigênio.

3.5 Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos

Utilizando a linha DXAS-06 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), espectros de absorção de raios X dispersivos (DXAS) foram obtidos para as amostras de PtV/C e PtCr/C. Os experimentos de absorção foram realizados uma célula de 3 eletrodos adaptada as condições do equipamento de DXAS utilizando como radiação ionizante a referente à borda L_{III} da Pt ($11,564 \text{ KeV}$). Nestes experimentos, os catalisadores de PtV/C e PtCr/C foram empregados na forma de pastilhas contendo 6 mg de metais por cm^2 , e polarizados nos potenciais de $0,4$, $0,6$, $0,8$, $0,9$ e $1,0 \text{ V}$ por 5 minutos, em cada potencial, nas temperaturas de 25° , 40° , 60° e 80° C .

A figura 5 apresenta a célula utilizada para nas medidas de DXAS, de maneira representativa sobre a vista lateral (a) e a parte frontal da célula junto com a peça de alumínio utilizada na parte traseira no aquecimento (b), onde as letras representam componentes da célula, sendo eles: A – parafuso utilizado na fixação dos componentes internos na célula, B – peça de acrílico da parte frontal da célula, C – contra – eletrodo, D – separador das partes frontal e traseira da célula, E – membrana de Nafion[®], F – pastilha do catalisador, G – parte traseira da célula, H – contato de Pt para o eletrodo de trabalho (pastilha do catalisador), I – porca do parafuso de fixação, J – eletrodo de referência de hidrogênio, K – furo destinado a inserção do termopar para controle da temperatura na peça de alumínio, L – peça de alumínio da parte frontal do sistema de aquecimento, M – furo destinado a inserção da banana de aquecimento na peça traseira de alumínio, N – abertura no acrílico para a passagem do feixe, O – termopar destinado ao monitoramento da temperatura na célula e seu compartimento na peça de alumínio. A linha vermelha mostra o sentido do feixe, partindo do monocromador até o detector uma vez absorvido pela amostra.

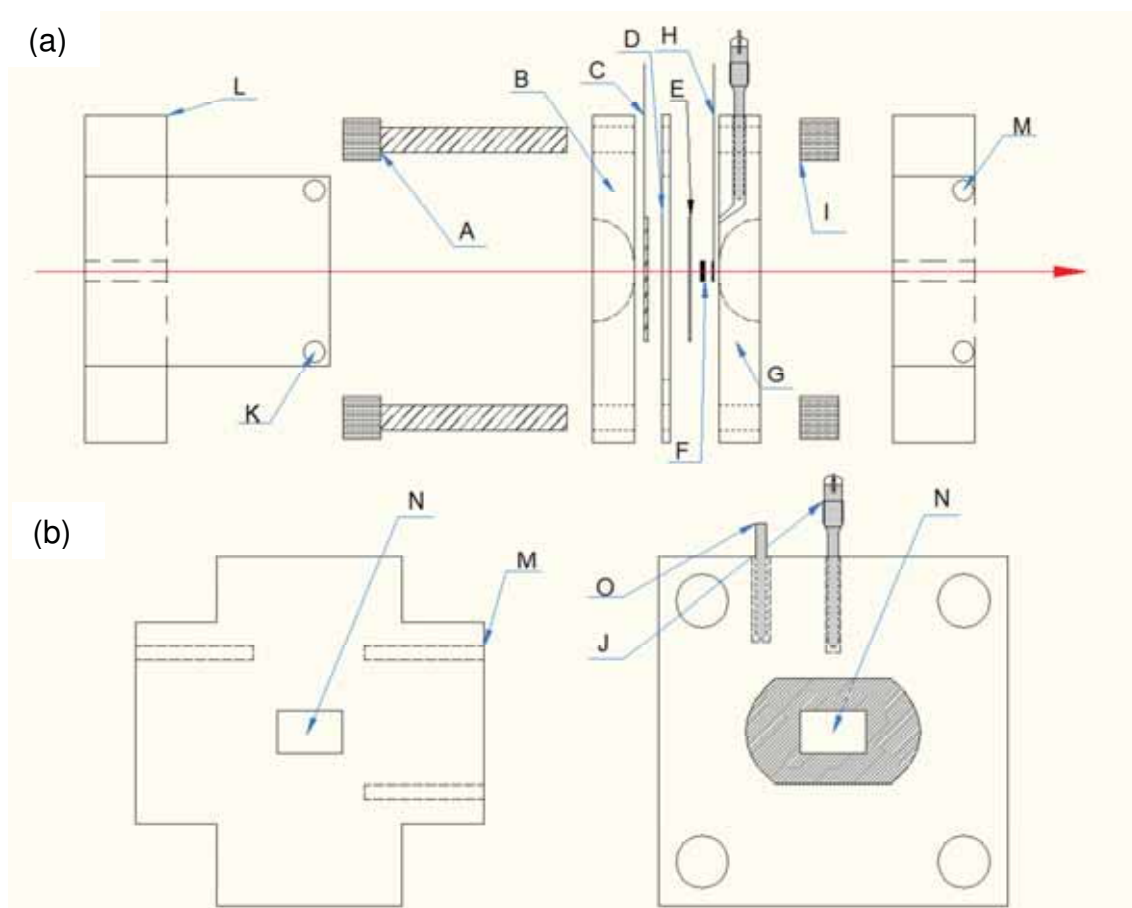


Figura 5: Esquemática da célula utilizada nos experimentos de DXAS em visão lateral (a) e o componente frontal da célula e a peça de alumínio utilizada na parte traseira para aquecimento (b).

3.6 Medidas em célula unitária

Curvas de polarização foram obtidas galvanostaticamente utilizando uma célula unitária a uma temperatura de operação da célula de 80°C .

Para estas curvas, o catodo da célula foi alimentado com oxigênio, umidificado a 85°C antes da introdução na célula, e o anodo foi alimentado com hidrogênio, umidificado a 95°C também antes da introdução na célula. A pressão de 1 atm, como pressão absoluta, foi mantida em todas as medidas e antes da obtenção das curvas de polarização, o sistema foi polarizado a 0,7 V por 2 horas para garantir a condição de estado estacionário.

O conjunto membrana-eletrodo (MEA – “membrane electrode assembly”) utilizado era constituído por um par de eletrodos de difusão de gás contrapostos um

em cada lado de uma membrana de Nafion[®], conforme a descrição da literatura¹⁶. A construção dos eletrodos de difusão de gás se dá pela deposição de duas camadas, uma catalisadora e uma difusora, sobre um suporte de grafite. A camada catalisadora contém uma dispersão do catalisador e uma solução 5% em massa de Nafion[®] 115 em uma mistura de álcoois (35.5 wt %) enquanto que a camada difusora é feita pela deposição de pó de carbono (Vulcan XC-72R, Cabot) e politetrafluoroetileno (PTFE, TE-306A, Du Pont), 15% (m/m), sobre um tecido de carbono (PWB-3, Stackpole).

Na camada catalisadora do catodo foi utilizado o catalisador de PtV/C (50:50 em composição atômica) e na camada catalisadora do anodo, Pt/C (20% em massa de Pt – E-TEK). Finalizada a montagem dos eletrodos de difusão de gás, o MEA é preparado prensando o par de eletrodos (anodo e catodo) e a membrana de Nafion[®] a uma pressão de 1000 kgf cm⁻² e uma temperatura de 125°C por 2 minutos.

4 Resultados e Discussão

4.1 Estudo das propriedades físicoquímicas do catalisador de PtV/C

A primeira seção apresenta os resultados obtidos para o catalisador de PtV/C, de composição nominal 50:50, preparado pela metodologia de síntese de poliol como descrito na seção 3.1, esquematizado pela figura 3. Em alguns casos, resultados obtidos para o catalisador comercial de Pt/C são apresentados com fins comparativos.

4.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão

A micrografia de MET e o histograma de distribuição de tamanho de partículas do catalisador de PtV/C estão apresentados na Figura 6. A imagem de MET do catalisador sintetizado mostra partículas pequenas e bem distribuídas sobre o suporte de carbono, demonstrando que o processo de ancoragem das nanopartículas sobre o suporte após a síntese garante a ancoragem e a homogeneidade na distribuição das mesmas sobre o suporte. O catalisador PtV/C como preparado apresenta estreita distribuição de tamanho e tamanho médio de partícula em torno de 3,7 nm ($\pm 0,3$).

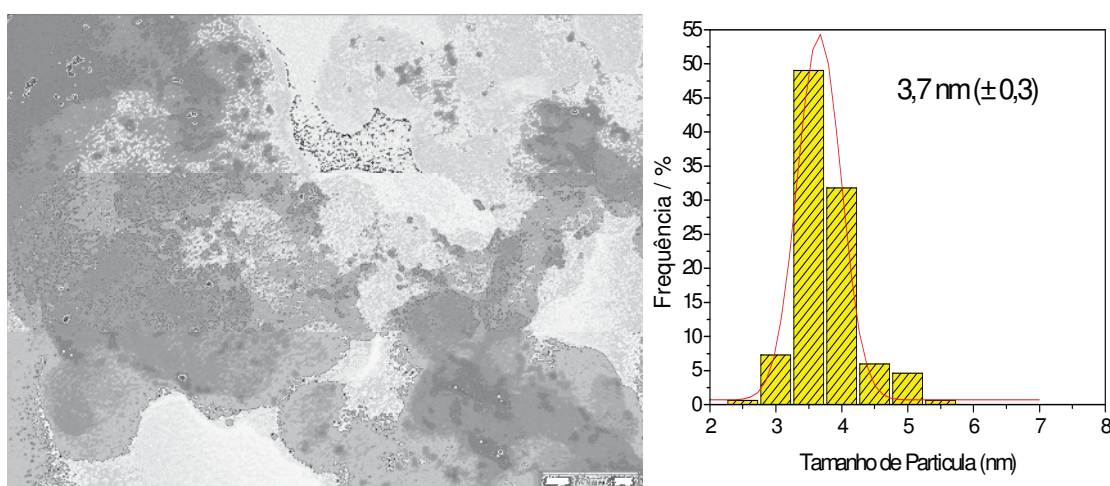


Figura 6: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e distribuição de tamanho de partícula do catalisador de PtV/C.

Uma faixa de distribuição de tamanho pequena e homogeneidade na dispersão das partículas no suporte são propriedades observadas para materiais sintetizados pelo método poliol¹⁵⁻¹⁸.

Yano et al.^{17,18} sintetizaram nanopartículas de diferentes ligas de PtM (M=Cr, Fe, Co, Ni, V) utilizando difenil eter como solvente e adicionando o suporte de carbono durante o processo de síntese e fizeram uso do mesmo segundo agente redutor para a obtenção das nanopartículas. A adição do suporte durante o processo de obtenção das nanopartículas foi justificado por esses autores como meio de garantir de que todas as nanopartículas formadas estariam suportadas. No entanto, é possível que haja mudanças nos processos de nucleação e crescimento destas partículas onde a presença do suporte, bem como em métodos sintéticos de impregnação, pode interferir nas propriedades dos materiais sintetizados. Ainda considerando a adição do carbono diretamente ao meio reacional, esses autores necessitaram realizar tratamentos térmicos para limpeza dos materiais. Esses tratamentos foram realizados em 230° C e duraram 4 horas, existindo assim a possibilidade de que alterações nas propriedades físico-químicas destes materiais ocorram devido a esse processo.

Santiago et al.¹⁶ sintetizaram nanopartículas de PtCo em dioctil eter realizando a ancoragem das nanopartículas após o processo de síntese e obtiveram catalisadores PtCo/C com uma estreita faixa de tamanho e boa distribuição das partículas sobre o suporte. A ancoragem das partículas formadas após o processo de síntese garante que as propriedades dos materiais sintetizados sejam correlacionados somente ao meio de síntese utilizado e ainda não há a necessidade de realizar tratamentos térmicos como um procedimento de limpeza, o que garante melhor controle das propriedades destes materiais.

Independente do processo de ancoragem utilizado nos trabalhos citados, o uso do método poliol garante nanopartículas pequenas (< 3,5 nm) e distribuição homogênea destas sobre o suporte de carbono. A vantagem do método utilizado no presente trabalho é que partículas pequenas e bem distribuídas no suporte foram obtidas sem necessidade de tratamentos térmicos de limpeza que podem produzir mudanças estruturais nas nanopartículas metálicas.

4.1.2 Difratometria de raios X

As características físicas do catalisador de PtV/C foram investigadas por meio da análise dos dados de DRX. De modo geral, observa-se que a amostra de PtV/C apresenta sinais de difração correspondentes à estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt (JCPDS 4-802). O pico largo ao redor de 25° em 2θ corresponde ao plano (002) da estrutura cristalina do grafite. Os picos referentes à estrutura da platina aparecem em 2θ de aproximadamente 40°; 46°; e 67,5°, tanto para o catalisador de Pt/C quanto para a amostra de PtV/C. Esses picos são atribuídos aos planos (111), (200) e (220), respectivamente. Percebe-se um ligeiro deslocamento na posição dos picos de difração do catalisador de PtV/C para maiores valores de 2θ, indicando a incorporação do vanádio na rede cristalina da platina. Pela lei de Vegard⁸⁹, uma contração na rede cristalina é esperada se o material formar uma solução sólida com átomos de menor raio. Assim, interpreta-se que o deslocamento nos picos de difração para maiores valores de 2θ, observado para o catalisador de PtV/C, evidencia formação de liga.

O parâmetro de rede foi calculado conforme a equação 7,

$$a = \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2} \lambda}{2 \sin\theta} \quad (7)$$

e utilizando os índices h k l, do sinal referente ao plano (220) da platina, a equação é reescrita como:

$$a = \frac{\sqrt{2} \lambda}{\sin\theta} \quad (8)$$

onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (Cu Kα) e θ é o ângulo correspondente à reflexão de Bragg. Com esse valor, foi estimada a distância entre dois átomos de Pt :

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

A fração atômica dos átomos de vanádio incorporados na estrutura fcc da Pt (X_v) foi estimada usando a lei de Vegard⁸⁹:

$$X_v = \alpha \frac{a - a_o}{a_{alloy} - a_o} \quad (10)$$

onde $a_o = 3,927 \text{ \AA}$ é o valor do parâmetro de rede para Pt/C, $a_{alloy} = 3,90 \text{ \AA}$ é o valor do parâmetro de rede encontrado na literatura de uma liga de PtV/C de composição Pt:V igual a 90:10⁹⁰, α é a quantidade de segundo metal que está presente na fase liga para o parâmetro de rede da liga PtV tomado da literatura (para a liga Pt:V 90:10

este valor é de 0,1) e a é o parâmetro de rede do material preparado calculado pela equação 8. Em todos os casos, uma função pseudo-Voigt foi ajustada ao pico de difração experimental.

O tamanho médio de cristalito foi estimado pela equação de Scherrer⁹¹:

$$D = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad (11)$$

onde k é uma constante de valor igual a 0,9 quando é considerado que as nanopartículas sintetizadas são esféricas e B é a largura do pico na metade da altura.

A figura 7(a) apresenta os difratogramas obtidos para as amostras de PtV/C sintetizado e de Pt/C comercial enquanto que a figura 7(b) apresenta o pico referente ao plano (220) da Pt para os mesmos catalisadores. A tabela 2 apresenta as características físicas obtidas a partir dos difratogramas de DRX para os catalisadores citados.

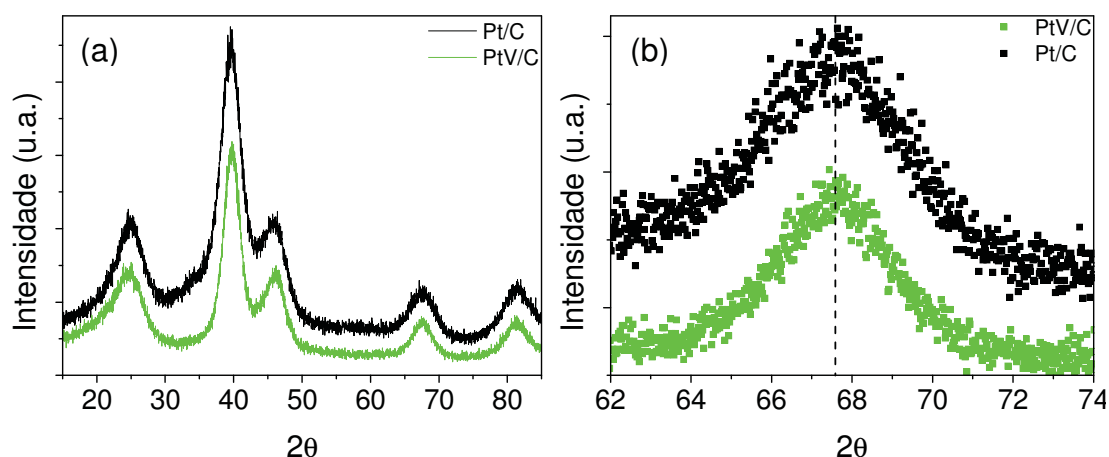


Figura 7: (a) Difratogramas de raios X do catalisador de PtV/C e do catalisador comercial de Pt e (b) pico referente ao plano (220) da Pt para os mesmos catalisadores .

Tabela 2: Características físicas obtidas por DRX do catalisador de PtV/C e do catalisador de Pt/C comercial.

Catalisador	2θ (2 2 0)	Parâmetro de Rede (Å)	Distância Pt-Pt (Å)	Vanádio na fase liga (%)	Tamanho de cristalito (nm)
PtV/C	67,59	3,917	2,770	4,5	2,8
Pt/C	67,50	3,927	2,777	-	2,5

É observado que o catalisador de PtV/C apresenta uma composição de fase liga inferior à composição nominal, cerca de 5%. As variações no parâmetro de rede e na distância interatômica dos átomos de platina no catalisador de PtV/C são muito pequenas visto a pequena variação no deslocamento dos picos referentes aos planos cristalinos da Pt. Não são observados sinais referentes ao vanádio metálico e nem a seus óxidos, no entanto não se descarta a presença dos mesmos que poderiam estar em fase amorfa. O tamanho de cristalito obtido para o catalisador de PtV/C é de mesma ordem de tamanho que o obtido para o catalisador comercial de Pt/C.

Sobre a incorporação de vanádio na fase liga, os resultados obtidos são semelhantes aos reportados por Yano et al.¹⁷, no entanto, os autores determinam uma composição nominal de fase liga igual a 53:47 utilizando a técnica de plasma acoplado por indução ("inductively coupled plasma - ICP") e associaram essa composição ao parâmetro de rede obtido $3,90 \pm 0,01$ Å. No entanto, Waterstrat⁹⁰ reportou, em 1973, o diagrama de fases do sistema binário PtV onde o parâmetro de rede de 3,90 Å é referente a uma composição de fase liga igual a 90:10 em composição atômica de Pt:V. Okamoto⁹² também reportou, em 2009, os valores de parâmetro de rede e as fases presentes no sistema binário PtV e estes estão de acordo com o trabalho de Waterstrat⁹⁰. Assim, o catalisador PtV/C de composição nominal 50:50 em átomos na verdade apresenta somente 5% do vanádio incorporado a fase liga, estando este resultado de acordo com o diagrama de fases do sistema binário PtV reportados por Waterstrat⁹⁰ e Okamoto⁹². Considerando os resultados da análise química, já mencionados, reportados por Yano et al.¹⁷ e o fato de que o método de preparação utilizado nesse trabalho é essencialmente o mesmo, é razoável supor que a maior parte do vanádio tenha sido incorporada ao catalisador. Entretanto, como uma pequena fração se encontra incorporada na rede cristalina da Pt, o restante estaria na amostra na forma de óxido amorfo.

4.1.3 Caracterização eletroquímica

Utilizando a técnica de voltametria cíclica, as propriedades eletroquímicas do catalisador de PtV/C foram obtidas em meio ácido. Nesta técnica, a corrente que circula pelo sistema é registrada em função da variação, a velocidade constante, de um potencial aplicado ao eletrodo de trabalho contra um eletrodo de referência.

A figura 8 apresenta as voltametrias cíclicas obtidas para o catalisador de PtV/C e para o catalisador comercial de Pt/C.

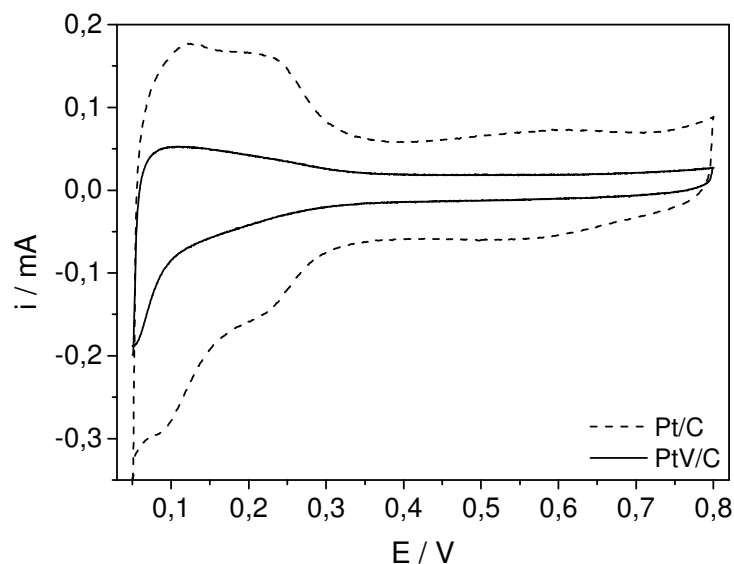


Figura 8: Voltametria cíclica do catalisador de PtV/C e do catalisador Pt/C comercial obtidos em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Para fins comparativos, é apresentada na figura a voltametria cíclica do catalisador comercial de Pt/C.

O perfil voltamétrico do catalisador de PtV/C é similar ao perfil do catalisador de Pt suportado. A ausência dos picos característicos dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio que ocorrem sobre uma superfície de Pt em meio ácido, são indícios de formação de liga PtV na superfície e estão de acordo com os perfis voltamétricos de ligas bimetálicas de Pt, tanto para ligas sintetizadas pelo método do poliol modificado¹⁵⁻¹⁸ quanto para materiais preparados por outros métodos^{8,28,32,34,75,78}. Nestas ligas, a diminuição e/ou ausência dos picos referentes aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio é atribuída à presença do segundo metal na superfície. No caso do material PtV/C observa-se ainda uma carga de oxidação de hidrogênio adsorvido muito inferior à da Pt pura, provavelmente devida ao fato de que não há adsorção de hidrogênio sobre o segundo metal no intervalo de potencial de $0,05 - 0,4 \text{ V}$. Desta forma, a presença do segundo metal na superfície diminui o número de sítios de adsorção para o hidrogênio e tão logo a carga relacionada a este processo para os catalisadores PtM suportados em carbono.

4.1.4 Aspectos gerais da RRO no catalisador de PtV/C

Os aspectos cinéticos e de mecanismo da RRO sobre o catalisador de PtV/C foram avaliados com base no que foi descrito na seção 1.3. As medidas eletroquímicas para verificar a atividade catalítica para a RRO bem como para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação são usualmente realizadas utilizando o método de eletrodo de disco rotatório (EDR). O uso desta técnica permite controlar o transporte de massa do interior da solução até a superfície do eletrodo por meio de uma convecção hidrodinâmica forçada⁹³. Nesta técnica, o eletrodo de trabalho é rotacionado a uma velocidade constante de forma a criar um fluxo laminar desde o seio da solução até a superfície do eletrodo, sendo este controlado pela velocidade de rotação do eletrodo⁹³.

A figura 9 apresenta o conjunto de curvas corrente potencial para o catalisador de PtV/C nas velocidades de rotação de 900, 1600, 2500 e 3600 rpm.

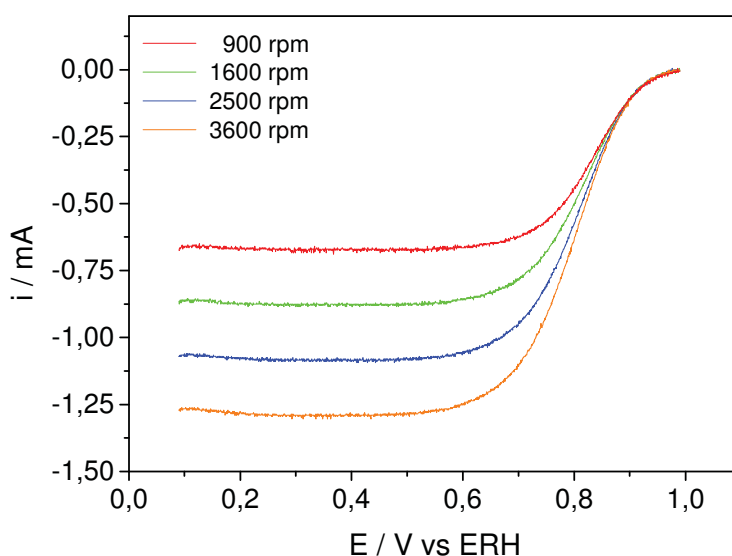


Figura 9: Curvas corrente-potencial para a RRO para o catalisador PtV/C em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 . $T = 25^\circ \text{C}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Para o conjunto de curvas, observa-se uma região entre os potenciais de 0,95-0,65 V, que é conhecida como região de controle misto, onde a velocidade da reação é controlada pelo transporte por convecção das moléculas de O_2 até a superfície do eletrodo e pela energia de ativação. Em potenciais menores que 0,65

V, a reação é limitada pela difusão das espécies eletroativas até a superfície do eletrodo e por esse motivo observa-se abaixo deste potencial uma corrente limite.

Uma curva de corrente-potencial obtida em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com oxigênio para o catalisador de PtV/C é apresentada na figura 10, onde se inclui a curva do material Pt/C comercial com fins comparativos. Nos dois casos, os eletrodos de trabalho foram preparados com $28 \mu\text{g}$ de metal / cm^2 de eletrodo. É observado que o catalisador de PtV/C como preparado apresenta atividade superior frente a RRO em relação ao catalisador comercial que contém somente platina.

