UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Estudo da atividade e da estabilidade de eletrocatalisadores de Pt suportados em carbono, monocarbeto e dióxido de tungstênio frente a reação de redução de oxigênio

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Orlando Lima de Sousa Ferreira

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências – Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

São Carlos

2014

Aos meus pais (José e Lauriana)
e aos meus irmãos (Marlon, Laudiana e Nelson)
pelo eterno apoio.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Edson Antonio Ticianelli, pela amizade, competência, dedicação e paciência com que me orientou.

A minha companheira e amiga, Lilian Fiorini (goRda), que me deu ânimo e alegria em diversos momentos, principalmente naqueles em que eu mesmo achava que não seria capaz de superá-los.

Aos meus pais, José e Lauriana, pelo apoio e satisfação em ver um filho formado sair em busca de mais conhecimento e poder honrar a família com um título tão almejado.

Aos meus irmãos, Marlon, Laudiana e Nelson, que me tem como um exemplo para seus atuais e futuros filhos, e pelas palavras de incentivo para que eu não parasse no meio do caminho.

À Ana Célia, por todo o apoio durante todos esses anos.

Aos meus amigos de infância, Joelson e João, pelos nossos 27 anos de amizade, e por sempre me dizerem palavras de incentivo quando ligava para eles aos prantos.

Ao meu amigo de infância Larrosiere, que sempre que eu visitava minha cidade natal, me fazia espairer com jogos nostálgicos do Super Nintendo.

À família Oliveira, Antônio, Madalena, Jairo, Joara, e a recém-agregada Raísa, que são muito amigos e me fazem sentir parte da família, e sempre me encorajaram com palavras de admiração e companheirismo.

Aos todos meus amigos de Teresina, que não ousarei em dizer os nomes, para não cometer o “crime” de esquecer algum.

Aos amigos da República, Chico (parceiro da viagem mais que corajosa), Zé Wilson e Thairo (parceiros desde a época da UESPI) e as suas respectivas esposas, Adriane, Sumária e Elenice.

Aos professores da UESPI, que encorajaram-me a tomar a decisão de enfrentar a distância em busca de uma excelente pós-graduação.

À minha eterna e querida aluna, Thassiane, que, mesmo que inconscientemente, sempre me incentivou com suas doces palavras de admiração (jamais esquecerei a surpresa, para mim, no seu aniversário de 15 anos).

Aos amigos de laboratório de Eletroquímica, em especial ao Eduardo e ao Pedro pelas discussões sobre RRO.

A família Profeti, Demetrius, Luciene e Giuliano, pelos prazerosos momentos de diversão. Foi o mais próximo de uma família que tive em São Carlos.

Ao professor Marcel Tabak, pelas conversas descontraídas e pela acolhida nessa cidade, desconhecida até então.

Aos amigos, Washington, Alexandre, Mike pela amizade e pela acolhida na cidade de São Carlos, foram 2 meses de excelente abrigo.

Aos amigos que fiz em São Carlos, Anderson, Amanda (Miss), Neinha, Fernanda, Virgínia, Marcelo (Sebastian), Aline, Régis e Ronaldo.

Aos técnicos do laboratório de eletroquímica: Gabriel, Jonas, Mauro e Valdecir.

Aos técnicos do CAQI – IQSC pelos auxílios nas análises realizadas no mesmo.

Ao LMLS pela realização das análises de XAS.

A Fapesp pelo apoio financeiro.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos o meu gigantesco e sincero obrigado.

Felicidade?

Disse o mais tolo: "Felicidade não existe."

O intelectual: "Não no sentido lato."

O empresário: "Desde que haja lucro."

O operário: "Sem emprego, nem pensar!"

O cientista: "Ainda será descoberta."

O místico: "Está escrito nas estrelas."

O político: "Poder"

A igreja: "Sem tristeza? Impossível.... (Amém)"

O poeta riu de todos,

E por alguns minutos...

Foi feliz!

("Felicidade" – O Teatro Mágico)

RESUMO

Os objetivos deste trabalho foram: i) estudar a degradação de catalisadores do tipo Pt-M (onde M = Co e Cr) suportados em carbono após tratamento ácido e a atividade catalítica dos mesmos para a reação de redução de oxigênio; ii) avaliar o desempenho e a estabilidade de eletrocatalisadores de platina suportada em monocarbeto e dióxido de tungstênio (WC/C e WO₂/C, respectivamente) para a reação de redução de oxigênio em eletrólitos ácidos. O tratamento ácido foi realizado mantendo-se uma certa quantidade do eletrocatalisador em uma solução ácida (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a 90 °C por 24 h. Os catalisadores Pt₃Co/C e Pt₃Cr/C foram caracterizados antes e após o tratamento pelas seguintes técnicas: Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX), Difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS), como também submetidos a testes eletroquímicos. Os resultados mostraram que os metais menos nobres foram lixiviados devido ao tratamento ácido e que houve variações da região do potencial de redução de óxidos. Em relação aos carbetos de tungstênio, estes foram sintetizados pelo método sonoquímico e caracterizados por EDX, DRX e MET. Os resultados eletroquímicos obtidos a partir desses materiais não apresentaram atividade catalítica significativa para a RRO, porém, quando se tem Pt ancorada nesse material, a reação de redução de oxigênio é catalisada, similarmente ao desempenho de Pt/C, e segue uma reação via 4 elétrons. Já os materiais formados por dióxido de tungstênio foram sintetizados pelo método de impregnação e também foram caracterizados por EDX, DRX e MET. Os dados obtidos nos testes eletroquímicos destes materiais demonstraram uma certa atividade catalítica para RRO, e que esta reação se ocorre via 2 elétrons. Já para os materiais com Pt suportada em WO₂/C, a reação segue a conhecida via 4 elétrons, como no caso de Pt/C. Ao serem submetidos ao tratamento ácido, tanto os catalisadores suportados em WC/C quanto os suportados em WO₂/C apresentaram maior estabilidade quando comparados ao Pt/C comercial.

