MARTÍN EMILIO GONZALEZ HERNANDEZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Pt, PtRu E PtRuMo
SUPORTADOS EM SUPERFÍCIES DE GRAFENO PARA ÂNODOS EM CÉLULAS
A COMBUSTÍVEL TOLERANTES A CO**

Tese de doutorado entregue ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como requisito para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Joelma Perez

São Carlos – São Paulo

2019

Esta tese está autorizada para ser reproduzida e divulgada por qualquer meio, seja físico e eletrônico com objetivos acadêmicos, sempre e quando seja citada como ferramenta de pesquisa

Serviço de Biblioteca
Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo
IQSC – USP

DEDICATÓRIA

Esta tese está dedicada à memória dos meus progenitores, José Vicente González e Blanca Inés Hernández. Obrigado por me brindar tudo o necessário para ser o que sou hoje em dia e seguir melhorando cada dia da minha vida, para eles e toda minha família.

AGRADECIMENTOS

- À República Federativa do Brasil, que me deu a oportunidade de desenvolver minhas atividades de pesquisa, tanto no mestrado como no doutorado;
- Aos meus progenitores, José Vicente González e Blanca Inés Hernandez, que me deram o exemplo, a educação e o carinho para desenvolver minha vida longe de casa, aos meus irmãos que sempre estiveram perto de mim apesar da distância;
- À minha companheira, namorada, amiga e cúmplice Carolina Nardi Lopes, pelo amor, companhia, apoio, conselho, disposição e compreensão ao longo do meu doutorado, foram fundamentais no crescimento do meu ser.
- À Prof. Dra. Joelma Perez, por toda a aprendizagem durante minha formação pesquisadora, desde o mestrado até doutorado, sua disposição, ajuda, compreensão e paciência ao longo deste trajeto;
- Ao Dr. Valdecir Paganin, por cada momento em que me assessorou durante o trajeto da minha pesquisa, sendo além de técnico, professor amigo e conselheiro;
- Ao Gabriel Christiano da Silva, pela colaboração brindada durante minha pesquisa;
- À Nathalia Abe Santos, quem foi de vital ajuda na parte de síntese de nanopartículas, assim como despertar maior curiosidade na busca de novas alternativas para melhorar a síntese destas;
- Aos meus colegas do laboratório, por seu profissionalismo como químicos e amizade;
- Aos colegas colombianos, pela amizade durante meu trajeto;
- Aos meus amigos Brasileiros Graziela, Gabriel, Rafael, Nathalia, Patrícia, Thiago, Seiti, sempre disponíveis para me ajudar em qualquer momento;
- Aos técnicos de Laboratório encargados do equipamento de XDR, DRX e TEM pela ajuda concedida oportunamente na medida dos espectros e micrografias;
- Agradecimento especial para os professores do Instituto de Química de São Carlos IQSC-USP, pelo ensino oferecido ao longo do meu doutorado, melhorando e aprofundando meu conhecimento, os quais foram importantes no desenvolvimento deste projeto.

- Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC - USP), por permitir desenvolver e aperfeiçoar meu conhecimento mediante o projeto de mestrado e doutorado, por sua disposição física e humana, ajuda e colaboração;
- Ao Laboratório Nacional de Luz de Síncrotron (LNLS), por permitir as medidas de XAS (Proposta XASF2-20170068 e XASF2-20180358), assim como as medidas de XPS relacionadas com meu projeto de pesquisa, realizadas no LNNano (proposta XPS-23210);
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por permitir realizar tanto meu mestrado como doutorado mediante a bolsa de doutorado concedida.

EPÍGRAFE

*“A educação exige os maiores cuidados,
porque influi sobre toda a vida”.*
Sêneca

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Constituição de uma célula a combustível.	22
Figura 2. Tipos de adsorção entre CO e Pt a) Tipo linear e b) tipo ponte.	23
Figura 3. Formas de eliminação de CO adsorvido sobre a liga bimetálica Pt-Ru mediante: i) mecanismo bifuncional e ii) efeito eletrônico.	25
Figura 4. Degradação catalítica de catalisadores metálicos suportados em carbono.	26
Figura 5. Tipos de grafeno, funcionalizados a partir de grafeno puro.....	30
Figura 6. a) Conjunto membrana eletrodo entre ânodo, Nafion® e Cátodo (MEA). b) Montagem do conjunto MEA na célula unitária.	41
Figura 7. Célula unitária montada para a) curvas de polarização e OLMS e b) medidas em meia célula (VC, SCO e TEA).	42
Figura 8. Consumo de suporte via TGA para os catalisadores de (a) Pt, (b) Pt-Ru e Pt-Ru-Mo suportados em C-Etek, GF e GFN, a uma taxa de 10 °C min ⁻¹ de 30 até 1000 °C.	48
Figura 9. Difractogramas mediante DRX para os catalisadores sintetizados de a) Pt sobre C-Etek e GFN e b) Pt-Ru sobre C-Etek, GF e GFN, e Pt-Ru-Mo suportado em GF e GFN.....	50
Figura 10. Micrografias e distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores sintetizados mediante TEM.	54
Figura 11. Micrografias mediante TEM e distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores sintetizados após TEA.	57
Figura 12. Micrografias do TEM para os catalisadores sintetizados e comerciais, antes e após TEA.	59

- Figura 13.** Espectros de XPS para os componentes da Pt 4f, nos dubletos para Pt⁰, Pt²⁺ e Pt⁴⁺, para Ru 3p nos singletos para Ru⁰, Ru⁴⁺ e Ru⁶⁺, para Mo 3d nos dubletos para Mo⁰, Mo⁴⁺ e Mo⁶⁺.62
- Figura 14.** Espectros de XAS na borda L₃ de Pt, na faixa de 11400 - 12000 eV para os catalisadores de (a) Pt sob C-Etek, GF e GFN e (b) Pt-Ru suportados sob C-Etek, GF, GFN e PtRuMo/GFN, tomados *in situ* em meia célula polarizada a 0,6 V vs. ERH.....65
- Figura 15.** Voltametria cíclica realizadas na célula unitária, utilizando cada catalisador no ânodo como eletrodo de trabalho, alimentado com Ar e o catodo como referência alimentado com H₂ (ERH) com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ vs. ERH, antes e após o TEA.....68
- Figura 16.** Curvas de SCO para determinar as áreas eletroativas utilizando cada catalisador no ânodo como eletrodo de trabalho, alimentado com Ar/CO e o cátodo como eletrodo de referência alimentado com H₂ (ERH).69
- Figura 17.** Curvas de polarização de **(a)** Pt suportada C-Etek, GF, GFN e **(c)** para os catalisadores de Pt (8a) após o TEA, e para **(b)** Pt-Ru e PtRuMo suportadas em C-Etek, GF, PtRu/GFN, GFN e **(d)** para os catalisadores (8b) após o TEA, sendo o cátodo de Pt/C. T_{célula}= 85 °C, T_{ânodo} = 100 °C, T_{cátodo} = 90 °C.....72
- Figura 18.** Potenciais obtidos a partir das curvas de polarização à 0,5 A cm⁻², antes e após o TEA, para cada um dos catalisadores: **(a)** Pt suportados em C-Etek, FG, GFN e **(b)** catalisadores de PtRu/C-Etek, PtRu/GF, PtRu/GFN e PtRuMo/GFN, sendo o cátodo de Pt/C-Etek. T_{célula}= 85 °C, T_{ânodo} = 100 °C, T_{cátodo} = 90 °C.....75
- Figura 19.** Sobrepotencial de ηH₂/CO (V) vs. j (A cm⁻²) para **(a)** Pt suportada em C-Etek, FG, GFN e **(b)** para os catalisadores (8a) após TEA, **(c)** para os catalisadores PtRu/C-Etek, PtRu/GF, PtRu/GFN, PtRuMo/GFN e **(d)** para os catalisadores (8b) após TEA, sendo o cátodo de Pt/C. T_{célula}= 85 °C, T_{ânodo} = 100 °C, T_{cátodo} = 90 °C.....76

Figura 20. (a) Produção de CO₂ em termos de **(a)** Corrente relativa do CO (ΔI_{44}) vs. $\eta(V)$ e **(b)** j (A cm⁻²) vs. $\eta(V)$ (a partir das curvas de polarização) para Pt/GFN, PtRu/C-Etek, PtRu/GF, PtRu/GFN e PtRuMo/GFN.78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Determinação do teor em massa e atômico para os metais via EDX e TGA para cada um dos catalisadores de Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo suportados em carbono, grafeno (GF) e grafeno funcionalizado (GFN).....	49
Tabela 2. Tamanho médio de cristalito, parâmetro de rede e distância interatômica obtida por DRX, tamanho médio de partícula obtido por TEM para cada catalisador.....	51
Tabela 3. Proporção atômica para cada estado de oxidação nos metais que compõem cada catalisador, para Pt 4f, Ru 3p e Mo 3d, obtidos a partir da Figura 13.	64
Tabela 4. Áreas obtidas a partir do espectro XANES para cada catalisador a partir da Figura 14.....	66
Tabela 5. Áreas eletroativas obtidas a partir da integração das curvas subtraídas do SCO, para os catalisadores de Pt, PtRu e PtRuMo suportados em C-Etek, GF e GFN; antes e após o TEA.	69

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	45
Equação 2	50
Equação 3	50
Equação 4	51
Equação 5	52
Equação 6	75

LISTA DE REAÇÕES

Reação 1	27
Reação 2.	34
Reação 3.....	45

LISTA DE ABREVIações

C-Etek	“Carbono Vulcan E-Tek [®] ”
CNT's	“Nanotubos de carbono”
DRX	“ <i>X-Ray diffraction</i> ” <i>Difração de raios X</i>
EDX	“ <i>Energy Dispersive X-ray Analysis</i> ”
EG	“Etilenoglicol”
ERH	“Eletrodo Reversível de hidrogênio”
GF	“Grafeno”
GFN	“Grafeno funcionalizado com amônia”
MEA	“ <i>Membrane elctrolyte assembly</i> ”
OLMS	“ <i>On-line mass spectrometry</i> ”
PEM	“ <i>Polymer electrolyte membrane</i> ”
PEMFC	“ <i>Proton exchange membrane fuel cell</i> ”
RGO	“Óxido de grafeno reduzido”
ROH	“ Reação de oxidação de hidrogênio”
ROH/CO	“ Reação de oxidação de hidrogênio na presença de 100 ppm de CO”
SCO	“ <i>Stripping de CO</i> ”
TEA	“Teste de envelhecimento acelerado”
TEM	“ <i>Transmission electronic microscopy</i> ”
TGA	“ <i>Thermogravimetric analysis</i> ”
VC	“Voltametria cíclica”
XAS	“ <i>X-Ray absorption spectroscopy</i> ”
XAFS	“ <i>X-Ray Absorption Fine Structure</i> ”
XPS	“ <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> ”

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Potencial (V)
j	Densidade de corrente ($A\ cm^{-2}$)
d	Tamanho médio de cristalito (nm)
θ	Ângulo de difração
a	Parâmetro de rede ($\text{\AA}$)
a_0	Parâmetro de rede para Pt Pura ($\text{\AA}$)
a_{Liga}	Parâmetro de rede normalizado para catalisadores bimetálicos ($\text{\AA}$)
a_{expe}	Parâmetro de rede experimental para catalisadores bimetálicos ($\text{\AA}$)
X	Grau de liga, fração do segundo metal na Pt
X_{teo}	Grau de liga teórico
λ	Comprimento de onda (nm)
ΔI°	Corrente de normalização para H_2
ΔI_{44}	Corrente normalizada de CO_2 .
ΔI°_{44}	Corrente de normalização para CO_2 .
η_{H_2}	Sobrepotencial (V) do hidrogênio.
η_{CO}	Sobrepotencial (V) do hCO.
$\eta_{H_2/CO}$	Diferença de sobrepotencial entre H_2 e CO .

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Importância dos recursos energéticos e geradores de energia	19
1.2 Células a combustíveis: princípios e funcionamento	20
1.3 Desafios das células a combustível tipo PEM.....	23
1.3.1 Estado da arte: tolerância de CO na ROH.....	23
1.3.2. Degradação do suporte nos catalisadores.....	25
1.4 Estado da arte dos catalisadores tolerantes a CO.....	27
1.4.1 Ligas metálicas de platina para o ânodo tolerantes a CO na ROH	27
1.4.2 Desenvolvimento de novos suportes de grafeno para células a combustível.....	29
1.4.3 Métodos de síntese	32
1.5 Antecedentes e Justificativa.....	34
2. OBJETIVOS	36
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1 Sínteses dos catalisadores pelo método de polio (método de EG)	37
3.2 Caracterização físico-química dos catalisadores	37
3.2.1 Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX).....	38
3.2.2 Composição por espectroscopia energia dispersiva de raios X (EDX)	38
3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	38
3.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)	39
3.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	39
3.2.6 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	40
3.3 Caracterização eletroquímica	40

3.3.1 Testes em célula unitária em condições reais de operação.....	40
3.3.2 Voltametria cíclica (VC)	42
3.3.3 “ <i>Stripping</i> ” de CO (SCO)	43
3.3.4 Curvas de Polarização	43
3.3.5 Testes de envelhecimento acelerado (TEA).....	44
3.3.6 Espectrometria de massas online (OLMS).....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 Síntese dos Catalisadores Suportados em GF e GFN.....	46
4.2 Caracterização físico-química dos catalisadores	46
4.2.1 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva de raios X (EDX) e análise termogravimétrica (TGA).....	47
4.2.2 Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX).....	49
4.2.3 Micrografia eletrônica de transmissão (TEM).....	52
4.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)..	61
4.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	64
4.3 Caracterização eletroquímica: Medidas em Célula Unitária e meia célula	66
4.3.1 Voltametria Cíclica e <i>Stripping</i> de CO (VC e SCO).....	67
4.3.2 Curvas de polarização	71
4.3.3 Espectrometria de massas <i>on line</i> (OLMS) junto com as curvas de sobrepotencial em tempo real.....	77
5. CONCLUSÕES.....	80
6. PERSPECTIVAS	82
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

RESUMO

Este trabalho consistiu na síntese, caracterização físico-química e eletroquímica de catalisadores de Pt, PtRu e PtRuMo suportados em grafeno (GF) e grafeno funcionalizado com amônia (GFN), comparados com seus homólogos comerciais suportados em carbono E-Tek (C-Etek[®]). Estes catalisadores foram sintetizados com a finalidade de melhorar o desempenho na reação de oxidação de hidrogênio (ROH) na presença de CO (ROH/CO) no ânodo para células a combustível tipo PEM. Para atingir este objetivo, foi necessário entender as propriedades físico-químicas e eletroquímicas das ligas metálicas e do suporte de Carbono, GF e GFN e sua contribuição na tolerância ao CO, como o intuito de sintetizar catalisadores mais eficientes e estáveis comparados com seus homólogos suportados em carbono Vulcan. Os catalisadores sintetizados foram de Pt/GF, Pt/GFN, Pt-Ru/GF, Pt-Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GFN, mediante o método de etilenoglicol (EG), sendo caracterizados mediante difração de raios X (DRX), energia dispersiva de raios X (EDX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), energia dispersiva de raios X (EDX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para determinar a estrutura, tamanho médio de cristalito, estabilidade do suporte em função da temperatura, composição em massa e atômica dos metais, estados de oxidação e preenchimento da banda 5d da Pt. Testes de desempenho e estabilidade em condições reais de operação foram realizados em célula unitária para determinar a eficiência de cada catalisador na ROH e ROH/CO. Os catalisadores foram avaliados em medidas de meia célula por voltametria cíclica e *stripping* de CO, assim como testes de envelhecimento acelerado (TEA) para determinar a estabilidade dos catalisadores após longos tempos de operação (5000 ciclos Vs. ERH). Os catalisadores que apresentaram maior estabilidade após 5000 ciclos e durabilidade na ROH/CO foram Pt-Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GFN, seguidos pelos catalisadores de Pt-Ru/GF e Pt/GFN, evidenciando que tanto o efeito do suporte de grafeno funcionalizado (GFN), assim como de liga contribuem no aumento da estabilidade e tolerância ao CO na ROH/CO.

ABSTRACT

This work consists in the synthesis of Pt, bimetallic PtRu and trimetallic PtRuMo catalysts supported on graphene (GF) and ammonia functionalized graphene (GFN), being determined their physical and electrochemical properties to be compared with their commercial catalysts Pt/C-Etek and PtRu/C-Etek. The synthesized catalysts were tested and the performance as anodes in PEM fuel cells for the hydrogen oxidation reaction (ROH) in the presence of CO was compared. The aim consisted in understanding the effect of the Pt-M₁-M₂ alloy and the role of different type of graphene support in the catalytic activity of ROH/CO, with the aim of improving the performance, stability and durability of the catalyst. The performance of the catalysts of Pt, PtRu and PtRuMo was determined according to the following variables: synthesis method, second metal effect and support effect (C-Etek, GF and GFN). The physical properties of each catalyst such as mean particle size, element content, oxidation states and Pt band changes were determined by different characterization techniques, such as X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), dispersive energy of X-ray (EDX), X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). Tests of performance and stability in unit cell were carried out by polarization curves and cyclic voltammetry, which determined the efficiency and tolerance of ROH/CO reaction in the anode, under real operating conditions. The catalysts were also evaluated in half cell measurements by cyclic voltammetry and CO stripping, as well as accelerated aging tests (TEA) to determine the stability of the catalysts after long operating times (5000 cycles Vs. ERH), following the change in their electroactive area. Pt-Ru and Pt-Ru-Mo catalysts supported on GFN showed bests ROH/CO performance, as well as better stability after 5000 cycles.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Importância dos recursos energéticos e geradores de energia

Os diversos recursos energéticos, assim como os dispositivos elaborados para transformar estes recursos em energia útil, são a base de desenvolvimento de uma sociedade civilizada ou em via de desenvolvimento. Cada sociedade depende diretamente das demandas energéticas para fortalecer atividades industriais como a produção e o transporte de grande escala, além das atividades de cada indivíduo, como movimentar-se, cozinhar, trabalhar e entretenimento. Os equipamentos utilizados para transformar a energia de acordo com o nosso benefício implicam o consumo de matéria prima, as quais são chamadas de fontes energéticas. Estas fontes energéticas vêm sendo utilizadas desde o início da revolução industrial, sendo o carvão a primeira referência de fonte energética para movimentar as máquinas a vapor, utilizadas no transporte terrestre e marítimo bem como na produção industrial. Neste sentido, a produção de energia implica o consumo excessivo de matéria prima, gerando resíduos durante o processo de extração e produção, com um notável impacto negativo no meio ambiente. Atualmente, a extração e refinamento de petróleo corresponde a uma fonte energética que causa uma séria problemática, assim como a produção e descarte de baterias contendo chumbo e cádmio, nocivos para o meio ambiente. Há também as fontes de energia hídricas, como as represas de geração elétrica, as quais alteram os ecossistemas em torno das usinas, afetando negativamente tanto para o ecossistema como a população que depende deles ¹.