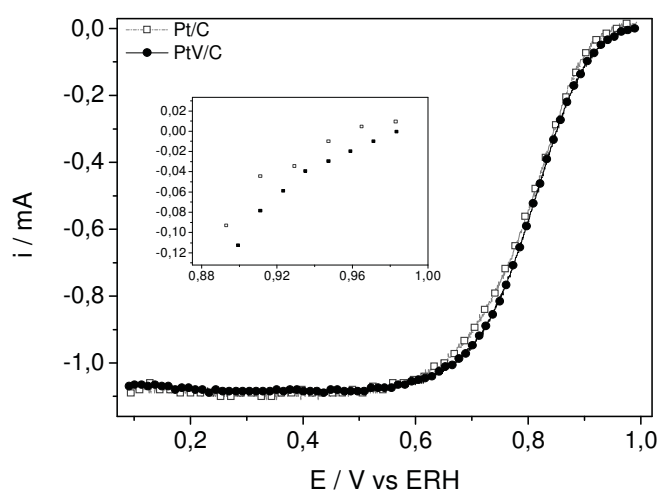


Figura 10: Comparação das curvas corrente-potencial para a RRO para o catalisador de PtV/C e Pt/C em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{C}$, $\omega = 2500 \text{ rpm}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Para ambos os materiais, a curva de Tafel corrigida por transporte de massa apresenta regiões lineares com um coeficiente próximo a -60 mV/dec na região de baixo sobrepotencial seguido de uma mudança para um coeficiente próximo a -120 mV/dec em alto sobrepotenciais, como mostrado na figura 11. A tabela 3 apresenta os valores dos coeficientes de Tafel para o catalisador de PtV/C bem como para o catalisador comercial de Pt/C.

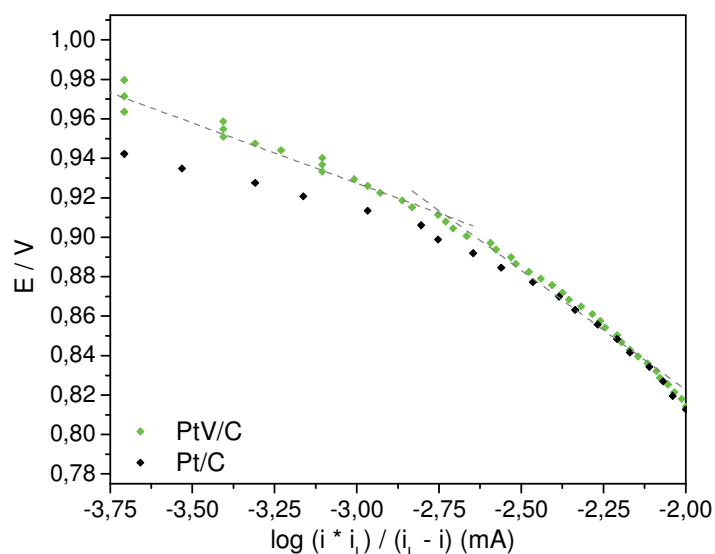


Figura 11: Curva de Tafel corrigida por transporte de massa para RRO para o catalisador de PtV/C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C . A curva correspondente ao catalisador de Pt/C é mostrada com fins comparativos.

Tabela 3: Valores dos coeficientes de Tafel da RRO para os catalisadores de PtV/C e Pt/C comercial.

Catalisador	Altos sobrepotenciais	Baixos sobrepotenciais
	$-2RT/F$	$-RT/F$
PtV/C	122	61
Pt/C	119	61

A variação nos coeficientes de Tafel é interpretada como decorrente da mudança no mecanismo de adsorção de oxigênio nas regiões de baixos e altos sobrepotenciais, conforme descrito na seção 1.3. Em altos potenciais, o mecanismo de adsorção segue uma isoterma de Temkin enquanto que a baixos potenciais o mecanismo muda e segue uma isoterma de Langmuir. Essas mudanças no mecanismo de adsorção conhecidas para a RRO sobre Pt^{47-52} também tem sido observada em estudos da RRO realizados em diversos catalisadores a base de Pt como PtFe^8 , PtNi^{94} , e PtV , PtCr e PtCo comerciais³⁶.

A corrente limite de difusão observada em potenciais abaixo de $0,65 \text{ V}$ (i_L , a corrente do processo inteiramente controlado pela transferência de massa) é descrita pela equação de Levich⁹³:

$$i_L = 0.62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C^0 \quad (12)$$

onde n é o número de elétrons que participam no processo, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, ω é a velocidade de rotação do eletrodo, em hertz, D é o coeficiente de difusão ($1,40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν é a viscosidade cinemática ($1,19 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e C^0 é a concentração da espécie eletroativa na solução ($1,10 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$).

A figura 12 apresenta os gráficos de Levich (i_L em função de $\omega^{1/2}$) para o catalisador de PtV/C e para o catalisador comercial de Pt/C. O catalisador de PtV/C apresenta a mesma inclinação que o catalisador de Pt/C, o que sugere que o número de elétrons envolvidos na reação para o catalisador de PtV/C é o mesmo que para o catalisador de Pt/C. Utilizando os parâmetros encontrados através da regressão linear do diagrama na equação de Levich, calculou-se o número de elétrons (n), que resultou próximo a quatro.

Tanto para o catalisador de PtV/C como para o de Pt/C é observado que o coeficiente linear não intercepta a origem no eixo das coordenadas cartesianas. A equação de Levich demonstra uma relação linear entre a corrente limite e a raiz da velocidade de rotação para um eletrodo de disco liso (superfície uniforme), de forma que esta relação deve interceptar a origem⁹³. No caso dos catalisadores de PtV/C e Pt/C, a ordenada diferente de zero é explicada pela difusão das moléculas de oxigênio dentro da camada porosa do catalisador, que está na forma de camada ultrafina^{20,95}.

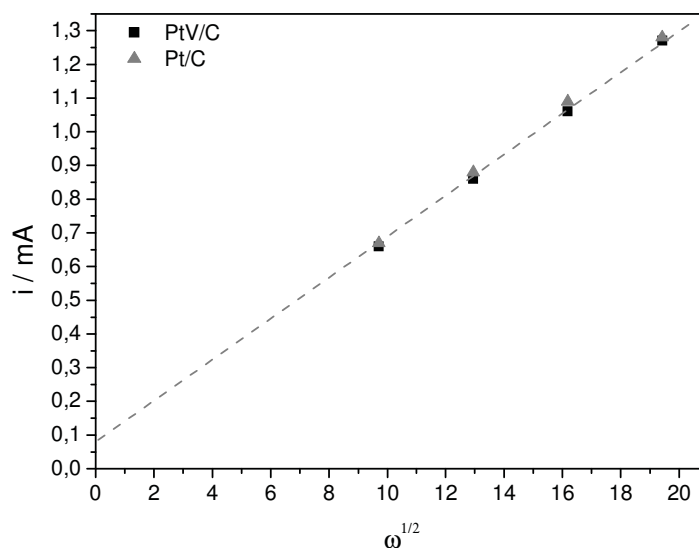


Figura 12: Diagrama de Levich correspondente ao catalisador de PtV/C. As i_L foram tomadas das curvas de corrente-potencial em diferentes rotações.

Quando o processo ocorre na região de controle misto, região onde tanto o processo de ativação quanto o de difusão contribuem ao controle da velocidade de reação (potenciais entre 0,95-0,65 V), a corrente é descrita pela equação de Koutecky-Levich⁹³:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{act}} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_{act}} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C^o} \quad (13)$$

onde i_{act} é a corrente de ativação, e i_L é a corrente de difusão.

O diagrama de Koutecky-Levich que apresenta i^{-1} em função de $\omega^{-1/2}$ para o catalisador de PtV/C é mostrado na Figura 13. Observa-se um comportamento linear e retas paralelas para os diferentes potenciais, sugerindo que na reação há sempre o mesmo número de elétrons envolvidos.

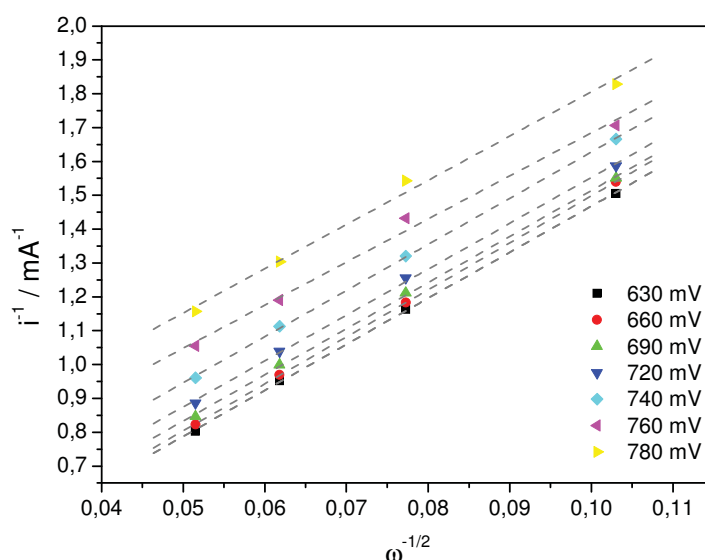


Figura 13: Diagrama de Koutecky-Levich para o catalisador de PtV/C em diferentes potenciais.

Antolini et al.³⁴, utilizando amostras comerciais de catalisadores de PtV/C e Pt/C, reportaram uma mudança na cinética e no mecanismo da RRO no catalisador de PtV/C em comparação com o de Pt/C. As mudanças observadas pelos autores foram associadas à existência de óxidos de vanádio visto que os dados de difração de raios X indicavam que cerca de 30% do vanádio se apresentava na fase liga. No entanto, embora o catalisador de PtV/C preparado neste trabalho apresente em torno de 5% de vanádio na fase liga, não se observam mudanças no mecanismo da

RRO quando comparado com o catalisador de Pt/C. A partir dos resultados obtidos das curvas de Tafel, dos diagramas de Levich e de Koutecky-Levich, observa-se que o catalisador de PtV/C apresenta as mesmas características de mecanismo que o catalisador de Pt/C, porem com maior atividade.

4.1.5 Atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio

Para avaliar as diferenças na atividade catalítica do catalisador de PtV/C em comparação com o catalisador comercial de Pt/C, a corrente cinética calculada com a equação de Koutecky-Levich⁹³ (equação 13), pode ser normalizada de duas maneiras.

A primeira normalização envolve a relação entre a corrente e a área de Pt eletroquimicamente ativa. A obtenção da área de Pt eletroquimicamente ativa se baseia no princípio de que a carga do processo de dessorção de hidrogênio dos sítios de Pt está relacionada com a quantidade de sítios de Pt presentes na superfície. Assim, é conhecido que para cada 210 μC de carga apresentada no processo de dessorção de hidrogênio, descontando a contribuição do carregamento da dupla camada elétrica, representa 1 cm^2 de área de Pt eletroquimicamente ativa.

Já a segunda normalização envolve a relação entre a corrente cinética e a área geométrica do eletrodo de carbono vítreo. Esta normalização se baseia no fato de que medidas usando a técnica de eletrodo disco rotatório em catalisadores suportados mostram correntes limites de redução de oxigênio que respondem à área geométrica do disco.

Considerando um eletrodo de disco liso de Pt, a área eletroquimicamente ativa obtida através da carga referente ao processo de dessorção de hidrogênio, e a área geométrica do eletrodo são equivalentes (desde que a rugosidade seja baixa). Como o eletrodo é liso, a área geométrica é igual à área ativa e é proporcional à quantidade de sítios eletroquímicos ativos⁹³. Em um eletrodo poroso (por exemplo, de camada ultrafina), não há uma equivalência nas áreas como em um eletrodo de disco liso. A superfície não uniforme e não lisa de um eletrodo de poroso não permite que a área da superfície seja a mesma que a área geométrica. Por exemplo, a área de Pt eletroquimicamente ativa calculada da voltametria cíclica do material Pt/C mostrada na Figura 8 é de 2,125 cm^2 para uma área geométrica de 0,196 cm^2 . As equações que relacionam à variação da área responsável pela corrente desde a

área ativa (região de baixas correntes) para a área geométrica (região de corrente limite) ainda não foram resolvidas.

Para ilustrar o comportamento dos eletrodos porosos, dois catalisadores de Pt/C preparados pelo método do poliol foram utilizados para analisar a atividade catalítica frente à RRO. Os catalisadores de Pt/C foram preparados variando a relação metal-suporte (20 e 40%) sendo as nanopartículas de Pt presentes nos catalisadores provenientes de uma única síntese. Isso garantiu que as propriedades das nanopartículas fossem as mesmas. A figura 14 (a) apresenta as voltametrias cíclicas dos catalisadores de Pt preparados enquanto que a figura 14 (b) apresenta as curvas de corrente-potencial de redução de O_2 normalizadas pela área geométrica do eletrodo para ambos os catalisadores de Pt.

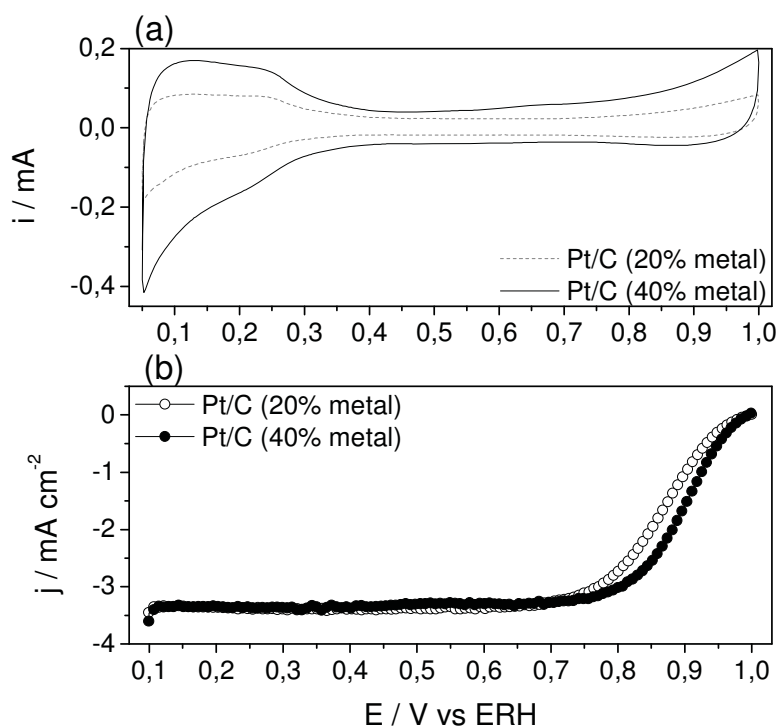


Figura 14: (a) Voltametrias cíclicas em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com argônio e (b) curvas corrente-potencial para a RRO para os catalisadores de Pt/C com diferentes porcentagem de metal-suporte em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com oxigênio. $T = 25^\circ C$, $\omega = 900\ rpm$ e $v = 5\ mV\ s^{-1}$.

Normalizações pela área de Pt eletroquimicamente ativa e pela área geométrica do eletrodo foram realizadas para as correntes cinéticas em 0,90 V para ambos os catalisadores de Pt e são apresentadas na figura 15. Observa-se que, quando se comparam as densidades de corrente cinética normalizadas pela área

geométrica, a diferença de corrente observada nas curvas de polarização se mantém. No entanto, quando se compara as densidades de corrente normalizadas pela área ativa de Pt, o que reflete a atividade intrínseca dos materiais é, dentro do erro experimental, a mesma. Assim, fica claro que a diferença observada quando as correntes são normalizadas pela área geométrica é devida às diferenças em área ativa de Pt. Do outro lado, como os catalisadores de Pt/C foram preparados a partir de uma única síntese, e suas nanopartículas foram separadas e suportadas em carbono em diferentes relações metal-suporte, o que permite ter dois catalisadores com as mesmas propriedades físico-químicas exceto pela quantidade de Pt suportada, é esperado que a atividade intrínseca destes catalisadores seja a mesma.

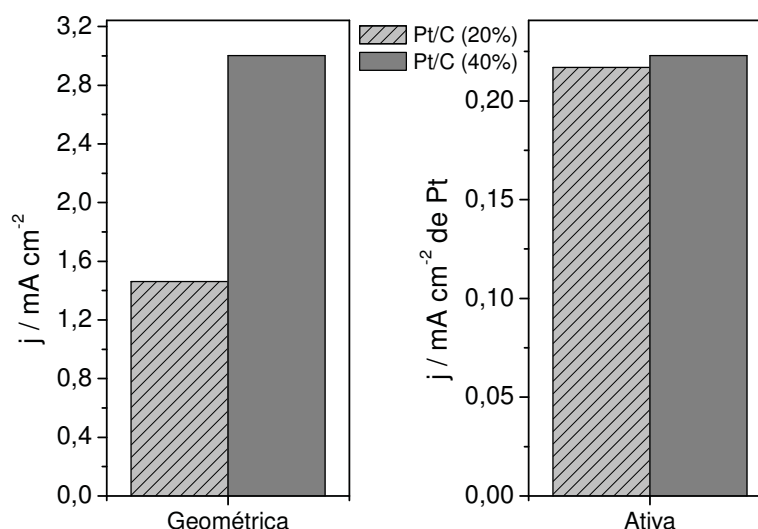


Figura 15: Densidades de corrente cinética para a RRO em 0,90 V normalizadas por área ativa e área geométrica para os catalisadores de Pt/C com diferentes porcentagens de metal suportado em carbono.

Em artigos que reportam estudos da RRO em catalisadores suportados, não há um consenso na forma em que se apresentam os resultados em relação à normalização utilizada. Há trabalhos que reportam a atividade normalizada pela área ativa, comparando a propriedade intrínseca do material (o que é mais comum quando o trabalho é voltado a estudos fundamentais), bem como há trabalhos que reportam a atividade em função da área geométrica (o que é comum quando para comparações de curvas de polarização obtidas em uma célula unitária).

As duas maneiras de normalizar a corrente experimental permitem, na verdade, analisar efeitos distintos. Quando se analisa a corrente normalizada pela área ativa, as comparações envolvem as atividades catalíticas intrínsecas dos materiais, ou seja, uma normalização por área ativa permite verificar a atividade catalítica com base nos princípios fundamentais da eletroquímica que estabelecem que a corrente é proporcional à área do eletrodo.

Quando a corrente é normalizada pela área geométrica, há duas contribuições que simultaneamente afetam a corrente medida, já que a mesma depende tanto da atividade intrínseca do material quanto da sua área eletroquimicamente ativa. Esse tipo de normalização permite a comparação direta com os dados obtidos em células unitárias, usualmente referidos à área geométrica do MEA.

A figura 16 apresenta as densidades de corrente cinética em 0,90 e 0,85 V normalizadas tanto pela área ativa como pela área geométrica para o catalisador de PtV/C e para o catalisador comercial de Pt/C, para fins comparativos.

Comparando as densidades de corrente normalizadas pela área ativa, o catalisador de PtV/C sintetizado apresenta uma atividade catalítica intrínseca muito superior ao catalisador comercial de Pt/C, mostrando que a incorporação de uma pequena quantidade de vanádio promove um expressivo aumento de atividade.

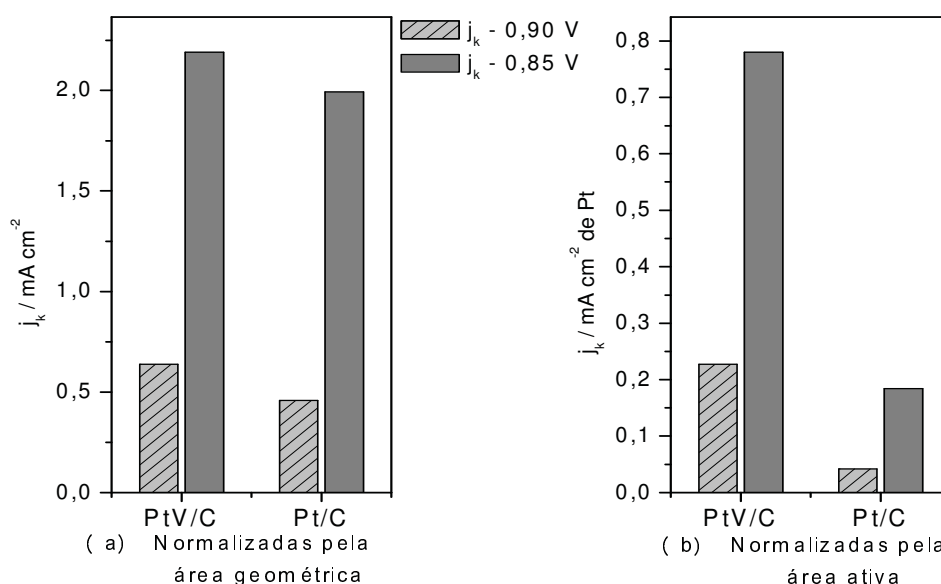


Figura 16: Densidades de corrente cinética de RRO para o catalisador de PtV/C nos potenciais de 0,90 e 0,85 V normalizadas por: (a) área geométrica e (b) área ativa de Pt. Para fins comparativos, são apresentadas na figura as densidades de corrente obtidas para o catalisador comercial de Pt/C.

Este aumento na atividade catalítica intrínseca do catalisador de PtV/C em relação ao de Pt/C foi observado também no trabalho de Yano et al.¹⁷ que sintetizaram diversas nanopartículas de ligas PtM (M = V, Ni, Cr, Co e Fe) bem como de Pt pura e compararam as atividades catalíticas intrínsecas, observando que as ligas binárias apresentam uma densidade de corrente de 1,3 a 1,8 vezes maior que para a Pt pura. Para estes catalisadores, a atividade catalítica intrínseca aumenta na seguinte ordem: Pt/C < PtNi/C < PtFe/C < PtCo/C < PtV/C < PtCr/C.

Quando analisada a densidade de corrente normalizada pela área geométrica, observa-se que a atividade catalítica do catalisador de PtV/C é também maior que a do catalisador de Pt/C só que a diferença entre as atividades é relativamente pequena. Esta pequena diferença é consequência de que se combinam dois efeitos: embora a atividade intrínseca do catalisador de PtV/C seja muito superior é parcialmente compensada pela baixa área de Pt eletroquimicamente ativa (Figura 8), e foi observada também no ensaio em célula unitária, como descrito na próxima seção.

4.1.6 Desempenho do catalisador de PtV/C em célula unitária

O ensaio preliminar em célula unitária foi realizado para o catalisador PtV/C como preparado, utilizando um anodo contendo Pt/C comercial (20% metal – 80% suporte) - $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$, um catodo com PtV/C (20% metal (PtV) – 80% suporte) $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ e uma membrana de Nafion[®] 115. O resultado obtido deste ensaio é mostrado na figura 17, juntamente com a curva obtida utilizando Pt/C comercial no catodo, para comparação.

O catalisador de PtV/C como preparado apresenta um bom desempenho como cátodo de células a combustível tipo PEMFC, tendo um desempenho similar ao catalisador de Pt/C comercial. No entanto, deve-se atentar ao fato de que o catalisador PtV/C contém uma menor quantidade de átomos de platina. As pequenas diferenças observadas na região de baixas densidades de corrente para os dois materiais pode ser explicada com base na expressiva diferença de área ativa de Pt dos dois materiais (Figura 8), e é consistente com as pequenas diferenças observadas para a densidade corrente cinética em 0.90 V obtida normalizando pela área geométrica (Figura 16).

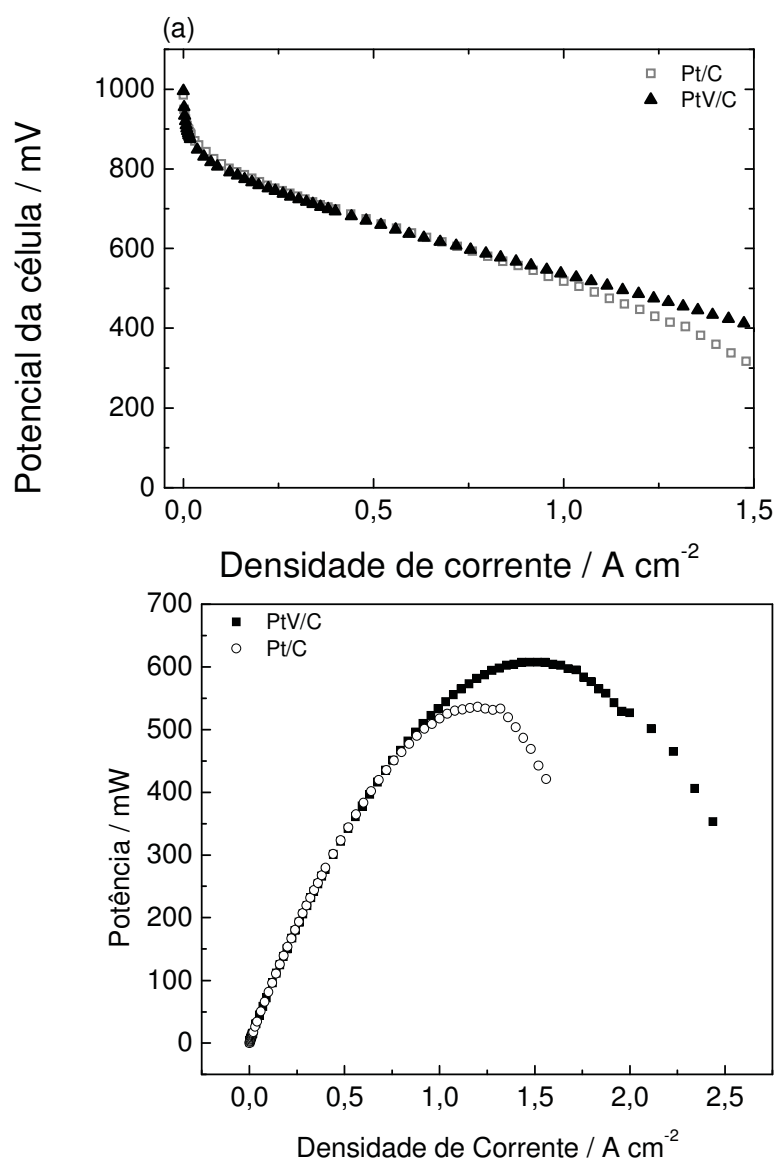


Figura 17: (a) Curvas de polarização da célula utilizando o catalisador de PtV/C ou de Pt/C comercial no catodo. (b) Curvas de potência em função da densidade de corrente para cada catalisador. Nestes ensaios o catodo foi alimentado com oxigênio umidificado a 85° C e o anodo foi umidificado a 95° C sendo a pressão absoluta da célula de 1 atm.

Antolini et al.³⁴ reportaram estudos de teste em célula para catalisadores de PtV/C comerciais. Estes materiais apresentavam uma maior incorporação de vanádio na fase liga, cerca de 30%. No entanto, a pressão de 1 atm, mesma condição de pressão utilizada para a medida das curvas apresentadas na figura 11, a atividade catalítica do catalisador de PtV/C era inferior ao catalisador de Pt/C

comercial. Somente quando a pressão na célula era aumentada para valores maiores que 2 atm, a diferença entre as densidades de corrente na célula para os catalisador de PtV/C e de Pt/C se tornavam mais próximas, mas ainda não chegavam a ficar similares. Os autores atribuíram a atividade catalítica inferior observada para o catalisador de PtV/C comercial aos possíveis óxidos de vanádio e vanádio segregado não presente na fase liga. A presença destas espécies, segundo os autores, promove uma via de mecanismo diferente para a RRO no catalisador de PtV/C.