Abstract

The objectives of this work were: i) to study the degradation of Pt-M catalysts (where M = Co and Cr) supported on carbon after acid treatment and their catalytic activities for the oxygen reduction reaction; ii) to evaluate the performance and stability of platinum electrocatalysts based in tungsten monocarbide (WC/C) and tungsten dioxide (WO₂/C) for the oxygen reduction reaction in acidic electrolytes. The acid treatment was carried out by keeping a certain amount of eletrocatalyst in an acidic solution (H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹) at 90 °C for 24 h. The Pt₃Co/C and Pt₃Cr/C catalysts were characterized before and after treatment by the following techniques: Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS), followed by electrochemical tests. The results showed that the non-noble metals have been leached due to the acid treatment and that there are variations in the potential region of oxide reduction. Tungsten carbides, were synthesized by a chemistry and characterized by EDS, XRD and TEM. The electrochemical results obtained for the WC/C materials showed no significant catalytic activity for the ORR, but when Pt is anchored, the oxygen reduction reaction is catalyzed, and the performance is similar to that of Pt/C, and with reaction following the 4 electrons pathways. The materials formed by tungsten dioxide were synthesized by an impregnation method, and also characterized by EDS, XRD and TEM. The data obtained in the electrochemical tests of the bare materials showed some catalytic activity for ORR, but the reaction is promoted via the 2 electrons pathways. As for the previous cases the materials formed by Pt supported on WO₂/C the reaction follows the 4 electrons steps. When subjected to the acid treatment, as in the case of the catalysts supported on WC/C, the WO₂/C-supported materials had higher stability when compared to the commercial Pt/C catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Dados sobre a produção bibliográfica de células a combustível, usando o termo "fuel cell" no banco de dados www.scopus.com em julho de 2014.	14
Figura 2: Esquema representando as reações químicas específicas e temperaturas de operação para cada tipo de tecnologia de células de combustível.	16
Figura 3: Esquema de uma célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) operando com H_2/O_2	17
Figura 4: Esquema das rotas possíveis para a RRO	20
Figura 5: Modelos de adsorção de O_2 na superfície eletródica e possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em eletrólitos ácidos.	21
Figura 6: Mecanismos propostos para processos de degradação dos eletrocatalisadores: (a) Ostwald Ripening, (b) Migração e coalescência de cristalitos, (c) Afastamento das nanopartículas do suporte e (d) Dissolução e reprecipitação de cristalitos.	25
Figura 7: Difrátogramas dos materiais antes e após o tratamento ácido: (a) Pt/C; (b) Pt_3Co/C ; (c) Pt_3Cr/C	41
Figura 8: Micrografias dos eletrocatalisadores Pt_3Co/C : (a) antes e (b) depois do tratamento ácido por MET. Os histogramas de distribuição de tamanho de partículas correspondentes estão inseridos abaixo das micrografias.	43
Figura 9: Espectros de XAS na borda L_3 da Pt para eletrocatalisadores (a) Pt/C, (b) Pt_3Co/C e (c) Pt_3Cr/C a 0,9 V vs ERH e 25 °C, antes e depois do tratamento ácido.	45
Figura 10: Voltamogramas cíclicos dos materiais antes e após o tratamento ácido, de 0,05 – 1 V, a 20 $mV s^{-1}$: (a) Pt/C; (b) Pt_3Co/C e (c) Pt_3Cr/C	47
Figura 11: Curvas de polarização do estado estacionário para o catalisador Pt/C (ETEK), em diferentes velocidades de rotação.	49
Figura 12: Curva de Levich para o catalisador Pt/C comercial. 0,5 M H_2SO_4 , atm. O_2 , vel. varredura: 5 $mV s^{-1}$	50
Figura 13: Curvas de polarização do estado estacionário para os catalisadores (a) Pt/C, (b) Pt_3Co/C e (c) Pt_3Cr/C antes e depois do tratamento, velocidade de rotação 1600 rpm.	52
Figura 14: (a) Diagramas de Tafel para todos os catalisadores antes e após o tratamento ácido; (b) Comparação do i_k a 0,9 V dos catalisadores estudados.	53
Figura 15: Difrátogramas dos suportes WC/C.	57