A combustão de derivados do petróleo assim como carvão, são a principal fonte de contaminação, gerando poluentes como CO₂, e CO, geradoras da destruição da camada de ozônio e o efeito estufa, assim como o SO₂ e NO₂, contribuintes da chuva ácida, destruição do ecossistema e, conseqüentemente, baixos índices de qualidade de vida para a população pela poluição do ar, causando sérios problemas de saúde na comunidade ².

A dependência de combustíveis fósseis como fonte de energia contrasta com a quantidade limitada destes recursos, sendo que o consumo desta fonte energética está atrelado ao aumento da população ¹ aumentando, portanto, o impacto negativo

no ecossistema. Isto desperta o interesse pela busca de fontes alternativas e limpas para gerar energia, com o intuito de diminuir o efeito da poluição e seu impacto ambiental e, ao mesmo tempo, viabilizar o desenvolvimento sustentável. Pelas razões descritas, as fontes de combustíveis fósseis devem ser complementadas por fontes energéticas limpas e renováveis. As tecnologias limpas são opções viáveis de produção energética com um reduzido impacto no meio ambiente e na sociedade.¹

Existem vários dispositivos de produção de energia alternativa, como painéis solares que transformam a energia solar em energia elétrica, moinhos de vento com a energia eólica em elétrica, usinas no mar, transformando a energia das ondas e as células a combustível. Estas últimas se caracterizam pela alta eficiência, utilizando como "combustíveis" hidrogênio, metanol, etanol ou álcoois de baixa massa molecular para gerar energia elétrica³, obtendo como resíduo água e compostos orgânicos de baixa massa molecular, no caso das células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC). Estas células operam até 470 K, como as células de hidrogênio, metanol e etanol⁴. A comercialização deste tipo de células está em auge devido à sua eficiência na conversão energética experimental, entorno ao 50 e 65%, utilizam H₂ como combustível^{4,5}. A capacidade instalada foi ao redor de 550 MWs até o ano de 2015, e continua crescendo⁶.

1.2 Células a combustíveis: princípios e funcionamento

As células a combustível são dispositivos que transformam a energia química dos reagentes em energia elétrica mediante reações de oxidação de combustível no ânodo e redução de oxigênio no cátodo. As células a combustível são formadas basicamente pelo eletrólito para transportar íons (membrana de troca de íons), o ânodo e o cátodo, assim como os catalisadores que aceleram as reações e os compartimentos onde é inserido o "combustível". A geração de eletricidade acontece pela oxidação do reagente no ânodo, gerando elétrons, os quais migram até o cátodo, onde ocorre a redução, produzindo nesta transferência de cargas energia elétrica. As células a combustível funcionam sobre o mesmo princípio de oxidação-redução que as baterias e pilhas convencionais. A principal diferença entre as células de combustível e as pilhas consiste no fato das pilhas conterem os reagentes fazem parte do sistema, que se encontra fechado, portanto, sua durabilidade é limitada. Não

obstante, as células a combustível têm a vantagem de funcionar continuamente, já que possuem compartimentos nos quais os reagentes podem ser alimentados ao interior do dispositivo, em um sistema “aberto”, no qual o combustível é abastecido, possuindo, portanto, maior tempo de vida útil do que pilhas e baterias comuns, além de gerar menor poluição e ruído ^{4, 5, 7}.

Pela eficiência termodinâmica, durabilidade, versatilidade e baixa pegada de carbono, as células a combustível constituem uma alternativa promissora de inovação em termos de eficiência e sustentabilidade. As células a combustível tipo PEMFC são abastecidas com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo, produzindo energia e água como resíduo, atingindo uma eficiência real entre 60 e 65%, que pode aumentar em função da temperatura de funcionamento na célula. Atinge maior eficiência do que os motores de combustão interna, cuja eficiência se encontra ao redor de 15 e 30% ⁵. As membranas de Nafion[®] são utilizadas nas células tipo PEMFC, permitindo o transporte eficiente das espécies oxidadas, H⁺, até o cátodo, para reagir com o oxigênio reduzido e produzir H₂O, fechando o circuito da célula, como ilustra a Figura 1.

As células a combustível são classificadas em função da temperatura de operação e do eletrólito, sendo seu componente e reação diferente para cada tipo e, por tanto, o limite de temperatura ao ser utilizado. As células de baixas temperaturas, cuja temperatura de operação é de 200 °C, são empregadas membranas poliméricas hidratadas de Nafion[®], como a membrana de troca protônica (PEM, do inglês *Proton Exchange Membrane*). Por outro lado, as células de alta temperatura operam em temperaturas superiores a 200 °C, pois utilizam como eletrólito membranas de H₃PO₄, sendo impossível utilizar membranas de Nafion[®] ^{3, 7}.

Figura 1. Constituição de uma célula a combustível.

Fonte: Autoria própria.

A importância das membranas de troca protônica de Nafion[®] está baseada na eficiência do transporte de prótons H^+ (resistindo até 105 °C), utilizadas nas células tipo PEM para reagir com o oxigênio reduzido, aumentando a cinética da reação, produzindo água como produto, fechando o circuito. A estrutura molecular do Nafion[®] está projetada para permitir exclusivamente o transporte de íons oxidados de H^+ através dos íons sulfato ($R-SO_3^-$), localizados no extremo do polímero, enquanto que as moléculas da água são retidas pela repulsão da estrutura da cadeia hidrofóbica do Nafion[®] $[-CF_2-]_n$ ⁸.

As células a combustível mais comercializadas para transporte são as abastecidas com hidrogênio, sendo a maneira mais econômica de obter H_2 a reação de reforma catalítica, obtendo H_2 , mas há presença de partículas de monóxido de carbono (CO), sendo a maior impureza encontrada⁹. Esta impureza diminui drasticamente a conversão energética de H_2 no ânodo, pois se adsorve na superfície da Pt e reduz os sítios ativos para a oxidação de H_2 sobre a Pt. Neste sentido, sintetizar catalisadores eficientes com tolerância ao CO é um dos tópicos mais pesquisados para solucionar este problema encontrado nas células a combustível de baixa temperatura de operação^{9, 10}. Outros limitantes com relação à estabilidade e

durabilidade nas células a combustível são a deterioração dos catalisadores que compõem a camada catalítica, por dissolução e/ou aglomerações dos metais suportados, assim como corrosão, dissolução e agregação do suporte utilizado de carbono em pó (carbono Vulcan XC-72R) ¹¹.

1.3 Desafios das células a combustível tipo PEM

1.3.1 Estado da arte: tolerância de CO na ROH

Quando o ânodo é abastecido com a mistura de H_2 e CO, este último é fortemente adsorvido na superfície da Pt (CO_{ads}), bloqueando os sítios ativos da Pt para promover a oxidação de H_2 . A principal estratégia para eliminar o CO_{ads} da superfície do eletrodo consiste no enfraquecimento da força de adsorção de CO. Para abordar esta problemática, é importante conhecer o processo de adsorção. A forte adsorção de CO sobre a Pt ocorre devido à contribuição eletrônica do orbital $5p\sigma$ do CO, preenchendo a banda 5d da Pt, adsorvendo-se sobre a Pt e reduzindo os sítios ativos, diminuindo como consequência o potencial da célula ¹⁰. A adsorção de CO acontece de duas formas, linear, como se pode observar na Figura (2a), ocupando um sítio ativo da Pt e tipo ponte (Figura 2b), ocupando 2 sítios ativos da Pt, razão pela qual o potencial na presença de CO diminui drasticamente, assim como a eficiência da célula tipo PEMFC quando alimentada no anodo com H_2/CO ¹².

Figura 2. Tipos de adsorção entre CO e Pt a) Tipo linear e b) tipo ponte.

Fonte: Adaptado de HERNANDEZ, M.E.G, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2014, p. 20.¹².

Com o intuito de acrescentar a eficiência do catalisador frente à adsorção de CO na Pt, surge a ideia de modificar a estrutura eletrônica da Pt. Neste sentido, ligas bimetálicas de Pt-M₂, sendo que o segundo metal M₂ corresponde a metais de transição, como: Ru, Mo, Fe, Sn, Ni, cujo efeito sobre a estrutura eletrônica da Pt e o de enfraquecer a adsorção entre Pt-CO mediante os mecanismos conhecidos como efeito eletrônico e mecanismo bifuncional ou por uma combinação dos mesmos ¹³.

O efeito eletrônico se dá pela diminuição da energia de adsorção de CO causada pelo segundo metal M₂ na Pt. Exemplos de metais com este efeito são Pt-M₂ (M₂ = Ru, Mo, Rh, Sn), contribuindo no aumento da vacância da banda 5d da Pt. Este efeito foi observado por Norskov *et al.* ^{13, 14}. Estas mudanças na estrutura eletrônica da Pt permitem diminuir a adsorção de CO e aumentar o número de moléculas de H₂ adsorvidas e, por tanto, a eficiência na produção de potencial. A existência do efeito eletrônico foi demonstrada por espectroscopia de absorção de raios X (XANES), confirmando o efeito causado pelo segundo metal, deslocando a banda 5d da Pt e, como consequência, diminuindo o potencial de oxidação de CO, quando comparado com a da Pt pura ^{15, 16}.

O mecanismo bifuncional consiste na formação de espécies oxigenadas sobre as ligas bimetálicas Pt-M₂ (<0,5 V) em potenciais inferiores à Pt (0,65 V). O efeito do segundo metal consiste na geração de espécies adsorvidas OH⁻ sobre o segundo metal, mediante o mecanismo Langmuir-Hinshelwood, que descreve a adsorção de moléculas em fase gasosa sobre a superfície do eletrodo. Estas espécies OH⁻ são intermediárias e reagem com CO para oxidá-lo na forma de CO₂ e liberar um íon H⁺. Desta forma, o efeito do segundo metal permite a oxidação e eliminação de CO da superfície do catalisador em potenciais inferiores a 0,5 V vs. ERH, aumentando os sítios ativos da Pt para adsorver H₂ ^{15, 16}. Na Figura 3 é apresentado o efeito do Ru no mecanismo bifuncional e o efeito eletrônico para a liga Pt-Ru, os quais eliminam o CO da superfície do catalisador por oxidação e dessorção, respectivamente.

Figura 3. Formas de eliminação de CO adsorvido sobre a liga bimetálica Pt-Ru mediante: i) mecanismo bifuncional e ii) efeito eletrônico.

i) Mecanismo Bifuncional:

ii) Efeito eletrônico:

Fonte: Adaptado de LOPES, P.P., Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2009, p. 35. ^{15, 17, 18}.

1.3.2. Degradação do suporte nos catalisadores

O alto custo da platina como catalisador na conversão energética de hidrogênio e oxigênio para células tipo PEM, tem levado à implementação de suportes que minimizem o uso de platina como catalisador e/ou otimizem sua função catalisadora. O carbono em pó da marca Cabot Vulcan XC-72R[®] tem sido utilizado como suporte para platina e ligas metálicas em células a combustível tipo PEM e DMF, já que entre suas vantagens encontra-se uma alta área superficial, condutividade e estabilidade mecânica, minimizando a carga de platina em até $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ ¹⁹. Diversos estudos têm identificado que mudanças nestes suportes de carbono podem levar a uma melhora na interação da platina com o suporte, sendo uma variável fundamental no

desenvolvimento de novos catalisadores, permitindo uma alta transferência de elétrons e uma melhor dispersão das partículas na superfície ^{19, 20}.

É importante considerar o conceito de durabilidade nas células tipo PEM antes de serem comercializadas, razão pela qual é importante manter uma longa vida útil dos catalisadores sintetizados, que até agora atingem uma vida aproximadamente de 5000 horas, sendo uma limitante desta durabilidade a degradação dos catalisadores ¹¹. O fator limitante é a degradação catalítica que o suporte de carbono Vulcan pode apresentar, diminuindo assim a atividade catalítica, já que com longos tempos de operação provocam a aglomeração de nanopartículas de Pt ou suas ligas metálicas de Pt-M, dissolução destas através da membrana ou a deterioração do suporte pela corrosão do carbono. A Figura 4 permite observar este fenômeno em células a combustível após o envelhecimento ou longos tempos de operação.

Figura 4. Degradação catalítica de catalisadores metálicos suportados em carbono.

Fonte: Adaptado de YU, X.; YE, S.; **Journal of Power Sources**. 172(1), 2007, p. 149. ¹¹.

Esta limitação, com relação à estabilidade e durabilidade do suporte tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que permitam diminuir ou evitar sua deterioração, sendo o estudo da interação entre o metal e suporte de carbono de grande relevância no estudo da durabilidade em células a combustível.

A interação eletrônica entre o metal e o suporte é enfraquecida pela dissolução da Pt, que forma partículas oxidadas de PtO junto com os íons H^+ , formando água e partículas de Pt^{2+} , sendo segregadas do suporte. A corrosão também faz parte do problema na degradação do catalisador, sendo esta promovida pelo alto conteúdo de água, baixo pH e altas temperaturas, o que provoca a geração de CO e CO_2 a partir do carbono no suporte, assim como os altos potenciais ($\geq 1,2$ V Vs ERH), gerando corrosão no carbono ²¹. Contudo, quando a Pt é suportada em carbono vulcan, esta acelera a corrosão do suporte de carbono comparado a cinética de corrosão do carbono só, mudando sua hidrofobicidade e, conseqüentemente, levando a problemas no transporte dos gases pela deformação da estrutura do C. Estes fatos foram demonstrados por Jarvi *et al* ²², que observaram mediante experimentos de espectroscopia de massas, realizados em catalisadores com diferentes quantidades em massa de Pt suportadas em carbono Vulcan, maiores emissões de CO_2 nos catalisadores com maior conteúdo de Pt, em potenciais superiores a 1,0 V vs. ERH e a temperaturas superiores a 65 °C, como consequência da corrosão do carbono. O mecanismo de oxidação do carbono é representado abaixo na reação 1:

Finalmente, a sinterização das nanopartículas no suporte causadas por aglomeração, ocorrem pela oxidação destas após longos tempos de uso, gerando mecanismos de migração de nanopartículas dentro e fora do suporte, que traz como consequência a segregação do suporte e diminuição da atividade catalítica.

1.4 Estado da arte dos catalisadores tolerantes a CO

1.4.1 Ligas metálicas de platina para o ânodo tolerantes a CO na ROH

Como foi descrito, a diversidade de ligas bimetálicas de Pt-M/C evidencia uma melhora na dessorção de CO da superfície do catalisador, como consequência do efeito eletrônico e/ou mecanismo bifuncional, aumentando a cinética da ROH/CO.

Estudos de catalisadores bimetálicos como Pt-Co/C e Pt-Ni/C apresentam um leve aumento na atividade da ROH/CO, obtendo um aumento na tolerância de CO, entre 50 e 150 mV, respectivamente, comparado com Pt/C nas curvas de polarização^{23, 24}. Estudos de ligas bimetálicas de Pt-SnO_x/C, apresentaram melhor tolerância ao CO comparado com Pt/C, por causa do efeito eletrônico e o mecanismo bifuncional da liga Pt-SnO_x²⁵. Ligas bimetálicas de Pt-Fe na forma *core-shell*, na qual a Pt é coberta por Fe, atingiram uma tolerância superior de 200 mV na ROH/CO comparado com ligas de Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Sn/C, Pt-Pb/C. Pt-W/C e Pt/C, como consequência da cobertura de Fe sobre a Pt (*core-shell*) a qual acrescenta o efeito eletrônico²⁶. Ligas de Pt-CeO₂/C reportaram um incremento no potencial da ROH/CO por causa do efeito *Spill-Over*, que consiste na eliminação de CO da liga na forma de CO₂ pela reação com o oxigênio do óxido metálico mediante o mecanismo bifuncional, evidenciado pela alta produção de CO₂²⁷.

Na busca de catalisadores eficientes para a ROH/CO, as ligas de Pt-Ru apresentam uma tolerância superior no ânodo, oxidando o CO_{ads} para CO₂ (mecanismo bifuncional), assim como a estabilidade apresentada após longos tempos de operação^{9, 24, 28}. Análises de espectroscopia de absorção de raios X (XAS)^{9, 29} demonstraram que o Ru aumenta a vacância da banda 5d da Pt e diminui o potencial de adsorção de CO, aumentando sítios ativos da Pt e, portanto, o potencial da célula. Conjuntamente, devido à alta produção de CO₂ é possível afirmar a existência do mecanismo bifuncional para as ligas de Pt-Ru^{13, 30}. Além da atividade catalítica, catalisadores de Pt-Ru/C apresentam uma excelente estabilidade após longos tempos de operação, apresentando desprendimento da liga do suporte somente após 5000 h³¹.

Recentemente, foi demonstrado que catalisadores sintetizados de Pt-Mo/C apresentaram uma superior atividade catalítica na ROH e ROH/CO comparada aos dos catalisadores de Pt-Ru/C, na mesma composição metálica e de massa, assim como nas mesmas condições de operação da célula. Não obstante, apesar da superior atividade catalítica do catalisador de Pt-Mo/C na ROH/CO, ocorre como principal problema a pouca durabilidade destes materiais comparado com Pt-Ru/C^{32, 33, 34}. Os eletrodos de Pt-Mo/C em geral são aparentemente instáveis por causa do efeito que causa o Mo na liga Pt-Mo, causando desprendimento e migração desta no

suporte após longos tempos de operação, o qual se traduz em uma baixa durabilidade³¹.

Na busca de catalisadores com maior atividade catalítica do que Pt-Ru, é viável sugerir que catalisadores trimetálicos PtRu-M₃ (M₃ = Ir, Mo, Pd, Ni, W), apresentem melhor atividade catalítica frente à ROH/CO, comparado com a liga bimetálica de PtRu. Deste apenas PtRuMo e PtRuIr (com teor atômico de 1:1:1 e 40 % em massa dos metais) são os que apresentam maior destaque em termos de potencial e estabilidade, sendo de maior interesse para o estudo da ROH na presença de CO²².