Entretanto, lembrando que o catalisador de PtV/C sintetizado apresenta uma incorporação de vanádio na fase liga em torno de 5%, a presença de óxidos de vanádio e vanádio segregado não pode ser considerada como único fator que promove uma diminuição na atividade catalítica.

4.1.7 Atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio em presença de metanol

Catalisadores a base de platina apresentam perdas de desempenho frente à RRO na presença de metanol em células do tipo DMFC^{8,21,26,29,68}. A difusão do álcool através da membrana de troca de prótons contamina o compartimento catódico e uma vez que o potencial deste compartimento é suficientemente elevado, ocorre juntamente com a RRO a reação de oxidação do álcool. Esta difusão do metanol pela membrana polimérica é conhecida como efeito crossover e, como forma de melhorar o desempenho das células do tipo DMFC, faz-se necessário desenvolver catalisadores que sejam tolerantes à presença de metanol no compartimento catódico^{8,26,29,68}.

A figura 18 apresenta as curvas de corrente-potencial na ausência e na presença de metanol para os catalisadores de PtV/C e Pt/C. Quando se analisa a atividade frente à RRO na presença de 0,1 mol.L⁻¹ de metanol, observa-se que as curvas de polarização apresentam correntes positivas em potenciais acima de 0,875 V, o que mostra que os catalisadores são ativos para a oxidação de metanol.

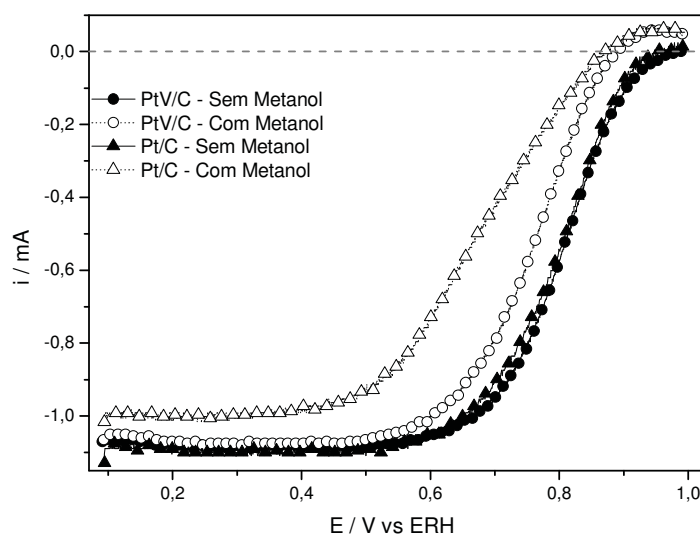


Figura 18: Curvas corrente-potencial para a RRO para o catalisador de PtV/C em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e metanol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ saturada com O_2 . $T = 25^\circ \text{C}$, $\omega = 2500 \text{ rpm}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. As curvas corrente potencial para o catalisador de Pt/C estão mostradas na figura para fins comparativos.

De maneira geral, observa-se que na presença de metanol, além das corrente positivas no começo das curvas de polarização, as correntes catódicas são menores que as medidas na ausência do álcool. Essas perdas ilustram a perda de desempenho para a RRO dos catalisadores na presença do álcool.

A figura 19 apresenta as correntes medidas no potencial de $0,85 \text{ V}$ para os catalisadores de PtV/C e de Pt/C na presença e ausência de metanol. Observa-se que o catalisador preparado neste trabalho apresentam uma tolerância maior à presença de metanol do que o catalisador comercial de Pt.

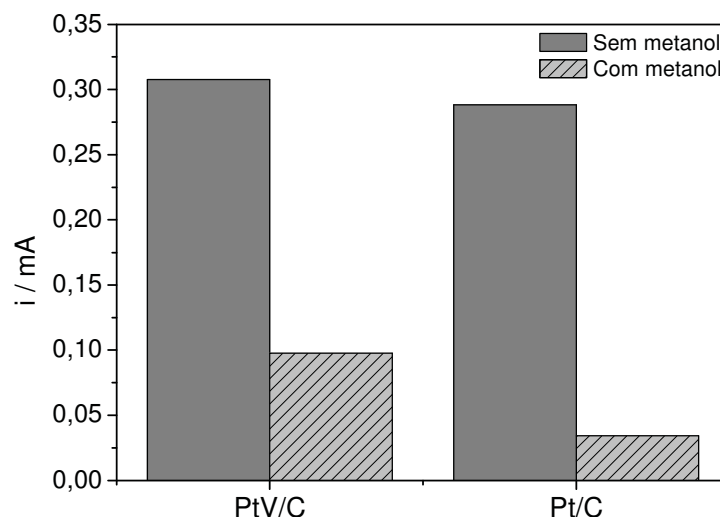


Figura 19: Correntes medidas para o catalisador PtV/C e de Pt/C em 0,85 V em soluções ácidas saturadas com O₂, na presença e ausência de metanol.

4.1.8 Estudo dos efeitos eletrônicos no catalisador de PtV/C

Por meio da técnica de espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS – “Dispersive X-ray absorption spectroscopy”), espectros de absorção foram obtidos para o catalisador de PtV/C e para o catalisador comercial de Pt/C. A absorção de raios X dispersivos in situ foi utilizada como forma de verificar as variações na ocupação do orbital 5d da platina quando há a formação de liga PtV, para melhor compreensão e correlação da atividade catalítica do catalisador de PtV/C.

Os resultados obtidos utilizando a técnica de DXAS são apresentados em duas seções. A primeira apresenta os resultados obtidos para o catalisador de PtV/C a temperatura ambiente, comparando com o catalisador comercial de Pt/C. A segunda seção apresenta resultados obtidos em função da temperatura. Nesta seção são apresentados resultados de DXAS nas temperaturas de 40, 60 e 80° C, mostrando o efeito da temperatura na ocupação da banda d da Pt para PtV/C e Pt/C.

4.1.8.1 Efeitos eletrônicos a temperatura ambiente

A interpretação dos resultados obtidos a partir dos espectros de DXAS é conceituada na variação na intensidade da linha branca referente a borda de um

padrão do elemento analisado. Um aumento na intensidade da linha branca é normalmente interpretado como uma menor ocupação da banda 5d da Pt. A menor ocupação da banda d da Pt é causada pela presença do segundo metal na forma metálica na fase liga. Por outro lado, espécies oxigenadas adsorvidas também produzem uma menor ocupação (esvaziamento) da banda d da Pt e levam a um aumento na intensidade da linha branca^{29,30,35,36,96}.

A figura 20 apresenta os espectros de absorção de raios X dispersivos obtidos para o catalisador de PtV/C à temperatura de 25° C, polarizado em 0,4; 0,6; 0,8; 0,9 e 1,0 V (após 5 minutos de polarização em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹). De maneira geral, os catalisadores de PtV/C apresentaram um aumento na intensidade da linha branca em decorrência do aumento do potencial. Esta observação é explicada, em diversos trabalhos^{30,78,96-98}, pela maior adsorção de espécies oxigenadas sobre a superfície da Pt em maiores potenciais.

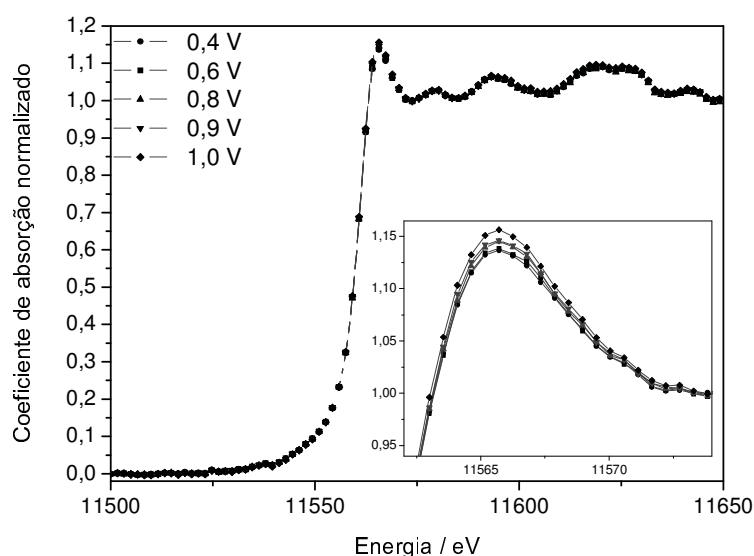


Figura 20: Espectros de absorção de raios X dispersivos para o catalisador de PtV/C em diferentes potenciais em solução de H₂SO₄ a 25°C.

Os espectros de absorção de raios X dispersivos obtidos para o catalisador comercial de Pt/C à temperatura de 25° C são apresentados na figura 21.

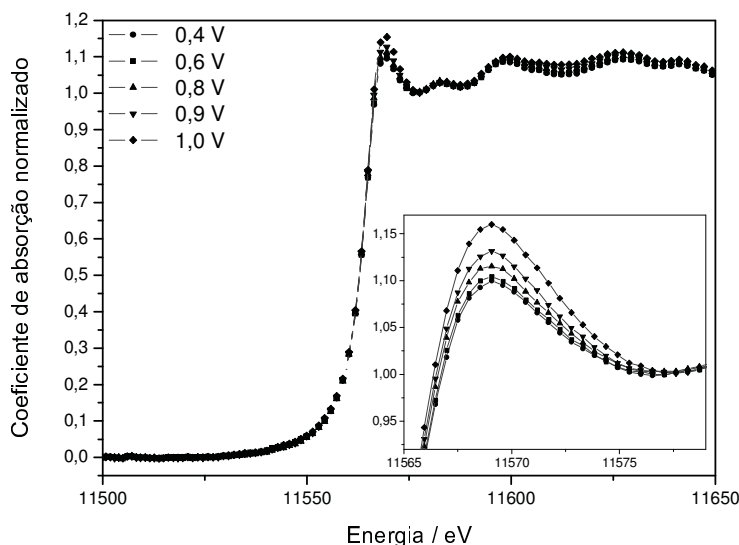


Figura 21: Espectros de absorção de raios-x dispersivos para o catalisador comercial de Pt/C em diferentes polarizações em solução de H₂SO₄ a 25 °C.

O aumento na intensidade da linha branca em decorrência do aumento do potencial também é observado. Em comparação com o catalisador de PtV/C, o catalisador de Pt/C apresenta um esvaziamento na ocupação da banda d da Pt, referente a uma maior adsorção de espécies oxigenadas sobre a superfície da Pt, muito maior em decorrência do aumento de potencial.

A partir dos espectros de absorção de raios-x dispersivos, uma análise quantitativa da ocupação da banda d da Pt é possível de ser realizada. Utilizando a região do salto de intensidade da linha branca, um arco tangente é ajustado. A função do arco tangente^{97,98} é:

$$\mu_{si}(E) = C'' \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \right\} \arctan \left(\frac{v_{E_0A} - v}{\Gamma_E/2} \right) \quad (14)$$

onde C'' e Γ_E são constantes definidas para o arco em função do espectro obtido, v_{E_0A} é o valor da inflexão do arco (valor do centro do sinal do salto) em eV, $\mu_{si}(E)$ é o valor do arco em função de v que é o valor da variável no eixo x em eV.

A partir da subtração deste arco do espectro obtido, a região do salto da intensidade da linha branca, que reflete a ocupação dos estados ocupados para a

banda d da Pt, se apresenta na forma de uma curva lorentziana. Assim, os valores da integração da curva lorentziana permitem analisar a ocupação da banda d da Pt uma vez que se compara os valores de integração entre o catalisador bimetálico e o catalisador contendo somente Pt.

A figura 22 (a) apresenta um espectro de adsorção de raios X dispersivo para o catalisador de PtV/C juntamente com o arco tangente ajustado a este espectro, enquanto que a figura 22 (b) apresenta a curva lorentziana resultante da subtração do arco do espectro.

Integrando as curvas lorentzianas obtidas para o catalisador de PtV/C nas polarizações de 0,4; 0,6; 0,8; 0,9 e 1,0 V bem como para o catalisador comercial de Pt/C nas mesmas polarizações é possível analisar o efeito da presença de vanádio na ocupação da banda d da Pt.

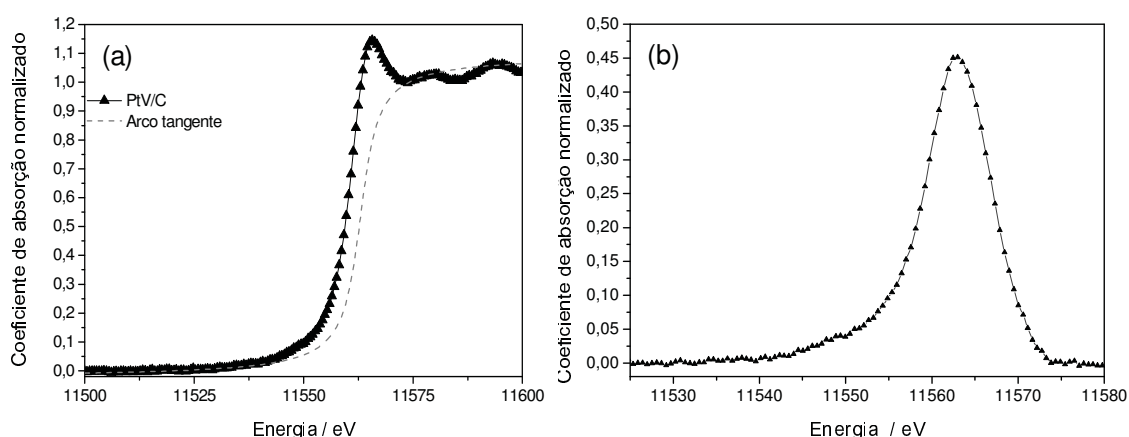


Figura 22: (a) Espectro de absorção de raios X dispersivos para o catalisador de PtV/C polarizado em 0,8 V junto com a função arco tangente para este espectro. (b) Curva lorentziana resultante da subtração do arco tangente do espectro de absorção em 0,8 V.

A figura 23 apresenta as curvas lorentzianas obtidas para o catalisador de PtV/C e para o catalisador comercial de Pt/C. É possível observar a partir destas curvas que o aumento do potencial aumenta o valor da intensidade da curva lorentziana, bem como observado nos espectros. Esse aumento na intensidade caracteriza um esvaziamento da banda em função do aumento do potencial, como já explicado.

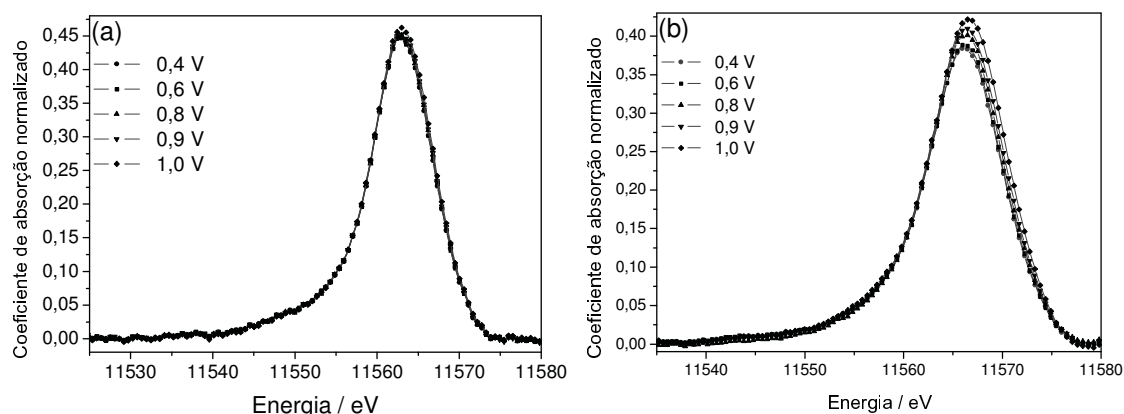


Figura 23: Curvas lorentzianas resultantes da subtração do arco tangente dos espectros de absorção para: (a) catalisador de PtV/C e (b) catalisador comercial de Pt/C. Os potenciais aplicados durante as medidas estão indicados na figura.

Os valores de integração das curvas lorentzianas mostradas na figura 23 estão apresentados na figura 24.

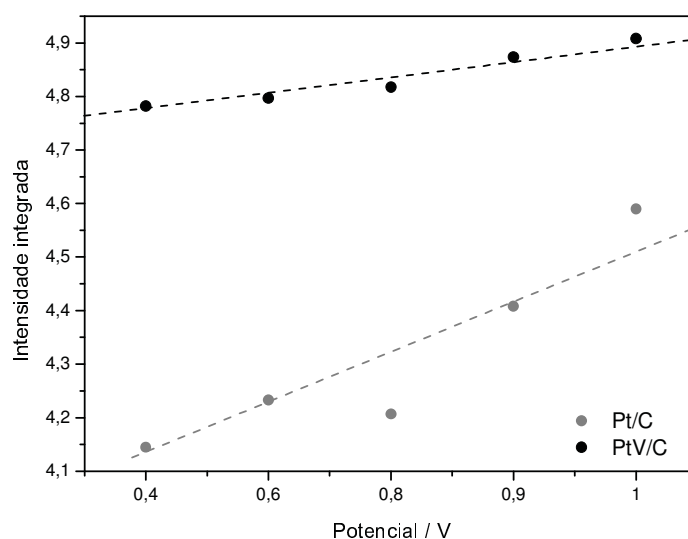


Figura 24: Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial para os catalisadores de PtV/C e para o catalisador comercial de Pt/C.

Observa-se que o catalisador de PtV/C apresenta maiores valores de intensidade integrada que o catalisador comercial de Pt/C. Isso é consequência de um maior esvaziamento do banda d da Pt para o catalisador de PtV. Outro ponto observado é que a taxa com que a banda se esvazia em função do aumento de potencial para o catalisador de PtV/C é menor do que a taxa apresentada pelo catalisador de Pt/C.

Santos et al.³⁵ estudaram o efeito eletrônico sobre a banda d da Pt para catalisadores comerciais de PtV/C utilizando a técnica de XAS (“X-ray absorption spectroscopy”). Os autores obtiveram espectros de absorção de alta resolução para o catalisador comercial de PtV/C e para o catalisador comercial de Pt/C e analisaram a parte XANES (“X-ray absorption near edge structure”) do espectro, que na verdade apresenta o aumento de intensidade da linha branca igual aos espectros de obtidos pelos DXAS. A diferença entre as técnicas está caracterizada pela resolução da parte EXAFS (“Extended X-ray absorption fine-structure”) que na técnica de XAS é muito melhor resolvida que na técnica de DXAS. Os autores observaram que o catalisador comercial de PtV/C, que apresenta cerca de 30% de vanádio incorporado a fase liga, no potencial de 0,65 V, apresentava um aumento na intensidade da linha branca similar ao catalisador comercial de Pt/C. No entanto, no potencial de 0,90 V, o catalisador comercial de PtV/C mostrava uma intensidade da linha branca inferior à intensidade da linha do catalisador comercial de Pt/C. Assim, os autores concluíram que a presença de vanádio na fase liga preenchia a banda d da Pt. Entretanto, a análise do efeito eletrônico de vanádio incorporado à fase liga foi feito utilizando somente dois potenciais. Do outro lado, a medida de DXAS é uma medida muito mais rápida que a XAS, o que poderia influenciar os dados caso os catalisadores não tenham boa estabilidade sob polarização.

Como a figura 24 apresenta, a taxa com que a banda se esvazia em função do potencial é menor para o catalisador de PtV suportado do que para o catalisador comercial de Pt/C. Isso pode sugerir que, no trabalho de Santos et al.³⁵, o catalisador comercial de PtV/C apresentaria um leve esvaziamento da banda em baixos potenciais e então o efeito aparente de preenchimento da banda só seria observado em potenciais elevados.

Como no catalisador de PtV/C sintetizado neste trabalho somente 5% do vanádio é incorporado a fase liga, e considerando que Yano et al.¹⁷, por meio de análises de ICP, verificaram que o vanádio adicionado na síntese pelo método do poliol não é perdido, é possível que haja uma quantidade significativa de óxidos de vanádio no catalisador de PtV/C.

O efeito de esvaziamento na banda d da Pt promovido pela presença de óxidos foi um efeito observado por Godoi et al.⁷⁸ em ligas de PtRu suportadas em carbono. A partir da análise dos resultados obtidos por DXAS e XPS (“X-ray

photoelectron spectroscopy”), os autores observaram que os óxidos de rutênio apresentam o efeito de promover o esvaziamento da banda.

Assim, é possível que o efeito pronunciado de esvaziamento da banda d da Pt, em relação ao observado com o catalisador comercial de PtV/C, esteja relacionado à presença de uma significativa quantidade de óxidos de vanádio.

4.1.8.2 Efeito da temperatura na ocupação da banda d da Pt para o catalisador de PtV/C

Para o catalisador de PtV/C, espectros de absorção de raios X dispersivos foram também obtidos com o intuito de analisar mudanças na ocupação da banda d da Pt com o aumento da temperatura. Os espectros foram obtidos nas temperaturas de 25, 40, 60 e 80 °C nas polarizações de 0,4; 0,6; 0,8; 0,9 e 1,0 V. Para fins comparativos, as mesmas condições foram mantidas e espectros do catalisador comercial de Pt/C foram obtidos.

A compreensão do efeito da temperatura sobre a ocupação da banda d da Pt é interessante do ponto de vista prático, já que as células do tipo PEMFC operam em torno de 80 ° C. Assim, analisar o efeito eletrônico na temperatura de operação bem como sua mudança no decorrer do aquecimento é importante para o desenvolvimento de eletrocatalisadores destas células.

A figura 25 apresenta os espectros obtidos nas temperaturas de 25 e 80 ° C para o catalisador de PtV/C polarizada em 1,0 V. É observado um aumento na intensidade da linha branca para a temperatura de 80 ° C.

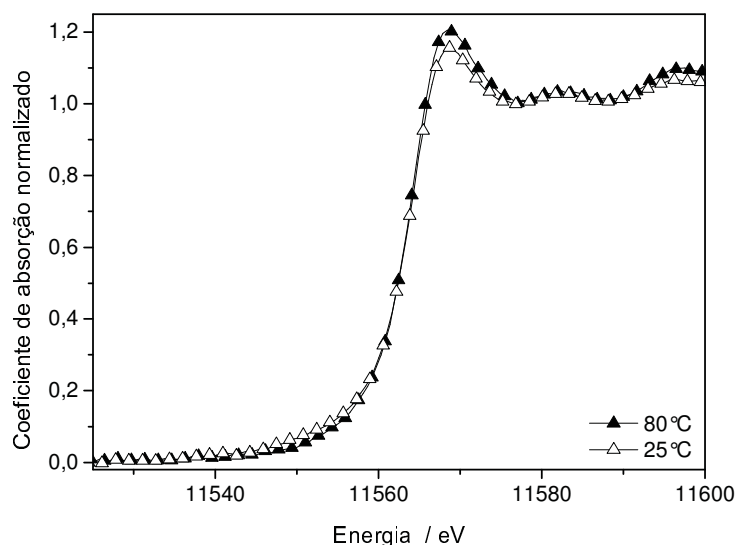


Figura 25: Espectros de absorção de raios X dispersivos para o catalisador de PtV/C polarizado em 1,0 V nas temperatura de 25 e 80 °C.

Conforme a análise da ocupação da banda descrita por Shukla et al.^{97,98} a partir da subtração do arco tangente do espectro de absorção, descrito na seção anterior, os espectros obtidos para o catalisador de PtV/C nas temperaturas e polarizações citadas, bem como os espectros obtidos para o catalisador comercial de Pt/C (nas mesmas condições), foram tratados de forma a obter o valor de integração da curva lorentziana.

A figura 26 resume o conjunto dos resultados, apresentando os valores das intensidades integradas em todas as temperaturas e potenciais medidos para o catalisador de PtV/C. Considerando um potencial fixo, o aumento da temperatura a 40° C já mostra que há um efeito acentuado de esvaziamento da banda (maiores valores de intensidade integrada) em comparação com a temperatura de 25°C. Quando a temperatura é aumentada até 60° e até 80° C, as variações na ocupação da banda não são pronunciadas, havendo pouca diferença em relação à temperatura de 40°C.

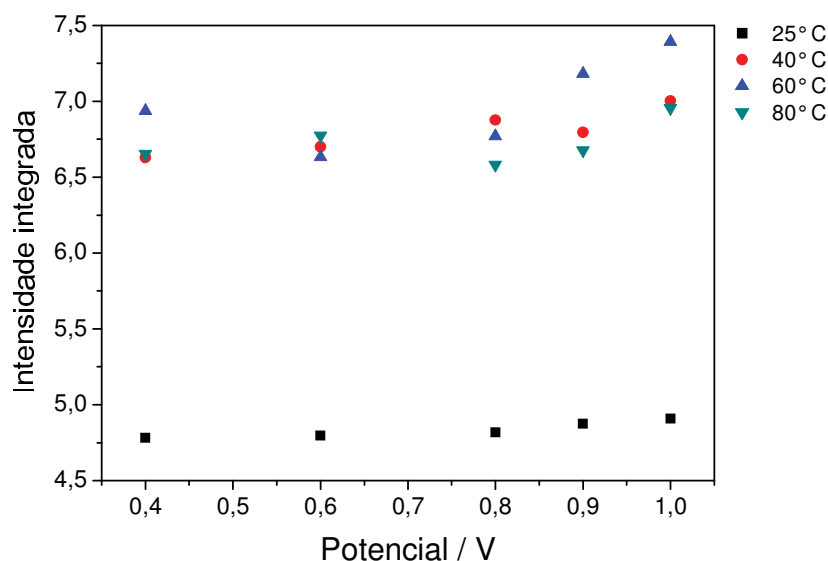


Figura 26: Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial e da temperatura para o catalisadores de PtV/C.

Entretanto, em uma mesma temperatura, as variações na ocupação da banda em função do potencial não apresentam uma tendência clara. A temperatura de 25°C é bem definida que o aumento do potencial reflete em um maior esvaziamento da banda, mas isso não é observado para as demais temperaturas. É possível que com a mudança de temperatura, sobre o catalisador de PtV/C, o efeito eletrônico seja uma mistura de contribuições dos óxidos de vanádio presentes e da adsorção de espécies oxigenadas sobre sítios de Pt adjacentes a sítios de vanádio.

A figura 27 apresenta os valores de intensidade integrada para o catalisador comercial de Pt/C da mesma forma que a figura 26, para fins comparativos.

Para o catalisador de Pt/C, a um potencial fixo, o aumento da temperatura gera um esvaziamento da banda d da Pt que aumenta em função do aumento da temperatura. É interessante notar que as intensidades integradas são similares nas temperaturas de 40 e 60°C.