Figura 16: Difratogramas dos catalisadores Pt-WC/C.	58
Figura 17: Micrografias do suporte 30WC/C obtidas por MET. (a) 100 nm e (b) 200 nm.	59
Figura 18: Micrografias do catalisador Pt-30WC/C obtidas por MET. (a) 100 nm; (b) 40 nm e (c) 20 nm.....	60
Figura 19: Histograma de distribuição de tamanho de partículas do catalisador Pt-30WC/C.	61
Figura 20: Voltamogramas cíclicos dos suportes de WC/C, 0,05 – 1 V, a 20 mV s ⁻¹	62
Figura 21: Voltamogramas cíclicos dos suportes de Pt-WC/C, 0,05 – 1 V, a 20 mV s ⁻¹	63
Figura 22: Curvas de polarização do estado estacionário para os suportes WC/C, à velocidade de rotação de 1600 rpm.	65
Figura 23: Curvas de polarização do estado estacionário para os catalisadores Pt-WC/C, à velocidade de rotação de 1600 rpm.	65
Figura 24: Voltamogramas cíclicos dos materiais antes e após o tratamento ácido para o catalisador Pt-30WC/C, de 0,05 – 1 V, a 20 mV s ⁻¹	67
Figura 25: Curvas de polarização do estado estacionário para o catalisador Pt-30WC/C, antes e depois do tratamento, velocidade de rotação 1600 rpm.....	68
Figura 26: Difratogramas dos suportes WO ₂ /C.	70
Figura 27: Difratogramas dos catalisadores Pt-WO ₂ /C.....	71
Figura 28: Micrografias do suporte 30WO ₂ /C obtidas por MET.....	72
Figura 29: Micrografias do catalisador Pt-30WO ₂ /C obtidas por MET.....	73
Figura 30: Histograma de distribuição de tamanho de partículas do catalisador Pt-30WO ₂ /C.	74
Figura 31: Voltamogramas cíclicos dos suportes de WO ₂ /C, 0,05 – 1 V, a 20 mV s ⁻¹	75
Figura 32: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt-WO ₂ /C e Pt/C, de 0,05 – 1 V, a 20 mV s ⁻¹	76
Figura 33: Curvas de polarização do estado estacionário para o catalisador Pt-30WO ₂ /C, em diferentes velocidades de rotação.	77
Figura 34: Curvas de polarização do estado estacionário para os suportes WO ₂ /C, velocidade de rotação 1600 rpm.....	77
Figura 35: Curvas de polarização do estado estacionário para os catalisadores Pt-WO ₂ /C, velocidade de rotação 1600 rpm.....	78

- Figura 36:** Gráfico de Levich o para suporte $45\text{WO}_2/\text{C}$ e os eletrocatalisadores $\text{Pt-}20\text{WO}_2/\text{C}$, $\text{Pt-}30\text{WO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt-}45\text{WO}_2/\text{C}$ 79
- Figura 37:** Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em eletrocatalisadores WO_2/C e $\text{Pt-WO}_2/\text{C}$. $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\omega = 1600\text{ rpm}$ e $v = 5,0\text{ mV s}^{-1}$ 80
- Figura 38:** Voltamogramas cíclicos dos materiais antes e após o tratamento ácido para o catalisador $\text{Pt-}30\text{WO}_2/\text{C}$, de $0,05 - 1\text{ V}$, a 20 mV s^{-1} 81
- Figura 39:** Curvas de polarização do estado estacionário para o catalisador $\text{Pt-}30\text{WO}_2/\text{C}$, antes e depois do tratamento, velocidade de rotação 1600 rpm 82
- Figura 40:** Curvas de polarização em célula PEM a $85\text{ }^\circ\text{C}$: (■) cátodo com $\text{Pt}/30\text{WO}_2/\text{C}$; ânodo com Pt/C ; (■) cátodo com Pt/C ; ânodo com $\text{Pt-}30\text{WO}_2/\text{C}$; (□) mesmo que (■), mas com o ânodo alimentado com $\text{H}_2/100\text{ ppm CO}$. Eletrodos com $0,4\text{ mg Pt cm}^{-2}$ 84
- Figura 41:** Curvas de polarização do estado estacionário para os catalisadores Pt/C , $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$, $\text{Pt-}30\text{WC}/\text{C}$ e $\text{Pt-}30\text{WO}_2/\text{C}$, (a) antes e (b) depois do tratamento, velocidade de rotação 1600 rpm 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições e porcentagem de dissolução metálica das ligas PtM/C	40
Tabela 2: Tamanho dos cristalitos, obtidos a partir dos resultados de DRX dos catalisadores, antes e depois do tratamento ácido.....	42
Tabela 3: Valores de áreas ativas obtidas a partir dos voltamogramas cíclicos dos catalisadores, antes e depois do tratamento ácido.....	48
Tabela 4: Composições dos suportes WC/C e dos catalisadores Pt-WC/C	56
Tabela 5: Composições dos suportes WO ₂ /C e dos catalisadores Pt-WO ₂ /C	69

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Células a combustível.....	14
1.2 Reação de Redução de Oxigênio (RRO)	19
1.3 Degradação de catalisadores	23
1.4 Carbetos de Tungstênio	28
1.5 Óxidos de Tungstênio	31
2. OBJETIVOS	33
3. METODOLOGIA	34
3.1 Degradação de catalisadores suportados em carbono	34
3.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX).....	34
3.1.2 Difratomia de Raios X (DRX)	34
3.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	35
3.1.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X	35
3.1.5 Tratamento ácido.....	35
3.1.6 Testes eletroquímicos.....	36
3.2 Monocarbeto e Dióxido de Tungstênio	38
3.2.1 Preparação do suporte WC/C.....	38
3.2.2 Preparação do suporte WO ₂ /C.....	38
3.2.3 Preparação de catalisadores Pt-WC/C e Pt-WO ₂ /C	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Degradação de catalisadores suportados em carbono	40
4.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX).....	40
4.1.2 Difratomia de Raios X (DRX)	41
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	43
4.1.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X	45
4.1.5 Resultados eletroquímicos.....	47
4.2 Monocarbeto de Tungstênio	56
4.2.1 Caracterização.....	56
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	59
4.2.3 Resultados eletroquímicos.....	62
4.2.4 Tratamento ácido: Pt-30WC/C	67

4.3	Dióxido de Tungstênio	69
4.3.1	<i>Caracterização</i>	69
4.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	72
4.3.3	<i>Resultados eletroquímicos</i>	75
4.3.4	<i>Tratamento ácido: Pt-30WO₂/C</i>	81
4.3.5	<i>Testes em célula unitária: Pt-30WO₂/C</i>	84
4.3.6	<i>Tratamento ácido: comparações</i>	86
5.	CONCLUSÕES	88
6.	PROPOSTAS FUTURAS	90
7.	REFERÊNCIAS	91
8.	TRABALHOS DESENVOLVIDOS	99

1. INTRODUÇÃO

1.1 Células a combustível

Há tempos a demanda crescente de energia, bem como o iminente esgotamento de fontes não renováveis e os problemas ambientais oriundos da queima de combustíveis fósseis, fez com que, nas últimas décadas, se intensificasse a busca por fontes energéticas renováveis e de baixo impacto ambiental [1].