1.4.2 Desenvolvimento de novos suportes de grafeno para células a combustível

De acordo com a seção 1.3.2, apesar das limitações que apresenta o carbono como suporte, este tem sido um componente fundamental no desenvolvimento de catalisadores, pois otimiza sua atividade catalítica, assim como sua estabilidade e durabilidade permitem manter as células a combustível em apenas um maior tempo de operação. As limitações do carbono como suporte, permitem, a partir das suas vantagens já explicadas, utilizá-lo como base para encontrar opções com o intuito de melhorar sua atividade catalítica. Neste sentido, modificações no suporte para tal fim, como a dopagem de carbono com grupos N, P, S têm aumentado a atividade catalítica, estabilidade e durabilidade em função do suporte para a oxidação de metanol, etanol, reação de redução de oxigênio (RRO) e ROH segundo a literatura³⁵,³⁶.

O grafeno como forma alotrópica da família do carbono, e alguns dos seus derivados, como os nanotubos de carbono (CNT), apareceram como alternativas promissoras para o suporte. O grafeno e suas diversas variedades possui uma estrutura bidimensional, consequência de sua hibridização sp² entre os carbonos, que outorga uma estrutura de rede hexagonal planar, que pode albergar heteroátomos diferentes ao C, como S, B, O, N, P; ou grupos funcionais como -COOH, -OH, -NH₂, -CN, como pode se observar algumas das suas formas na Figura 5.

Figura 5. Tipos de grafeno, funcionalizados a partir de grafeno puro.

Fonte: Adaptado de: Lee, H.; I, K.; **Nanoscale**. 8(4), 2016. 8(4): p. 13 ³⁷.

As vantagens do grafeno com relação ao carbono, como suporte, são justificadas pelas propriedades que apresenta sua estrutura, tais como uma grande área superficial ($2600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), o dobro em relação aos nanotubos de carbono (CNT'S) e 10 vezes maior que a do carbono Vulcan. Como consequência da estrutura conjugada planar do grafeno (SP^2), que possui uma alta condutividade elétrica, muito maior do que carbono e do grafite, além de uma alta condutividade térmica, ideal para altas temperaturas. Finalmente, o óxido de grafeno reduzido (RGO) sintetizado termicamente contém vacâncias no interior e alguns grupos funcionais, que podem ancorar nanopartículas de maneira mais efetiva, já que podem interagir com as partículas depositadas e imobilizá-las de maneira mais eficiente do que o carbono, razão pela qual o grafeno e seus derivados podem melhorar o desempenho de catalisadores metálicos imobilizados e dispersos nesse suporte ³⁸. A forte interação entre grafeno e as nanopartículas pode levar a um aumento na atividade catalítica, assim como a estabilidade em longo prazo ³⁹.

Estas pesquisas têm despertado grande interesse em relação à viabilidade da aplicação do grafeno como suporte para catalisadores em células a combustível na reação de oxidação de metanol (ROM), reação de oxidação de etanol (ROE), RRO e ROH/CO. Alguns estudos foram desenvolvidos comparando o efeito dos suportes e os autores encontraram melhor desempenho do grafeno e seus derivados comparado com carbono Vulcan e nanotubos de carbono (CNT'S) ⁴⁰.

Li *et al.* ⁴¹, sintetizaram catalisadores de Pt suportados em CNT e óxido de grafeno (OG) pelo método de poliol (EG), obtendo ótima dispersão e tamanhos de partícula entre 2,5 e 3,5 nm, com superior desempenho na reação de oxidação de metanol (ROM) para Pt/OG. Estudos realizados por Ha *et al.* comparando suportes de grafeno e carbono Vulcan, mostram a mesma tendência com relação ao tamanho de partícula (2,9 nm), sendo sintetizados pelo método de EG, também sendo superior no desempenho para RRO do grafeno ⁴². Assim mesmo, é válido afirmar que suportes de GF são viáveis para células a combustível, no que diz respeito ao desempenho e estabilidade comparado com suportes de carbono e nanotubos de carbono.

Antolini *et al.* ⁴³ em um trabalho de revisão sobre suportes, concluíram que o grafeno funcionalizado mantém um melhor desempenho e durabilidade quando comparado aos suportes de grafeno e carbono, apontando-o como um promissor substituto do carbono como suporte. Adicionalmente, Xin *et al.* ⁴⁰ têm encontrado que o grafeno funcionalizado com grupos sulfato e amônia permitiram aumentar o desempenho catalítico e durabilidade após 20000 ciclos na RRO comparado com grafeno, incentivando a modificação do suporte.

Ligas de Pt-Ru e Pt-Pd suportadas em GF, óxido de grafeno reduzido RGO e C-Etek, mediante a síntese em etilenoglicol, apresentaram ótimos tamanhos de partícula, entre 2,5 e 3,0 nm, assim como boa dispersão no suporte de grafeno, e mostraram superiores densidades de corrente em testes de voltametria cíclica e cronoamperometria na ROM e ROE, além de superior estabilidade quando suportado sobre GF comparado com ligas homólogas de Pt suportadas em carbono Vulcan e nanotubos de carbono ⁴⁴. Ligas bimetálicas de Pt-Cr, Pt-Fe, Pt-Cr suportadas sobre C-Etek, também apresentaram melhores desempenhos para a RRO nos suportes de

grafeno, comparado com suportes de carbono Vulcan no mesmo teor de liga bimetálica ⁴⁵.

Até o momento não têm sido reportados suficientes estudos para a síntese de catalisadores suportados em grafeno para a ROH tolerantes a CO em células tipo PEM que permitam determinar a influência do suporte no desempenho destas reações. A literatura aponta que catalisadores de Pt suportados em grafeno apresentam melhores resultados de desempenho, estabilidade e durabilidade, obtendo densidades de potência perto de 925 mW s^{-1} , enquanto suportes de carbono Vulcan fornecem apenas 670 mW s^{-1} , ambos utilizando H_2 puro, além de uma melhor estabilidade após testes de envelhecimento ⁴⁶. Nakamura *et al.* ⁴⁷ sintetizaram compostos de Pt/Grafeno pelo método de poliol, e apresentaram curvas de polarização com densidades de corrente da ordem de 200 mA cm^{-2} superiores à Pt suportada em carbono Vulcan, frente a hidrogênio e hidrogênio contaminado com 500 ppm de CO, além de maior estabilidade após 3000 ciclos.

Por outro lado, para estudos sobre materiais Pt-M suportados sobre grafeno aplicadas na ROH/CO a literatura disponível é ainda mais restrita. No entanto, Liang *et al.* ⁴⁸ compararam o efeito do suporte CNT's e C-Etek como suportes para catalisadores de Pt-Ru, encontrando o melhor desempenho para os suportes de CNT's, comparados nas mesmas condições em curvas de polarização para H_2 e H_2 contaminado com CO. Recentemente, Woo *et al.* ⁴⁹ sintetizaram catalisadores de Pt-Ru suportadas em superfícies de óxido de grafeno (GO) e superfícies de RGO com as folhas espaçadas utilizando partículas de carbono Vulcan, sendo que essa última obteve o melhor desempenho na ROH contaminada com CO para células tipo PEM.

1.4.3 Métodos de síntese

Os métodos de síntese de catalisadores são fundamentais, pois seu principal objetivo consiste em obter o máximo controle na preparação de nanopartículas, como o controle do tamanho, distribuição e dispersão delas no suporte, grau de liga entre os metais e, conseqüentemente, as propriedades físico-químicas frente à reação eletroquímica de interesse ⁵⁰, tendo como resultados principais: catalisadores

estáveis, duráveis e com uma alta atividade eletrocatalítica em função da regularidade destes parâmetros.

O método de impregnação consiste na redução dos metais presentes no sal que compõe o reagente e sua ancoragem no suporte de carbono, sendo o mais utilizado para a síntese de catalisadores para células tipo PEMFC ^{9, 28}. A redução dos metais pode ser eletroquimicamente, quimicamente ou posteriormente tratados termicamente, utilizando como agentes redutores hidrazina, borohidreto de sódio ou hidrogênio, este último utilizado em altas temperaturas após a síntese ^{28, 9, 51}. Ticianelli *et al.* ^{2, 9, 52} elaboraram este método, assim como o do ácido fórmico. Após a síntese com o ácido fórmico, o catalisador é tratado em atmosfera de hidrogênio a 550°C por 3 h, para reduzir os metais da liga, obtendo catalisadores com ótimo tamanho de cristalito (2,6 nm), dispersão e redução dos metais suportados, segundo a análise de XPS. No entanto, o tratamento térmico do catalisador em altas temperaturas produz o aumento do tamanho de cristalito (entre 4 - 6 nm), assim como aglomerações ^{9, 29}, diminuindo o sobrepotencial do catalisador na ROH.

A eficiência do método de poliol modificado ocorre pelo efeito da viscosidade do solvente, ao manter as nanopartículas dispersas assim como um tamanho uniforme de partícula, diminuindo as aglomerações. O octiléter é utilizado como solvente e o 1,2-hexadecanodiol como agente redutor a 298°C, obtendo partículas com tamanhos entre 2,0 e 3,0 nm, com ótima dispersão no suporte e alto grau de liga para as nanopartículas de Pt-Ru ^{53, 54}. Takeguchi e Wang ^{44, 55} sintetizaram nanopartículas de Pt-Ru/C com excelente dispersão, atividade catalítica e tamanho de partícula, ao redor de 2,5 nm.

O método de síntese por poliol utiliza álcoois com múltiplos grupos hidroxila, no nosso caso EG como solvente. Este consiste na dissolução e redução de sais ácidos de platina ($H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$) junto com o suporte, em meio básico a um pH < 12 sob atmosfera inerte de argônio, agitando inicialmente por 1 h antes de reagir à 25° C e, na sequência, submetendo a uma temperatura de 150 °C por 3 h. O método de poliol é o mais utilizado no preparo de ligas metálicas suportadas sobre superfícies de GF e GO, neste último, o GO é reduzido a óxido de grafeno reduzido (RGO), obtendo ligas metálicas suportadas sobre GF e RGO, respectivamente ^{44, 56}. Este método permite

obter nanopartículas com ótimo tamanho de partícula, entre 2,0 e 3,0 nm, assim como boa distribuição no suporte. Este método consiste em duas fases, a primeira consiste na obtenção do hidróxido coloidal, formado pelo metal e a base da solução, para posteriormente na segunda fase, formar as nanopartículas dispersas no suporte, como se observa na Reação 2.

Reação 2. Formação de catalisadores de platina pelo método de EG.

Fonte: Adaptado de YOO, E., **Journal of Power Sources**. 196(1), 2011, p. 112.⁴⁷.

Baseados nos excelentes resultados obtidos, é considerável desenvolver catalisadores suportados sobre GF e GFN, aproveitando a alteração das propriedades físico-químicas que permitam aumentar a estabilidade e atividade catalítica na ROH e ROH/CO.

1.5 Antecedentes e Justificativa

Tem sido observado o conjunto de propriedades que possui cada componente do catalisador, o tipo de liga bimetálica e trimetálica, assim como o suporte para melhorar, em cada caso, a atividade catalítica do catalisador frente à ROH e ROH/CO. Neste sentido, foi observado que ligas bimetálicas de Pt-Ru e trimetálicas de Pt-Ru-Mo aumentam a cinética de dessorção de CO mediante o mecanismo eletrônico e bifuncional de maneira eficiente, aumentando o desempenho no ânodo, tanto para a ROE e ROH/CO. Com relação ao suporte, observou-se que o grafeno, em função das suas propriedades físicas, melhora a estabilidade dos catalisadores, mesmo após longos tempos de operação comparado com carbono Vulcan[®] e nanotubos de carbono para ROE, ROM e RRO. Ademais, quando o grafeno é dopado ou funcionalizado, os grupos funcionais, mediante interações intermoleculares entre o grupo funcional e a nanopartícula, mantêm por um maior tempo a estrutura das ligas metálicas ancoradas no suporte, aumentando a durabilidade do catalisador em todo o seu conjunto. A revisão bibliográfica determinou os parâmetros a modificar, com o

intuito de melhorar as propriedades eletroquímicas e o estado da arte dos catalisadores propostos. Apesar de não encontrar suficiente bibliografia com relação ao conjunto de ligas bimetálicas suportadas em grafeno e grafeno funcionalizado, direcionado à tolerância de CO na ROH, os estudos apontam à viabilidade de sintetizar catalisadores com melhor desempenho, estabilidade e durabilidade na ROH/CO. Neste sentido, foi desenhada a síntese de catalisadores de Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo suportados em GF e GFN, sua caracterização físico química e avaliação eletroquímica em condições reais de operação, para assim demonstrar que o efeito tanto da liga metálica quanto do suporte influi na melhoria das propriedades físicas e eletroquímicas de acordo com o catalisador utilizado em termos da estabilidade e durabilidade na ROH/CO.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral consiste em sintetizar, caracterizar fisicamente os catalisadores de Pt, bimetálicos de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo suportados em diferentes superfícies de carbono: carbono Vulcan (C-Etek), grafeno (GF) e grafeno funcionalizado com amônia (GFN), com o intuito de obter catalisadores tolerantes a CO eficientes, estáveis e duráveis para ânodos em células a combustível tipo PEM.

Para tal fim, este projeto foi desenvolvido seguindo nas seguintes etapas:

- i) Escolher e otimizar o melhor método de síntese (EG) para obter catalisadores de Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo utilizando GF e GFN como suporte, com uma ótima dispersão, pequeno tamanho de partícula e os maiores graus de liga entre os metais;
- ii) Caracterização físico-química dos catalisadores sintetizados mediante as técnicas de difração de raios X (DRX), energia dispersiva de raios X (EDX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS);
- iii) Caracterização eletroquímica dos catalisadores em condições reais de operação em célula unitária, mediante curvas de polarização e espectrometria de massas on-line (OLMS, do inglês *on-line mass spectrometry*) medidas por voltametria cíclica (VC), *stripping* de CO (SCO) e avaliar sua estabilidade e durabilidade, antes e depois do teste de envelhecimento acelerado (TEA);
- iv) Comparação da atividade catalítica dos catalisadores suportados em GF e GFN com os catalisadores suportados de C-Etek e determinar a eficiência da aplicação de GF e GFN como suporte em termos de estabilidade, durabilidade e desempenho na tolerância ao CO e, o efeito entre as ligas de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo;
- v) Relação das propriedades físico-químicas dos catalisadores com a atividade eletrocatalítica frente à ROH e ROH/CO dos catalisadores sintetizados e determinar os fatores que melhoram a estabilidade e atividade catalítica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentadas a metodologia de síntese, caracterização físico-química e eletroquímica dos catalisadores de Pt, Pt-Ru na relação 1:1 em teor atômico, e de Pt-Ru-Mo na relação 2:1:1 em teor atômico, todos com 20% em massa dos metais, suportados em carbono Vulcan[®] XC72R (C-Etek), Grafeno (GF) e grafeno funcionalizado com amônia (GFN), sendo os dois últimos da marca Graphene Supermarket[®]. Também são descritos os experimentos relacionados com a caracterização físico-química e eletroquímica.

3.1 Sínteses dos catalisadores pelo método de polio (método de EG)

A síntese dos catalisadores de Pt, Pt/GF e Pt/GFN, ligas de Pt-Ru/GF e Pt-Ru/GFN na relação 1:1 em teor atômico e Pt-Ru-Mo/GF e Pt-Ru-Mo/GFN na relação 2:1:1 em teor atômico, sendo todos ao 20% em massa dos metais, foram suportados em grafeno (GF) e grafeno funcionalizado com amônia, denominado (GFN), utilizando o método de poliol (etilenoglicol (EG) Sigma-Aldrich[®] 99,5%)⁴⁴. Os precursores metálicos foram o $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa 5% Aldrich[®], $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Aldrich[®] e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,5% Synth[®]). Os reagentes foram depositados em um balão de 3 bocas em refluxo sob atmosfera inerte de argônio, sendo utilizado NaOH 0,1 mol L^{-1} (Aldrich 99,5%) dissolvido em EG até um $\text{pH} < 12$, agitados por 30 min e aquecidos a uma taxa de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 140 $^{\circ}\text{C}$ por 3 h. Posteriormente, os catalisadores foram filtrados e lavados com 2 L de água ultrapura e 1 L de etanol Anidro 99,5%, secos por 4 h a 60 $^{\circ}\text{C}$ no vácuo. Posteriormente, foram tratados a 200 $^{\circ}\text{C}$ por 1 h sob atmosfera de H_2 ^{44, 46} para eliminar as impurezas orgânicas os catalisadores sintetizados e ajudar na redução das nanopartículas suportadas.

3.2 Caracterização físico-química dos catalisadores

A caracterização físico-química de cada catalizador foi realizada por análises de difração de raios X (DRX), energia dispersiva de raios X (EDX), análise termogravimétrico (TGA), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

3.2.1 Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para determinar alguns parâmetros cristalinos para Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo, como o tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a) e grau de liga (X). Estas medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku[®] - ULTIMA IV, com uma radiação de K α Cu 40 kV e 20 mA, a varredura foi realizada entre 10° e 100°, sendo a velocidade de varredura de 1° min⁻¹ ¹².

3.2.2 Composição por espectroscopia energia dispersiva de raios X (EDX)

A técnica de EDX consiste na determinação da composição atômica e de massa para os elementos de Pt, Ru e Mo em cada catalisador, assim como do suporte (carbono, grafeno e grafeno funcionalizado como composição de C), por incidência de raios X. A intensidade da radiação por relaxação dos elétrons excitados de cada elemento determina a presença e proporção na amostra. Para cada amostra analisada foi elaborada uma pastilha de 1,6 mm de diâmetro para sua análise, na qual foram tomados 3 pontos da amostra para determinar a composição e depois realizar a média da composição atômica e de massa. O equipamento utilizado para realiza as medidas de EDX foi um espectrômetro *Link Analytical*[®], em conjunto com um microscópio eletrônico LEO 440 e uma janela ultrafina ATW, cuja resolução se encontra na faixa de 133 e 5900 eV, utilizado um feixe de elétrons de 20 kV e um detector de SiLi ¹².