Quando os valores de integração são analisados a uma mesma temperatura, observa-se que há um esvaziamento da banda que aumenta em função do aumento de potencial. Esta tendência se mantém independente da temperatura. Nas temperaturas de 40 e 60°C, os estados de ocupação da banda são semelhantes em todos os potenciais. Na temperatura de 80°C, além da menor ocupação da banda

observada, o aumento do potencial promove estados de ocupação menos preenchidos.

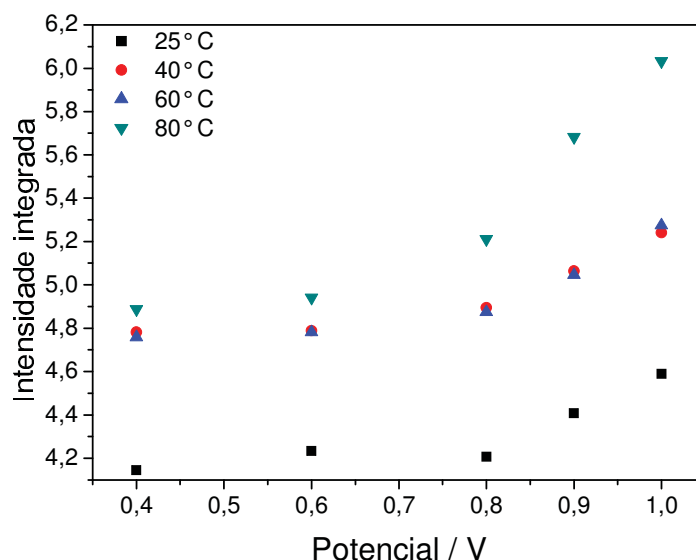


Figura 27: Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial e da temperatura para o catalisadores de Pt/C.

Diferentemente do que foi observado para o catalisador de PtV/C, o catalisador de Pt/C apresenta uma tendência clara na ocupação da banda d da Pt com o aumento da temperatura e do potencial. Aumentos na temperatura e potencial promovem um maior esvaziamento da banda.

4.2 Catalisador de PtV/C preparado pela adição do segundo agente redutor durante o processo de nucleação

Nessa seção se apresentam os resultados obtidos variando-se as condições de adição do segundo redutor na síntese das nanopartículas de PtV. Foi mantida a composição nominal 50:50, utilizou-se o segundo agente redutor (trietilborohidreto de lítio) durante o processo de nucleação e crescimento da Pt (entre 180 - 185° C), como descrito na seção 3.1 e esquematizado pela figura 4. Esta alteração no meio de síntese teve como objetivo verificar a possibilidade de se obter nanopartículas de PtV com maior incorporação de vanádio na fase liga, já que o catalisador descrito na seção anterior só continha 5% de vanádio na fase liga.

Nesta seção, para facilitar a distinção entre os catalisadores preparados pelas duas rotas, PtV/C refere-se ao catalisador descrito na seção anterior (4.1) enquanto que o catalisador obtido realizando modificações nas condições de adição do segundo redutor será denominado de PtV/C (MA). Comparações entre as propriedades dos dois catalisadores também serão apresentadas nesta seção.

4.2.1 Difratometria de raios X

As características físicas do catalisador de PtV/C (MA) foram investigadas por meio da análise dos dados de DRX. A figura 28 apresenta o difratograma obtido para o catalisador de PtV/C (MA). O difratograma do catalisador de PtV/C é apresentado na figura 28 por fins comparativos.

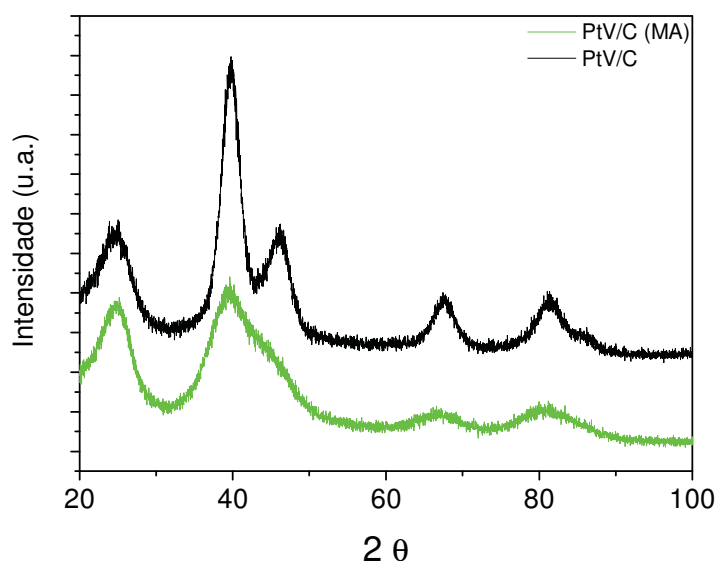


Figura 28: Difratogramas de raios X do catalisador de PtV/C (MA) e do catalisador de PtV.

O difratograma obtido para o catalisador de PtV/C (MA) apresenta sinais de difração correspondentes à estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt (JCPDS 4-802) da mesma forma que o catalisador de PtV/C. Como descrito na seção 4.1.2, o pico largo ao redor de 25° em 2θ corresponde ao plano (002) da estrutura cristalina do grafite e os picos referentes à estrutura da platina aparecem em 2θ nos valores de 40°; 46°; e 67,5°. sendo atribuídos aos planos (111), (200) e (220), respectivamente.

No entanto, quando comparado o difratograma do catalisador de PtV/C (MA) com o catalisador de PtV/C, é observado que os sinais referentes ao plano (111) e (200) se apresentam quase como um único sinal. Esta observação é decorrente do pequeno tamanho de cristalito que o material de PtV/C (MA) apresenta sendo este da ordem de 1,6 nm. A tabela 4 apresenta os resultados obtidos para o catalisador de PtV/C (MA), bem como os resultados já apresentados do catalisador de PtV/C para fins comparativos. Deve-se notar, no entanto, que os valores de parâmetro de rede e distância Pt-Pt não são razoáveis, pois são maiores que o esperado em razão de que o pico de difração aparece descolado para valores menores de 2θ , provavelmente devido à baixa cristalinidade da amostra.

Tabela 4: Características físicas obtidas por DRX do catalisador de PtV/C (MA) e do catalisador de PtV/C.

Catalisador	2θ (2 2 0)	Parâmetro de Rede (Å)	Distância Pt-Pt (Å)	Vanádio na fase liga (%)	Tamanho de cristalito (nm)
PtV/C (MA)	66,90	3,952	2,794	-	1,6
PtV/C	67,59	3,917	2,770	4,5	2,8

O tratamento dos sinais para o catalisador de PtV/C (MA), em especial do plano (220), é dificultado pela baixa definição dos sinais devida ao pequeno tamanho de cristalito observado para este material. Os difratogramas obtidos para este material parecem apresentar um deslocamento dos sinais dos planos da Pt fcc para menores valores em 2θ , em contraste com o resultado observado para o catalisador de PtV/C que apresenta deslocamentos para maiores valores em 2θ . Desta forma, não se pode estimar a composição da fase liga já que o parâmetro de rede do catalisador de PtV/C (MA) parece apresentar um valor superior ao da Pt pura. Por essa razão, e considerando os valores de parâmetro de rede do diagrama de fases do sistema binário Pt:V reportado por Waterstrat⁹⁰, não há como dizer que o material preparado apresenta vanádio incorporado a fase liga. É possível que ao realizar a adição do segundo agente redutor durante o processo de nucleação e crescimento da Pt se aumente o número de núcleos de Pt formados, não promovendo a redução do vanádio. Este aumento no número de núcleos resulta em um tamanho de cristalito inferior ao catalisador de PtV/C conforme observado na tabela 4.

Considerando o difratograma do catalisador de PtV/C (MA), o fato de que os sinais referentes aos planos (111) e (200) se apresentam como um único sinal, também é explicado pelo pequeno tamanho de cristalito. Um pequeno tamanho de cristalito reflete em não haver planos bem definidos para o material frente ao tamanho do retículo cristalino e tão logo, não há definição dos planos e nem dos sinais referentes aos mesmos¹⁶.

4.2.2 Caracterização eletroquímica

Utilizando a técnica de voltametria cíclica, as propriedades eletroquímicas do catalisador de PtV/C (MA) foram obtidas em meio ácido. A figura 29 apresenta as voltametrias cíclicas obtidas para o catalisador de PtV/C (MA) e para o catalisador de PtV/C para fins comparativos.

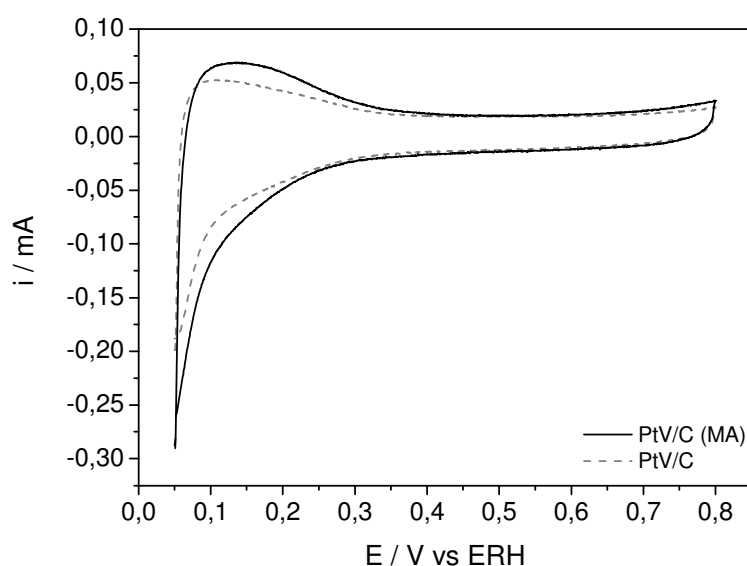


Figura 29: Voltametria cíclica do catalisador de PtV/C (MA) e do catalisador de PtV/C obtidos em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A partir da voltametria cíclica para o catalisador de PtV/C (MA), em comparação com a voltametria cíclica do catalisador de PtV/C, observa-se que há um pequeno aumento na carga referente aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio. Este aumento de carga pode estar relacionado ao pequeno tamanho de cristalito observado para o catalisador de PtV/C (MA). A falta de definição dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio não pode ser considerada

evidência da incorporação de V, pois poderia estar ocasionada pela não definição dos planos cristalinos da Pt. Assim, não se considera que o material apresenta redução da carga nestes processos da mesma forma que para o catalisador de PtV/C, onde a diminuição da carga estaria relacionada com a presença de vanádio na superfície.

4.2.3 Atividade catalítica frente à RRO

Utilizando a técnica de eletrodo disco rotatório, curvas de corrente-potencial foram obtidas para verificar a atividade catalítica do catalisador de PtV/C (MA). A figura 30 apresenta as curvas de corrente-potencial obtidas para o catalisador de PtV/C (MA) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com uma velocidade de rotação do eletrodo de trabalho em 2500 rpm.

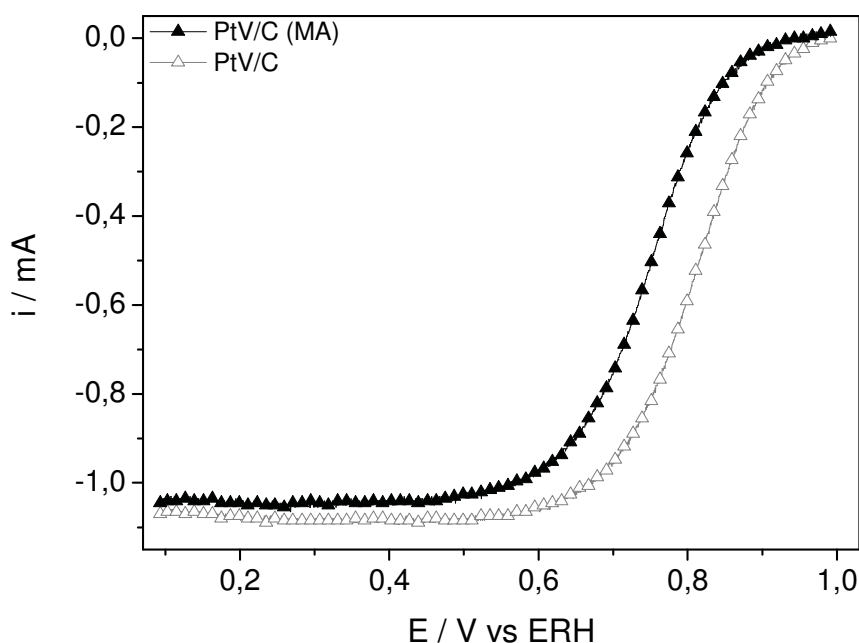


Figura 30: Curva corrente-potencial para a RRO do catalisador de PtV/C (MA) em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 . $\omega = 2500 \text{ rpm}$, $T = 25^\circ \text{C}$, e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. Para fins comparativos, a curva corrente-potencial para a RRO para o catalisador de PtV/C foi adicionada a figura.

A figura 30 mostra que a atividade catalítica observada para o catalisador de PtV/C (MA) é inferior a do catalisador de PtV/C. Esta atividade inferior pode estar relacionada ao pequeno tamanho de cristalito, a não definição dos planos cristalinos

(que interfere no espaçamento entre os átomos de Pt) e a não incorporação de vanádio a fase liga.

4.3 Estudo de tratamentos térmicos em catalisadores de PtV/C

Uma vez que a modificação de adicionar o segundo agente redutor durante o processo de nucleação da Pt no método do poliol não promoveu incorporação de vanádio, tratamentos térmicos em atmosfera redutora utilizando um forno tubular foram realizados com o objetivo de aumentar a incorporação de vanádio na fase liga do catalisador de PtV/C, descrito na seção 3.1, esquematizado pela figura 3 e com seus resultados apresentados na seção 4.1. As temperaturas de tratamento utilizadas para este catalisador foram de 150°, 200° e 300° C em atmosfera de hidrogênio puro.

4.3.1 Microscopia eletrônica de Transmissão para os catalisadores de PtV/C tratados

A figura 31 apresenta as micrografias de MET e os histogramas de distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores de PtV/C tratados às temperaturas de 150°, 200° e 300° C.

As micrografias mostram que para todos os catalisadores tratados, a dispersão sobre o suporte continua homogênea. É observado também que, após o tratamento térmico, a distribuição de tamanho mostra-se mais larga e o tamanho médio de partícula para os catalisadores tratados aumenta de 3,7 nm ($\pm 0,3$) para 3,9 ($\pm 0,5$) nm quando tratado a 150° C, para 4,0 ($\pm 0,6$) nm quando tratado a 200°C e para 4,5 ($\pm 0,7$) nm quando tratado a 300° C.

Aumento no tamanho médio das partículas e distribuições de tamanho mais largas em função do aumento da temperatura são características observadas quando ligas binárias de Pt são tratadas termicamente^{29,34,35,39,78}. Isso ocorre devido à sinterização das partículas com o aumento da temperatura.

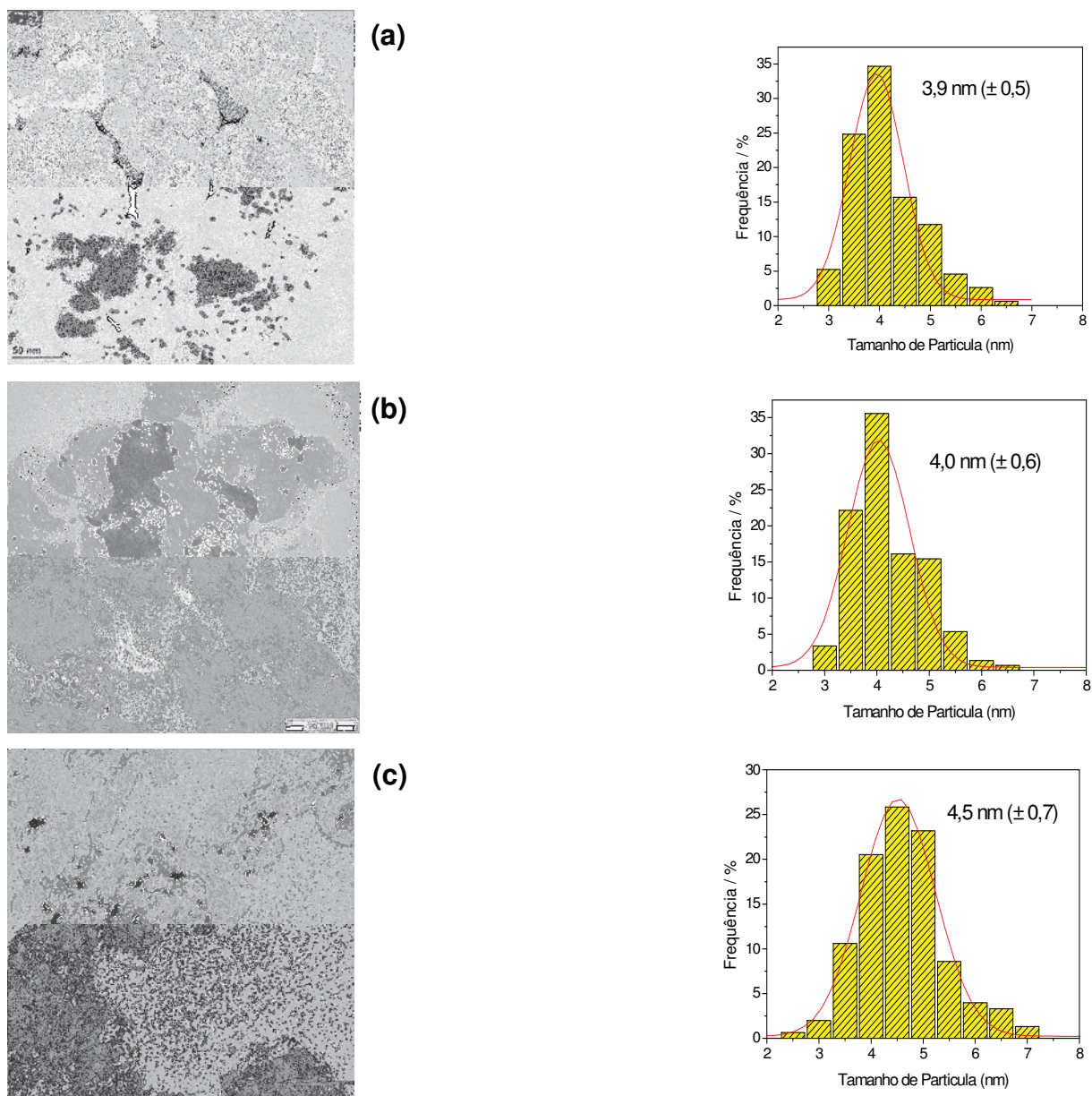


Figura 31: Microscopia eletrônica e distribuição de tamanho de partícula dos catalisadores PtV/C tratados termicamente em (a) 150° C, (b) 200° C e (c) 300° C.

4.3.2 Difratometria de raios X

As características físicas dos catalisadores de PtV/C tratados termicamente foram investigadas por difratometria de raios X. A figura 32 apresenta os difratogramas obtidos para os catalisadores de PtV/C tratados. O difratograma do catalisador de PtV/C como preparado é apresentado na figura 32 com fins comparativos.

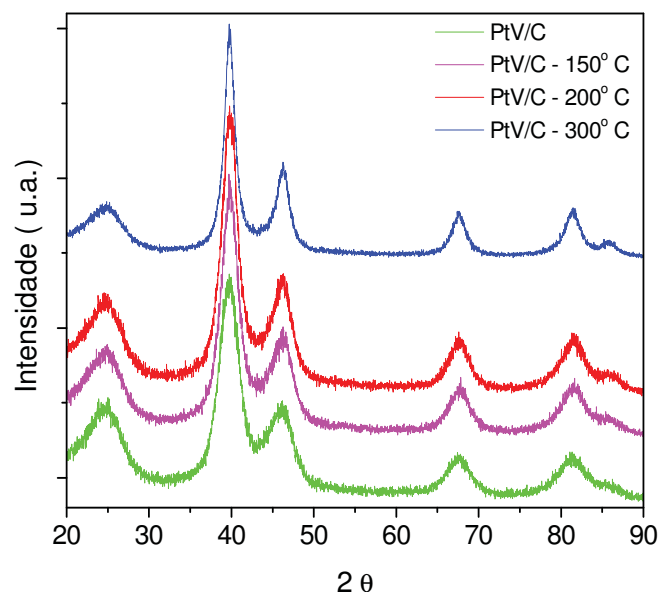


Figura 32: Difratogramas de raios X dos catalisadores de PtV/C tratados termicamente e do catalisador de PtV como preparado.

Os difratogramas obtidos para os catalisadores de PtV/C tratados termicamente apresentam sinais de difração correspondentes à estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt (JCPDS 4-802) da mesma forma que o catalisador de PtV/C como preparado (descrito na seção 4.1.2). É observado nos difratogramas obtidos para os catalisadores de PtV/C tratados que há um ligeiro deslocamento em 2θ nos sinais dos planos da Pt em relação ao catalisador de PtV/C. Como forma de melhor mostrar esse deslocamento em 2θ , a figura 33 apresenta o sinal do plano (220) da Pt para os catalisadores de PtV/C tratados e para o catalisador de PtV/C como preparado. Na figura, também é mostrado o sinal do plano (220) para o catalisador comercial de Pt/C para facilitar a visualização do deslocamento dos planos para os catalisadores de PtV/C.

Utilizando o sinal do plano (220) da Pt, os parâmetros físicos dos catalisadores de PtV/C tratados foram determinados. A tabela 5 apresenta os resultados obtidos a partir da análise por DRX dos catalisadores de PtV/C tratados em 150°, 200° e 300° C e do catalisador de PtV/C como preparado.

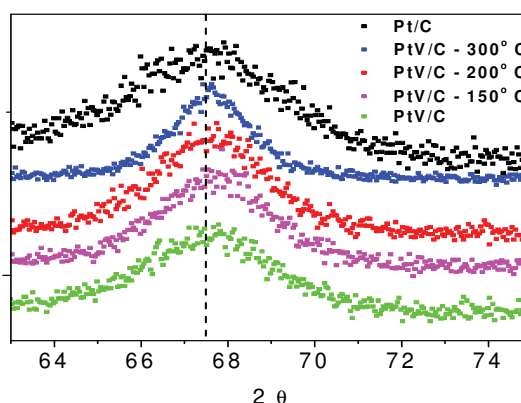


Figura 33: Detalhe no sinal do plano (220) da Pt para os catalisadores de PtV/C tratados e para o catalisador de PtV/C como preparado. Os dados para Pt/C se incluem para comparação.

Tabela 5: Características físicas obtidas por DRX dos catalisadores de PtV/C tratados termicamente e do catalisador de PtV/C como preparado.

Catalisador	2 θ (2 2 0)	Parâmetro de Rede (Å)	Distância Pt-Pt (Å)	Vanádio na fase liga (%)	Tamanho de cristalito (nm)
PtV/C	67,59	3,917	2,770	4,5	2,8
PtV/C 150° C	67,66	3,913	2,767	5,7	3,2
PtV/C 200° C	67,63	3,914	2,768	5,2	3,1
PtV/C 300° C	67,62	3,915	2,769	4,9	4,5

Os resultados obtidos por DRX para os catalisadores de PtV/C tratados apresentam pequenos deslocamentos dos sinais dos planos da Pt para maiores valores de 2θ em comparação ao catalisador de PtV/C sem nenhum tratamento. Estes pequenos deslocamentos indicam que os tratamentos térmicos promovem uma pequena incorporação de vanádio na fase liga. A incorporação de vanádio na fase liga para os catalisadores de PtV/C tratados varia em pequenas quantidades dependendo da temperatura utilizada. Para a temperatura de 150° C observa-se uma maior incorporação de vanádio, cerca de 5,7 %, em comparação com o catalisador como preparado. Diferentemente do esperado, com o aumento da temperatura para 200° e 300° C a incorporação de vanádio na rede cristalina da Pt diminui para 5,2 e 4,9 % respectivamente. A variação na incorporação de vanádio na fase liga para os catalisadores tratados promove mudanças nos parâmetros de rede e na distância interatômica dos átomos de Pt, sendo uma maior contração da rede cristalina ocasionada pela maior incorporação de vanádio.

Adicionalmente, com o aumento da temperatura de tratamento, o tamanho médio de cristalito dos catalisadores aumenta da mesma forma que foi observado para os tamanhos médios de partícula por MET. Para as temperaturas de 150° e 200° C, o tamanho de cristalito é similar (3,2 e 3,1 nm respectivamente) e é pouco maior que o tamanho de cristalito obtido para o catalisador de PtV/C como preparado. Para a temperatura de 300° C, é observado um pronunciado aumento no tamanho de cristalito sendo que este material apresenta um tamanho de cristalito de 4,7 nm.

Maiores tamanhos de cristalito são decorrentes da sinterização das partículas com a temperatura de tratamento utilizada. Esse crescimento das partículas tem sido observado em trabalhos reportados na literatura que envolvem tratamentos térmicos de nanopartículas binárias de Pt com o objetivo de modificar as características físico-químicas e eletrocatalíticas dos materiais^{29,34,35,39,78}.

4.3.3 Caracterização eletroquímica

As propriedades eletroquímicas dos catalisadores de PtV/C tratados foram obtidas em meio ácido utilizando a técnica de voltametria cíclica. A figura 34 (a) apresenta as voltametrias cíclicas obtidas para os catalisadores de PtV/C tratados bem como a voltametria cíclica do catalisador PtV/C como preparado para fins comparativos enquanto que a figura 34 (b) apresenta o detalhe na região do processo de dessorção de hidrogênio para os mesmos catalisadores.

Para os catalisadores tratados em atmosfera redutora, o perfil voltamétrico difere do catalisador de PtV/C como preparado. Observa-se nas voltametrias cíclicas dos catalisadores de PtV/C tratados uma maior definição dos picos dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio (região entre 0,05 – 0,4 V), aumentando a semelhança entre os perfis voltamétricos dos catalisadores de PtV/C tratados e o do Pt/C comercial (figura 8). Essa definição dos picos indica a formação de uma ou mais camadas de Pt (enriquecimento superficial de Pt) decorrente da difusão de Pt do interior até a superfície das nanopartículas³⁹.