Desde então, ocorrem buscas por materiais ou meios que auxiliem na obtenção de energia. Dentro deste contexto surge a necessidade de sistemas inovadores e sustentáveis, como por exemplo, células a combustível. Devido ao considerado crescimento nas buscas por sistemas que utilizem células a combustível, o número de trabalhos referentes a esse tema (*fuel cell*, em inglês) tem aumentando muito nos últimos 20 anos, Figura 1, apesar de que a partir de 2010 parece ter havido uma estabilização.

Figura 1: Dados sobre a produção bibliográfica de células a combustível, usando o termo "*fuel cell*" no banco de dados www.scopus.com em julho de 2014.

Células a combustível convertem energia química de um combustível (hidrogênio, por exemplo) e de um oxidante (oxigênio) em energia elétrica [2]. O combustível sofre oxidação, continuamente, em um dos eletrodos, o ânodo (Equação 1), enquanto o oxigênio sofre redução no outro eletrodo, o cátodo (Equação 2). A reação é completada com a circulação dos elétrons no circuito externo, realizando trabalho elétrico.

Diversos tipos de células a combustível têm sido desenvolvidos, nas últimas décadas, cujas diferenças estão no tipo de eletrólito utilizado; como exemplo, tem-se:

- **As células de membrana trocadora de prótons (PEMFC):** recomendadas para serem usadas em dispositivos móveis-portáteis, por apresentarem baixa temperatura de operação e produzirem alta densidade de corrente;
- **As células de metanol direto (DMFC):** utilizam metanol como combustível, na forma líquida ou vapor, e operam em temperaturas relativamente baixas (<100 °C);
- **As células de ácido fosfórico (PAFC):** possuem temperatura de operação de cerca de 200 °C e normalmente são utilizadas em aplicações estacionárias com consumo da ordem de 200 kW;
- **As células de carbonato fundido (MCFC) e as de óxido sólido (SOFC):** possuem uso em aplicações estacionárias de alto consumo, da ordem de MW, e operam em altas temperaturas (~600 °C – 1000 °C);

- **As células alcalinas (AFC):** usam eletrólito líquido, operam em baixas temperaturas e suas aplicações são em dispositivos que requerem alta potência e mobilidade, tais como veículos elétricos, onde hidrogênio está disponível [2]–[4].

A Figura 2 resume, num único esquema, algumas das tecnologias atuais de células a combustível (CC), destacando os tipos de reações químicas envolvidas e as temperaturas de operação das mesmas.

Figura 2: Esquema representando as reações químicas específicas e temperaturas de operação para cada tipo de tecnologia de células de combustível.

Fonte: Como uma Célula de Combustível e o Hidrogênio Funcionam? Disponível em: <<http://automoveiseletricos.blogspot.com.br/2013/06/como-uma-celula-combustivel-e-o.html>>[5]

Dentre as células acima citadas, há aquelas cujo eletrólito é uma membrana trocadora de prótons (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell). O esquema de uma célula desse tipo está apresentado na Figura 3, com mais detalhes. Nota-se pelo esquema, que o sistema é formado por dois eletrodos porosos justapostos à membrana de troca protônica. Os gases reagentes são alimentados, por onde são distribuídos aos eletrodos, permeando a camada difusora dos mesmos até atingir os sítios catalíticos onde ocorrem as reações eletródicas (Eq. 1, Eq. 2). Os prótons gerados na reação anódica migram através da membrana, enquanto que os elétrons circulam pelo circuito externo, gerando trabalho útil. No cátodo o processo se completa com o oxigênio reagindo com os elétrons e próton formando o produto final, H_2O . As camadas eletrocatalíticas catódica e anódica, juntamente com a membrana trocadora de prótons formam o conjunto membrana-eletródo (MEA, *Membrane Electrode Assembly*). O MEA necessita de umidade para garantir que os processos descritos anteriormente sejam factíveis. A membrana trocadora de prótons permite o intercâmbio de água entre os eletrodos, mantendo-se úmida constantemente.

Figura 3: Esquema de uma célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) operando com H_2/O_2 .

Fonte: Como uma Célula de Combustível e o Hidrogênio Funcionam? Disponível em: <http://automoveiseletricos.blogspot.com.br/2013/06/como-uma-celula-combustivel-e-o.html> [5]

O desempenho das PEMFC é limitado por perdas relacionadas à membrana, eletrodos e ao sistema eletro/eletrônico. Perdas catódicas, particularmente quando a célula usa ar como oxidante, são significativas e são originadas de: i) cinética reacional limitada, em particular a da reação de redução de oxigênio; ii) condutividade protônica limitada na camada catalisadora do eletrodo; iii) permeabilidade efetiva limitada do oxigênio na camada catalisadora do eletrodo; iv) limitação difusional do gás na camada difusora do eletrodo [6]. Dentre estes fatores, aquele relacionado com a eletrocatalise da Reação de Redução de Oxigênio (RRO) tem sido o mais importante em condições normais de operação de um sistema funcionando com hidrogênio puro.