3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As micrografias para cada catalisador foram determinadas em um microscópio JEOL 2100 com uma energia de 200 keV, acoplado a um filamento de LaB₆. A técnica da microscopia eletrônica consiste na emissão e detecção de um feixe de elétrons através da amostra de interesse, processando este feixe como imagem. O preparo de cada amostra consistiu na dispersão do catalisador em pouca concentração (1 mg mL⁻¹) para ser depositado em um porta amostra de grade em cobre. Após cada análise, foram tomadas imagens entre 200 e 50 nm, medindo o diâmetro de 200 partículas em uma micrografia de 50 nm de escala mediante o software Image-Pro Plus IPWIN60[®], para determinar o tamanho médio e observar a dispersão, aglomeração e

desprendimento de partículas do suporte ¹². Estas medidas foram realizadas antes e depois do envelhecimento de cada catalisador para observar sua degradação.

3.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permite determinar a variação de consumo da massa do suporte em função da temperatura e determinar o conteúdo de quantidade metálica remanescente de catalisador. As fases de consumo do suporte de Carbono Vulcan, GF e GN. Estas medidas foram determinadas em um equipamento Mettler Toledo TGA/DSC 2, na faixa de 30 até 1000 °C sob atmosfera de argônio, a uma taxa de 30 °C min⁻¹ para calcinar completamente o suporte e determinar a composição em massa dos metais em cada catalisador ⁴⁸.

3.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas em um equipamento Thermo Scientific TM K- Alpha. A energia do fóton incidente foi de 1840 eV (Eph), utilizando um monocromador de cristal duplo de InSb (111). O analisador hemisférico de elétrons foi programado para uma energia de 20 eV e um tempo de aquisição de 200 ms. A pressão da câmara para a análise foi de $1,3 \times 10^{-9}$ mBar. A calibração energética para os fótons no monocromador foi efetuada na borda K do Si (1839 eV). Para a calibração do analisador de energia utilizou uma folha de Au padrão (Au 4f). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente ¹².

O conjunto de estados de oxidação para cada elemento se encontra entre uma faixa diferenciada de energia de ligação, sendo para Pt entre 65 e 85 eV, para Ru entre 455 e 470 eV, para Mo entre 225 e 240 eV e, para o N que compõe o grafeno funcionalizado entre 280 e 290 eV. O espectro de cada elemento foi deconvoluído de acordo aos singletos e dubletos que compõem a estrutura do elemento mediante funções Gaussianas e Lorentzianas, sendo suprimida a contribuição dos elétrons espalhados inelasticamente, removendo as variações sistemáticas do espectro. Este método é conhecido com o método de Shirley. Este tratamento foi realizado utilizando o programa CASA XPS. As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas, SP, Brasil.

3.2.6 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A espectroscopia eletrônica de absorção de raios X (XAS) consiste no estudo em escala atômica da estrutura do elemento contido no material em análise, ou seja, determinação dos estados eletrônicos desocupados do sistema por absorção de raios X em função da energia de ligação. Para cada elemento a ser detectado é utilizada a faixa de energia na qual se encontra a borda de absorção do elemento em específico. Entre esta faixa de energia podem ser estudados diferentes regiões de absorção entre a borda que correspondem às: *i)* energias da pré-borda, *ii)* XANES (*do inglês X-ray Absorption Near Edge Structure*) energias perto da borda de absorção e *iii)* EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*) e energias de absorção acima da borda de absorção, com o intuito de determinar as variações de absorção segundo o tipo de átomos ligados ao elemento de interesse ^{57, 58}.

As medidas de XAS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas, SP, na linha de absorção de raios X para estruturas finas (XAFS 2). Cada experimento foi realizado na borda L_3 da Pt, na faixa entre 11400 a 12000 eV, com o objetivo de observar a mudança dos estados eletrônicos da Pt em cada catalisador. Cada medida de XAS foi realizada *in situ* em meia célula eletroquímica polarizada a 0,6 V, para comparar com estudos prévios. O eletrodo de trabalho foi o catalisador irradiado *in situ*, com carga metálica de $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$, o eletrodo de referência foi o reversível de (ERH) e como contra eletrodo uma rede de Pt de 1 cm^2 . A solução utilizada dentro da meia célula foi H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e o potenciostato acoplado utilizado foi um potenciostato-Gavanostato Aoutolab PGSTAT[®] 302 N. Cada medida foi realizada antes e depois do TEA, para observar a mudança dos estados eletrônicos da Pt ou liga de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo, na borda da Pt. Para o tratamento dos resultados obtidos, foi utilizado o programa Athenas[®] para normalizar e determinar as áreas na região XANES de cada espectro.

3.3 Caracterização eletroquímica

3.3.1 Testes em célula unitária em condições reais de operação.

As medições em célula unitária determinaram o desempenho frente à ROH e ROH/CO, antes e depois do TEA para cada catalisador no ânodo, em condições reais

de operação. A célula a combustível é montada dispersando o catalisador de interesse e Pt/C-Etek sobre um tecido de carbono de 4,62 cm² de área, tanto para o ânodo como o cátodo, respectivamente. A carga metálica para ambos foi de 0,4 mg cm⁻² e 35,5% m/m de Nafion DuPont[®] para aderir o catalisador sobre o tecido ^{2, 52}.

O catalisador utilizado no cátodo foi de Pt/C-Etek a 20% em massa de Pt ou liga, para o ânodo foram utilizados os catalisadores sintetizados (Pt/C-Etek, Pt/GF, Pt/GFN, Pt-Ru/C-Etek, PtRu/GF, Pt-Ru/GFN e PtRuMo/GFN). Os catalisadores em pó para o ânodo e cátodo foram dispersos em isopropanol e Nafion[®] por 20 min, para depois serem secos. O conteúdo de cada catalisador foi distribuído uniformemente sobre o tecido de carbono e secado a 80 °C por 1 h ¹².

Na montagem do conjunto membrana eletrodo, denominada MEA (ânodo/membrana /cátodo) foi colocado o ânodo, a membrana de Nafion[®] 115 de 125 µm de espessura e o cátodo em uma placa de aço, que foi aquecida a 125 °C aplicando 5 Ton de pressão por 60 s. Finalmente, o conjunto MEA foi montado no compartimento anódico e catódico da célula unitária, fechando-a e conectando-a na estação de medida ⁵². Para as medidas de curvas de polarização, a célula foi retirada da estação e adaptada para meia célula nas medidas de VC, SCO e TEA no potenciostato.

Figura 6. a) Conjunto membrana eletrodo entre ânodo, Nafion[®] e Cátodo (MEA). **b)** Montagem do conjunto MEA na célula unitária.

Fonte: Autoria própria.

A célula unitária, depois de ser montada na estação controlando o fluxo e vazão dos reagentes e temperatura, é submetida às medidas de curvas de polarização e espectrometria de massas *on line* OLMS, tanto pra H₂ puro (ROH) como para H₂/CO (ROH/CO) como observado na Figura 7a). Na sequência, a célula foi adaptada para realizar medidas em meia célula, VC, *stripping* de CO e TEA, adaptando os eletrodos de trabalho (WE) no ânodo alimentado com Ar e CO (SCO), referência (ERH) alimentado com H₂ a e o contraeletrodo (CE), conectando-o na placa do cátodo, como observado na Figura 7b).

Figura 7. Célula unitária montada para a) curvas de polarização e OLMS e b) medidas em meia célula (VC, SCO e TEA).

Fonte: Autoria própria.

3.3.2 Voltametria cíclica (VC)

Mediante a voltametria cíclica foram determinados os perfis voltamétricos utilizando o sistema da célula unitária e adaptando seus componentes como meia célula. Como eletrodo de trabalho foi utilizado o ânodo abastecido com argônio, e como eletrodo de referência foi utilizado o cátodo abastecido com H₂. As voltametrias cíclicas foram feitas entre 0,05 e 1,2 V vs. ERH, a 20 mV s⁻¹ antes e depois do TEA. O potenciostato utilizado é da marca Solartron 1285[®], programando as medidas no programa Coreware[®] desde um computador adaptado ao potenciostato¹².

3.3.3 “*Stripping*” de CO (SCO)

As medidas de *stripping* de CO consistem na análise da dessorção de CO da superfície do catalisador após ser adsorvido. É possível determinar a área eletroativa de cada catalisador, a qual corresponde aos sítios ativos mediante a corrente de dessorção de uma monocamada de CO. Integrando a corrente em função do potencial é obtida a carga, que está relacionada com a área eletroativa ($420 \mu\text{C} = 1 \text{ cm}^2$). Para isto, o ânodo foi borbulhado com CO por 20 min e logo por 40 min de Ar, em modo potenciostático, realizando uma voltametria de 0,1 até 0,9 V vs, ERH com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , obtendo as correntes correspondentes à dessorção de CO. Foi realizada uma voltametria sem CO para subtrair as correntes provenientes unicamente da dessorção de CO ^{12, 59}.

3.3.4 Curvas de Polarização

As curvas de polarização foram levantadas para a ROH e ROH/CO em uma estação de teste: *Fuel Cell Technologies Inc*®. O ânodo foi abastecido com H₂ e H₂/CO (100 ppm de CO) com uma pressão de 1,02 bar, vazão de 100 mL min^{-1} e aquecido a 100 °C, utilizando os catalisadores sintetizados. O cátodo foi abastecido com O₂ a uma pressão de 0,72 bar, vazão de 150 mL min^{-1} e aquecido a 90 °C utilizando Pt/C-Etek. A temperatura de aquecimento da célula a combustível foi de 85 °C. A célula foi polarizada em um potencial de 0,7 V por 2 h e umidificada com vapor de água para manter a condutividade do Nafion®. Na sequência, foi levantada a curva de polarização para H₂ puro medindo o potencial anódico E (V) em função da densidade de corrente j (A cm^{-2}) ^{2, 12}.

As curvas de polarização foram levantadas com hidrogênio puro (ROH), e H₂/CO no ânodo (ROH/CO), esta última, polarizando a célula a 0,8 V por 2 h com a mistura de H₂/CO para levantar a curva de polarização em modo galvanostático. As curvas de polarização foram realizadas para avaliar a tolerância de CO no ânodo antes e após do TEA ^{12, 60}.

3.3.5 Testes de envelhecimento acelerado (TEA)

O teste de envelhecimento acelerado (TEA) utilizado consiste em submeter o ânodo a várias ciclagens de VC, com a finalidade de simular sua degradação, de acordo com a quantidade de ciclos realizados e comparar o estado final do eletrodo com seu estado inicial em longos tempos de operação. Sob estes parâmetros é possível determinar a estabilidade e durabilidade dos catalisadores. Os testes de TEA seguiram o seguinte procedimento: após as medidas iniciais das curvas de polarização, SCO e VC, cada catalisador foi submetido a 5000 ciclos, na faixa de 0,07 e 0,7 V vs. ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Ao concluir o envelhecimento, foram realizados testes de VC, SCO e curvas de polarização para determinar as condições finais e, comparar o desempenho de cada catalisador antes e depois do envelhecimento acelerado TEA.

3.3.6 Espectrometria de massas online (OLMS)

A técnica de espectrometria de massas *on-line*, OLMS (do inglês “*On-Line Mass Spectrometry*”) consiste na determinação e quantificação em termos de corrente relativa, os produtos a partir da oxidação de CO no ânodo, quando terminadas as curvas de polarização, sendo realizadas antes e depois do TEA. O espectrômetro de massas utilizado foi um espectrômetro de gases da marca OmniStar[®] tipo GSD 301Pfeiffer Vacuum, Prisma QMS 200, com uma energia de ionização em 70 eV, corrente de emissão de 1 mA e uma pressão na ordem de 10⁻⁶ atm. O detector foi acoplado na saída do compartimento anódico da célula mediante um capilar para efetuar o vácuo necessário para a detecção dos gases^{12, 52}.

Cada experimento realizado foi programado para medir os sinais de corrente para cada subproduto da reação. O ânodo foi alimentado com uma mistura de H₂ contaminado com 100 ppm de CO, assim os sinais corresponderam à relação massa/carga no circuito aberto dos possíveis produtos da reação de oxidação de CO e reação de oxidação de hidrogênio, sendo monitorados: 44 para CO₂, 28 para CO, 15 para CH₄ (na forma de CH₃⁺) e 2 para H₂. As correntes significativas corresponderam à oxidação de CO formando CO₂, que reage com a água que umidifica a célula, de acordo com a reação de mudança do vapor de água do inglês “*water gas shift reaction*” (WGS), indicado na Reação 3.

As correntes de CO₂ produzidas foram medidas em função do sobrepotencial aplicado, de 900 mV até 100 mV a cada 100 mV, mantida por 200 ciclos para medir de forma estável a corrente fornecida. Estes dados foram tratados para cada catalisador mediante a normalização das correntes de CO₂ (I_{44}°) subtraindo da corrente para H₂ puro (I°), padronizado em estudos prévios ^{61, 62}. A Equação 1 estabelece esta relação qualitativa entre as correntes de CO₂ e H₂.

$$\Delta I_{44} = \frac{I_{44}^\circ - I^\circ}{I^\circ} \quad \text{Equação 1}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização físico-química de cada catalisador é parte fundamental no estudo da atividade eletrocatalítica das nanopartículas sintetizadas. Mediante a determinação da composição e estrutura física, química e eletroquímica, é possível relacionar os padrões que ajudam à compreensão da atividade catalítica de cada um, assim como seu desempenho, estabilidade e durabilidade na reação de oxidação de hidrogênio (ROH) e ROH/CO.

4.1 Síntese dos Catalisadores Suportados em GF e GFN

O método de síntese utilizado para sintetizar e suportar os catalisadores propostos em GF e GFN, foi o método de etilenoglicol (EG), que é o mais empregado para sintetizar nanopartículas suportadas em grafeno ⁴⁴. Este método consiste, como descrito, na redução de sais metálicas em refluxo com EG em meio básico ($\text{pH} \leq 12$), com a finalidade de reduzir o metal no sistema de refluxo quando H_2PtCl_6 , $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ são utilizados ^{40,44}. Sob o sistema de refluxo é importante destacar que a emulsão formada pelo EG influenciou na ótima dispersão e tamanho de partícula, propiciando uma separação uniforme das partículas, assim como seu crescimento controlado, ao redor de 2,5 nm, mostrando a eficiência do método do poliol ⁴⁰. A função da temperatura aplicada (150 °C), assim como o tempo de refluxo e atmosfera inerte de Ar, permitiram a redução dos metais com a formação dos catalisadores bi e trimetálicos, como será explicado na apresentação dos resultados a caracterização físico-química. Os catalisadores obtidos suportados em GF e GFN foram: Pt/GF, Pt/GFN, Pt-Ru/GF, Pt-Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GF.

4.2 Caracterização físico-química dos catalisadores

A caracterização físico-química dos catalisadores sintetizados é de grande importância neste trabalho, visto que as propriedades estão diretamente ligadas ao desempenho eletroquímico, estabilidade e durabilidade. De acordo com a composição e estrutura de cada catalisador é importante determinar as propriedades mais proeminentes que são responsáveis pela atividade eletrocatalítica. Para tal fim, foram realizadas análises de EDX, TGA, XDR, TEM, XPS e XAS.

4.2.1 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva de raios X (EDX) e análise termogravimétrica (TGA)

A técnica de EDX foi utilizada para determinar a composição em massa e atômica dos elementos que compõem cada catalisador, que são apresentados na Tabela 1. De acordo com estas informações é possível observar que as quantidades atômicas de cada catalisador estão próximas às programadas na síntese, à relação 50:50 para Pt-Ru e, no caso de Pt-Ru-Mo à proporção de 50:25:25. Neste sentido, a proporção atômica entre os metais foi de 48,2% para Pt e 51,8% para Ru no catalisador Pt-Ru/GF, enquanto para Pt-Ru/GFN foi de 54,1% em Pt e 45,9% em Ru. Para os catalisadores de Pt-Ru-Mo/GFN, a relação atômica foi programada para ser de 50:25:25, mas resultou de 70,1% para Pt, 18,0% para Ru e 11,9% para Mo. Com relação à quantidade em massa dos metais presentes nos suportes de GF e GFN, pode-se observar também que as quantidades programadas na síntese, foram obtidas ao redor dos 20%. Para determinar a proporção em massa dos metais com relação ao carbono, também foram realizados testes de TGA, com o intuito de conferir e estabelecer uma tendência nas quantidades de metal no suporte para os catalisadores comparadas os resultados de EDX.

As informações da análise de TGA apresentadas na Figura 8 e Tabela 1 mostram a variação da massa de suporte em função da temperatura, onde o conteúdo final da amostra, após a calcinação completa do suporte a 1000 °C, o que é remanescente corresponde à porcentagem em massa dos metais para cada catalisador. Neste sentido, observa-se uma menor quantidade de metal para Pt/C-Etek, Pt-Ru/C-Etek e PtRuMo/GFN. Estas proporções em massa dos metais também apresentam a mesma tendência para os resultados obtidos com a técnica de EDX, apresentados na Tabela 1, tanto para catalisadores de Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo, conferindo tanto as quantidades obtidas por EDX como o efeito do suporte de GFN.

Figura 8. Consumo de suporte via TGA para os catalisadores de **(a)** Pt, **(b)** Pt-Ru e Pt-Ru-Mo suportados em C-Etek, GF e GFN, a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 30 até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 8. é possível observar o comportamento de variação de massa do suporte com relação à temperatura. Os catalisadores suportados sobre C-Etek foram calcinados na faixa de 400 e 500 °C, enquanto que para os catalisadores suportados em GF e GFN, estas temperaturas oscilaram entre 600 e 800 °C. Este comportamento observado é maior para os catalisadores suportados em GF e GFN por causa da estabilidade estrutural outorgada pelo grafeno, sendo fundamental em termos de estabilidade e durabilidade para as ligas metálicas que compõem estes catalisadores. Por esta razão, a degradação das partículas suportadas em GF e GFN é menor do que as suportadas em carbono, outorgando maior durabilidade do que para catalisadores suportados em carbono, como será corroborado com as micrografias de TEM, SCO e curvas de polarização após TEA. A análise térmica de TGA conferiu a estabilidade dos catalisadores suportados em GF e GFN, comparado com estudos prévios ⁴⁶, onde também foi evidenciada a relação entre a maior temperatura de calcinação de grafeno com a estabilidade dos catalisadores para os suportes tanto de GF como de GFN. O efeito dos grupos funcionais ligados ao grafeno (GFN) outorgaram maior estabilidade e durabilidade as ligas metálicas suportadas, como será conferido e demonstrado de acordo com os testes realizados após TEA.