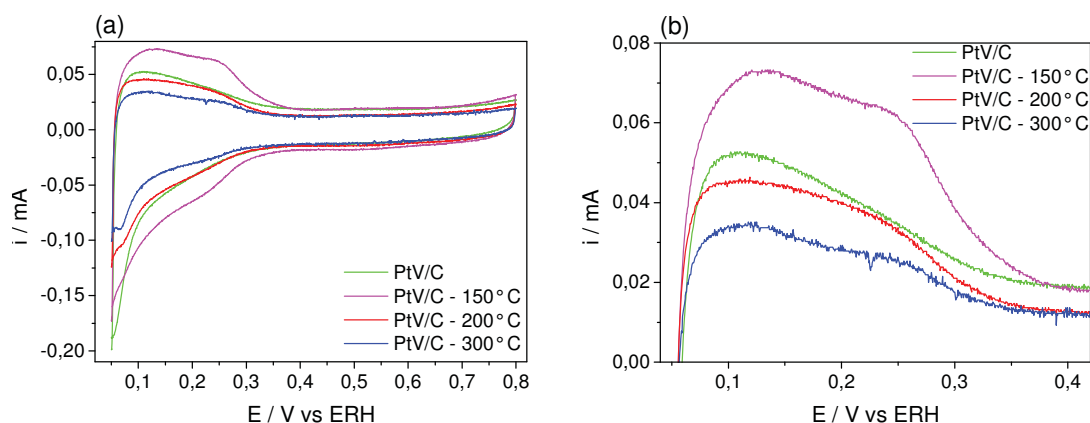


Figura 34: (a) Voltametrias cíclicas dos catalisadores de PtV/C tratados e do catalisador de PtV/C como preparado obtidos em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Detalhe da região do processo de dessorção de hidrogênio dos catalisadores PtV/C.

Em relação à variação de carga frente ao enriquecimento de Pt, o catalisador tratado em 150° C apresenta um aumento na carga quando comparado ao catalisador de PtV/C como preparado. Apesar do material tratado a 150° C apresentar a maior incorporação de vanádio na fase liga, o efeito do enriquecimento superficial de Pt neste material se apresenta bem mais acentuado que nos demais materiais tratados.

Para as amostras tratadas em 200° e 300° C ocorre uma diminuição nas cargas dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio em comparação com o catalisador de PtV/C, o que pode estar associado a mudanças estruturais promovidas por uma maior incorporação de vanádio na fase liga e por um menor enriquecimento superficial de Pt.

4.3.4 Atividade catalítica e aspectos gerais para a RRO nos catalisadores de PtV/C tratados termicamente

As atividades catalíticas dos catalisadores de PtV/C tratados termicamente foram investigadas por meio da técnica de eletrodo disco rotatório (ERD). A figura 35 apresenta as curvas de corrente-potencial em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com oxigênio para os catalisadores de PtV/C tratados e para o catalisador

de PtV/C, para fins comparativos. Em todas as medidas, os eletrodos de trabalho foram preparados com $28 \mu\text{g}$ de metal / cm^2 de eletrodo.

É observado a partir das curvas de corrente-potencial que o catalisador de PtV/C tratado a 150°C tem uma resposta eletrocatalítica superior a todos os demais materiais de PtV. Esta melhora, que se evidencia nas maiores correntes medidas, pode ser o resultado das mudanças estruturais (como variações no parâmetro de rede e na distância interatômica entre os átomos de platina) promovidas pela maior incorporação de vanádio na fase liga. Outro efeito que pode estar associado à maior atividade deste material é o maior enriquecimento superficial de Pt em relação aos demais materiais. A combinação destes dois efeitos, um aumento no número de sítios de Pt na superfície e as variações estruturais, pode ser a causa do aumento da corrente de RRO medida para este catalisador.

É observado que o catalisador de PtV/C tratado a 200°C apresenta uma atividade ligeiramente inferior ao catalisador de PtV/C como preparado enquanto que o catalisador tratado a 300°C apresenta a menor atividade catalítica, provavelmente devido a seu tamanho de partícula que é muito maior que nos demais materiais.

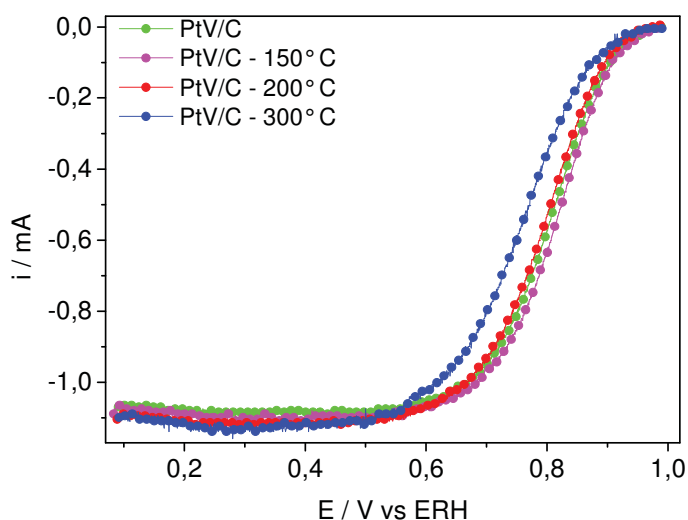


Figura 35: Curvas corrente-potencial para a RRO para os catalisadores de PtV/C tratados e para o catalisador de PtV/C como preparado em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$, $\omega = 2500 \text{ rpm}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Para melhorar apresentar as diferenças nas atividades catalíticas destes materiais, a figura 36 apresenta as densidades de corrente cinética, em $0,90$ e $0,85 \text{ V}$, corrigidas por área geométrica do eletrodo de trabalho para os catalisadores de

PtV/C tratados. A figura 36 ainda inclui as densidades de corrente cinética do catalisador de PtV/C como preparado e do catalisador comercial de Pt/C.

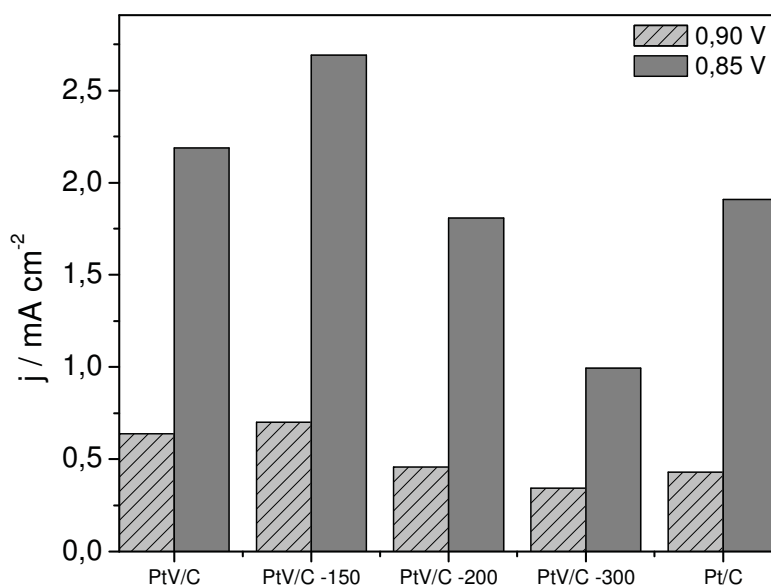


Figura 36: Densidades de corrente cinética de RRO para os catalisadores de PtV/C nos potenciais de 0,90 e 0,85 V normalizadas por área geométrica.

As densidades de corrente cinética, em 0,90 e 0,85 V, também foram normalizadas pela área de Pt eletroquimicamente ativa de cada catalisador conforme apresentado na figura 37. É observado que todos os catalisadores de PtV/C tratados apresentam atividades catalíticas intrínsecas superiores a Pt pura. No entanto, o catalisador tratado a 150°C apresenta a menor atividade catalítica intrínseca entre os tratados. Isso é consequência de que o enriquecimento de Pt da superfície é muito acentuado neste catalisador que, obviamente, resulta numa maior área ativa de Pt em relação aos demais materiais tratados, ou seja, a corrente medida é alta fundamentalmente em razão da alta área de Pt. Considerando apenas a atividade intrínseca, o catalisador sem nenhum tratamento ainda apresenta a melhor atividade.

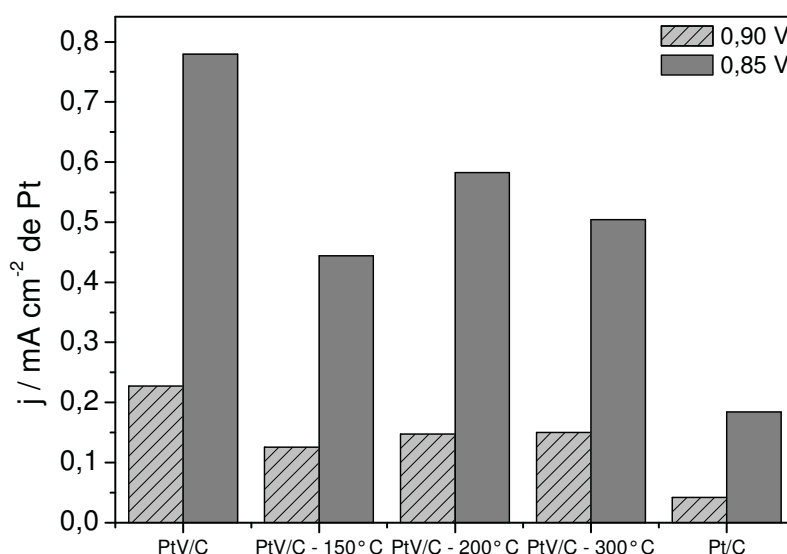


Figura 37: Densidades de corrente cinética de RRO para os catalisadores de PtV/C nos potenciais de 0,90 e 0,85 V normalizadas por área ativa.

Santos et al³⁵ realizaram estudos de atividade catalítica para a RRO em meio ácido com catalisadores comerciais de PtV/C tratados as temperaturas de 300°, 500° e 850° C em atmosfera redutora. Os autores observaram que os materiais tratados em 300° e 500° C apresentavam atividades superiores ao catalisador como recebido enquanto o material tratado a 850°C apresentou uma atividade levemente inferior. A melhora na atividade catalítica foi atribuída a uma maior incorporação de vanádio na liga.

A figura 38 apresenta, para todos os catalisadores tratados, as curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa. As curvas de Tafel dos catalisadores tratados apresentam o mesmo perfil da curva de Tafel do catalisador de PtV/C como preparado, sendo observadas duas regiões lineares: uma com inclinação próxima a -60 mV/dec em baixos sobrepotenciais e uma com inclinação próxima a -120 mV/dec em altos sobrepotenciais. A tabela 6 apresenta os valores dos coeficientes de Tafel para os catalisadores de PtV/C tratados e como preparado.

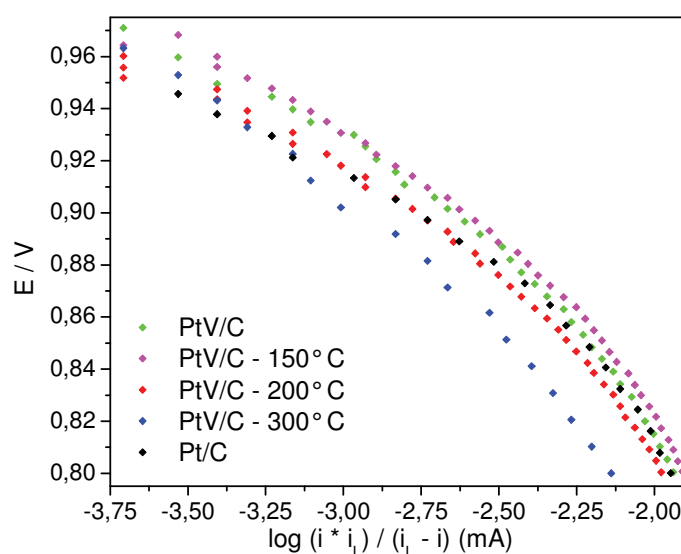


Figura 38: Curvas de Tafel corrigida por transporte de massa para RRO para os catalisadores de PtV/C, tratados termicamente, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . As curvas correspondentes ao catalisador de PtV/C como preparado e ao catalisador de Pt/C são mostradas com fins comparativos.

Os valores dos coeficientes de Tafel para os catalisadores de PtV/C tratados são próximos aos valores obtidos para o material como preparado e para a amostra comercial de Pt/C. Estes valores sugerem que a mudança no mecanismo de adsorção de oxigênio nas regiões de baixos e altos sobrepotenciais para os catalisadores tratados ocorre da mesma maneira que para o catalisador como preparado e para o catalisador de Pt/C, conforme descrito na seção 1.3. Assim, o mecanismo de adsorção segue uma isoterma de Temkin em altos potenciais enquanto que em baixos potenciais o mecanismo muda e segue uma isoterma de Langmuir.

Tabela 6: Valores dos coeficientes de Tafel da RRO para os catalisadores de PtV/C e Pt/C comercial.

Catalisador	Altos sobrepotenciais	Baixos sobrepotenciais
	$-2RT/F$	$-RT/F$
PtV/C 150°C	124	60
PtV/C 200°C	123	62
PtV/C 300°C	117	59
PtV/C	122	61
Pt/C	119	61

A figura 39 apresenta os gráficos de Levich (i_L em função de $\omega^{1/2}$) para os catalisadores de PtV/C e para o catalisador comercial de Pt/C.

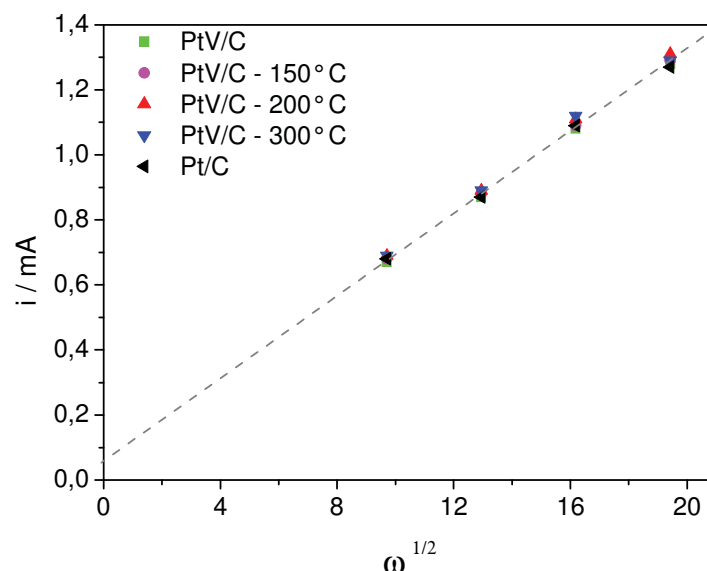


Figura 39: Diagrama de Levich para os catalisadores de PtV/C. Os dados do catalisador comercial de Pt/C foram adicionados à figura para fins comparativos.

Todos os catalisadores de PtV/C apresentam a mesma inclinação que o catalisador de Pt/C, sugerindo que o número de elétrons envolvidos na reação seja o mesmo para todos os catalisadores. A inclinação, encontrada através da regressão linear da equação de Levich, indica que o número de elétrons para os catalisadores de PtV/C tratados é próximo a quatro. Desta forma, analisando os resultados obtidos pelas curvas de Tafel e pelo diagrama de Levich, pode-se concluir que o mecanismo da RRO sobre os catalisadores de PtV/C tratados é o mesmo que sobre a Pt pura.

4.3.5 Atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio em presença de metanol

A atividade catalítica para a RRO em presença de metanol foi avaliada para os catalisadores de PtV/C tratados. A figura 40 apresenta as curvas de corrente-potencial na ausência e na presença de metanol para o catalisador de PtV/C tratado em 150°C e para o catalisador de PtV/C como preparado.

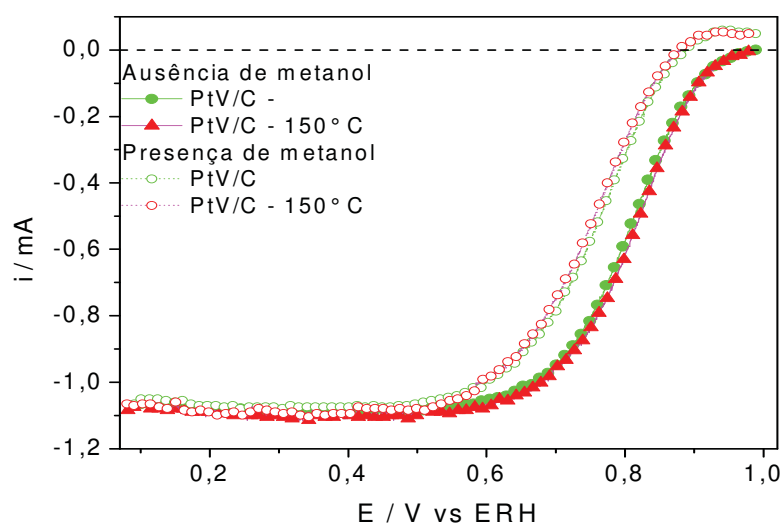


Figura 40: Curvas corrente-potencial para a RRO para o catalisador de PtV/C tratado a 150 °C e para o material como preparado. A solução utilizada foi H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e metanol 0,1 mol. L^{-1} saturada com O_2 . $T = 25^\circ \text{C}$, $\omega = 2500 \text{ rpm}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Em presença de 0,1 mol L^{-1} de metanol, as curvas de polarização apresentam correntes positivas acima de 0,875 V. Isso é observado para todos os catalisadores de PtV/C tratados e mostra que os catalisadores são ativos para a oxidação do metanol.

A figura 41 apresenta as correntes medidas no potencial de 0,85 V para os catalisadores de PtV/C na presença e ausência de metanol.

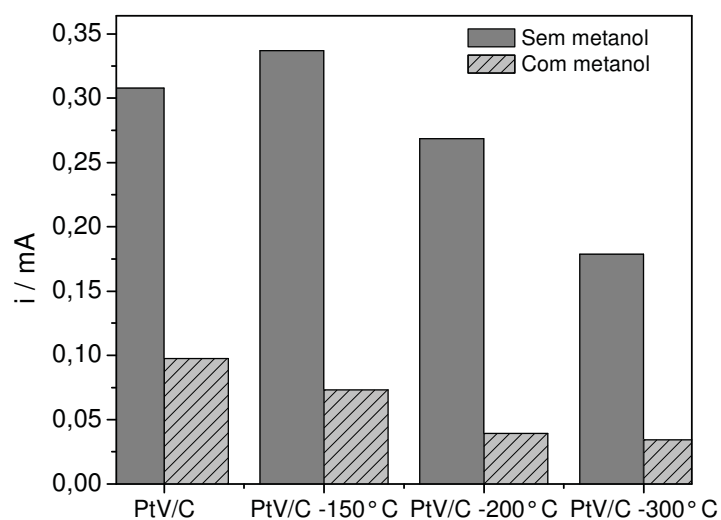


Figura 41: Correntes medidas para os catalisadores PtV/C em 0,85 V em soluções ácidas saturadas com O_2 , na presença e ausência de metanol.

Observa-se que na presença de metanol todos os catalisadores de PtV/C apresentam correntes catódicas menores que as medidas na ausência do álcool, ilustrando a perda de desempenho para a RRO produzida pela oxidação do metanol.

O catalisador tratado em 150° C, mesmo apresentando a maior atividade catalítica na ausência de metanol, apresenta uma perda de desempenho na presença de metanol maior que o material como preparado. Essa perda de desempenho está relacionada com o maior enriquecimento superficial de Pt observado para este catalisador.

4.3.6 Estudos dos efeitos de tratamentos térmicos sobre catalisadores de PtV/C

Para o catalisador de PtV/C, tratamentos térmicos monitorados por DRX foram utilizados com o objetivo de analisar as mudanças estruturais produzidas durante o aquecimento. Esta análise consistiu de tratar amostras do catalisador de PtV/C às temperaturas de 150°, 200° e 300° C em atmosfera mista de H₂(5%)/He sendo o tratamento acompanhado por difratometria de raios X. As temperaturas de tratamento foram escolhidas baseadas nas temperaturas utilizadas nos tratamentos em forno tubular e atmosfera de hidrogênio puro.

A figura 42 apresenta o conjunto de difratogramas, referentes ao pico (220) da Pt, obtidos uma vez que a temperatura de 150° C foi atingida e estabilizada. As características físicas do material submetido a este tratamento estão contidas na tabela 7, juntamente com as do catalisador de PtV/C antes do tratamento (tempo zero na tabela).

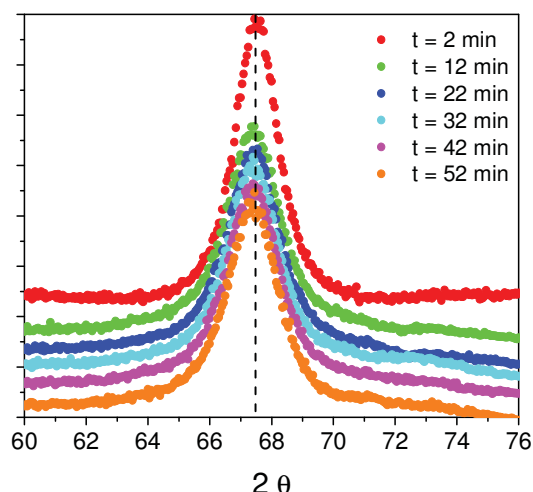


Figura 42: Difratogramas de raios X, referentes ao pico (220) da Pt, obtidos para a amostra de PtV/C tratada a 150° C em atmosfera mista de H₂(5%)/He. Os tempos indicados na figura são referentes ao início da coleta dos difratogramas uma vez que a temperatura foi atingida.

Tabela 7: Características físicas obtidas por DRX do catalisador de PtV/C tratado a 150° C.

Atmosfera:	Tempo (min)	2 θ	Parâmetro de rede	Vanádio incorporado na fase liga
	0	67,56	3,9185	3,3
H ₂ (5%)/He	2	67,51	3,9206	2,4
H ₂ (5%)/He	12	67,52	3,9201	2,6
H ₂ (5%)/He	22	67,52	3,9205	2,4
H ₂ (5%)/He	32	67,52	3,9204	2,5
H ₂ (5%)/He	42	67,52	3,9202	2,5
H ₂ (5%)/He	52	67,52	3,9203	2,5

Os dados da tabela 7 mostram que uma vez atingido o patamar de temperatura de 150° C não ocorrem variações nas propriedades físicas do catalisador em função do tempo de tratamento. Para a temperatura de tratamento de 150° C, o parâmetro de rede, e consequentemente a incorporação de vanádio na fase liga, não apresenta variações significativas. Os resultados obtidos nesse estudo indicam que mudanças estruturais estariam ocorrendo durante a rampa de aquecimento, já que não são observadas mudanças uma vez atingido o patamar de

temperatura (tabela 7). Este comportamento também foi verificado para os tratamentos de 200° C e 300° C.

Como forma de verificar se as mudanças estruturais apresentadas pelos catalisadores de PtV/C tratados nas temperatura de 150°, 200° e 300° C ocorrem durante a rampa de aquecimento foi realizado um tratamento térmico com uma taxa de aquecimento de 2° C min⁻¹. Durante o aquecimento foram coletados difratogramas para o sinal do plano (220) da Pt a cada 18° C no intervalo de temperatura de 30° a 320°. A figura 43 apresenta os difratogramas coletados para o catalisador de PtV/C, como preparado, em função do aumento da temperatura.

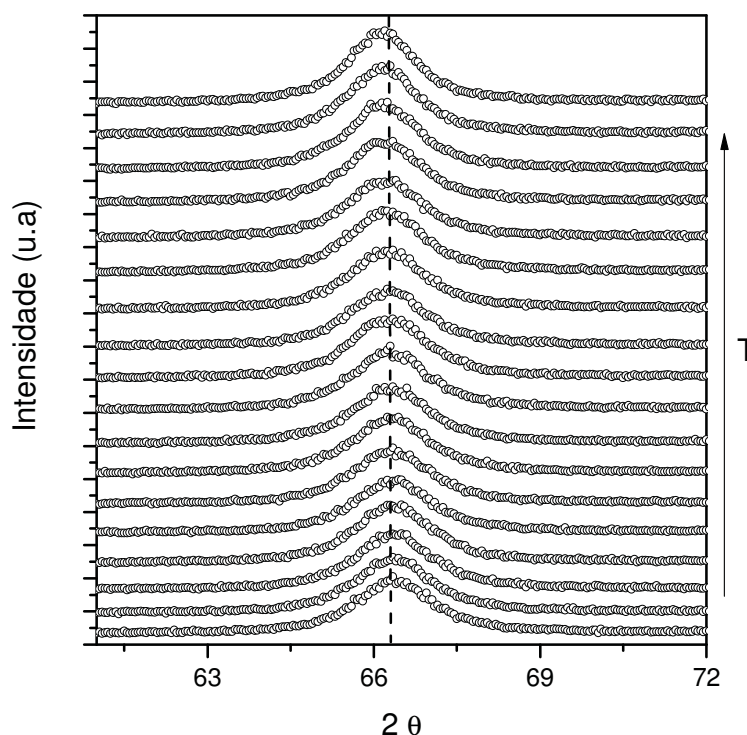


Figura 43: Difratogramas de raios X, referentes ao pico (220) da Pt, obtidos para a amostra de PtV/C durante o aquecimento de 30° a 320° C em atmosfera mista de H₂(5%)/He. A flecha indica o aumento da temperatura durante a coleta dos difratogramas.

Os difratogramas coletados para o catalisador de PtV/C em função do aumento da temperatura mostram que as mudanças estruturais ocorrem gradativamente durante da rampa de aquecimento. É observado que com o aumento da temperatura, há um deslocamento do sinal do plano (220) da Pt para menores valores de 2θ .

A figura 44 apresenta os difratogramas referentes ao pico (220) da Pt obtidos para a amostra PtV/C sem tratamento e para as amostras tratadas nas 3 diferentes temperaturas em atmosfera mista de $H_2(5\%)/He$, após 52 minutos na temperatura do patamar. A tabela 8 apresenta os resultados obtidos a partir destes difratogramas.

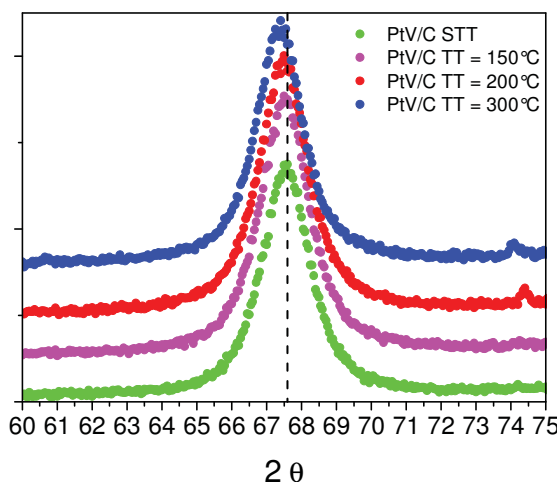


Figura 44: Difratogramas de raios X, referentes ao pico (220) da Pt, obtidos para a amostra de PtV/C e para as amostras de PtV/C tratadas a 150°, 200°, 300° C em atmosfera mista de $H_2(5\%)/He$ após 52 minutos de tratamento.