Nas últimas décadas, muitos esforços têm sido dedicados ao estudo do mecanismo da RRO em soluções aquosas ácidas e/ou alcalinas sobre diferentes materiais de eletrodo visto sua enorme importância no contexto das células a combustível de baixa temperatura de operação, como as células do tipo PEM [7]. Em eletrólitos ácidos, ligas de platina ainda são consideradas as melhores opções para a redução de oxigênio, pois proporcionam sobrepotenciais mais baixos para promover a reação [8]. Mudanças na estrutura superficial e nas propriedades eletrônicas, e, conseqüentemente, na energia de interação do oxigênio com material da liga, são os fatores responsáveis pela melhor atividade eletrocatalítica dos materiais bimetálicos em relação à Pt pura [8].

Por outro lado, como apontado por Antolini et al. [9] e Gasteiger et al. [10], um dos principais problemas dos eletrocatalisadores formados por ligas de Pt-M suportadas em carbono é a sua instabilidade no ambiente ácido, decorrente da dissolução do metal menos nobre e da sinterização da Pt. Os cátions metálicos assim formados podem comprometer de forma drástica o desempenho das células a combustível de membrana de intercâmbio de prótons, devido à diminuição da condutividade da membrana causada pela presença dos cátions metálicos e da redução das propriedades eletrocatalíticas. Desta forma, o estudo da estabilidade de eletrocatalisadores em meio ácido é um tema de extrema importância no contexto das células a combustível do tipo PEM.

1.2 Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

Apresenta-se como a reação mais importante em processos vitais, desde a respiração biológica até sistemas de conversão de energia, como as células a combustível.

Entretanto, a reação de redução de oxigênio, que nas células a combustível ocorre no cátodo, é muito lenta quando comparada a muitos outros processos eletroquímicos, como, por exemplo, a oxidação de hidrogênio, que por sua vez ocorre no ânodo da célula.

Em meio aquoso, a reação de redução de oxigênio (RRO) ocorre principalmente por duas vias:

- **Mecanismo Direto:**

Meio alcalino:

Meio ácido:

- **Mecanismo Peróxido:**

Meio alcalino:

Meio ácido:

Nestas reações, os valores de potenciais correspondem aos de estado padrão *versus* eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) a 25 °C [11]. Na Figura 4 está apresentado o esquema das possíveis rotas para a redução de oxigênio.

Figura 4: Esquema das rotas possíveis para a RRO

Fonte: MARTINS, P. F. B. D., 2014, p. 4. [12]

A maneira em que ocorre a adsorção da molécula de O_2 na espécie metálica presente na superfície do eletrodo pode influir fortemente o tipo de mecanismo reacional que a reação de redução de oxigênio apresentará. As prováveis formas de adsorção estão apresentadas na Figura 5.

De acordo com a Figura 5, há três maneiras distintas pelas quais as moléculas de oxigênio podem se adsorver na superfície do eletrodo, sendo elas indicadas pelos modelos de Griffith, Pauling e ponte [13]. Caso a adsorção siga os modelos de Griffith e de ponte, o mecanismo da reação envolverá 4 elétrons. No entanto, se o modelo de adsorção for o de Pauling, a reação poderá ocorrer segundo um mecanismo que envolve 2 elétrons, tendo como produto o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo importante perceber que, neste caso, não há a quebra da ligação O–O. Contudo, pode ocorrer mais de uma forma de adsorção, simultaneamente, e a preponderância de um mecanismo sobre outro dependerá dos impedimentos estéricos, das propriedades eletrônicas e do espaçamento entre os sítios ativos, ou seja, do material eletródico e/ou das condições experimentais empregadas.

Figura 5: Modelos de adsorção de O_2 na superfície eletródica e possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em eletrólitos ácidos.

Fonte: MARTINS, P. F. B. D., 2014, p. 4. [12]

Mesmo com as dificuldades em elucidar, de maneira completa, o tipo de mecanismo para a RRO nas superfícies metálicas, vários trabalhos demonstram que em superfície de platina o mecanismo “direto” é o que ocorre com vasta preponderância para a RRO. Em outras palavras, não há formação apreciável H_2O_2 em condições típicas de operação ($\sim 0,7$ V vs. ERH) de uma célula a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC) [14], [15].

A maneira com que a molécula de oxigênio se adsorve tem um enorme impacto na atividade catalítica, o que implica que a atividade depende do material eletródico, isto devido ao fato de que a adsorção de oxigênio depende da quantidade de elétrons desemparelhados. Segundo Rao et al. [16], quanto maior o número de

elétrons desemparelhados, maior a quantidade de óxidos na superfície do metal, o que desfavorece a RRO.

Sabe-se que a adsorção é uma etapa importante no processo catalítico e, assim, é fundamental que o catalisador seja apto a adsorver os intermediários de reação, mas, por outro lado, a força de ligação do intermediário adsorvido não deve ser excessiva, de modo que desorva com certa facilidade. Ou seja, um metal com muitos elétrons desemparelhados resulta em uma boa adsorção e um bom recobrimento de moléculas de oxigênio, mas apresenta uma fraca desorção dos mesmos, enquanto que um metal que apresente poucos elétrons desemparelhados apresenta um fraco recobrimento de oxigênio e a desorção é facilitada.