Finalmente, a degradação dos catalisadores suportados em grafeno é menor do que para os catalisadores suportados em carbono, já que a estrutura do grafeno diminui os processos de corrosão que apresenta o carbono como suporte ²².

Tabela 1. Determinação do teor em massa e atômico para os metais via EDX e TGA para cada um dos catalisadores de Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo suportados em carbono, grafeno (GF) e grafeno funcionalizado (GFN).

Catalisador	% Massa C	% Massa metais EDX	% Massa metais TGA	% Atômico Pt	% Atômico Ru	% Atômico Mo
Pt/C-Etek*	80,0	20,0	17,5			
Pt/GF	81,4	18,6	19,4			
Pt/GFN	78,4	21,6	23,1			
PtRu/C-Etek*	79,9	20,1	23,3	50,5	49,5	
PtRu/GF	75,9	24,1	27,9	51,8	48,2	
PtRu/GFN	79,5	20,5	25,2	54,1	45,9	
PtRuMo/GF	82,9	17,1	21,1	70,1	11,9	18,0
PtRuMo/GFN	84,4	15,6	16,9	67,4	21,6	11,0

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX)

A caracterização estrutural determinada por DRX foi realizada para cada catalisador obtendo os difratogramas apresentados na Figura 9, detectou-se os picos dos planos cristalográficos correspondentes à Pt (9a), assim como para Pt-Ru e Pt-Ru-Mo (9b) sobre diferentes suportes comerciais e de grafeno. Os valores observados para o pico de difração 2θ foram: 40° para o plano [111], 46° para o plano [200], 67° para o plano [220], 81° para o plano [311] e 85° para o plano [222], para a estrutura cúbica de face centrada da Pt (CFC). Os valores do ângulo de difração para Pt-Ru e Pt-Ru-Mo mostram um deslocamento para ângulos menores devido à modificação no parâmetro da rede da Pt causada pelos átomos de Ru e/ou Mo de raio menor inseridos na estrutura cristalina, e estão de acordo com estudos prévios ^{12, 63}. Os picos de difração apresentados para cada catalisador a 26° representam a estrutura planar (220) do carbono e do grafeno utilizados como suporte. Para o grafeno e grafeno funcionalizado é possível também observar a diferença do carbono, picos de difração a $54,4^\circ$ e $77,5^\circ$, sendo mais intensos para o suporte de GFN, indicando a presença de amônia funcionalizada ^{35, 40}.

Figura 9. Difratogramas mediante DRX para os catalisadores sintetizados de **a)** Pt sobre C-Etek e GFN e **b)** Pt-Ru sobre C-Etek, GF e GFN, e Pt-Ru-Mo suportado em GF e GFN.

Fonte: Autoria própria.

Mediante a equação de Sherrer (2) foi possível calcular o tamanho médio de cristalito (d), que apresenta uma distorção no tamanho pela agregação atômica do segundo ou terceiro metal, no caso de Ru e Mo, respectivamente. Estes tamanhos médios de partícula foram registrados na Tabela 2.

$$d = \frac{(K \lambda)}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 2}$$

Onde o valor da constante de proporcionalidade (k) é 0,9, sendo assumido uma configuração esférica para os átomos do cristal, λ representa o comprimento de onda da radiação incidente, θ o ângulo de difração que corresponde ao pico de difração e β a largura à mesma altura do pico de difração, o qual foi aproximado por deconvolução mediante o modelo tipo Voigt. O plano cristalográfico tomado como referência foi o [220] a 67° . Para determinar o parâmetro de rede (a), foi utilizada a equação 3:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}}{2 \sin \theta} \quad \text{Equação 3}$$

A distância interatômica (d_{cfc}) entre os átomos de platina, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo, foi calculada utilizando a equação 4:

$$d_{cfc} = \frac{\sqrt{2} \sin \theta}{2} \quad \text{Equação 4}$$

Para cada catalisador foi determinado o tamanho médio de cristalito (d), o parâmetro de rede (a) e a distância interatômica (d_{cfc}) mediante às equações descritas, sendo calculadas e registrados na Tabela 2, a partir dos difratogramas da Figura 9. Na Figura (9a) é possível observar os difratogramas para os catalisadores de Pt sobre diferentes suportes, observando um maior tamanho de cristalito para Pt/GFN (3,1 nm) seguido pelo comercial Pt/C-Etek (2,2 nm). Na Figura (9b), foram registrados os difratogramas para as ligas bimetálicas de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo sobre C-Etek, GF e GFN para determinar o tamanho médio de cristalito no plano (220) a 67°. O catalisador Pt-Ru/GFN apresentou uma pequena altura do pico médio tendo um pequeno tamanho médio de cristalito de 1,7 nm, além do deslocamento observado a 67°, indicando a formação de liga entre Pt e Ru. Da mesma forma, o deslocamento ocorre para os catalisadores sintetizados de Pt-Ru/GF e Pt-Ru-Mo/GFN. No conjunto, os valores de tamanho médio de cristalito são consistentes com os valores de tamanho médio de partícula obtidos por TEM, sendo inferiores para este último devido ao fato de serem excluídas as aglomerações presentes em cada catalisador.

Tabela 2. Tamanho médio de cristalito, parâmetro de rede e distância interatômica obtida por DRX, tamanho médio de partícula obtido por TEM para cada catalisador.

Catalisador	T. M Cristalito (nm)	T. M partículaTEM (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Distância interatômica (Å)	Grau de liga Pt-Ru
Pt/C-Etek*	2,2	1,9	3,888	2,771	
Pt/GF	1,9	2,2	3,913	2,767	
Pt/GFN	3,1	2,2	3,916	2,769	
PtRu/C-Etek*	1,9	1,9	3,902	2,759	30,5
PtRu/GF	2,1	2,8	3,892	2,752	42,7
PtRu/GFN	1,7	2,2	3,907	2,763	24,4
PtRuMo/GF	3,0	2,4	3,903	2,760	29,2*
PtRuMo/GFN	2,9	2,4	3,902	2,759	30,5*

* Os valores marcados foram assumindo unicamente a liga de Pt-Ru. Fonte: Autoria própria.

O grau de liga (X) indica a proporção do segundo metal que se encontra formando liga com a Pt dentro de sua estrutura cristalina, segundo a lei de Vegard, a qual estabelece a fração do segundo metal que está inserido na rede da Pt formando liga esta proporção em função dos parâmetros de rede experimentais, junto com os parâmetros teóricos já normalizados, é dada pela Equação 5:

$$X = X_{Teo} \frac{(a_{Exp} - a_0)}{(a_{Liga} - a_0)} \quad \text{Equação 5}$$

A expressão a_{Exp} corresponde ao valor experimental do parâmetro de rede para a liga de Pt-Ru, o parâmetro de rede a_0 é o parâmetro de rede da platina pura (3,927 Å), a_{Liga} corresponde ao valor de parâmetro de rede normalizado experimentalmente para ser utilizado como valor teórico da liga para Pt-Ru (3,886 Å) ⁶⁴ e, finalmente o valor de X_{Teo} corresponde ao valor teórico esperado do grau de liga (0,5). A diminuição do parâmetro de rede para os catalisadores de Pt-Ru confirma uma distorção na rede cristalina da Pt, a qual ocorre pela inclusão do segundo metal na liga, neste caso ao Ru ⁶¹. O parâmetro de rede para a liga Pt-Ru permite calcular a quantidade de liga para os catalisadores sintetizados, sendo que um menor valor de parâmetro de rede experimental, leva uma maior quantidade de Ru inserido na Pt. O grau de liga Pt-Ru é maior para o catalisador de Pt-Ru/GF (42,6%) comparado com o catalisador Pt-Ru/GFN (24,4%), apresentando uma considerável incorporação do segundo metal na rede de acordo com trabalhos prévios ^{63, 64}. Para os catalisadores trimetálicos não existem cálculos reportados que incluam três metais. Considerando apenas o deslocamento devido à incorporação de Ru, se obteve um grau de liga em torno ao 30%, com base na distorção mostrada no parâmetro de rede. Todos estes dados foram apresentados na Tabela 2.

4.2.3 Micrografia eletrônica de transmissão (TEM)

As micrografias obtidas para os catalisadores sintetizados mediante o microscópio eletrônico de transmissão, permitem obter uma ideia da dispersão das nanopartículas no suporte em escala nanométrica, assim com a contagem do tamanho de partícula, sendo uma ferramenta fundamental na determinação e

comparação das propriedades físicas de cada catalisador. Na Figura 10, pode-se observar as micrografias de TEM para os catalisadores de Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo suportadas em C-Etek, GF e GFN, sendo possível determinar o tamanho médio de partícula para cada catalisador correspondente a uma média de 200 partículas contabilizadas e distribuídas em uma imagem de 50 nm mediante o software Image-Pro Plus IPWIN60[®]. As micrografias apresentadas na Figura 10 correspondem tanto aos catalisadores sintetizados e suportados sobre GF e GFN, como aos comerciais suportados sob C-Etek. É possível observar uma distribuição uniforme sobre o suporte para todos os catalisadores, assim como o tamanho médio de partícula, que apresenta uma distribuição gaussiana uniforme sem aglomerações consideráveis e uma ótima dispersão das nanopartículas, garantindo com isto a eficiência no controle de tamanho de partícula por meio do método de síntese do poliol.

Em relação ao catalisador comercial Pt/C-Etek, é possível observar uma ótima dispersão, distribuição e uniformidade no tamanho médio de partícula (1,9 nm) sobre o suporte de carbono. Para os catalisadores de Pt/GF e Pt/GFN foi observada uma ótima dispersão e uniformidade do tamanho de partícula, sendo de 2,1 nm e 2,2 nm, respectivamente. Para o catalisador comercial Pt-Ru/C-Etek o tamanho de partícula obtido foi de 1,9 nm, assim como uma ótima dispersão sem aglomerações sobre o suporte. Os catalisadores de Pt-Ru/GF e Pt-Ru/GFN apresentaram tamanhos de partícula de 2,8 nm e 2,3 nm, respectivamente, com uma ótima distribuição e pequenas aglomerações no suporte. Finalmente, os catalisadores trimetálicos de Pt-Ru-Mo/GF e Pt-Ru-Mo/GFN foram obtidos com tamanhos médios de partículas de 2,4 nm para ambos, com uma ótima distribuição de tamanho, assim como de nanopartículas no suporte. A diferença que se pode observar entre os catalisadores suportados em grafeno e carbono, está baseada na forma hexagonal planar que formam os suportes de grafeno empilhados um acima do outro, enquanto os catalisadores de carbono possuem uma estrutura circular característica do carbono. Esta diferença é mais evidente na Figura 12, as quais apresentam o suporte numa maior escala.

Figura 10. Micrografias e distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores sintetizados mediante TEM.

Fonte: Autoria própria.

Comparando o tamanho médio de partícula via TEM com o tamanho médio de cristalito obtido por DRX constatou-se que não houve diferença significativa entre estes valores. Portanto, estes valores, como observado na Tabela 2, seguem a mesma tendência de tamanho de cristalito e partícula. O menor tamanho médio de partícula obtido por TEM comparado com o tamanho médio de cristalito por DRX ocorre devido ao fato que nas micrografias não são compiladas todas as aglomerações que influenciam o tamanho de partícula. No entanto, os dados de DRX apresentam um maior tamanho de cristalito por causa das aglomerações, além dos defeitos na simetria das nanopartículas, que contribuem a um maior tamanho de cristalito ⁶⁵.

Outro aspecto fundamental é a ótima distribuição que as partículas apresentam, consequência do método de síntese de poliol, onde o etilenoglicol permite controlar o crescimento das nanopartículas, assim como manter uma dispersão uniforme graças à fase oleosa que mantém separadas as nanopartículas na fase de síntese, como reportado por Dong *et al.* ⁴⁴, obtendo nanopartículas de Pt e Pt-Ru suportadas sobre óxido de grafeno, com excelente distribuição, apresentando somente alguns colóides ao redor das nanopartículas, como na Figura 10 (c), onde este fenômeno é observado pela emulsão formada por EG e reportada quando utilizando este tipo de síntese.

Na Figura 11 estão inseridas as micrografias dos catalisadores já caracterizados eletroquimicamente após TEA. Nestas micrografias é possível observar que houve uma perda de nanopartículas do suporte, mais acentuada para os catalisadores suportados sobre C-Etek, onde para Pt/C-Etek se observam nanopartículas por fora do suporte, assim como aglomerações dentro do suporte que possui pouco catalisador. Para o catalisador de Pt-Ru/C-Etek, se observam aglomerações e menor quantidade de catalisador que pode ter saído do suporte por migração. Para estes catalisadores o tamanho de partícula aumentou 1,0 nm para Pt/C-Etek e 1,6 nm para Pt-Ru/C-Etek. Para os catalisadores de Pt/GF e Pt/GFN, o tamanho médio de partícula após TEA aumentou 1,1 nm e 1,7 nm, respectivamente. Não obstante, as nanopartículas permaneceram no interior do suporte, formando pequenas aglomerações, mas bem dispersas. O catalisador Pt-Ru/GFN não teve aumento do tamanho de partícula, enquanto que para Pt-Ru/GF o tamanho de partícula aumentou 0,3 nm e para o catalisador de Pt-Ru-Mo/GFN aumentou 0,2 nm, sendo que as nanopartículas em sua maioria permaneceram no suporte, com poucas aglomerações.

Estas micrografias foram de grande importância, já que de acordo com as imagens obtidas após TEA, foi possível associar a degradação observada nas micrografias com a atividade catalítica. Demostramos que a maior degradação observada das nanopartículas do suporte, apresentou também maior perda de área eletroativa mediante o SCO, assim como nas curvas de polarização após do TEA. As partículas que tiveram uma menor decomposição no suporte, tiveram a menor variação no tamanho médio de partícula, apresentando maior estabilidade catalítica após TEA. No caso das partículas suportadas sobre C-Etek, apresentaram maior perda de atividade catalítica por causa da maior aglomeração e migração de partículas dentro e fora do suporte, como será suportado na seção da caracterização eletroquímica.

Figura 11. Micrografias mediante TEM e distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores sintetizados após TEA.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 12 é possível observar em uma maior escala os catalisadores antes após o envelhecimento, podendo-se verificar o que aconteceu com cada nanopartícula suportada, tanto no interior como no exterior do suporte. Para os catalisadores de Pt/C-Etek e Pt-Ru/C-Etek foi observado que há uma perda significativa de catalisador no suporte por dissolução ou migração da Pt e Pt-Ru, assim como aglomerações no interior do mesmo, permanecendo poucas partículas no interior, quando comparado com uma superfície similar de catalisador suportado em grafeno após TEA. Para os catalisadores de Pt/GF e Pt/GFN ocorreu um menor desprendimento de partículas, que estão apontadas com o círculo verde, assim como pouca perda de catalisador e aglomerações, comparado com Pt/C-Etek. Para os catalisadores de Pt-Ru/GF, Pt/Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GFN, o desprendimento e aglomeração das nanopartículas é menor comparado com os catalisadores suportados em C-Etek, apresentando maior estabilidade após TEA como será conferido na caracterização eletroquímica.

Figura 12. Micrografias do TEM para os catalisadores sintetizados e comerciais, antes e após TEA.

Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Os dados de XPS foram obtidos mediante a energia de ligação emitida pela excitação dos elétrons nos átomos que compõem a superfície do eletrodo. Esta informação proporciona o teor dos estados de oxidação para cada metal na superfície do eletrodo para os catalisadores sintetizados e comerciais de Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo suportados em GF e GFN, assim como a composição de C e N para C-Etek, GF e GFN. Para a Pt foi determinada a composição na região 4f, sendo deconvoluídos em três dubletos ($4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$), para os estados Pt^0 , Pt^{2+} que refere-se ao PtO , e Pt^{4+} que refere-se ao PtO_2 . Três singletos foram deconvoluídos na região do Ru 3p os estados Ru^0 , RuO_2 e RuO_xH_y . Para Mo, os dados de XPS foram obtidos na região 3d, sendo deconvoluídos em 3 dubletos ($3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$) para Mo na forma de Mo^0 , Mo^{+4} na forma de MoO_2 e Mo^{+6} na forma de MoO_3 . Para a Pt, Ru e Mo foram determinados os valores da energia de ligação para cada estado de oxidação, correspondente aos estabelecidos na literatura e no manual de energias de ligação sobre os valores ilustrados na Figura 13⁶⁶.

As energias de ligação para os estados de oxidação da Pt 4f correspondem a: 71,3 e 74,6 eV para o dubleto de Pt^0 , 72,1 e 75,4 eV para o dubleto de Pt^{2+} na forma de PtO , e 73,5 e 76,8 para Pt^{4+} na forma de PtO_2 , conforme com os valores encontrados na literatura^{23, 52}. Os dubletos para Pt na liga Pt-Ru/C-Etek, Pt-Ru/GF, Pt-Ru/GFN, e Pt-Ru-Mo/GFN, corresponderam a 71,7 e 75,0 eV para Pt^0 , 72,6 e 75,9 eV para Pt^{2+} na forma de PtO e 74,0 e 77,6 eV para Pt^{4+} na forma PtO_2 . O deslocamento destes valores confirma a presença de Ru na liga, conferindo sua formação para os catalisadores de Pt-Ru/C-Etek, Pt-Ru/GF, Pt-Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GFN. Esta última liga também teve deslocamento do pío referente ao plano (220) na difração de raios X. Os singletos deconvoluídos para o Ru no catalisador Pt-Ru/C-Etek foram de 460,5 eV para Ru^0 , 462,5 eV para Ru^{4+} , e 464,7 eV para Ru^{6+} na forma de RuO_xH_y . Para Pt-Ru/GFN foi obtido somente um deslocamento para o catalisador, sendo este para Ru^0 a 459,0 eV, para RuO_2 o valor foi de 462,6 eV e para RuO_xH_y de 464,8 eV, para os catalisadores de Pt-Ru/GF, e P-Ru-Mo/GFN. Os valores de energia de ligação foram para Ru^0 a 461,0 eV, para RuO_2 o valor foi de 462,6 eV e para RuO_xH_y de 464,8 eV. Os valores de energia de ligação para o Mo no catalisador metálico de Pt-Ru-Mo/GFN, foram determinados para Mo^0 o dubleto de 228,1 eV e 231,3 eV, para

o duplete de Mo^{+4} foram de 231,5 eV e 234,7 eV, para Mo^{6+} o duplete 232,9 eV e 236,2 eV. Todos os valores registrados foram conferidos tanto no manual de XPS como na literatura^{63, 66, 67}.