Tabela 8: Características físicas obtidas por DRX dos catalisadores de PtV/C tratados em diferente temperaturas acompanhados por DRX.

Amostra	Atmosfera:	2 θ	Parâmetro de rede (Å)	Vanádio incorporado na fase liga (%)
PtV/C		67,56	3,9185	3,3
PtV/C 150° C	$H_2(5\%)/He$	67,52	3,9203	2,5
PtV/C 200° C	$H_2(5\%)/He$	67,48	3,9222	1,7
PtV/C 300° C	$H_2(5\%)/He$	67,37	3,9279	0

Observa-se que quanto maior a temperatura de tratamento utilizada, menor é a incorporação de vanádio na fase liga e maior é o parâmetro de rede, sendo que a temperatura de 300° C, não é observada incorporação de vanádio na fase liga e o parâmetro de rede encontrado para esta temperatura é similar ao parâmetro de rede do catalisador Pt/C comercial (3,927 Å). Uma explicação para essa segregação de vanádio em função da temperatura provém do estudo do diagrama de fases do sistema binário PtV levantado por primeiramente por Waterstrat⁹⁰ em 1973 e

complementado por Okamoto⁹² em 2009 quando outras fases desconhecidas, como por exemplo a fase metaestável Pt₈V, foram encontradas.

A figura 45 apresenta o diagrama completo para o sistema binário PtV reportado por Okamoto juntamente com as estruturas cristalográficas referentes a cada fase encontrada de acordo com a composição (atômica ou em massa) utilizada.

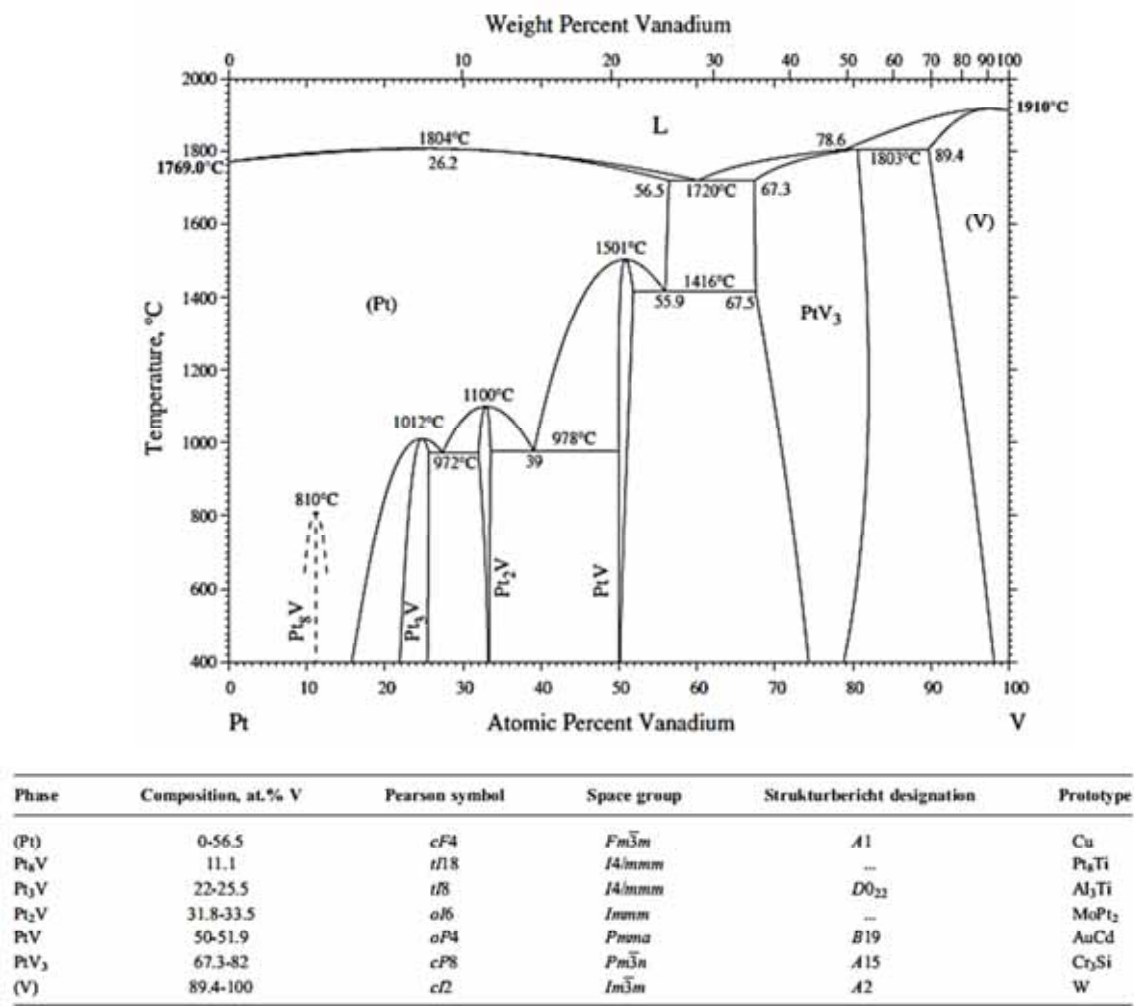


Figura 45: Diagrama de fases para o sistema binário Pt:V e as estruturas cristalográficas referentes a cada fase em função da composição nominal (atômica e massa). Retirado da referência 91.

O diagrama é complexo e apresenta diversas fases para o sistema binário PtV. Estas fases variam em função da composição nominal atômica do sistema e possuem diferentes estruturas cristalográficas. Por exemplo, as fases Pt₂V e PtV são ortorrômbicas enquanto a fase Pt₃V é cúbica e apresenta uma segunda fase Pt₃V (γ') cúbica e metaestável. O diagrama mostra que em todo o intervalo de

composição há regiões onde além de uma fase predominante, outros tipos de estruturas cristalográficas, semelhantes ou não à fase predominante, podem ser encontradas. Por exemplo, para a fase Pt_3V , há as fases Pt_3V , $Pt_3V (\gamma')$ e $Pt (\gamma)$, que são cúbicas de face centrada, além da fase ortorrômbica $Pt_3V (\theta)$. Outro fator que se destaca nesse diagrama é a presença de diversas regiões, de composição nominal atômica inferior a 56,5 %, onde o sistema é bicontínuo, apresentando uma fase de Pt e outra de V caracterizando uma mistura de duas fases. De maneira geral, as fases encontradas na faixa de composição abaixo de 56,5% são as fases: Pt_3V (cúbica), Pt_2V (ortorrômbica), PtV (ortorrômbica). Estas fases são encontradas em intervalos muito curtos em composição nominal atômica, onde o sistema é encontrado com uma única fase sólida. Ainda há uma fase Pt_8V , metaestável, presente na composição em torno de 11% em composição nominal atômica e esta apresenta propriedades ainda não muito claras.

Considerando os tratamentos térmicos acompanhados por difratometria de raios X, a segregação de vanádio com o aumento da temperatura e consequentemente a relaxação da rede cristalina da Pt (aumento dos valores de parâmetro de rede) pode ser explicada baseada na fase presente na composição atômica de cerca de 3%, em porcentagem atômica, de vanádio. Nesta região de composição atômica, o sistema é descrito pela fase $Pt (\gamma)$ do diagrama do sistema binário $Pt:V$. Nesta fase, conforme o diagrama reportado por Waterstrat⁹⁰, a liga de PtV formada tem perfil cristalográfico cúbico de face centrada (fcc) mas apresenta diversas regiões de composição e temperatura onde o sistema se torna bicontínuo (duas fases, uma de Pt e outra de V). Essa bicontinuidade do sistema permite que a liga formada apresente segregação de vanádio do retículo cristalino da Pt como observado para os catalisadores de PtV/C tratados com o acompanhamento de raios X (figuras 43 e 44). Como os diagramas reportados por Waterstrat⁹⁰ e Okamoto⁹² não contêm informações para o sistema binário abaixo de 400 °C, a interpretação da segregação de vanádio observada para os catalisadores de PtV/C tratados com o acompanhamento de raios X é baseada na suposição de que as regiões e fases onde o sistema se torna bicontínuo são as mesmas em temperaturas menores que 400 °C. Quando o sistema binário, formado por uma solução sólida de única fase de PtV , apresenta condições de temperatura favoráveis a ponto do sistema se tornar bicontínuo, o vanádio presente na fase liga é desincorporado do retículo cristalino da Pt . Considerando a composição da fase liga do catalisador de PtV/C antes dos

tratamentos, é possível que as condições de temperatura utilizadas nos tratamentos favoreçam regiões desconhecidas do diagrama onde o sistema seja mais estável na forma bicontínua. Assim, o aumento de temperatura promove a segregação de vanádio em resposta à condição energética em que o sistema necessita se adequar.

Utilizando o diagrama para explicar as mudanças estruturais dos catalisadores de PtV/C tratados em forno tubular em atmosfera de hidrogênio puro, o aumento da incorporação de vanádio a fase liga com o aumento da temperatura tem sua explicação também baseada nas regiões de bicontinuidade do diagrama. A maior incorporação de vanádio a fase liga observado nestes catalisadores de PtV/C tratados é baseada no fato de que ao aquecer o sistema binário Pt:V, o mesmo pode encontrar condições de temperatura em que o sistema se torne bicontínuo. Entretanto, diferente do que ocorre nos catalisadores tratados em atmosfera mista de $H_2(5\%)/He$, uma atmosfera de hidrogênio puro poderia promover a incorporação de vanádio por meio da redução dos óxidos segregados, e então, ao mesmo tempo que o sistema segrega vanádio, o mesmo é reincorporado ao retículo pela atmosfera redutora. Esta sugestão é também baseada no enriquecimento superficial de Pt observado através das voltametrias cíclicas dos catalisadores tratados em hidrogênio puro (figura 34). O enriquecimento de Pt na superfície da partícula pode ocorrer devido à formação de um sistema bicontínuo de Pt e V onde a Pt difunde para a superfície. Assim, o aumento da temperatura em atmosfera fortemente redutora pode permitir que o vanádio seja reincorporado à fase liga ao mesmo tempo que a Pt é difundida para a superfície.

Antolini et al³⁴ utilizaram tratamentos térmicos, em atmosfera de hidrogênio puro, em catalisadores comerciais de PtV/C observaram, por meio da técnica de DRX, que a incorporação de vanádio à fase liga era promovida com o aumento da temperatura. O catalisador comercial de vanádio apresentava, sem nenhum tratamento, 22% de vanádio incorporado na liga. Essa composição caracteriza a fase Pt_3V (fcc) que tem uma região bem definida no intervalo de composição atômica de 22 a 25,5 % de vanádio. Os autores observaram que ao tratar o catalisador de PtV/C a 500° C a incorporação de vanádio na fase liga aumenta para 25% e a estrutura cristalográfica era cúbica de face centrada (fcc). Entretanto, ao realizar o tratamento a temperatura de 850°C, os autores observaram que a incorporação de vanádio a fase liga aumentava para 30% mas havia sinais referentes a duas estruturas: uma Pt_3V (fcc) e outra Pt_2V (fcc). Esta observação pode ser explicada

pelo diagrama do sistema binário de Pt:V. No intervalo de composição atômica de 25,5 a 30% de vanádio, na temperatura de 850° C, duas fases são possíveis de para o sistema binário Pt:V: a fase Pt_3V (fcc) e a fase Pt_2V (fcc), de acordo com o observado pelos autores.

Santos et al³⁵ também utilizaram tratamento térmicos em atmosfera redutora para o catalisador comercial de PtV/C. O catalisador sem nenhum tratamento apresentava uma incorporação de cerca de 32% de vanádio na fase liga (valor baseado no parâmetro de rede reportado de 3.866 Å). Utilizando as temperatura de 300°, 500° e 850° C, os autores observaram que os parâmetros de rede apresentavam os valores de 3.878, 3.880 e 3.875 Å, respectivamente. Estes valores indicam que há uma segregação de vanádio nas temperaturas de tratamento utilizadas. Esta segregação, não discutida pelos autores, ocorre porque o sistema apresenta inicialmente 32% de vanádio, região de composição atômica onde o diagrama mostra a existência de regiões bicontínuas. O aumento da temperatura promove a segregação de vanádio até que o sistema apresente uma incorporação de vanádio dentro da faixa de composição onde o sistema é de única fase (no caso a região está compreendida no intervalo de composição de 22 a 30%).

Desta forma, o uso do diagrama de fase do sistema binário PtV ajuda a compreender as mudanças estruturais observadas para catalisadores de PtV/C submetidos a tratamentos térmicos. No entanto, é necessário lembrar que essa análise é de natureza qualitativa em virtude de que os diagramas de fases são conhecidos apenas para fases estendidas obtidas por fusão.

4.4 Estudo das propriedades fisicoquímicas do catalisador de PtCr/C

A próxima seção apresenta os resultados obtidos para o catalisador de PtCr/C, de composição nominal 50:50, preparado pela metodologia de síntese de poliol como descrita na seção 3.1, e esquematizada pela figura 3. Neste catalisador, um tratamento térmico a 150° C foi realizado com o objetivo de analisar mudanças nas propriedades fisico-químicas deste catalisador. Os resultados obtidos para o catalisador de PtCr/C tratado a 150°C, em atmosfera de hidrogênio puro, também serão apresentados nesta seção.

Em alguns casos, resultados obtidos para o catalisador comercial de Pt/C e para o catalisador de PtV/C serão apresentados com fins comparativos.

4.4.1 Difratometria de raios X

As propriedades físicas do catalisador de PtCr/C, de composição nominal em átomos de 50:50, e do catalisador de PtCr/C tratado a 150° C em atmosfera de hidrogênio puro foram investigadas por meio da técnica de DRX.

A figura 46 mostra o perfil da difração de raios X para o catalisador de PtCr/C juntamente com o perfil do catalisador de PtCr/C tratado a 150° C. As mesmas características descritas para o catalisador de PtV/C, seção 4.1.1, são observadas para os catalisadores de PtCr/C.

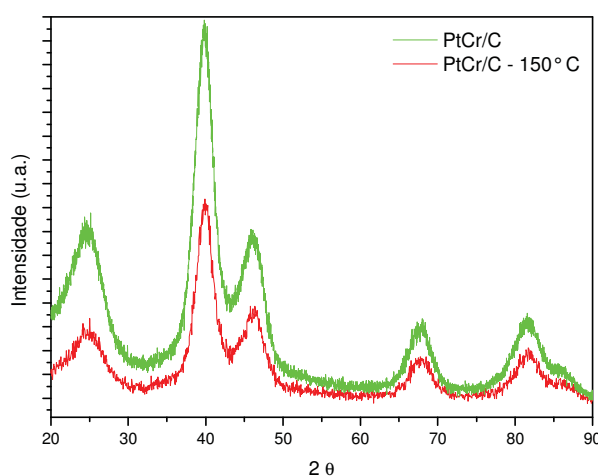


Figura 46: Difratogramas de raios X dos catalisadores de PtCr/C como preparado e tratado a 150° C.

Utilizando as equações 7-11 (seção 4.1.1), a composição nominal, o parâmetro de rede, o tamanho de cristalito e a incorporação de cromo na fase liga foram calculados a partir dos difratogramas obtidos. A incorporação de cromo na fase liga foi calculada utilizando a lei de Vegard (equação 10) onde o valor do parâmetro de rede de 3,90 Å foi encontrado na literatura para uma liga de PtCr/C de composição Pt:Cr igual a 75:25⁹⁹⁻¹⁰¹ sendo a quantidade de segundo metal que está presente na fase liga para o parâmetro de rede da liga Pt:Cr tomado da literatura (α) igual a 0,25.

A tabela 9 apresenta os resultados obtidos por DRX para os catalisadores de PtCr/C onde observa-se que a incorporação de Cr na rede cristalina da Pt é inferior a composição nominal, da mesma forma que foi observado para o catalisador de PtV. A composição da fase liga calculada pela lei de Vegard e o parâmetro de rede

obtido estão de acordo com os resultados reportados por Yang et al.²², que correlacionaram a composição da composição da liga de PtCr utilizando a técnica de EDX (“Energy-dispersive X-ray spectroscopy”) com o parâmetro de rede obtido por DRX, bem como com os valores de composição da fase liga em função do parâmetro de rede do diagrama de fases do sistema binário PtCr, reportado nos trabalhos de Waterstrat¹⁰¹ e de Okamoto⁹⁹.

Tabela 9: Características físicas obtidas por DRX dos catalisadores de PtCr/C como preparado e tratado a 150° C.

Catalisador	2 θ (2 2 0)	Parâmetro de Rede (Å)	Distância Pt-Pt (Å)	Crômio na fase liga (%)	Tamanho de cristalito (nm)
PtCr/C	67,68	3,912	2,766	14,8	2,7
PtCr/C – 150° C	67,76	3,908	2,763	18,5	2,8

Os resultados apresentados na tabela 9 mostram que o tratamento térmico em atmosfera fortemente redutora promove um aumento na incorporação do crômio na fase liga enquanto não varia o tamanho de cristalito.

A tabela 10 apresenta a comparação entre os dados obtidos por DRX para os catalisadores de PtV e PtCr, como preparados e tratados a 150° C. É observado que a incorporação de Cr na liga PtCr é superior a incorporação de V na liga PtV nos catalisadores sem tratamento. Os tamanhos de cristalito para os catalisadores de PtCr/C e PtV/C, como preparados, são os mesmos. Esta maior incorporação de Cr, proporciona uma maior contração da rede de Pt para o catalisador PtCr/C em comparação ao catalisador PtV/C, variando o parâmetro de rede e a distância interatômica dos átomos de Pt quando comparado ao catalisador PtV/C.

Tabela 10: Características físicas obtidas por DRX dos catalisadores de PtCr/C e PtV/C, como preparados e tratados a 150° C.

Catalisador	2 θ (2 2 0)	Parâmetro de Rede (Å)	Distância Pt-Pt (Å)	Crômio na fase liga (%)	Tamanho de cristalito (nm)
PtCr/C	67,68	3,912	2,766	14,8	2,7
PtCr/C – 150° C	67,76	3,908	2,763	18,5	2,8
PtV/C	67,59	3,917	2,770	4,5	2,8
PtV/C 150° C	67,66	3,913	2,767	5,7	3,2

Considerando os catalisadores de PtCr/C e de PtV/C tratados a 150° C, o tratamento térmico promove uma maior incorporação de Cr à fase liga do catalisador de PtCr/C do que a incorporação de V no catalisador de PtV/C. É observado que o tratamento térmico para o catalisador de PtCr/C não altera seu tamanho de cristalito em comparação ao catalisador de PtCr/C como preparado. Já para o catalisador de PtV/C tratado, há um aumento no tamanho de cristalito em comparação ao catalisador de PtCr/C tratado sob as mesmas condições bem como em comparação ao catalisador de PtV/C como preparado.

4.4.2 Caracterização eletroquímica

Utilizando a técnica de voltametria cíclica, as propriedades eletroquímicas do catalisador de PtCr/C foram obtidas em meio ácido. A figura 47 apresenta de forma comparativa as voltametrias cíclicas obtidas para os catalisadores de PtCr/C e de PtV/C, como preparados.

O perfil voltamétrico do catalisador de PtCr/C é similar ao perfil voltamétrico do catalisador de PtV/C. Da mesma maneira que foi observado para o catalisador de PtV/C, a ausência dos picos característicos dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio que ocorrem sobre uma superfície de Pt em meio ácido, são indícios da presença de Cr na superfície e estão de acordo com os perfis voltamétricos de ligas bimetálicas de Pt, conforme descrito na seção 4.1.3.

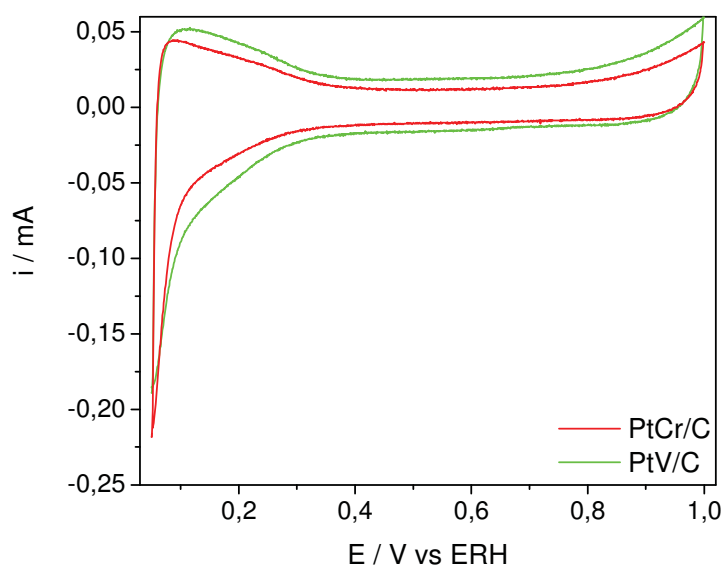


Figura 47: Voltametria cíclica dos catalisadores de PtCr/C e de PtV/C, como preparados, obtidos em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A tabela 11 apresenta as áreas de Pt eletroquimicamente ativa, calculadas a partir das cargas dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio, para os catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150° C. A tabela 11 também inclui as áreas de Pt eletroquimicamente ativa dos catalisadores de PtV/C, como preparado e tratado a 150° C, e do catalisador comercial de Pt para fins comparativos.

Tabela 11: Áreas eletroquimicamente ativas e carga dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio dos catalisadores de PtCr/C, dos de PtV/C e do comercial de Pt/C.

Catalisador	Carga dos processos de Adsorção/dessorção (C)	Área de Pt eletroquimicamente ativa (cm ²)
PtCr/C	$7,56 \times 10^{-6}$	0,72
PtCr/C – 150° C	$6,93 \times 10^{-6}$	0,66
PtV/C	$5,79 \times 10^{-6}$	0,55
PtV/C 150° C	$1,15 \times 10^{-5}$	1,09
Pt/C	$2,23 \times 10^{-5}$	2,13

A tabela 11 mostra que o catalisador de PtCr/C apresenta uma carga nos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio superior ao catalisador de PtV/C. No entanto, quando comparado a carga do catalisador comercial de Pt, o catalisador de PtCr/C ainda apresenta uma diminuição de carga dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio sendo está associada a incorporação de Cr a fase liga.

A área de Pt eletroquimicamente ativa do catalisador de PtCr/C é maior que a área do catalisador de PtV/C mas inferior a área do catalisador de PtV/C tratado a 150° C bem como do catalisador comercial de Pt/C.

A figura 48 apresenta as voltametrias cíclicas obtidas para os catalisadores de PtCr/C como preparado e tratado a 150° C.

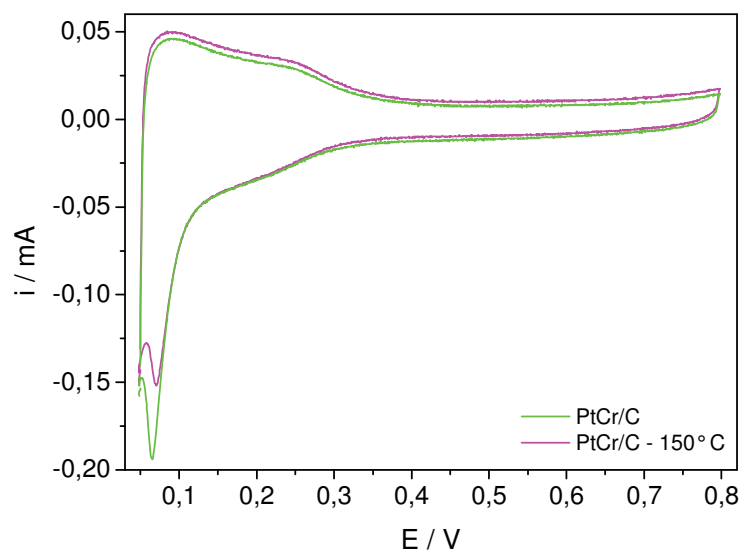


Figura 48: Voltametria cíclica do catalisador de PtCr/C como preparado e do catalisador de PtCr/C tratado a 150°C obtidos em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Para os catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150°C, pequenas variações de carga nos processos de dessorção de hidrogênio são observadas. O aumento na incorporação de Cr, cerca de 4%, diminui a carga destes processos bem como a área de Pt eletroquimicamente ativa. Entretanto, diferente do que foi observado para o catalisador de PtV/C, como preparado e tratado a 150°C (figura 34), não há um aumento na definição dos picos característicos dos processos de dessorção de hidrogênio, o que indica que o tratamento térmico não promove um enriquecimento superficial de Pt para o catalisador de PtCr/C tratado a 150°C.

4.4.3 Atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio

Utilizando a técnica de eletrodo disco rotatório, curvas de corrente-potencial foram obtidas para verificar a atividade catalítica do catalisador de PtCr/C como preparado e tratado a 150°C. A figura 49 apresenta as curvas de corrente-potencial obtidas para os catalisadores de PtCr/C em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com O₂ com uma velocidade de rotação do eletrodo de trabalho em 2500 rpm. Nas medidas, os eletrodos de trabalho continham 28 µg metal por cm² área geométrica de eletrodo.

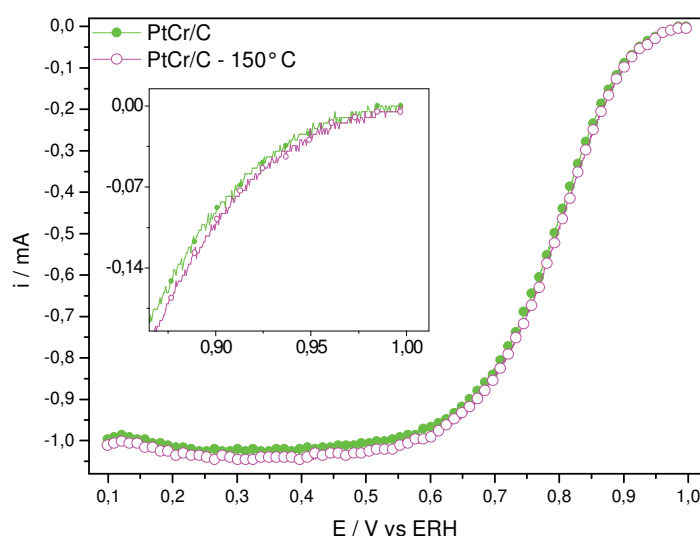


Figura 49: Curva corrente-potencial para a RRO dos catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150°C, em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 . $\omega = 2500$ rpm, $T = 25^\circ\text{C}$, e $v = 5$ mV s^{-1} .