Mukerjee [17] propôs que a formação de ligas de Pt com outros metais de transição do terceiro período (Cr, Co ou Ni) altera a eletronegatividade do metal catalisador, alterando a força de adsorção das moléculas de oxigênio e também o grau de recobrimento por óxidos superficiais. Ao se formar a liga metálica, a eletronegatividade do metal catalisador aumenta, a diferença de eletronegatividade diminui e conseqüentemente a força de ligação adsorbato-catalisador também diminui. Além disso, o grau de cobertura por óxidos provenientes do eletrólito também diminui, favorecendo a formação de mais sítios para a adsorção de O_2 , explicando a melhor atividade de ligas de Pt quanto comparadas à Pt pura.

Catalisadores de platina e ligas de platina ainda são considerados os melhores para a RRO, tanto em termos dos mais baixos sobrepotenciais desejáveis para promover a reação, quanto da estabilidade requerida [13].

1.3 Degradação de catalisadores

Os catalisadores empregados nas células a combustível estão sujeitos a eletro-oxidação devido às severas condições de operação [18]–[21]. Por exemplo, o cátodo da PEMFC está sob condição fortemente oxidante, água em quantidade elevada, baixo pH (<1), alta temperatura (70-90 °C) e elevado potencial (0,6-1,2 V). Em situações em que uma célula a combustível opera em condições não ideais, como, por exemplo, falta de gases reagentes ou baixa umidificação, os problemas de degradação são ainda mais graves e podem ocasionar danos irreversíveis [22]–[24].

O suporte de carbono de elevada área superficial presente nos eletrodos da PEMFC é suscetível a condições de corrosão, na presença de elevadas concentrações de oxigênio. Durante a operação de liga e desliga da célula, o potencial local do cátodo pode alcançar valores tão altos quanto 1,5 V, o que acelera, significativamente, a corrosão do carbono [21], [25].

Por outro lado, aumentar a estabilidade dos eletrocatalisadores formados por ligas de Pt-M (M = metal de transição) é um dos grandes desafios para este tipo de sistema. A dissolução do metal não-nobre em meio ácido pode causar uma redução na atividade do catalisador e assim piorar o desempenho da célula. A partir do estudo do mecanismo de perda de catalisador (PtM/C), são propostas pelo menos três causas para a lixiviação do metal não-nobre nos eletrodos das PEMFCs [20]: i) excesso de metal livre depositado no suporte de carbono durante a preparação da liga; ii) incompleta ligação do metal não-nobre à Pt devido à baixa temperatura aplicada durante a preparação; iii) mesmo que um bom grau de liga tenha se formado, pode ocorrer lixiviação da superfície nas condições de operação da PEMFC, o que leva à formação de uma superfície enriquecida de Pt, uma vez que a liga pode ser termodinamicamente instável nos potenciais da PEMFC e no eletrólito ácido.

Alguns autores [20], [26], [27] afirmam que em ligas de Pt-M (onde M = Ni, Co, Cu, etc.) quando submetidas a testes eletroquímicos em meio ácido, a temperaturas próximas a 90 °C, ou quando faz-se voltametrias cíclicas (acima de 1000 ciclos), o

metal não nobre é retirado da composição do catalisador e a Pt torna-se muito mais exposta, principalmente na superfície. Desta forma é possível observar no perfil voltamétrico as regiões características à Pt suportada em carbono.

Ainda de acordo com Gasteiger *et al.* [10], alguns metais têm muito mais facilidade de sofrer dissolução em meio ácido do que outros metais de transição. Ligas que contêm Ti e Cr, por exemplo, apresentam maior estabilidade em relação às ligas de Pt₃Co.

Geralmente, entre os processos de degradação dos eletrocatalisadores baseados em nanopartículas de platina suportadas em carbono nas células a combustível, quatro são considerados relevantes [20], [28]–[35], conforme representados graficamente na Figura 6, obtida a partir de Martins [12]:

- **Ostwald Ripening:** envolve a dissolução das partículas menores e a redeposição em partículas maiores (Fig. 6a). Este efeito confere maior estabilidade às partículas, pois há uma diminuição da energia superficial destas [36];
- **Migração e coalescência:** consiste no movimento das partículas seguido pela coalescência destas no suporte catalítico, como o carbono (Fig. 6b). A consequência principal deste processo é a diminuição da área superficial catódica das PEMFCs;
- **Afastamento das nanopartículas do suporte:** em geral, é induzido pela corrosão do suporte (carbono) (Fig. 6c). A extensão deste processo de degradação dependerá principalmente do potencial da célula e da natureza das interações das nanopartículas do metal com o suporte catalítico. Este processo acarreta, também, na diminuição da área superficial do catalisador;
- **Dissolução e reprecipitação de cristalitos na membrana ionomérica:** é ocasionado pela redução química de espécies solúveis do metal (Pt) por moléculas de hidrogênio (Fig. 6d). Durante o funcionamento de uma PEMFC típica, a permeação de moléculas de H₂ através da membrana trocadora de

prótons pode ocorrer, levando ao processo aqui descrito. A localização da deposição de Pt dependerá da pressão parcial de oxigênio na célula [37].

Figura 6: Mecanismos propostos para processos de degradação dos eletrocatalisadores: (a) Ostwald Ripening, (b) Migração e coalescência de cristalitos, (c) Afastamento das nanopartículas do suporte e (d) Dissolução e reprecipitação de cristalitos.

Fonte: MARTINS, P. F. B. D., 2014, p. 4. [12]

Devido aos vários problemas que ocorrem durante as condições típicas de uso de uma PEMFC, uma grande parte dos trabalhos nesta área foca-se na busca por soluções que possam contornar a instabilidade dos catalisadores eletródicos [38].