Figura 13. Espectros de XPS para os componentes da Pt 4f, nos dubletos para Pt^0 , Pt^{2+} e Pt^{4+} , para Ru 3p nos singletos para Ru^0 , Ru^{4+} e Ru^{6+} , para Mo 3d nos dubletos para Mo^0 , Mo^{4+} e Mo^{6+} .

Fonte: Autoria própria.

A porcentagem dos elementos em cada estado de oxidação nos catalisadores foi determinada mediante a deconvolução de cada espectro e assim, foi determinada a porcentagem de metal para cada estado e reportada na Tabela 3. Para o catalisador de Pt/C-Etek, o estado de oxidação Pt^0 é de 49,2%, para Pt^{2+} de 34,8% e 16% para Pt^{4+} , sendo mais eficiente a síntese pelo método de poliol com EG, na qual a quantidade de Pt^0 foi de 64, 0% para Pt/GF e 60,8% para Pt/GFN, para Pt^{2+} foi de 26,1

e 30,7% e para Pt^{4+} foi de 9,9 e 8,5%, respectivamente. Isto indica que o processo de redução na platina durante a síntese ocorre de maneira eficiente, sendo que estas quantidades apresentam um alto conteúdo de platina reduzida, conforme com a literatura ⁵², sendo superior, quando comparado com Pt/C-Etek comercial. O tratamento térmico sob atmosfera de hidrogênio indica que a mudança do estado de oxidação da Pt não foi significativa, apenas teve um efeito de limpeza, como reportado por Ticianelli *et al.* ⁵⁹. Isto se justifica devido ao fato que a temperatura (200 °C) e o tempo de exposição (1 h) não foram suficientes para reduzir uma quantidade significativa para Pt^0 , razão pela qual, esta quantidade permanece praticamente inalterada.

Foram determinados os estados de oxidação de Pt, Ru e Mo para os catalisadores bimetálicos e trimetálicos de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo. Semelhantemente aos compostos de Pt. A quantidade de Pt^0 para os catalisadores sintetizados esteve ao redor de 60%. No catalisador de Pt-Ru/GFN, a quantidade de Pt^0 foi de 60,2%, Pt^{2+} de 28,5% e 11,3% para Pt^{4+} ; para Ru^0 , a quantidade foi de 56,8%, para Ru^{2+} foi de 8,4% e para o Ru^{6+} , de 34,9%. A quantidade de Ru^0 , para o catalisador de Pt-Ru-Mo/GFN foi inferior (32,1%), enquanto que a quantidade de Pt^{4+} , foi de 45,7%. Isto acontece pela dificuldade de reduzir o Ru independentemente do método utilizado, como para catalisadores sintetizados pelo método do ácido fórmico por Chen e Martínez ^{63, 67} as quantidades de Ru^0 obtidas estão na faixa de 30% de Ru^0 , justificando a dificuldade de reduzir Ru e obtê-lo em sua maioria na forma de óxido.

Em relação ao catalisador trimetálico de Pt-Ru-Mo/GFN, as quantidades obtidas para Pt e Ru se encontram na mesma faixa que os catalisadores bimetálicos, sendo para a Pt^0 de 66,1%, para Pt^{2+} de 23,7% e para Pt^{4+} de 10,2%. Para o Ru^0 as quantidades se encontram na maioria no estado Ru^{2+} , sendo de 45,7%. A quantidade de Mo na maioria foi obtida na forma de óxido, já que para Mo^{6+} esta quantidade foi de 43,2 %, seguido pelo estado metálico Mo^0 de 30,3% e, finalmente, para Mo^{4+} de 26,4%. Para este catalisador, é importante observar que apesar de obter Mo na forma de óxido, a quantidade de Mo^0 é consistente com a descrita na literatura, onde, geralmente, só 1/3 parte do catalisador é obtido em forma metálica ⁶⁷.

Tabela 3. Proporção atômica para cada estado de oxidação nos metais que compõem cada catalisador, para Pt 4f, Ru 3p e Mo 3d, obtidos a partir da Figura 13.

E. Oxidação Catalisador	Pt ⁰	Pt ²⁺	Pt ⁴⁺	Ru ⁰	Ru ²⁺	Ru ⁶⁺	Mo ⁰	Mo ²⁺	Mo ⁶⁺
Pt/C-Etek*	49,21	34,80	15,99						
Pt/GF	63,96	26,14	9,89						
Pt/GFN	60,79	30,78	8,43						
PtRu/C-Etek*	70,40	18,99	10,61	66,73	20,58	12,69			
PtRu/GFN	66,74	22,44	10,82	32,95	45,87	21,17			
PtRuMo/GFN	66,11	23,70	10,19	32,17	45,69	22,14	30,29	26,42	43,28

Fonte: Autoria própria.

4.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

As medidas de XAS foram feitas na faixa de energia de absorção na borda L₃ da Pt, que se encontra entre 11.400 eV e 12.000 eV. Neste intervalo é possível obter maiores informações dos estados eletrônicos nas diferentes regiões de energia da borda, comparado com a técnica de XPS. Esta faixa de energia foi escolhida já que nela se encontra a borda de absorção da Pt, desde o pico máximo de absorção se encontra em uma energia de ligação de 11.564 eV. O intuito é determinar os estados eletrônicos ocupados 5d que correspondem à transição 2p_{3/2} (linha branca), para assim determinar as variações de absorção nesta região em função do elemento que forma a liga com a Pt, como os catalisadores de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo, a presença de óxido e o efeito do suporte no catalisador (GF e GFN).

Na Figura 14 estão registrados os espectros de XAS *in situ* em meia célula para os catalisadores comerciais e sintetizados de Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo suportados sobre GF e GFN. Os catalisadores de Pt são apresentados na Figura 14 (a), sendo possível comparar a intensidade da altura do pico na borda da Pt, assim como na região de XANES. Na borda da Pt é possível observar a linha branca, entre 11550 e 11600 eV, que indica o preenchimento da banda 5d, sendo que, a maior intensidade do pico apresentou menor preenchimento como observado em estudos anteriores^{68, 69}. Sendo assim, observa-se maior intensidade na borda da Pt para o catalisador comercial Pt/C-Etek, seguido por Pt/GFN e Pt/GF, os quais não possuem uma diferença significativa de intensidade entre eles, mas indicam uma maior ocupação da banda 5d da Pt.

Na Figura 14 (b) são apresentados os espectros de XAS para os catalisadores de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo sendo possível observar uma maior intensidade do pico na borda 5d da Pt para o catalisador Pt-Ru/C-Etek sendo, portanto, o de menor preenchimento do orbital 5d, seguido pelo catalisador de Pt-Ru/GFN e por Pt-Ru-Mo/GFN e, finalmente, o catalisador de Pt-Ru/GF, que apresenta o maior preenchimento devido à menor altura do pico de absorção. Com isto, é possível afirmar que o preenchimento da banda 5d da Pt se intensifica pelo efeito do suporte quando GFN é utilizado, assim como com aumento do grau de liga como observado na Figura 14(b).

Quanto maior ocupação da banda 5d, maior efeito eletrônico induzido, que enfraquece a adsorção de CO sobre a Pt, melhorando o desempenho eletroquímico dos catalisadores na ROH/CO^{70, 71}, como será demonstrado e discutido junto com as curvas de polarização. Xie *et al.*⁴⁰ e Sun⁷² observaram que o grafeno permite uma maior interação entre a Pt e o suporte, diminuindo a intensidade de absorção e as vacâncias. Este efeito se intensifica quando Pt é imobilizada sobre grafeno funcionalizado pelo grupo amônia, aumentando, portanto, o preenchimento da banda 5d, como também foi observado na Figura 14.

Figura 14. Espectros de XAS na borda L₃ de Pt, na faixa de 11400 - 12000 eV para os catalisadores de (a) Pt sob C-Etek, GF e GFN e (b) Pt-Ru suportados sob C-Etek, GF, GFN e PtRuMo/GFN, tomados *in situ* em meia célula polarizada a 0,6 V vs. ERH.

Fonte: Autoria própria.

As áreas do espectro XANES foram calculadas para cada catalisador e disponibilizadas na Tabela 4, mediante a integração das áreas no intervalo de energia da pré-borda e o primeiro mínimo do espectro XANES, utilizando o método desenvolvido por Shukla *et al.* ⁷³, que permite determinar exclusivamente as áreas relacionadas ao preenchimento da banda 5d da Pt, obtendo informação quantitativa sobre as vacâncias da banda 5d, determinando com isto o efeito eletrônico dos elementos presentes na liga, assim como o suporte na superfície da Pt ⁶⁸. As áreas determinadas permitem auxiliar a interpretação do comportamento eletroquímico dos catalisadores. Neste sentido, a maior magnitude das áreas resulta em um menor preenchimento na banda 5d da Pt na liga ^{68, 71}. Os resultados das áreas são condizentes com os picos de altura na borda da Pt, sendo que, para os catalisadores de Pt/GF e Pt/GFN, as áreas foram menores do que para Pt/C-Etek, o que traduz em um maior preenchimento da banda 5d da Pt e, portanto, um maior efeito eletrônico e facilidade na dessorção de CO, possivelmente por causa do suporte de grafeno.

Para os catalisadores com ligas bi e trimetálicas, Pt-Ru/GF, Pt-Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GFN, as áreas são inferiores comparadas ao catalisador Pt-Ru/C-Etek resultando em um maior preenchimento da banda 5d e ao efeito eletrônico, da liga na sequência: Pt-Ru/GF > Pt-Ru/GFN > Pt-Ru-Mo/GFN > Pt-Ru/C-Etek. Estas análises serão relacionadas na caracterização eletroquímica, concluindo, por enquanto, que o efeito do suporte, assim como o efeito do segundo e terceiro metal no catalisador influem nas propriedades eletrônicas da Pt para os catalisadores sintetizados.

Tabela 4. Áreas obtidas a partir do espectro XANES para cada catalisador a partir da Figura 14.

Catalisador	Pt/C-Etek	Pt/GF	Pt/GFN	PtRu/C-Etek	PtRu/GF	PtRu/GFN	PtRuMo/GFN
Área (eV)	5,829	5,789	5,803	5,723	5,313	5,372	5,572

Fonte: Autoria própria.

4.3 Caracterização eletroquímica: Medidas em Célula Unitária e meia célula

As medidas realizadas em célula unitária permitiram determinar em condições reais de operação da PEMFC o desempenho como ânodo dos catalisadores de Pt/C-Etek, Pt/GF, Pt/GFN, Pt-Ru/GF, Pt-Ru/GFN Pt-Ru-Mo/GF e Pt-Ru-Mo/GFN frente

ROH e ROH/CO, assim como VC, SCO, OLMS e a durabilidade após TEA. A célula unitária foi adaptada para obter em meia célula as voltametrias cíclicas e curvas do *stripping* de CO, assim como os testes de durabilidade em meia célula destes materiais através dos testes de envelhecimento acelerado, submetendo os catalisadores a 5000 ciclos vs. ERH, com o intuito de comparar as características de cada medida eletroquímica antes e após os testes de envelhecimento.

4.3.1 Voltametria Cíclica e *Stripping* de CO (VC e SCO)

As voltametrias cíclicas em célula unitária foram obtidas de acordo com os parâmetros descritos na parte experimental para cada um dos catalisadores sintetizados e comerciais de Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo suportados em C-ETek, GF e GFN. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas na faixa de 0,075 e 1,2 V vs. ERH a uma velocidades de varredura de 20 mV s⁻¹ ¹².

Na Figura 15 se observa para todos os catalisadores a região de adsorção de hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho, que se encontra entre 0,05 V e 0,4 V vs. ERH, antes e depois do TEA, indicada pela linha contínua e tracejada, respectivamente, em ambas velocidades de varredura. Também é possível observar que cada um dos catalisadores apresenta as regiões de adsorção de hidrogênio, assim como a formação de óxidos, acima de 0,6 V vs. ERH. Observa-se uma discreta diminuição destas regiões após do envelhecimento para os catalisadores de Pt/C-Etek (14a) e Pt-Ru/C-Etek (14d), evidenciando com isto uma menor estabilidade para estes catalisadores, que provavelmente ocorre pela perda de nanopartículas do suporte, diminuindo, como consequência, as densidades de corrente nos voltamogramas. Para o catalisador de Pt-Ru-Mo/GFN (Figura 15g) é possível observar na região de óxidos a perda de corrente, no entanto, isto não acontece na região de hidrogênio, possivelmente pelo efeito do Mo, já que este pode diminuir a estabilidade catalítica deste catalisador após o envelhecimento, como observado em estudos anteriores ²⁴,

Figura 15. Voltametria cíclica realizadas na célula unitária, utilizando cada catalisador no ânodo como eletrodo de trabalho, alimentado com Ar e o catodo como referência alimentado com H₂ (ERH) com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ vs. ERH, antes e após o TEA.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 16 apresenta as curvas de SCO, para cada catalisador antes e após o TEA, os quais foram marcados com a linha preta e vermelha, respectivamente. A área eletroativa do catalisador foi determinada subtraindo o primeiro ciclo voltamétrico, que corresponde à dessorção de CO do ciclo voltamétrico realizado sem a presença de CO. A integração da curva de SCO define os valores de i vs. E (vs. ERH), cuja área corresponde à carga, sendo relacionada com a área ativa do eletrodo ($420 \mu\text{C} = 1 \text{ cm}^2$) correspondente à oxidação de uma monocamada de CO_{ads}. Os

dados calculados da área eletroativa para os catalisadores estão apresentados na Tabela 5.

Figura 16. Curvas de SCO para determinar as áreas eletroativas utilizando cada catalisador no ânodo como eletrodo de trabalho, alimentado com Ar/CO e o cátodo como eletrodo de referência alimentado com H₂ (ERH).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5. Áreas eletroativas obtidas a partir da integração das curvas subtraídas do SCO, para os catalisadores de Pt, PtRu e PtRuMo suportados em C-Etek, GF e GFN; antes e após o TEA.

Catalisador	Pt/C-Etek	Pt/GF	Pt/GFN	PtRu/C-Etek	PtRu/GF	PtRu/GFN	PtRuMo/GFN
Área / cm ²	1142,86	542,14	483,33	942,86	261,19	261,91	196,19
Área / cm ² (TEA)	1071,42	530,23	473,81	900,00	259,29	258,57	194,20
Perda de área eletroativa (%)	6,30	2,18	3,01	4,50	0,72	1,27	1,02

Fonte: Autoria própria.

Mediante os cálculos da área eletroativa do SCO foi possível comparar a diminuição desta para os catalisadores, antes e após do TEA. Estas foram maiores para os catalisadores suportados sobre C-Etek, indicando uma maior modificação na estrutura eletrônica da superfície do catalisador, que também influenciou o deslocamento para maiores potenciais do início da oxidação de CO para o catalisador de Pt-Ru/C-Etek. Este comportamento acontece pela migração de nanopartículas do catalisador para fora do suporte, assim como as aglomerações dentro do suporte, diminuindo a oxidação de CO, sendo evidenciado junto com a diminuição do preenchimento da banda 5d da Pt via XAS, como reportado por Mukerjee *et al.*⁷⁵. As menores perdas de área eletroativa correspondem aos catalisadores suportados em grafeno e grafeno funcionalizado apresentando uma maior estabilidade para estes suportes frente ao carbono Vulcan. As menores áreas observadas na Tabela 5 para os catalisadores suportados sobre GF e GFN, correspondem à baixa interação entre o catalisador e CO, já que o grafeno diminui a força de adsorção entre estes, diminuindo assim a área eletroativa para o CO, como demonstrado por Yao *et al.*⁷⁶.

É possível distinguir que para os catalisadores de bimetálicos e trimetálicos de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo, os potenciais de início de oxidação de CO são inferiores a 0,4 V vs. ERH, como apresentado nas Figuras (16d) a (16g), sendo característicos para este tipo de ligas de Pt-Ru. Os potenciais de início tem direta relação com a energia de adsorção da banda 5d da Pt, o qual se observa uma diminuição no potencial de início, o que indica em uma maior susceptibilidade da oxidação de CO pelo efeito eletrônico devido à presença do segundo metal¹³. Para os catalisadores de Pt é possível observar o potencial de início de oxidação de CO cerca de 0,60 V vs. ERH para a Pt suportada sobre GF e GFN, Para Pt/C-Etek, o potencial de início foi de 0,65 V vs. ERH de acordo com a literatura²⁴. Finalmente, é importante destacar que a modificação estrutural do catalisador se pode interpretar de acordo com as modificações observadas das curvas do SCO após do TEA, sendo estas mais pronunciadas para Pt/C-Etek e Pr-Ru/C-Etek, como observado mediante as micrografias do TEA.

4.3.2 Curvas de polarização

As curvas de polarização foram determinadas em condições reais de operação (sobre as mesmas condições de pressão, vazão dos gases, área e carga de metal no catalisador) para determinar o desempenho do ânodo para cada um dos catalisadores sintetizados e comerciais de Pt, Pt-Ru e Pt-Ru-Mo, antes e depois do TEA, obtendo a curva de potencial (V) em função da densidade de corrente (j), como observado na Figura 17. Na Figura (17a) são apresentadas as curvas de polarização para os catalisadores de Pt suportados sobre C-Etek, GF e GFN. Na Figura (17b) foram registradas as curvas de polarização para os catalisadores de Pt depois do TEA. Na Figura (17c), tem-se as curvas de polarização para o desempenho dos catalisadores sintetizados e comerciais de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo, e seu desempenho após o TEA na Figura (17d), nas mesmas condições iniciais para sua comparação.