É observado para os catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150°C, que há pequenas diferenças entre as atividades catalíticas. O catalisador de PtCr/C tratado a 150°C apresenta uma atividade catalítica ligeiramente superior ao catalisador como preparado mas, um pequeno aumento da incorporação de Cr na fase liga não promove um aumento pronunciado da atividade catalítica para o catalisador de PtCr/C, como observado para os catalisadores de PtV/C.

A figura 50 compara as curvas de corrente-potencial dos catalisadores de PtCr/C e PtV/C, como preparados. É observado que não há diferenças pronunciadas entre as atividades destes catalisadores. O catalisador de PtV/C é ligeiramente mais ativo para a RRO do que o catalisador de PtCr/C. Pelos dados de DRX, o que diferencia estes catalisadores além do segundo metal são as variações nos parâmetros relacionados à incorporação do mesmo na rede cristalina da Pt (como parâmetro de rede, composição estimada da fase liga e distância interatômica Pt-Pt). Embora as diferenças em parâmetros físicos sejam pequenas, a incorporação do segundo metal é maior para a liga PtCr que para a liga PtV.

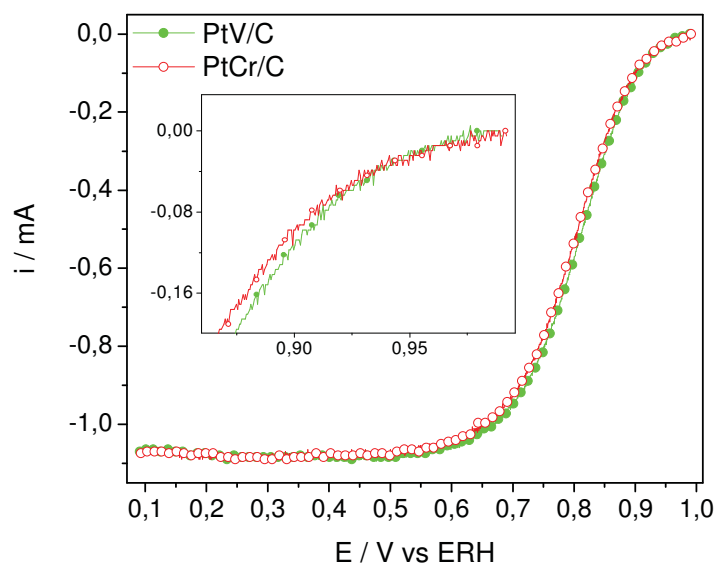


Figura 50: Curva corrente-potencial para a RRO do catalisador de PtCr/C e do catalisador de PtV/C em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 . $\omega = 2500$ rpm, $T = 25^\circ \text{C}$, e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

As correntes cinéticas para a RRO dos catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150°C , foram calculadas utilizando a equação de Koutecky-Levich⁹³ e normalizadas pela área geométrica do eletrodo e pela área de Pt eletroquimicamente ativa (tabela 11). A figura 51 apresenta as correntes cinéticas normalizadas pela área geométrica, em 0,85 V, para os catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150°C . Para fins comparativos entre os tratamentos térmicos, as correntes cinéticas normalizadas pela área ativa para os catalisadores de PtV/C, como preparado e tratado a 150°C , e para o catalisador comercial de Pt foram adicionadas à figura.

A atividade do catalisador de PtCr/C, como preparado, é inferior ao catalisador comercial de Pt/C enquanto que o catalisador de PtCr/C tratado a 150°C apresenta atividade catalítica similar. Quando comparado os catalisadores de PtCr/C com os catalisadores de PtV/C, observa-se que as atividades catalíticas dos catalisadores de PtV/C são superiores às dos catalisadores de PtCr/C.

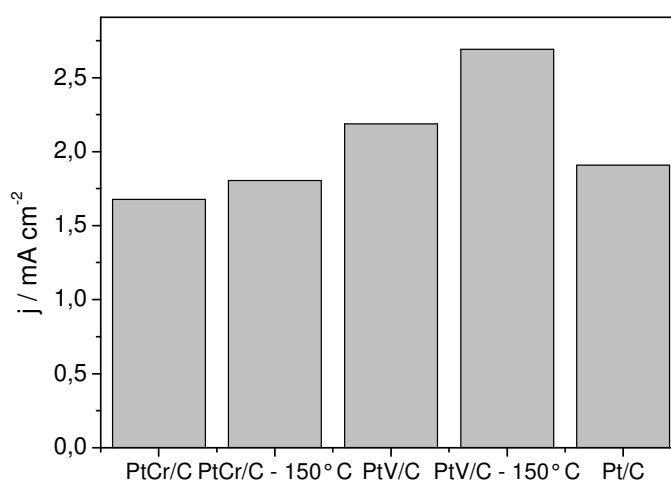


Figura 51: Densidades de corrente cinética de RRO para os catalisadores de PtCr/C e PtV/C, como preparado e tratado a 150°C, e para o catalisador comercial de Pt no potencial de 0,85 V normalizadas pela área geométrica do eletrodo de trabalho.

A figura 52 apresenta as correntes cinéticas normalizadas pela área de Pt ativa para os mesmos catalisadores da figura 49 nos potenciais de 0,90 e 0,85 V

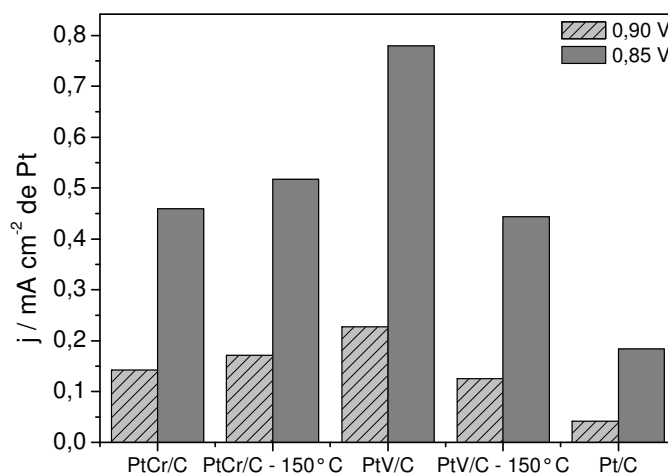


Figura 52: Densidades de corrente cinética de RRO para os catalisadores de PtCr/C e PtV/C, como preparado e tratado a 150°C, e para o catalisador comercial de Pt nos potenciais de 0,90 e 0,85 V normalizadas pela área ativa.

Comparando a atividade catalítica intrínseca dos catalisadores de PtCr/C (normalização por área de Pt eletroquimicamente ativa), observa-se que a atividade do catalisador de PtCr/C tratado é superior ao catalisador sem tratamento. No entanto, a atividade intrínseca dos catalisadores de PtCr/C é inferior a do catalisador

de PtV/C, como preparado, mesmo apresentando uma maior incorporação de segundo metal a fase liga. Ambos os catalisadores de PtCr/C apresentam atividades intrínsecas superiores aos catalisadores de PtV/C, tratado a 150° C, e ao catalisador comercial de Pt. A maior atividade intrínseca observada para os catalisadores de PtCr/C em relação ao de PtV/C tratado é decorrente do enriquecimento superficial de Pt que o tratamento térmico promove no catalisador de PtV/C.

Yano et al.¹⁷ reportaram as atividades intrínsecas de catalisadores de PtM (M = V, Ni, Cr, Co e Fe) e observaram que a atividade catalítica intrínseca dos catalisadores bimetálicos a base de Pt aumentava na ordem: Pt/C < PtNi/C < PtFe/C < PtCo/C < PtV/C < PtCr/C. Os autores utilizaram a metodologia do poliol com o uso de um segundo agente redutor (o mesmo deste trabalho) e observaram que o catalisador de PtCr/C apresentava um atividade intrínseca superior a todos os materiais. A diferença entre os resultados apresentados pelos autores e os obtidos neste trabalho pode estar relacionada com a interferência do suporte nas propriedades das nanopartículas formadas. No trabalho de Yano et al.¹⁷, os autores adicionaram o carbono ao meio sintético, antes dos processos de nucleação e crescimento das nanopartículas⁷⁰.

Em concordância com a maior a atividade catalítica do catalisador de PtCr/C, como preparado, comparado ao catalisador comercial de Pt/C, Yang et al.²², que sintetizaram catalisadores nanoparticulados de PtCr/C com diferentes composições nominais atômicas utilizando o método de síntese via complexos carbonilados, observaram atividades catalíticas para PtCr/C superiores ao catalisador de Pt/C.

Koffi et al.²⁰ sintetizaram catalisadores de PtCr/C utilizando o método de Bönemann. Os catalisadores obtidos tiveram sua composição nominal de Cr determinada por EDX e os parâmetros de rede dos catalisadores foram determinados por DRX. Os autores observaram que os catalisadores de PtCr/C não apresentam parâmetros de rede menores que o da Pt pura, como esperado se houver contração da rede cristalina pela incorporação de crômio. Assim, os autores reportaram que estes catalisadores não formavam liga com a Pt mas apresentavam Cr fora da fase liga. Este resultado foi obtido por EDX mostrando que o Cr estava presente no catalisador não formando liga com a Pt. No entanto, esses materiais que não continham liga apresentavam atividades catalíticas superiores a do catalisador de Pt/C.

A figura 53 apresenta as curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para os catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150° C. As linhas tracejadas na figura representam os coeficientes de Tafel com os valores de -60 mV/dec e -120mV/dec para as regiões de altos e baixos potenciais, respectivamente.

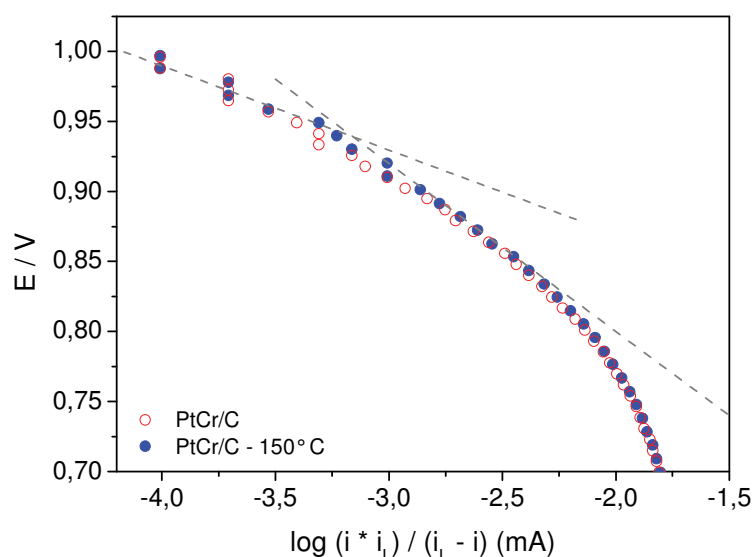


Figura 53: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para RRO para os catalisadores de PtCr/C em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a 25° C.

Os valores dos coeficientes de Tafel para os catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150° C, são próximos aos valores obtidos para o catalisador comercial de Pt/C, que estão representados na figura pelas linhas tracejadas. A proximidade entre os valores dos coeficientes entre os materiais de PtCr/C e Pt/C sugerem que a mudança no mecanismo de adsorção de oxigênio nas regiões de baixos e altos sobrepotenciais para estes catalisadores ocorre da mesma maneira.

Desta forma, a adsorção de oxigênio sobre os catalisadores preparados neste trabalho ocorrem de acordo com o mecanismo descrito na seção 1.3 para a Pt pura, ou seja, a adsorção de oxigênio segue uma isoterma de Temkin em altos potenciais e uma isoterma de Langmuir em baixos potenciais.

A figura 54 apresenta os gráficos de Levich (i_L em função de $\omega^{1/2}$) para os catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150° C. Os dados para os catalisadores de PtV/C de Pt/C foram adicionados a figura com fins comparativos.

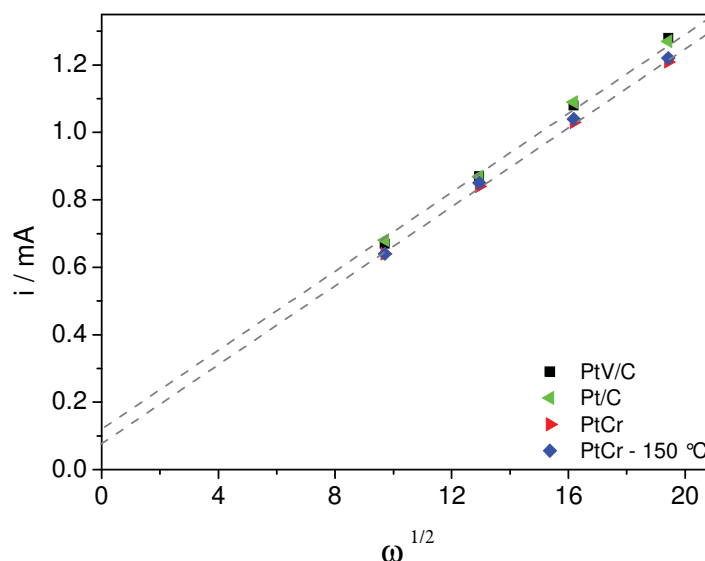


Figura 54: Diagramas de Levich para os catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150° C. Os dados do catalisador de PtV/C e do catalisador comercial de Pt/C foram adicionados à figura para fins comparativos.

As inclinações observadas nos diagramas de Levich para os catalisadores de PtCr/C são as mesmas que para os catalisadores de PtV/C e de Pt/C. Essa equivalência nas inclinações sugerem que o número de elétrons envolvidos na reação seja o mesmo para todos os catalisadores. Bem como observado para os catalisadores de PtV/C e para o catalisador comercial de Pt/C, a inclinação que é encontrada através da regressão linear da equação de Levich indica que o número de elétrons para os catalisadores de PtCr/C, como preparado e tratado a 150°C, é próximo a quatro. Assim, analisando os resultados obtidos pelas curvas de Tafel e pelo diagrama de Levich, pode-se concluir que o mecanismo da RRO sobre os catalisadores de PtCr/C é o mesmo que o observado para o catalisador de Pt/C.

4.4.4 Atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio em presença de metanol

A atividade catalítica para a RRO em presença de metanol foi avaliada para o catalisador de PtCr/C como preparado. A figura 55 apresenta as curvas de corrente-potencial na ausência e na presença de metanol para o catalisador de PtCr/C como preparado.

Em presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol, as curvas de polarização apresentam correntes positivas acima de $0,875 \text{ V}$. Isso mostra que o catalisador é ativo para a oxidação do metanol.

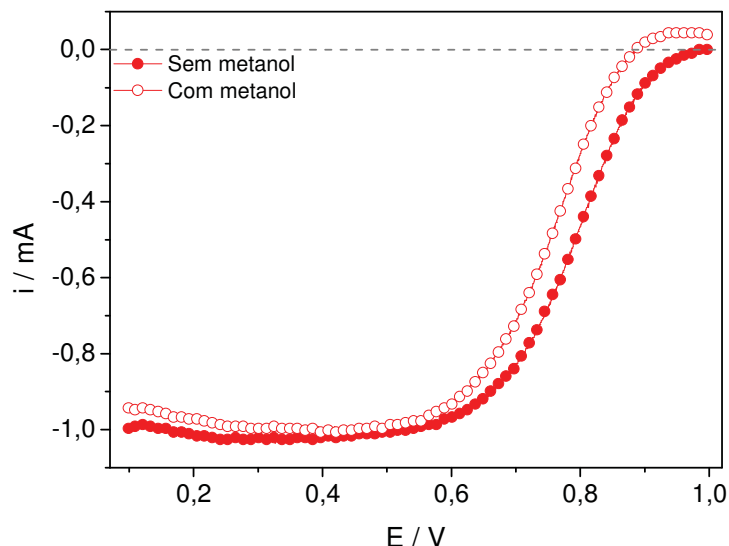


Figura 55: Curvas corrente-potencial para a RRO, em presença e ausência de metanol, para o catalisador de PtCr/C como preparado. A solução utilizada para as medidas com metanol foi H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e metanol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ saturada com O_2 . $T = 25^\circ \text{C}$, $\omega = 2500 \text{ rpm}$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A figura 56 apresenta as correntes medidas no potencial de $0,85 \text{ V}$ para o catalisador de PtCr/C na presença e ausência de metanol. Observa-se que na presença de metanol todos o catalisador de PtCr/C apresenta correntes catódicas menores que as medidas na ausência do álcool, ilustrando a perda de desempenho para a RRO produzida pela oxidação do metanol.

Comparando com os resultados obtidos em presença e ausência de metanol para o catalisador de PtV/C, como preparado, e para o catalisador comercial de Pt/C, o catalisador de PtCr/C apresenta uma perda de desempenho na presença de metanol menor que o material de PtV/C como preparado. Essa perda de desempenho pode estar relacionada com a maior incorporação de Cr a fase liga, o que diminui a atividade do catalisador de PtCr/C para a oxidação de metanol.

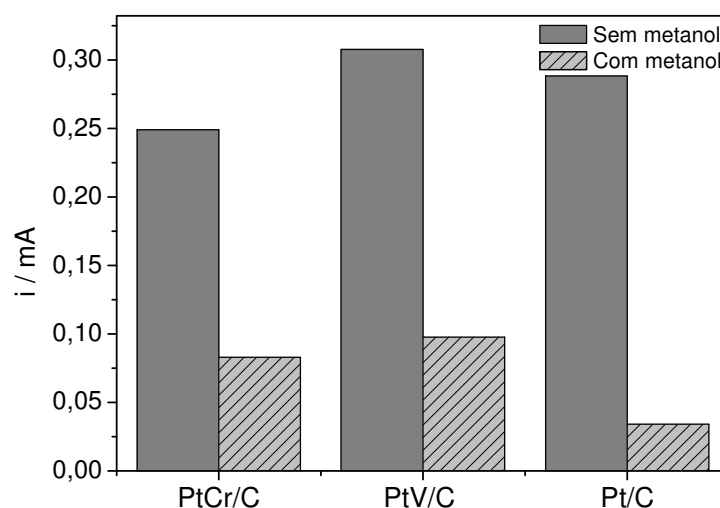


Figura 56: Correntes medidas para os catalisadores de PtCr/C, de PtV/C e de Pt/C em 0,85 V em soluções ácidas saturadas com O₂, na presença e ausência de metanol.

4.4.5 Estudos dos efeitos de tratamentos térmicos sobre catalisadores de PtCr/C

Um breve estudo sobre o efeito de tratamentos térmicos também foi realizado para o catalisador PtCr/C, da mesma forma que descrito para o catalisador PtV/C na seção 4.3.6, com o objetivo de analisar mudanças estruturais nos catalisadores em função do tratamento térmico. O estudo foi realizado sob as mesmas condições que para o catalisador PtV/C, utilizando atmosfera mista de H₂(5%)/He mediante ao acompanhamento por DRX. O estudo foi realizado apenas para a temperatura de 150°C visto que nessa temperatura não foram observadas mudanças significativas nas propriedades físicas e eletrocatalíticas do material. A figura 57 apresenta os difratogramas da amostra de PtCr nas condição de nenhum tratamento e após 52 minutos de tratamento em atmosfera mista de H₂(5%)/He a temperatura de 150°C. Novamente, o sinal referente ao plano 220 da estrutura fcc da platina foi utilizado para calcular os parâmetros físicos do catalisador. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 12.

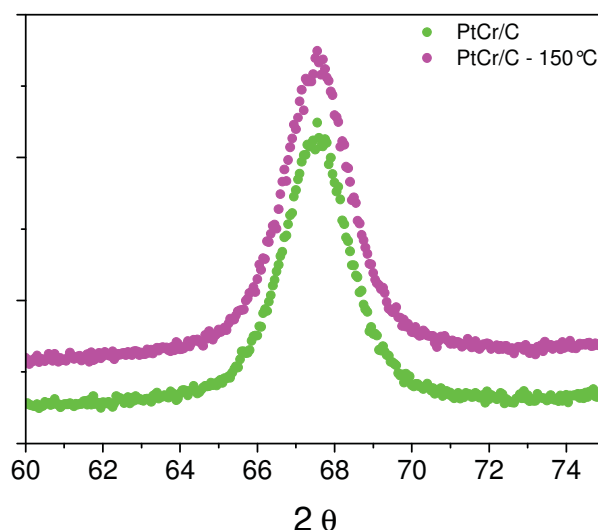


Figura 57: Difrátogramas de raios-X obtidos para a amostra de PtCr/C, como preparado e tratada a 150° C em atmosfera mista de H₂(5%)/He após 52 minutos de tratamento.

Tabela 12: Características físicas obtidas por DRX do catalisador de PtCr/C como preparado e tratado a 150°C em atmosfera mista de H₂(5%)/He.

Atmosfera:	Tempo (min)	2 θ	Parâmetro de rede	Cr incorporado na fase liga
	0	67,52	3,920	5,6
H ₂ (5%)/He	2	67,54	3,919	6,5
H ₂ (5%)/He	12	67,53	3,920	6,1
H ₂ (5%)/He	22	67,53	3,920	6,2
H ₂ (5%)/He	32	67,54	3,919	6,5
H ₂ (5%)/He	42	67,55	3,919	6,9
H ₂ (5%)/He	52	67,54	3,919	6,5

Da mesma forma que para os catalisadores de PtV/C, as propriedades físicas do catalisador PtCr/C tratado a 150° C não apresentaram nenhuma variação uma vez atingido o patamar de temperatura, e novamente, a mudança nas propriedades estruturais do catalisador PtCr/C é relacionada a rampa de aquecimento e não ao patamar de temperatura.

Os resultados apresentados na tabela 12 mostram que para o catalisador de PtCr há uma ligeira mudança estrutural, tal que só aumenta a incorporação de Cr na fase liga em torno de 1% quando comparado ao catalisador de PtCr/C como preparado.

A figura 58 apresenta o diagrama de fases para o sistema binário PtCr reportado por Okamoto⁹⁹ em 2009 baseado no diagrama levantado por Waterstrat¹⁰¹ em 1973.

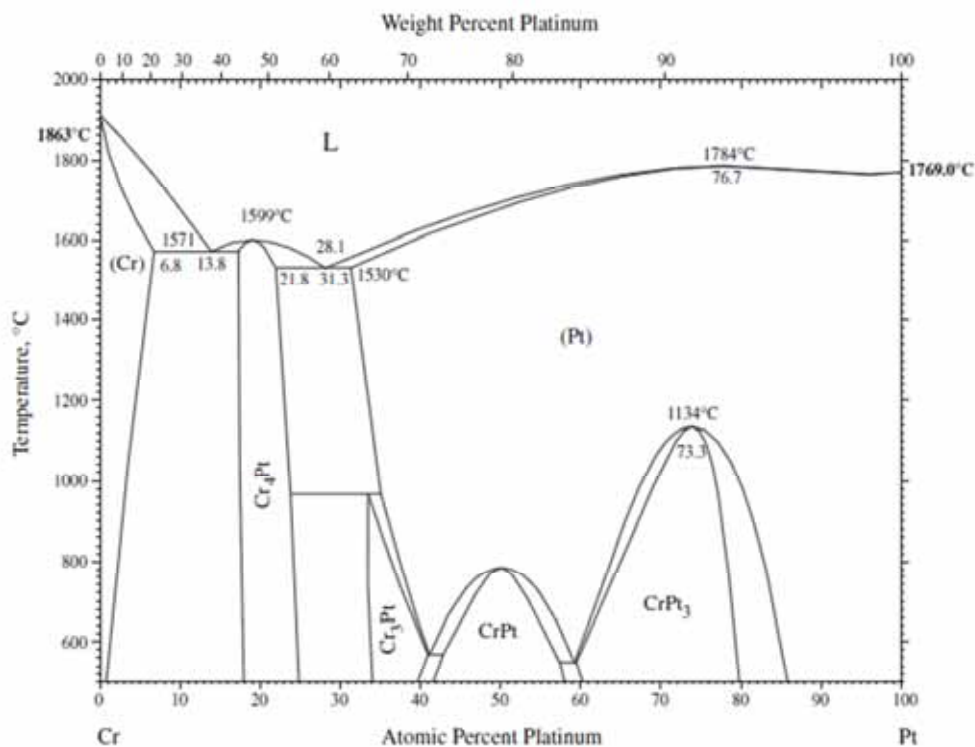


Figura 58: Diagrama de fases para o sistema binário Pt:Cr. Retirado da referência 99. (Note-se que a escala em percentagem atômica de Pt está invertida em relação ao diagrama da Figura 45).

Da mesma forma que foi observada para o diagrama do sistema binário PtV, o diagrama de fases do sistema PtCr também é complexo. Entretanto, a complexidade do diagrama é menor que a do diagrama de PtV. Uma discussão simples sobre o diagrama de PtCr é necessária para a compreensão dos resultados obtidos para o catalisador de PtCr/C. A menor complexidade do diagrama de PtCr é dada pelo fato de que as principais fases do diagrama (Pt_3Cr , PtCr, Cr_3Pt e Cr_4Pt) são todas cúbicas de face centrada. Entre as principais fases, há condições de temperatura e composição nominal atômica onde há ordenações preferenciais entre o arranjo dos átomos de Pt e Cr frente o número de átomos presentes no retículo cristalino. Este rearranjo dos átomos dentro do retículo cristalino, que pode ser orientado ou desordenado, é explicado, com base em modelos, pela termodinâmica¹⁰⁰.

Considerando os resultados obtidos para o catalisador tratado a 150° C acompanhado por DRX, a pequena incorporação de Cr à fase liga pode ser justificada pelo diagrama. Na faixa de composição atômica onde se encontra a composição de Cr na fase liga do catalisador tratado com acompanhamento de DRX, o sistema é caracterizado pela fase de Pt, cúbica de face centrada, onde, diferente do sistema binário de PtV, não há um número considerável de regiões onde o sistema se torne bicontínuo. Desta forma, o sistema, ao ser aquecido sobre atmosfera levemente redutora, incorpora Cr segregado à fase liga sem apresentar dificuldades frente às mudanças de fases, já que são todas do mesmo tipo.

Considerando o catalisador tratado em atmosfera de hidrogênio puro, o qual teve suas propriedades eletroquímica e eletrocatalíticas avaliadas, a pequena incorporação de Cr, cerca de 4%, é justificada da mesma maneira. O aquecimento em atmosfera fortemente redutora promove à incorporação de Cr a fase liga, onde os átomos de Cr são rearranjados no retículo cristalino da Pt. Este catalisador não apresentou enriquecimento superficial de Pt, como observado nos resultados de voltametria cíclica (figura 46), e teve uma pequena redução da carga dos processos de adsorção e dessorção de hidrogênio, que caracteriza a incorporação de Cr na fase liga como observado pelo resultados de DRX, o que está de acordo com o que descreve o diagrama de fases, mesmo sem o conhecimento do comportamento do diagrama abaixo da temperatura de 600° C.