Dentre essas soluções, pode-se citar a de aprimorar e aumentar a interação entre as partículas catalíticas e seu respectivo suporte. A maneira como ocorre a interação catalisador-suporte está diretamente relacionada com o desempenho do eletrodo [39]. Além disso, uma alternativa para solucionar o problema da instabilidade de eletrodos em células a combustível está em desenvolver suportes catalíticos mais adequados, em outras palavras, que estabilizem as nanopartículas e diminuam ou eliminem o problema de corrosão dos suportes típicos de carbono, conforme será discutido mais adiante.

Mayrhofer e et al. [40] demonstraram, através de uma nova e não destrutiva técnica de microscopia eletrônica de transmissão, a qual permite a observação dos locais idênticos de um catalisador antes e depois do tratamento eletroquímico (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Localidade Idêntica, IL-TEM), que as mudanças observadas nas partículas do catalisador são uma consequência direta do tratamento eletroquímico aplicado; e que as regiões de catalisadores selecionados são representativas para o catalisador como um todo. Diferentes tratamentos eletroquímicos foram aplicados a fim de discutir o potencial do método para o estudo de processos de degradação do catalisador.

Em um estudo realizado por Cai e et al. [41], foi feita uma tentativa para simular experimentalmente os processos de degradação, tais como a corrosão de carbono e platina (Pt) e a perda de área de superfície, utilizando um protocolo de sinterização acelerada por tratamentos térmicos. Dois tipos de amostras de catalisador de célula a combustível foram tratados termicamente em temperatura de 250 °C sob fluxo de gás hélio umidificado com várias concentrações de oxigênio (O₂). As amostras foram submetidas a diferentes graus de corrosão de carbono e sinterização de Pt. Posteriormente, foram caracterizadas por mudanças na massa de carbono, área superficial ativa de Pt, área superficial por B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), e tamanho de cristalito de Pt. Estudos sobre o efeito da concentração de oxigênio e de água nos dois catalisadores dispersos com diferentes áreas BET revelaram que a oxidação do carbono na presença de Pt segue duas vias: uma via que envolve a reação com oxigênio que leva à perda de massa devido à formação de produtos gasosos, e uma via que envolve a reação com água que resulta em ganhos de massa, especialmente para suportes com alta área BET.

Estes processos podem ser assistidos pela formação de radicais altamente reativos dos tipos $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{OOH}$. A perda de área superficial de platina, medida após a exposição a diferentes concentrações de oxigênio em função do tempo de sinterização, usando difração de raios X (DRX), quimissorção de CO, e adsorção eletroquímica de hidrogênio, revelou ser mais relacionada com a corrosão do carbono do que com o aumento no tamanho das partículas de Pt. A perda de área superficial de platina após 10 h de degradação térmica foi equivalente à degradação eletroquímica observada em mais de 500 ciclos para um eletrodo de Pt/Vulcan ciclado entre 0 e 1,2 V (vs. eletrodo normal de hidrogênio - ENH). A perda de massa do carbono observada após 5 h da degradação térmica foi comparável à obtida após retenção do potencial por 86 h a 1,2 V (ENH) e 95 °C para os mesmos catalisadores.

Em outro estudo foi apresentada a degradação de catalisadores de um cátodo de liga de platina operado em células a combustível de ácido fosfórico. O impacto do tempo e da temperatura sobre o mecanismo fundamental de decaimento do desempenho foi estudado com um modelo de perda de área superficial e medidas eletroquímicas da área superficial. Sugeriu-se que a migração e aglomeração das partículas de platina sobre a superfície do suporte de carbono é o mecanismo dominante para a mudança na área superficial dos catalisadores envolvidos [42].

Portanto, é notória a necessidade de mais pesquisas sobre a degradação de catalisadores, a fim de se entender e tentar minimizar esse efeito, reduzindo/eliminando assim um dos problemas presentes nas PEMFCs.

1.4 Carbetos de tungstênio

Como já foi mencionado, a reação de redução de oxigênio, que ocorre no cátodo da célula a combustível, é uma reação de cinética lenta, mesmo sendo auxiliada por catalisadores de platina, resultando em grandes perdas de potenciais. Assim sendo, existem vários estudos que buscam novos catalisadores que possam melhorar o desempenho da reação de redução de oxigênio, reduzindo a carga de Pt.

Muitos estudos têm sido realizados para investigar carbeto de tungstênio tanto como eletrocatalisadores, bem como suportes, pois o monocarbeto de tungstênio (WC) apresenta similaridade geral nas propriedades eletrônicas e catalíticas com a Pt [43]. Como eletrocatalisadores, carbeto de tungstênio são conhecidos como sendo resistentes ou imunes ao envenenamento por CO em todas as concentrações. Eles têm sido utilizados em diversas situações, incluindo as que ocorrem em PEMFC e DMFC. Sabe-se que a atividade eletroquímica do carbeto de tungstênio é altamente sensível à técnica de síntese utilizada. Carbetos de tungstênio tem sido fonte de investigação para aplicação no cátodo de célula a combustível, pois eles apresentam atividade para catalisar diferentes tipos de reação [44]. Dentre estas reações, pode-se citar: i) reação de desprendimento de hidrogênio [45], [46]; ii) reações de oxidação de metanol e hidrogênio [44], [46]; iii) reação de redução de oxigênio [47]–[51].

Efeitos sinérgicos são evidenciados pela adição de carbeto de tungstênio em metais como a Pt, que podem favorecer a redução do uso deste metal nobre [52]–[55]. Alguns autores acreditam que a dimensão e a dispersão das partículas de Pt podem ser melhoradas significativamente se a Pt for reduzida diretamente na superfície de WC/C, havendo consequentemente um aumento de atividade catalítica para a RRO [56].