As curvas de polarização para a ROH e ROH/CO da Pt suportada sobre C-Etek, GF e GFN, podem ser observadas na Figura (17a), as quais mostram que o catalisador de Pt/GFN representado com a curva azul exibiu um desempenho superior, tanto para ROH como para ROH/CO, seguido pelo catalisador de Pt/C-Etek e, finalmente por Pt/GF. Na Figura (17b) observa-se as curvas de polarização para os catalisadores de Pt após o TEA, sendo o catalisador de Pt/GFN o que apresentou estabilidade superior de 77 mV acima da curva de H₂/CO para Pt/C-Etek. Esta atividade permanece praticamente inalterada após o TEA para Pt/GFN, alcançando potenciais de 0,21 V em densidades de corrente de 1,0 A cm⁻² para a ROH/CO. Esta maior estabilidade é possivelmente devido ao grupo amônia funcionalizado, que interage mediante a densidade eletrônica do N com as partículas de Pt suportadas, imobilizando-as e evitando sua migração e aglomeração na superfície do suporte, apresentando somente pequenas modificações. Estes resultados são ratificados com a análise de microscopias TEM e pelos resultados de SCO, sendo este efeito observado em outros estudos prévios com grupos sulfato e de amônia^{40, 77, 78}.

Figura 17. Curvas de polarização de (a) Pt suportada C-Etek, GF, GFN e (c) para os catalisadores de Pt (8a) após o TEA, e para (b) Pt-Ru e PtRuMo suportadas em C-Etek, GF, PtRu/GFN, GFN e (d) para os catalisadores (8b) após o TEA, sendo o cátodo de Pt/C. $T_{\text{célula}} = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{ânodo}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{cátodo}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autoria própria.

Apesar do desempenho inferior para Pt/GF, é possível determinar uma superior estabilidade relacionada com a ROH/CO após o TEA comparado com Pt/C-Etek, já que as curvas de polarização para Pt/GF permanecem relativamente inalteradas, como pode ser observado na Figura (17b). O mesmo não foi constatado com Pt/C-Etek, que apesar de ter melhor desempenho inicial, após do TEA perde 47 mV em $0,5\text{ A cm}^{-2}$ na ROH/CO depois do envelhecimento, ocorrendo uma perda de atividade catalítica significativa de 21%, resultado da maior degradação do carbono e efeitos de migração e aglomeração da platina suportada, diminuindo como consequência de sua atividade catalítica. Estes resultados são condizentes com os dados de TGA,

voltametria cíclica, SCO e TEM antes e após o TEA, que conferem a maior degradação da Pt no suporte de carbono. Estudos comparativos mostraram este mesmo comportamento para catalisadores suportados sobre Pt, onde o efeito do suporte de grafeno aumenta a estabilidade do catalisador após longos tempos de operação, Devrim *et al.* ⁴⁶ observaram que o desempenho de catalisadores sintetizados de Pt/RGO após 400 h de operação, foi superior ao obtido para Pt/C, perdendo 8% e 10 %, respectivamente, se comparado com a perda de atividade da Pt/C, se observa uma perda de 21% na ROH/CO, significativamente maior do que para Pt/GF, que foi de 4,5% e, para Pt/GFN, o potencial para a ROH/CO teve um incremento de 4,0% como o esperado para grupos funcionais, que diminuem os efeitos de degradação de partícula como conferido nos dados de TEM e SCO após o TEA, assim como o reportado por Xin ⁴⁰.

As curvas de polarização de ROH e ROH/CO para os catalisadores de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo estão registradas na Figura (17c). O catalisador de Pt-Ru/GFN apresenta a maior curva de potencial na ROH/CO, seguida pelo catalisador de Pt-Ru-Mo/GFN, Pt-Ru/C-Etek e PtRu/GF, na ordem decrescente, indicando que a maior tolerância ao CO é promovida pelo efeito do GFN sobre as nanopartículas. Estas diferenças de potencial na curva de H₂/CO na corrente de 0,5 A cm² são de 571 mV para Pt-Ru/GFN, 533 mV para Pt-Ru-Mo/GFN, de 470 mV para Pt-Ru/GF e finalmente de 421 mV para Pt-Ru/C-E-tek. É possível determinar um significativo aumento na tolerância utilizando GFN como suporte, atingindo 150 mV acima do suporte de carbono, que representa uma tolerância significativa comparado com catalisadores nas mesmas condições, os quais apresentam 500 mV ao máximo de tolerância de CO ²⁴ e perto de catalisadores de PtMo/C que apresentam 600 mV na ROH/CO ⁵², considerando as curvas de polarização iniciais.

Na Figura (17d), é possível observar a mesma tendência após o TEA no comportamento dos catalisadores em função da ROH/CO, na qual o catalisador de Pt-Ru/GFN mantém o superior desempenho e estabilidade após o TEA, seguido pelo catalisador Pt-Ru-Mo/GFN e Pt-Ru/GF, atingindo potenciais de 0,2 V em densidades de corrente de 1,4 A cm⁻², mantendo as curvas de polarização relativamente inalteradas após o envelhecimento. O catalisador de Pt-Ru/GF apesar de apresentar a menor tolerância ao CO antes do TEA, apresenta maior estabilidade e desempenho

do que Pt/C-Etek após o TEA, devido ao suporte de carbono Vulcan apresentar maior degradação após de longos tempos de operação. Este comportamento muda somente para o catalisador de Pt-Ru-Mo/GFN que perde maior tolerância na ROH/CO após TEA para o catalisador de Pt-Ru/GFN, já que o efeito do Mo no catalisador, devido à pouca porcentagem de Ru e Mo inserido na liga e a diminuição do preenchimento da banda 5d da Pt poderiam ter inferido na diminuição da atividade catalítica para este catalisador. Neste sentido, estudos realizados de envelhecimento por Perez *et al.*⁶⁵ mostraram que após de 1000 ciclos, os catalisadores de Pt₂-Ru-Mo/C-Etek apresentam uma maior degradação do catalisador por causa do Mo presente no mesmo. Também se pode afirmar que a pequena quantidade de Mo na liga, ao ser baixa (11% atômica) comparada com a esperada (25% atômica) para o catalisador de Pt-Ru-Mo/GFN, pode ter influenciado para uma menor tolerância que a esperada ao CO na ROH/CO, comparado com Pt-Ru/GFN, no entanto, sua estabilidade após TEA é considerável comparada com Pt-Ru/C-Etek e Pt-Ru/GF.

Os gráficos de barras apresentados na Figura 18 representam o potencial de cada catalisador para um valor de j de $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, na ROH e ROH/CO, antes e depois do TEA para os catalisadores de Pt (Figura 18a) e Pt-Ru, Pt-Ru-Mo (Figura 18b). Na ROH as alterações do potencial não são significativas para todos os catalisadores depois do TEA. Por outro lado, na ROH/CO, se pode observar Figura (18a) que os catalisadores de Pt, para o Pt/GFN o potencial aumenta 4%, para Pt/GF uma perda de 4,5% e Pt/C-Etek uma perda significativa de 21%, indicando que existe uma maior estabilidade para os materiais de Pt suportados sobre GF e GFN.

Para os catalisadores binários e ternários antes e após do TEA na ROH/CO, o catalisador Pt-Ru/C-Etek apresenta menor tolerância ao CO com uma queda de potencial de 22%, corroborando com os resultados anteriores que apresentam as maiores alterações físicas e eletrônicas para este material. Por outro lado, observa-se que para materiais de Pt-Ru suportados em grafeno e grafeno funcionalizado, os potenciais permaneceram relativamente inalterados: Pt-Ru/GF, 6%, Pt-Ru/GFN, 5% e para o catalisador de Pt-Ru-Mo/GFN uma alteração de 12%. Neste último caso, apesar de ter o mesmo suporte que Pt-Ru/GFN, a maior queda corresponde ao efeito do Mo inserido no catalisador, que afeta o potencial após o TEA. De acordo com

estudos nas mesmas condições ^{65, 79}, apesar do Mo aumentar a tolerância ao CO o Mo outorga uma menor estabilidade para este catalisador.

Figura 18. Potenciais obtidos a partir das curvas de polarização à $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, antes e após o TEA, para cada um dos catalisadores: **(a)** Pt suportados em C-Etek, FG, GFN e **(b)** catalisadores de PtRu/C-Etek, PtRu/GF, PtRu/GFN e PtRuMo/GFN, sendo o cátodo de Pt/C-Etek. $T_{\text{célula}} = 85 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{ânodo}} = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{cátodo}} = 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autoria própria.

Para determinar o sobrepotencial ($\eta_{\text{H}_2/\text{CO}}$) de cada catalisador em função da densidade de corrente com relação à tolerância ao CO, foi utilizada a Equação 6, fazendo a diferença entre o potencial da curva de polarização de hidrogênio puro (E_{H_2}) e o potencial da curva de hidrogênio contaminado com CO (E_{CO}):

$$\eta_{\text{H}_2/\text{CO}} = E_{\text{H}_2} - E_{\text{CO}} \quad \text{Equação 6}$$

Estes sobrepotenciais foram determinados antes e após o TEA, com o intuito de determinar e comparar seu desempenho em função do envelhecimento. Menores mudanças de sobrepotencial indicam uma maior adsorção de H₂ na superfície do eletrodo indicando uma maior tolerância ao CO por parte do catalisador, sendo estes resultados apresentados na Figura 19. Foram organizados os catalisadores de Pt na Figura (19a) antes do TEA e na Figura (19b) após o TEA. Os catalisadores comerciais

e sintetizados de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo foram plotados para serem comparados na Figura (19c) antes do TEA, e, na Figura (19d) após o TEA.

Figura 19. Sobrepotencial de $\eta_{H_2/CO}$ (V) vs. j ($A\ cm^{-2}$) para (a) Pt suportada em C-Etek, FG, GFN e (b) para os catalisadores (8a) após TEA, (c) para os catalisadores PtRu/C-Etek, PtRu/GF, PtRu/GFN, PtRuMo/GFN e (d) para os catalisadores (8b) após TEA, sendo o cátodo de Pt/C. $T_{célula} = 85\ ^\circ C$, $T_{ânodo} = 100\ ^\circ C$, $T_{cátodo} = 90\ ^\circ C$.

Fonte: Autoria própria.

Para os catalisadores de Pt, na Figura (19a), se observa que o catalisador de Pt/GFN mostra menor sobrepotencial, sendo o catalisador mais tolerante ao CO na ROH/CO, seguido pelo catalisador comercial de Pt/C-Etek e, finalmente, pelo catalisador de Pt/GF. Após o TEA, na Figura (19b) se observa para o catalisador Pt/GFN menor sobrepotencial. Para o catalisador de Pt/GF observam-se poucas mudanças com relação ao sobrepotencial, mantendo sua estabilidade após o TEA, já que a estrutura das nanopartículas no suporte não sofreu alterações significativas. Finalmente, para o catalisador de Pt/C-Etek, se observou um aumento de 108 mV no sobrepotencial após TEA, o que significa uma perda significativa de estabilidade em

termos de sobrepotencial e tolerância ao CO. Os resultados são consistentes com as análises anteriores das curvas de polarização.

Para os catalisadores bi e trimetálicos ilustrados na Figura (19c) se observou uma menor perda de sobrepotencial em função do suporte utilizado. Inicialmente e após o TEA, na curva de sobrepotencial é possível observar que as menores perdas correspondem ao catalisador de Pt-Ru/GFN, seguido pelo catalisador de Pt-Ru-Mo/GFN, e os catalisadores que apresentam maiores sobrepotenciais são os catalisadores de Pt-Ru/C-Etek e Pt-Ru/GF, respectivamente. Neste sentido, é possível afirmar que os menores valores de sobrepotencial obtidos correspondem à influência do suporte funcionalizado, sendo independente da liga Pt-Ru. Na Figura (19d) observa-se que após o TEA o menor sobrepotencial observado corresponde ao catalisador de Pt-Ru/GFN, que comparado com seu sobrepotencial inicial permanece inalterada. Para o catalisador trimetálico de Pt-Ru-Mo/GFN é possível observar um aumento de potencial de 50 mV devido a presença do Mo, como já discutido anteriormente ^{65, 79, 80}.

4.3.3 Espectrometria de massas *on line* (OLMS) junto com as curvas de sobrepotencial em tempo real

As medidas de OLMS foram determinadas para os catalisadores com maior atividade catalítica, com a finalidade de determinar os parâmetros cinéticos em relação à oxidação (tolerância) do CO, sendo realizadas após as curvas de polarização na ROH e ROH/CO, sob as mesmas condições de pressão, fluxo de gases (no caso do ânodo H₂/CO 100 ppm) e temperatura para o ânodo, cátodo e de célula. Com o intuito de medir as correntes iônicas relacionadas à oxidação de CO para CO₂, foram medidas no espectrômetro de massa as correntes de CO₂, sendo a relação massa/carga de CO₂ de 44 ($\Delta I_{m/z=44}$). Os sinais da corrente relativa foram feitas em função do sobrepotencial foram realizados desde 900 mV até 0 mV em intervalos de 100 mV a cada 200 ciclos, sendo apresentadas na Figura (20a), em conjunto com as curvas de densidade de corrente em função de sobrepotencial tomadas a partir das curvas de polarização, Figura (20b).

Figura 20. (a) Produção de CO_2 em termos de **(a)** Corrente relativa do CO (ΔI_{44}) vs. $\eta(\text{V})$ e **(b)** j (A cm^{-2}) vs. $\eta(\text{V})$ (a partir das curvas de polarização) para Pt/GFN, PtRu/C-Etek, PtRu/GF, PtRu/GFN e PtRuMo/GFN.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura (20a) observa-se o comportamento da corrente iônica relativa de CO_2 para os catalisadores de Pt/GFN, Pt-Ru/C-Etek, Pt-Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GFN, onde se observam as maiores correntes de CO_2 para os catalisadores bimetálicos e trimetálicos, conferindo o efeito do mecanismo bifuncional para estes, segundo a eficiência da reação de WGS^{33, 61}. O catalisador de Pt-Ru/GFN apresentou as maiores correntes relativas, sendo, portanto, o catalisador com maior atividade catalítica confirmando os resultados de curvas de polarização e sobrepotenciais apresentados anteriormente. Na Figura (20b) observa-se o comportamento das densidades de corrente em função do sobrepotencial, nas quais é possível observar um comportamento análogo às correntes relativas da Figura (20a). Nestas curvas de sobrepotencial não foi excluído o efeito eletrônico, que apesar de ter a mesma tendência do que observado na produção de corrente (20a), este efeito ao ser maior para Pt-Ru-Mo/GFN, poderia causar a mudança na posição das curvas de potencial (20b).

De acordo com as caracterizações físico-químicas e eletroquímicas determinadas para os catalisadores, é possível afirmar que os suportes de grafeno funcionalizado com amônia imobiliza as nanopartículas pela interação entre o grupo amônia e a Pt. Esta interação ocorre pela promoção da densidade eletrônica desde o grupo amônia para a Pt, diminuindo a migração e aglomeração da liga metálica, outorgando maior estabilidade e durabilidade comparado com o suporte de Carbono Vulcan, refletidas nos resultados da ROH/CO. Por esta razão, neste trabalho foi demonstrada a eficiência do suporte, tanto para Pt como ligas binárias de Pt-Ru e ternárias de Pt-Ru-Mo, que permitem manter as quantidades de nanopartículas praticamente no mesmo teor de metal no ânodo após o TEA. Para os catalisadores binários e ternário observa-se a melhora da tolerância ao CO frente aos catalisadores de Pt independente do suporte devido ao mecanismo bifuncional e efeito eletrônico destes catalisadores ^{13, 61}.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi abordado o estudo do desempenho e durabilidade da ROH/CO para o ânodo de células do tipo PEM, com relação ao efeito do suporte e do segundo e terceiro metal na liga com Pt, finalizando esta pesquisa com as seguintes conclusões:

- A síntese dos catalisadores propostos de Pt/GF, Pt/GFN, Pt-Ru/GF, Pt-Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GFN pelo método de etilenoglicol mostrou-se eficiente, obtendo-se catalisadores com tamanhos de partícula entre 2,2 e 2,9 nm, dispersão uniforme no suporte, grau de liga, assim como a composição esperada;
- A estabilidade térmica do GF e GFN, assim como sua estrutura física e eletrônica, foi determinante na melhora da estabilidade e tolerância ao CO na ROH/CO, bem como para a diminuição da degradação das nanopartículas suportadas aumentando sua durabilidade;
- Foi demonstrada a maior eficiência na ROH/CO para o suporte de GFN para o catalisador de Pt/GFN, apresentando maior tolerância ao CO, sendo de 77 mV superior do que Pt/C-Etek e 170 mV do que Pt/GF antes do TEA. Depois do TEA, o potencial de Pt/GFN foi 189 mV superior para Pt/C-Etek e 194 mV do que Pt/GF, evidenciando a durabilidade que viabiliza o GFN e o GF como suportes;
- Para Pt-Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GFN foi possível determinar sua atividade catalítica superior na ROH/CO e estabilidade comparada com Pt-Ru/GF e Pt-Ru/C-Etek, devido aos grupos funcionais de amônia no GFN, sendo a maior tolerância para o Pt-Ru/GFN, cujo potencial foi 57 mV maior do que Pt-Ru-Mo/GFN, 118 mV do que Pt-Ru/C-Etek e 169 mV do que Pt-Ru/GF antes do TEA. Depois do TEA, manteve a superior tolerância, sendo 90 mV maior do que Pt-Ru-Mo/GFN, 163 mV do que Pt-Ru/GF e 184 mV do que Pt-Ru/C-Etek, depois do TEA;

- O efeito do GFN como suporte, em conjunto com as ligas de Pt-Ru e Pt-Ru-Mo, além de ter melhorado a tolerância ao CO pelo mecanismo bifuncional e o efeito eletrônico, melhorou a estabilidade e tolerância ao CO para Pt-Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GFN, obtendo potências até 100 mV superiores nas mesmas densidades de corrente quando comparado com Pt-Ru/C-Etek.