4.4.6 Efeitos eletrônicos para o catalisador de PtCr/C

Os efeitos eletrônicos na banda d da Pt foram avaliados utilizando a técnica de DXAS. A interpretação dos resultados obtidos a partir dos espectros de DXAS para o catalisador de PtCr/C baseia-se no mesmo conceito discutido na seção 4.1.8 para o catalisador de PtV/C.

A figura 59 apresenta os espectros de absorção de raios X dispersivos obtidos para o catalisador de PtCr/C à temperatura de 25° C, polarizado em 0,4; 0,6; 0,8; 0,9 e 1,0 V (após 5 minutos de polarização em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹). É observado que o catalisador de PtCr/C apresentou um aumento na intensidade da linha branca em decorrência do aumento do potencial como observado para os catalisadores de PtV/C e Pt/C.

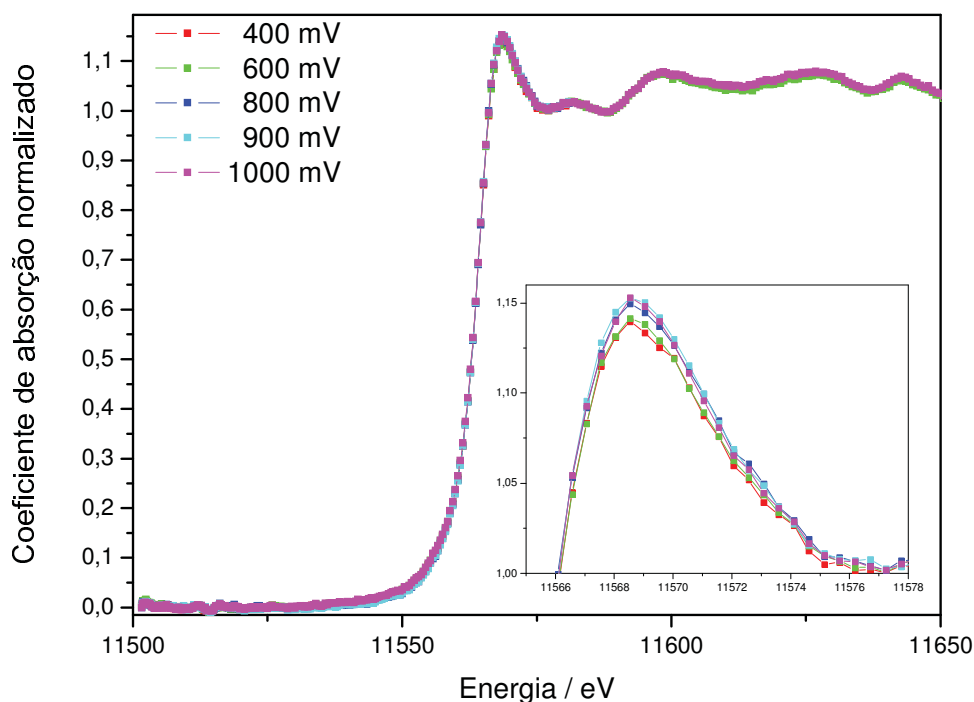


Figura 59: Espectros de absorção de raios X dispersivos para o catalisador de PtV/C em diferentes potenciais em solução de H_2SO_4 a 25°C.

De cada espectro obtido, foi subtraída uma função arco tangente, como descrito pela equação 14. Uma vez que a função arco tangente foi subtraída do espectro de absorção, uma curva lorentziana foi obtida da mesma forma que para os catalisadores de PtV/C e de Pt/C. A curva lorentziana foi integrada e os valores da integração da curva permitiram analisar a ocupação da banda d da Pt uma vez que se comparou os valores de integração entre o catalisador bimetálico e o catalisador contendo somente Pt.

A figura 60 apresenta os valores de integração das curvas lorentzianas para os espectros de absorção para o catalisador de PtCr/C. Na figura foram incluídos os valores de integração do catalisador de Pt/C para fins comparativos.

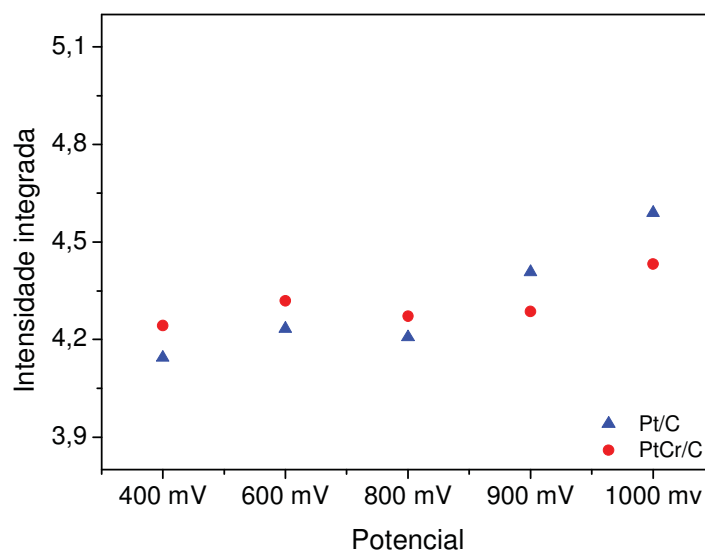


Figura 60: Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial para o catalisadores de PtCr/C e para o catalisador comercial de Pt/C.

Em baixos potenciais de polarização, o catalisador de PtCr/C apresenta maiores valores de intensidade integrada em relação ao catalisador comercial de Pt/C. Isso mostra que, em baixos potenciais, o catalisador de PtCr/C apresenta uma banda menos preenchida. No entanto, como a taxa de esvaziamento da banda é menor para o catalisador de PtCr/C, em altos potenciais de polarização observa-se que o catalisador de PtCr/C tem menores valores de intensidade integrada o que reflete um maior preenchimento da banda d da Pt em relação ao catalisador de Pt/C.

O aumento no valor da intensidade integrada da curva lorentziana (esvaziamento da banda d da Pt) é atribuído à adsorção de espécies oxigenadas^{29,30,35,36,96}. A variação na ocupação da banda d da Pt para o catalisador de PtCr/C é diferente da observada para PtV/C, sendo provável que essa diferença possa estar associada à estrutura dos óxidos e às sua interação com a fase metálica.

Espectros de absorção de raios X dispersivos nas temperaturas de 40°, 60° e 80° C foram obtidos nas polarizações de 0,4; 0,6; 0,8; 0,9 e 1,0 V para o catalisador de PtCr/C, com o objetivo de verificar mudanças na ocupação da banda d da Pt em função da temperatura.

Os espectros, em todas as temperaturas e potenciais medidos para o catalisador de PtCr/C, foram tratados como descrito na seção 4.8.1, por meio da subtração da função arco tangente do espectro e integração da curva lorentziana.

A figura 61 apresenta os valores das intensidades integradas obtidos nas diferentes temperaturas para o catalisador de PtCr/C. Bem como observado para o catalisador de PtV/C, o aumento da temperatura gera variações na ocupação da banda de forma não muito clara. Para o catalisador de PtCr/C, há uma ocupação da banda d da Pt com o aumento da temperatura apesar de não mostrar nenhuma tendência com relação a temperatura e ao potencial. Entretanto, quando comparado aos catalisadores de PtV/C e de Pt/C, o catalisador de PtCr/C é o único entre os materiais estudados que apresenta um preenchimento da banda com o aumento da temperatura.

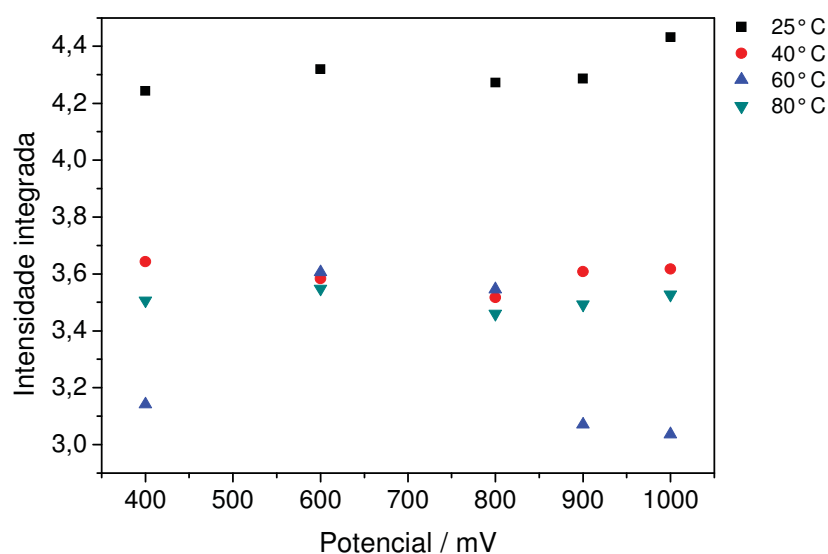


Figura 61: Valores de integração das curvas lorentzianas em função do potencial e da temperatura para o catalisadores de PtV/C.

5 Conclusões

O método do poliol modificado com a utilização de um segundo agente redutor (trietilborohidreto de lítio) permitiu obter nanopartículas de PtV e PtCr, com o mesmo tamanho de cristalito, mas com uma incorporação na fase liga inferior a composição nominal (5% e 15% para vanádio e crômio, respectivamente).

Para o catalisador de PtV/C, conclui-se que:

- o estudo de microscopia eletrônica de transmissão mostrou que as partículas têm uma distribuição de tamanho estreita e estão bem dispersas sobre o suporte de carbono, evidenciando que o processo de ancoragem pode ser realizado após a obtenção das nanopartículas eliminando a necessidade de tratamentos térmicos;
- tanto a atividade catalítica quanto atividade intrínseca frente à RRO são superiores às atividades observadas para o catalisador comercial de Pt/C;
- a medida na célula unitária tipo PEMFC mostrou um bom desempenho do material como catodo, similar ao catalisador comercial de Pt/C mesmo contendo uma quantidade de Pt inferior;
- a perda de desempenho devida à presença de metanol é menor que para o catalisador de Pt/C;
- a análise das curvas de Tafel e dos diagramas de Levich e de Koutecky-Levich permitiu concluir que o mecanismo da RRO é o mesmo que para Pt/C;
- o estudo dos efeitos eletrônicos mostrou que a banda d da Pt é menos ocupada do que a banda da Pt pura. Isso é relacionado à pequena quantidade de vanádio na fase liga e à presença de óxidos de vanádio segregados. Com o aumento da temperatura, há um maior esvaziamento da banda, mas sem uma relação clara entre a temperatura e a ocupação da banda;
- a adição do segundo agente redutor durante os processos de nucleação e crescimento não possibilitou uma maior incorporação de vanádio na fase liga. Essa adição promove um aumento no número de núcleos de Pt gerando partículas com tamanhos de cristalito pequenos e com planos não muito bem definidos, o que resultou numa queda de atividade para a RRO;
- tratamentos térmicos em atmosfera fortemente redutora promoveram um pequeno aumento na incorporação de vanádio, mas geraram outros efeitos não esperados como o enriquecimento superficial de Pt, aumento no tamanho de partícula e uma distribuição mais longa de tamanho de partícula;

- somente a amostra tratada a 150° C apresentou atividade catalítica frente à RRO superior ao do catalisador como preparado. Em termos de atividade intrínseca, todos os materiais tratados são inferiores a amostra como preparada;
- todos os catalisadores tratados mostraram perdas de desempenho na presença de metanol superiores às observadas para o catalisador como preparado. Estes resultados estão relacionados ao enriquecimento superficial de Pt;
- as curvas de Tafel e os diagramas de Levich e de Koutecky-Levich permitiram concluir que o mecanismo da RRO é o mesmo para todos os catalisadores de PtV/C;
- os tratamentos térmicos acompanhados por DRX junto com o diagrama de fases do sistema binário PtV permitiram elucidar as mudanças estruturais dos catalisadores tratados em atmosfera mista de H₂(5%)/He e de hidrogênio puro bem como sugerir uma explicação para o enriquecimento de Pt na superfície nos catalisadores de PtV/C tratados, com base na segregação de fases.

Para o catalisador de PtCr/C, conclui-se que:

- o tratamento térmico em atmosfera fortemente redutora promoveu um aumento na incorporação de Cr na fase liga maior que a incorporação de V para o catalisador de PtV/C tratado a mesma temperatura. Não foi observado um enriquecimento superficial de Pt. As diferenças nos efeitos de tratamentos térmicos com respeito ao material PtV/C podem ser explicadas com base nos diagramas de fases dos dois sistemas binários (PtV e PtCr);
- as atividades catalíticas, tanto para o material como preparado quanto para o tratado a 150° C são inferiores à atividade do catalisador comercial de Pt/C e às atividades dos catalisadores de PtV/C obtidos nas mesmas condições. Entretanto, as atividades intrínsecas dos catalisadores de PtCr/C são inferiores somente ao catalisador de PtV/C como preparado;
- a perda de desempenho frente à RRO devida à presença de metanol é menor que para os catalisadores de PtV/C e de Pt/C;
- o estudo dos efeitos eletrônicos mostrou que o Cr na fase liga promove um preenchimento da banda d da Pt, sendo que o aumento da temperatura promove um preenchimento ainda maior, mas sem uma correlação entre o preenchimento da banda e a temperatura.

Referências

- 1 SRINIVASAN, S. **Fuel cells**: from fundamentals to applications. New York: Springer, 2006. p. 692.
- 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 BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. **Energia elétrica, hidrogênio e energias renováveis**. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/77626.html>>. Acesso em: 15 abr. 2011.
- 4 CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. **ChemPhysChem**, v. 1, p. 162-193, 2005.
- 5 BORUP, R. et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 3904-3951, 2007.
- 6 LAMY, C. et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.
- 7 IWASITA, T. et al. Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution. **Langmuir**, v. 16, n. 2, p. 522-529, 2000.
- 8 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.
- 9 XU, Q. M.; KREIDLER, E.; HE, T. Performance and durability of PtCo alloy catalysts for oxygen electroreduction in acidic environments. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 26, p. 7551-7557, 2010.
- 10 JEON, M. K.; ZHANG, Y. A.; MCGINN, P. J. A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 19, p. 5318-5325, 2010.
- 11 HE, Q. G.; MUKERJEE, S. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported PtCo catalysts prepared by water-in-oil micro-emulsion. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 5, p. 1709-1719, 2010.
- 12 ARICO, A. S. et al. Surface properties of Pt and PtCo electrocatalysts and their influence on the performance and degradation of high-temperature polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 37, p. 15823-15836, 2010.

- 13 XU, C. W. et al. Electrodeposited PtCo and PtMn electrocatalysts for methanol and ethanol electrooxidation of direct alcohol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6322-6326, 2009.
- 14 LIMA, F. H. B. et al. 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. A369-A375, 2007.
- 15 LI, W. Z. et al. A solution-phase synthesis method to highly active Pt-Co/C electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2534-2540, 2010.
- 16 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. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 3146-3151, 2007.
- 17 YANO, H. et al. Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method. **Langmuir**, v. 23, n. 11, p. 6438-6445, 2007.
- 18 YANO, H. et al. Temperature dependence of oxygen reduction activity at carbon-supported PtXCo (X=1, 2, and 3) alloy catalysts prepared by the nanocapsule method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 22, p. 8372-8380, 2008.
- 19 ANTOLINI, E. et al. Carbon supported Pt-Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 3, p. 355-362, 2006.
- 20 KOFFI, R. C. et al. Synthesis, characterization and electrocatalytic behaviour of non-alloyed PtCr methanol tolerant nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 20, p. 4117-4127, 2005.
- 21 YANG, H. et al. High methanol tolerance of carbon-supported Pt-Cr alloy nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 4, p. A704-A709, 2005.
- 22 YANG, H. et al. Tailoring, structure, and activity of carbon-supported nanosized Pt-Cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 6, p. 1938-1947, 2004.
- 23 MANI, P.; SRIVASTAVA, R.; STRASSER, P. Dealloyed binary PtM₃ (M = Cu, Co, Ni) and ternary PtNi₃M (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: performance in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 2, p. 666-673, 2011.
- 24 ZIGNANI, S. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Stability of Pt-Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: effect of ageing tests. **Journal of Power Sources**, v. 191, n. 2, p. 344-350, 2009.

- 25 SANTOS, L. G. R. A. et al. Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt-Ni/C prepared by a microemulsion method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 596, n. 2, p. 141-148, 2006.
- 26 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Oxygen reduction on a Pt70Ni30/C electrocatalyst prepared by the borohydride method in H2SO4/CH3OH solutions. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 161-166, 2006.
- 27 YANG, H. et al. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 576, n. 2, p. 305-313, 2005.
- 28 ANTOLINI, E. et al. Carbon-supported Pt-Ni alloys prepared by the borohydride method as electrocatalysts for DMFCs. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 8, n. 4, p. A226-A230, 2005.
- 29 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.
- 30 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.
- 31 QIAN, Y. D. et al. PtM/C catalyst prepared using reverse micelle method for oxygen reduction reaction in PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 4, p. 1146-1157, 2008.
- 32 MALHEIRO, A. R. et al. The aerosol OT plus n-butanol plus n-heptane plus water system: phase behavior, structure characterization, and application to Pt70Fe30 nanoparticle synthesis. **Langmuir**, v. 23, n. 22, p. 11015-11020, 2007.
- 33 XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 4, p. A697-A703, 2005.
- 34 ANTOLINI, E.; PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 3, p. 263-270, 2002.
- 35 SANTOS, L. G. R. A.; FREITAS, K. S.; TICIANELLI, E. A. Heat treatment effect of Pt-V/C and Pt/C on the kinetics of the oxygen reduction reaction in acid media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 22, p. 5246-5251, 2009.
- 36 LIMA, F. H. B.; GIZ, M. J.; TICIANELLI, E. A. Electrochemical performance of dispersed Pt-M (M = V, Cr and Co) nanoparticles for the oxygen reduction electrocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 3A, p. 328-336, 2005.

- 37 TODA, T. et al. 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.
- 38 MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton-exchange membrane fuel-cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 357, n. 1-2, p. 201-224, 1993.
- 39 MALHEIRO, A. R. et al. The extent on the nanoscale of Pt-Skin effects on oxygen reduction and its influence on fuel cell power. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 47, p. 20267-20271, 2010.
- 40 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. 3, p. C125-C125, 1983.
- 41 YANG, H. et al. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 30, p. 11024-11034, 2004.
- 42 TELISKA, M. et al. Correlation of water activation, surface properties, and oxygen reduction reactivity of supported Pt-M/C bimetallic electrocatalysts using XAS. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 11, p. A2159-A2169, 2005.
- 43 PAULUS, U. A. et al. Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 16, p. 4181-4191, 2002.
- 44 YEAGER, E. O₂ reduction electrocatalysis - fundamental aspects. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 8, p. C332-C332, 1983.
- 45 ZHANG, T.; ANDERSON, A. B. Oxygen reduction on platinum electrodes in base: theoretical study. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 982-989, 2007.
- 46 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.
- 47 DAMJANOVIC, A.; SEPA, D. B.; VOJNOVIC, M. V. New evidence supports the proposed mechanism for O₂ reduction at oxide free platinum-electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 24, n. 8, p. 887-889, 1979.
- 48 PAUCIROV, M.; DRAZIC, D. M.; DAMJANOVIC, A. Effect of surface coverage by adsorbed oxygen on kinetics of oxygen reduction at oxide free platinum. **Electrochimica Acta**, v. 18, n. 12, p. 945-951, 1973.
- 49 DAMJANOVIC, A.; GENSHAW, M. A. Dependence of kinetics of O₂ dissolution at Pt on conditions for adsorption of reaction intermediates. **Electrochimica Acta**, v. 15, n. 7, p. 1281-1283, 1970.

- 50 DAMJANOVIC, A.; BRUSIC, V. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 12, n. 6, p. 615-628, 1967.
- 51 DAMJANOVIC, A.; GENSHAW, M. A.; BOCKRIS, J. O. Role of hydrogen peroxide in oxygen reduction at platinum in H₂SO₄ solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 114, n. 5, p. 466-472, 1967.
- 52 DAMJANOVIC, A.; GENSHAW, M. A.; BOCKRIS, J. O. M. Role of hydrogen peroxide in reduction of oxygen at platinum electrodes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 70, n. 11, p. 3761-3762, 1966.
- 53 GENSHAW, M. A.; DAMJANOVIC, A.; BOCKRIS, J. O. Hydrogen peroxide formation in oxygen reduction at gold electrodes .1. Acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 15, p. 163-172, 1967.
- 54 DAMJANOVIC, A.; GENSHAW, M. A.; BOCKRIS, J. O. Hydrogen peroxide formation in oxygen reduction at gold electrodes .2. Alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 15, p. 173-180, 1967.
- 55 GENSHAW, M. A.; DAMJANOVIC, A.; BOCKRIS, J. O. Role of hydrogen peroxide in oxygen reduction at rhodium electrodes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 71, n. 12, p. 3722-3731, 1967.
- 56 DAMJANOVIC, A.; DEY, A.; BOCKRIS, J. O. M. Electrode kinetics of oxygen evolution and dissolution on Rh Ir and Pt-Rh alloy electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 113, n. 7, p. 739-814, 1966.
- 57 DAMJANOVIC, A.; WONG, M. K. Y. On mechanism of oxygen evolution at iridium electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 114, n. 6, p. 592-593, 1967.
- 58 DAMJANOVIC, A.; BRUSIC, V. Oxygen reduction at Pt-Au and Pd-Au alloy electrodes in acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 12, n. 9, p. 1171-1184, 1967.
- 59 DAMJANOVIC, A.; BRUSIC, V. Pretreatment of Pt-Au and Pd-Au alloy electrodes in study of oxygen reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 15, p. 29-33, 1967.
- 60 TAFEL, J. On the polarization during cathodic hydrogen evolution. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, v. 50, p. 641-712, 1905.
- 61 DAMJANOVIC, A.; GENSHAW, M. A.; BOCKRIS, J. O. M. Role of hydrogen peroxide in reduction of oxygen at platinum electrodes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 70, n. 11, p. 3761-3762, 1966.
- 62 SEPA, D. B.; VOJNOVIC, M. V.; DAMJANOVIC, A. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum-electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 26, n. 6, p. 781-793, 1981.

- 63 GILEADI, E. Adsorption isotherms for intermediates formed by charge transfer. In: _____. **Electrode kinetics for chemists, chemical engineers and materials scientists**. New York: VCH Publishers, 1993. Cap. 19, p. 261-273.
- 64 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.
- 65 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 1-2, p. 106-115, 2007.
- 66 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. B39-B47, 2007.
- 67 SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 1, p. 13-18, 2005.
- 68 SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt-Co alloys electrocatalysts for as methanol-resistant oxygen-reduction direct methanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 4, p. 283-290, 2005.
- 69 LIMA, F. H. B. et al. Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in H₂SO₄ and H₂SO₄/CH₃OH electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 2, p. 385-393, 2006.
- 70 CARMO, M.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Alternative supports for the preparation of catalyst for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, v. 142, p. 169-176, 2005.
- 71 DUBAU, L. et al. Electrooxidation of methanol at platinum-ruthenium catalysts prepared from colloidal precursors: atomic composition and temperature effects. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 5, p. 419-429, 2003.
- 72 XIONG, L. F.; HE, T. Synthesis and characterization of carbon supported PtW catalysts from carbonyl complexes for oxygen electroreduction. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 10, p. 1671-1676, 2006.
- 73 DICKINSON, A. J. et al. Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3733-3739, 2002.
- 74 HIGUCHI, E. et al. Oxygen reduction reaction activity of monodispersed Pt nanoparticles-loaded carbon black catalyst prepared with a Pt carbonyl cluster anion. **Research on Chemical Intermediates**, v. 35, n. 8-9, p. 985-995, 2009.

- 75 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Influence of particle size on the properties of Pt-Ru/C catalysts prepared by a microemulsion method. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 5, p. B474-B479, 2007.
- 76 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.
- 77 XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Catalytic activity of Pt-Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 3-4, p. 385-392, 2005.
- 78 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt-Ru/C nanocatalysts of the same particle size. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 8518-8525, 2009.
- 79 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **MRS Bulletin**, v. 14, p. 29-40, 1989.
- 80 KOMARNENI, S. et al. Microwave-polyol process for metal nanophases. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 14, p. S1305-S1312, 2004.
- 81 KURIHARA, L. K.; CHOW, G. M.; SCHOEN, P. E. Nanocrystalline metallic powders and films produced by the polyol method. **Nanostructured Materials**, v. 5, n. 6, p. 607-613, 1995.
- 82 VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: reduction of the fcc-to-L1(0) ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, 2006.
- 83 SUN, S.; MURRAY, C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 4325-4330, 1999.
- 84 FELDMANN, C. Polyol mediated synthesis of oxide particle suspensions and their application. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 8-9, p. 2193-2196, 2001.
- 85 FELDMANN, C.; JUNGK, H. O. Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 2, p. 359-362, 2001.
- 86 SUN, S. H. et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
- 87 WU, S. H.; CHEN, D. H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, n. 2, p. 282-286, 2003.

- 88 POUL, L. et al. Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: a versatile route related to the sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1-3, p. 261-265, 2003.
- 89 DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's Law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161-3164, 1991.
- 90 WATERSTRAT, R. M. Vanadium-platinum constitution diagram. **Metallurgical Transactions**, v. 4, n. 2, p. 455-466, 1973.
- 91 CULLITY, B. C. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. London: Addison-Wesley, 1978. p. 555.
- 92 OKAMOTO, H. Pt-V (Platinum-Vanadium). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 30, n. 6, p. 666-667, 2009.
- 93 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Methods involving forced convection – hydrodynamic methods. In: _____. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980. Cap. 8, p. 280-316.
- 94 STAMENKOVIC, V. et al. Surface segregation effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction reaction on polycrystalline Pt₃Ni alloy surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554, p. 191-199, 2003.
- 95 PAULUS, U. A. et al. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, p. 134-145, 2001.
- 96 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.
- 97 SHUKLA, A. K. et al. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 2, p. 181-190, 2004.
- 98 SOUSA, R. et al. An analysis of X-ray absorption spectra in the XANES region of platinum-based electrocatalysts for low-temperature fuel cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 11, p. 1549-1557, 2007.
- 99 OKAMOTO, H. Cr-Pt (Chromium-Platinum). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 30, n. 3, p. 295-296, 2009.
- 100 PREUSSNER, J. et al. Determination of phases in the system chromium-platinum (Cr-Pt) and thermodynamic calculations. **Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 510, p. 322-327, 2009.
- 101 WATERSTRAT, R. M. Chromium-platinum constitution diagram. **Metallurgical Transactions**, v. 4, n. 6, p. 1585-1592, 1973.