6. PERSPECTIVAS

Com os objetivos atingidos neste projeto, é importante destacar algumas atividades a realizar para complementar, melhorar, compreender e enriquece-los mediante as seguintes atividades:

- Testar outros tipos de suportes de grafeno, como grafeno funcionalizado com fluorocarbonados e óxido de grafeno para suportar catalisadores de Pt e ligas bimetalicas (Pt-M), com o intuito de elucidar o efeito do suporte para os catalisadores para PEMFC;
- Determinar as propriedades, tanto físicas como eletroquímicas, para diversos tipos de catalisadores bimetalicos tolerantes a CO encontrados na literatura, como Pt-M (M = Mo, Ir, W) assim como ligas trimetalicas de (Pt-Ru-M₃) suportadas em grafeno, as quais podem melhorar a atividade catalítica e durabilidade frente à ROH/CO, como foi demonstrado para Pt-Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GFN;
- Aumentar o número de ciclos para os testes de envelhecimento acelerado (TEA), até 10000 ciclos para determinar com maior eficiência os efeitos da deterioração do suporte e do catalisador em longos tempos de operação, assim como a caracterização física das camadas utilizadas para observar em tempo real a deterioração física das mesmas;
- Testar a atividade catalítica para os catalisadores sintetizados de Pt-Ru/GFN e Pt-Ru-Mo/GFN nas reações de ROE (meio ácido e básico), assim como na RRO, com o intuito de aproveitar suas propriedades já demonstradas, como sua estabilidade e durabilidade para este tipo de reações.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 DIAS, M. S. C. **Shell Solar: eletrificação rural e desenvolvimento sustentável.** Enc. Energ. Meio Rural 2003. Campinas, Brasil 2003.
- 2 PINHEIRO, A. L. N. et al. Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 6, n. 1, p. 1-8, Jan 2003. ISSN 1480-2422. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000181677200001 >.
- 3 LARMINIE, J. D., A. **Fuel Cell Systems Explained.** Chichester, England: Wiley, 2003. 418 p
- 4 GONZÁLEZ, E. R. Electrocatálise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 1999.
- 5 KUNZE, J.; STIMMING, U. Electrochemical Versus Heat-Engine Energy Technology: A Tribute to Wilhelm Ostwald's Visionary Statements. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 48, n. 49, p. 9230-9237, 2009. ISSN 1433-7851. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000272500900008 >.
- 6 ZHANG, X. Current status of stationary fuel cells for coal power generation. **Clean Energy**, v. 2, n. 2, p. 126-139, 2018. ISSN 2515-4230. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1093/ce/zky012> >.
- 7 MERCEDES, V. H. T., E. A. GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível. **Atualidades em química**, v. 15, 2003.
- 8 PERLES, C. E. Physicochemical Properties Related to the Development of Nafion (R) Membranes for Application in Fuel Cells. **Polimeros-Ciencia E Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 281-288, Oct-Dec 2008. ISSN 0104-1428. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000262846800004 >.

- 9 MCBREEN, J.; MUKERJEE, S. In-Situ X-Ray-Absorption Studies of a Pt-Ru Electrocatalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 10, p. 3399-3404, Oct 1995. ISSN 0013-4651. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1995RZ32800041 >.
- 10 IGARASHI, H.; FUJINO, T.; WATANABE, M. Hydrogen Electrooxidation on Platinum Catalysts in the Presence of Trace Carbon-Monoxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 391, n. 1-2, p. 119-123, Jul 4 1995. ISSN 0022-0728. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1995RH80400012 >.
- 11 YU, X.; YE, S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 1, p. 145-154, 10/11/ 2007. ISSN 0378-7753. Disponível em: < [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307015339](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307015339) >.
- 12 HERNÁNDEZ, M. E. G. Síntese, caracterização e estudo do desempenho de catalisadores de PtRuMo/C tolerantes a CO. **Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil**. 2014. Disponível em: <<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-04052015162436/pt-br.php>>>
- 13 LIU, P.; LOGADOTTIR, A.; NORSKOV, J. K. Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 25-26, p. 3731-3742, Nov 15 2003. ISSN 0013-4686. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000186221100003 >.
- 14 CHRISTOFFERSEN, E. et al. Anode materials for low-temperature fuel cells: A density functional theory study. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 1, p. 123-131, Apr 1 2001. ISSN 0021-9517. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000168082200013 >.
- 15 LOPES, P. P. Estudos da reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO no sistema eletrocatalítico Pt-Ru/C (Dissertação de Mestrado). **Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos**, 2009.

Disponível em: < <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-25082009-105950/>> >.

- 16 OBRADOVIC, M. D.; GOJKOVIC, S. L. Electrochemical instability of Pt nanoparticles probed by formic acid oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 664, p. 152-155, Jan 1 2012. ISSN 1572-6657. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000300816100023 >.
- 17 LIU, P.; NØRSKOV, J. K. Kinetics of the Anode Processes in PEM Fuel Cells – The Promoting Effect of Ru in PtRu Anodes. **Fuel Cells**, v. 1, n. 3-4, p. 192-201, 2001/12/01 2001. ISSN 1615-6846. Disponível em: < [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200112\)1:3/4](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200112)1:3/4)<192::AID-FUCE192>3.0.CO >. Acesso em: 2019/04/03.
- 18 TONG, Y. et al. An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst. **J Am Chem Soc**, v. 124, n. 3, p. 468-73, Jan 23 2002. ISSN 0002-7863 (Print) 0002-7863.
- 19 ANTOLINI, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 1–2, p. 1-24, 4/29/ 2009. ISSN 0926-3373. Disponível em: < [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308003809](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308003809) >.
- 20 YU, X.; YE, S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 1, p. 133-144, 10/11/ 2007. ISSN 0378-7753. Disponível em: < [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307015327](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307015327) >.
- 21 WILSON, M. S. et al. Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 140, n. 10, p. 2872-2877, October 1, 1993 1993. Disponível em: < <http://jes.ecsdl.org/content/140/10/2872.abstract> >.

- 22 ROEN, L. M.; PAIK, C. H.; JARVI, T. D. Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 7, n. 1, p. A19-A22, January 1, 2004 2004. Disponível em: < <http://esl.ecsdl.org/content/7/1/A19.abstract> >.
- 23 MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. et al. Effect of Ni addition over PtRu/C based electrocatalysts for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, n. 1–2, p. 75-84, 12/1/ 2006. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337306002931> >.
- 24 EHTESHAMI, S. M. M.; CHAN, S. H. A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 93, p. 334-345, Mar 30 2013. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000317445000044 >.
- 25 OBRADOVIC, M. D.; TRIPKOVIC, A. V.; GOJKOVIC, S. L. Oxidation of carbon monoxide and formic acid on bulk and nanosized Pt-Co alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 2, p. 587-595, Feb 2012. ISSN 1432-8488. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000301040900024 >.
- 26 LIU, Z. F.; JACKSON, G. S.; EICHHORN, B. W. Tuning the CO-tolerance of Pt-Fe bimetallic nanoparticle electrocatalysts through architectural control. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1900-1903, May 2011. ISSN 1754-5692. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000289989800043 >.
- 27 LIN, R. et al. Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4648-4656, Mar 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000301615200079 >.
- 28 CARMO, M. et al. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, v. 142, n. 1–2, p. 169-176, 3/24/ 2005. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304011012> >.

- 29 CAMARA, G. A. et al. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 537, n. 1-2, p. 21-29, Nov 29 2002. ISSN 0022-0728. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000180080000003 >.
- 30 WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part I. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum and palladium by gold ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 60, n. 3, p. 259-266, 4/25/ 1975. ISSN 0022-0728. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072875802609> >.
- 31 ANTOLINI, E. The problem of Ru dissolution from Pt-Ru catalysts during fuel cell operation: analysis and solutions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 3, p. 455-472, Mar 2011. ISSN 1432-8488. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000287515500003 >.
- 32 URIAN, R. C.; GULLA, A. F.; MUKERJEE, S. Electrocatalysis of reformat tolerance in proton exchange membranes fuel cells: Part I. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554, p. 307-324, Sep 15 2003. ISSN 0022-0728. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000185658500032 >.
- 33 SANTIAGO, E. I.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 23, p. 3527-3534, 10/15/ 2003. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468603004742> >.
- 34 MAILLARD, F. et al. Ru-decorated Pt surfaces as model fuel cell electrocatalysts for CO electrooxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 34, p. 16230-16243, Sep 1 2005. ISSN 1520-6106. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000231497500004 >.
- 35 RICH, S. S. et al. Nitrogen functionalized carbon black: A support for Pt nanoparticle catalysts with narrow size dispersion and high surface area. **Carbon**, v. 81, p. 115-123, 1/ 2015. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314008859> >.

- 36 LI, G.; WU, B.; LI, L. Facile synthesis of nitrogen and sulfur dual-doped graphitized carbon microspheres and their high performance in the oxygen reduction reaction. **RSC Advances**, v. 6, n. 45, p. 38880-38886, 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA02193J> >.
- 37 LEE, H. et al. Moving beyond flexible to stretchable conductive electrodes using metal nanowires and graphenes. **Nanoscale**, v. 8, n. 4, p. 1789-1822, 2016. ISSN 2040-3364. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C5NR06851G> >.
- 38 FAMPIOU, I.; RAMASUBRAMANIAM, A. Binding of Pt Nanoclusters to Point Defects in Graphene: Adsorption, Morphology, and Electronic Structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 11, p. 6543-6555, 2012/03/22 2012. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jp2110117> >.
- 39 KOU, R. et al. Stabilization of Electrocatalytic Metal Nanoparticles at Metal-Metal Oxide-Graphene Triple Junction Points. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 8, p. 2541-2547, 2011/03/02 2011. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ja107719u> >.
- 40 XIN, L. et al. Understanding Pt Nanoparticle Anchoring on Graphene Supports through Surface Functionalization. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 4, p. 2642-2653, 2016/04/01 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b02722> >.
- 41 LI, Y. et al. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1124-1130, 4// 2010. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309007696> >.
- 42 HA, H.-W. et al. One-Pot Synthesis of Platinum Nanoparticles Embedded on Reduced Graphene Oxide for Oxygen Reduction in Methanol Fuel Cells. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 14, n. 7, p. B70-B73, July 1, 2011 2011. Disponível em: < <http://esl.ecsdl.org/content/14/7/B70.abstract> >.

- 43 ANTOLINI, E. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123–124, p. 52-68, 7/23/ 2012. ISSN 0926-3373. Disponível em: < [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312001622](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312001622) >.
- 44 DONG, L. et al. Graphene-supported platinum and platinum–ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 781-787, 3// 2010. ISSN 0008-6223. Disponível em: < [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309007003](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309007003) >.
- 45 QIAN, Y. et al. PtM/C Catalyst Prepared Using Reverse Micelle Method for Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 4, p. 1146-1157, 2008/01/01 2008. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jp074929i> >.
- 46 DEVRIM, Y.; ALBOSTAN, A. Graphene-Supported Platinum Catalyst-Based Membrane Electrode Assembly for PEM Fuel Cell. **Journal of Electronic Materials**, v. 45, n. 8, p. 3900-3907, 2016. ISSN 1543-186X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-016-4703-2> >.
- 47 YOO, E. et al. Sub-nano-Pt cluster supported on graphene nanosheets for CO tolerant catalysts in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 110-115, 1/1/ 2011. ISSN 0378-7753. Disponível em: < [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310012073](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310012073) >.
- 48 LIANG, Y. et al. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes supported PtRu catalysts for proton exchange membrane fuel cells. **Carbon**, v. 43, n. 15, p. 3144-3152, 12// 2005. ISSN 0008-6223. Disponível em: < [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622305003556](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622305003556) >.
- 49 WOO, S. et al. Enhanced electrocatalysis of PtRu onto graphene separated by Vulcan carbon spacer. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 261-266, 1/15/ 2013. ISSN 0378-7753. Disponível em: < [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312012505](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312012505) >.

- 50 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. ISSN 0013-4651. Disponível em: < <Go to ISI>://000245371700021 >.
- 51 ACRES, G. J. K. et al. The Design and Preparation of Supported Catalysts In: (Ed.) p.30.
- 52 NEPEL, T. C. M. et al. CO tolerance of proton exchange membrane fuel cells with Pt/C and PtMo/C anodes operating at high temperatures: A mass spectrometry investigation. **Electrochimica Acta**, v. 88, p. 217-224, 2013/01/15/ 2013. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612016519> >.
- 53 FIEVET F, L. J. P., FIGLARZ M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by polyol process. **MRS Bulletin**, p. 5, 1989.
- 54 ANTOLINI, E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part II. Electrochemical properties. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 74, n. 3-4, p. 337-350, Jul 31 2007. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000248875000018 >.
- 55 WANG, G. et al. Investigation of grain boundary formation in PtRu/C catalyst obtained in a polyol process with post-treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 5, p. 3322-3332, 3// 2011. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910024444> >.
- 56 WANG, Y. et al. Metal Nanoclusters Stabilized with Simple Ions and Solvents—Promising Building Blocks for Future Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 35, n. 1, p. 35-41, 2005. ISSN 1572-9028. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-005-3811-7> >.

- 57 BEHRENS, P. X-ray absorption spectroscopy in chemistry: II. X-ray absorption near edge structure. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 11, n. 7, p. 237-244, 1992/08/01/ 1992. ISSN 0165-9936. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016599369287056P> >.
- 58 BEHRENS, P. X-ray absorption spectroscopy in chemistry: I. Extended X-ray absorption fine structure. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 11, n. 6, p. 218-222, 1992/06/01/ 1992. ISSN 0165-9936. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0165993692800469> >.
- 59 CIAPINA, E. G.; TICIANELLI, E. A. The effect of electrochemical CO annealing on platinum-cobalt nanoparticles in acid medium and their correlation to the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 172-178, Dec 30 2011. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://000298765300026 >.
- 60 BONNET, C. et al. PEM fuel cell Pt anode inhibition by carbon monoxide: Non-uniform behaviour of the cell caused by the finite hydrogen excess. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 10, p. 3050-3058, May 15 2010. ISSN 0009-2509. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000278104100017 >.
- 61 LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A. The CO tolerance pathways on the Pt–Ru electrocatalytic system. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 644, n. 2, p. 110-116, 2010/06/01/ 2010. ISSN 1572-6657. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072809002162> >.
- 62 PEREIRA, L. G. S.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 1992-1998, 2009/02/28/ 2009. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608008608> >.
- 63 MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. et al. Electrochemical activation of nanostructured carbon-supported PtRuMo electrocatalyst for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 26, p. 7634-7642, 2010/11/01/ 2010. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609012535> >.

- 64 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. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 8518-8525, 2009/05/14 2009. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jp8108804> >.
- 65 GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, M.; ANTOLINI, E.; PEREZ, J. Synthesis, Characterization and CO Tolerance Evaluation in PEMFCs of Pt₂RuMo Electrocatalysts. **Catalysts**, v. 9, n. 1, 2019. ISSN 2073-4344.
- 66 MOULDER, J. F.; CHASTAIN, J. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data**. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992. ISBN 9780962702624. Disponível em: < https://books.google.com.br/books?id=A_XGQgAACAAJ >.
- 67 CHEN, S.; YE, F.; LIN, W. Effect of operating conditions on the performance of a direct methanol fuel cell with PtRuMo/CNTs as anode catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p. 8225-8233, 2010/08/01/ 2010. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909020138> >.
- 68 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, November 01 2007. ISSN 1433-0768. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0354-9> >.
- 69 SCOTT, F. J.; MUKERJEE, S.; RAMAKER, D. E. CO Coverage/Oxidation Correlated with PtRu Electrocatalyst Particle Morphology in 0.3 M Methanol by In Situ XAS. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 5, p. A396-A406, May 1, 2007 2007. Disponível em: < <http://jes.ecsdl.org/content/154/5/A396.abstract> >.

- 70 KIM, J. H. et al. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1, p. 89-102, 2008/07/16/ 2008. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308000398> >.
- 71 LIU, D.-G.; LEE, J.-F.; TANG, M.-T. Characterization of Pt-Ru/C catalysts by X-ray absorption spectroscopy and temperature-programmed surface reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 240, n. 1, p. 197-206, 2005/10/03/ 2005. ISSN 1381-1169. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116905004826> >.
- 72 CHENG, N. et al. Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction. **Nature Communications**, v. 7, p. 13638, 11/30/online 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/ncomms13638> >.
- 73 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, 2004/03/01/ 2004. ISSN 1572-6657. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072803005424> >.
- 74 HASSAN, A. et al. Effect of heat treatment on the activity and stability of carbon supported PtMo alloy electrocatalysts for hydrogen oxidation in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 712-720, 2014/02/01/ 2014. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313014894> >.
- 75 SHYAM, B. et al. Effect of RuOxHy Island Size on PtRu Particle Aging in Methanol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 45, p. 19713-19721, 2009/11/12 2009. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jp905383n> >.
- 76 YAO, Y. et al. Graphene cover-promoted metal-catalyzed reactions. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 48, p. 17023, 2014. Disponível em: < <http://www.pnas.org/content/111/48/17023.abstract> >.

- 77 NANJUNDAN, A. K.; BAEK, J.-B. Functionalized Graphene-Based, Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells. In: (Ed.), 2018. p.529-554.
- 78 GHOSH, A.; BASU, S.; VERMA, A. Graphene and Functionalized Graphene Supported Platinum Catalyst for PEMFC. **Fuel Cells**, v. 13, n. 3, p. 355-363, 2013/06/01 2013. ISSN 1615-6846. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/fuce.201300039> >. Acesso em: 2018/12/13.
- 79 EHTESHAMI, S. M. M. et al. The role of electronic properties of Pt and Pt alloys for enhanced reformat electro-oxidation in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 107, p. 155-163, 2013/09/30/ 2013. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613011195> >.
- 80 HASSAN, A.; TICIANELLI, E. A. Activity and Stability of Dispersed Multi Metallic Pt-based Catalysts for CO Tolerance in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Anodes. **An Acad Bras Cienc**, v. 90, n. 1 Suppl 1, p. 697-718, 2018. ISSN 0001-3765.
- 81 EDERER, J. et al. Determination of amino groups on functionalized graphene oxide for polyurethane nanomaterials: XPS quantitation vs. functional speciation. **RSC Advances**, v. 7, n. 21, p. 12464-12473, 2017. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA28745J> >.

APÊNDICE

Caracterização Grafeno funcionalizado

Figura A1. FTIR para GF e GFN.

Figura A2. XPS para grafeno funcionalizado na região N 1s. Caracterizado segundo os dados de Ederer *et al.*⁸¹.

Tabela A1. Dados de caracterização comercial do grafeno funcionalizado com amônia (GFN).

Propriedade	Medida	Método
Densidade	$\sim 215 \text{ kg m}^3$	EM ISSO 60
Área superficial específica	$\sim 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Análise BET
Tamanho planar	$0,3 - 5 \text{ }\mu\text{m}$	SEM
Espessura	$< 50 \text{ nm}$	SEM

Especificações do grafeno (GF)

Área superficial: $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Pureza: 99,2%

Espessura média dos flocos: 12 nm (30 – 50 monocamadas)

Tamanho médio de partícula (lateral) $\sim 4500 \text{ nm}$