Carbetos de tungstênio podem auxiliar a Pt a apresentar um efeito eletrônico mais pronunciado, por alteração das propriedades da banda *d* da Pt [51]. Há evidências de uma interação das partículas de Pt com o suporte WC/C, que favorece uma diminuição na energia livre de dessorção de Pt-OH, Pt-O ou Pt-O₂, de modo

que torna-se mais fácil a redução do intermediário adsorvido, resultado assim em materiais com maior atividade catalítica, em relação a Pt/C [51].

Glibin *et al.* [57] estudaram a química de superfície do carbeto de tungstênio utilizando o método de indicador espectrofotométrico e de espectroscopia de raios X de emissão de fotoelétrons. A presença de WO_2 , WO_3 e de íons politungstato adsorvidos foi identificada sobre a superfície das amostras de WC. A atividade eletrocatalítica do carbeto de tungstênio modificado com oxigênio foi atribuído ao WO_2 na sua interface com WC. Esta conclusão foi apoiada pela presença de alguma densidade de estados dos elétrons nas bandas 5d e 6s no nível de Fermi no íon W^{4+} e pela relação entre a densidade de corrente de troca e concentração de O^{2-} na rede cristalina. A inserção de átomos de oxigênio na rede cristalina do WC leva a um alargamento do intervalo de potenciais anódicos em que o WC mantém sua atividade eletroquímica na reação de oxidação de hidrogênio.

A estabilidade térmica e eletroquímica do WC, com e sem catalisadores dispersos sobre ele, têm sido investigadas para avaliar o desempenho do material como um suporte catalítico resistente à oxidação [58]. No estudo em questão, testes eletroquímicos foram realizados através da aplicação de ciclos de oxidação entre 0,6 V e 1,8 V para os diferentes materiais, monitorando a atividade do catalisador suportado após 100 ciclos de oxidação. Comparações de mudança de atividade com ciclos de oxidação cumulativos foram feitas entre os suportes C e WC com cargas comparáveis de catalisador em termos da massa, volume do sólido e do volume do pó. WC demonstrou ser mais estável termicamente e eletroquimicamente do que materiais com o suporte de carbono Vulcan XC-72R, atualmente utilizado. No entanto, os autores concluem que, uma maior otimização dos tamanhos de partículas e da dispersão dos materiais em Pt/WC faz-se obrigatória.

Chhina *et al.* [59] estudaram a estabilidade eletroquímica da Pt suportada em carbeto de tungstênio depositada sobre uma camada de difusão de gás (CDG) à base de carbono a 80 °C e compararam com a de Pt/Vulcan XC-72R comercial (HiSpec 4000™) em H_2SO_4 0,5 M. Os autores observaram que a atividade na RRO é alta, mesmo depois de testes de oxidação acelerada para Pt/carbeto de tungstênio, enquanto era extremamente pobre após os testes de oxidação acelerada do catalisador comercial.

Nanofibras de carbeto de tungstênio com diâmetros ultrafinos foram sintetizadas e testadas eletroquimicamente por Zhou *et al.* [60]. Resultados de voltametria cíclica e de eletrodo de disco rotatório (EDR) indicam que as nanofibras de carbono revestidas por WC tiveram boas atividades eletrocatalíticas e estabilidades para a RRO. O papel catalítico das amostras de nanofibras de WC para a RRO provavelmente origina de sítios de WC, mas não exclui alguma eventual contribuição das espécies de carbono presentes na superfície.

No trabalho de Wang e colaboradores [61], realizou-se a preparação de microesferas de carbeto de tungstênio (MECT) de elevada área superficial específica ($256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) com o auxílio de um método hidrotérmico. Também foi investigado o desempenho do eletrocatalisador de Pt suportada no suporte MECT na reação de redução de oxigênio (RRO). De acordo com os autores, as micrografias indicaram que as microesferas de carbono sintetizadas (MECs) e MECTS possuem estruturas perfeitas e tamanho uniforme. As medições de EDX confirmaram que a proporção em massa C/W foi de $\sim 2,5/1$, e que tungstênio e carbono coexistem nas microesferas. Além disso, a partir dos resultados de DRX, pode-se concluir que tanto W_2C como WC estão presentes e que o W_2C é a fase principal. Verificou-se que as partículas de Pt estão uniformemente dispersas sobre os suportes, enquanto que o tamanho médio de partícula correspondente foi de $\sim 3,7$, $4,1$ e $4,3$ nm em Pt/C, Pt/MEC e Pt/MECT, respectivamente. Verificou-se ainda que, em termos do potencial inicial (*onset potential*) da RRO e da massa ativa, o catalisador Pt/MECT apresenta um desempenho superior ao de Pt/MEC e Pt/C, aumentando a atividade catalítica para a RRO em mais de 200 %. Isto foi atribuído à sua maior área superficial eletroquímica (ASE), bem como por um efeito sinérgico entre a Pt e carbeto de tungstênio.

1.5 Óxidos de tungstênio

A busca por materiais que previnam problemas de agregação, dissolução e isolamento das nanopartículas de Pt é de fundamental importância para o aumento da faixa de aplicação das células a combustível em todo o mundo [15], [28], [35], [38]. Dentre esses materiais, destaca-se o uso de óxidos de tungstênio, em catalisadores com e sem o uso do metal nobre Pt, no funcionamento de células a combustível do tipo PEM [62]. Óxidos de tungstênio apresentam propriedades que indicam, claramente, reversibilidade eletroquímica acima de 1600 ciclos sem uma mudança nos seus desempenhos [63]. Além de ser possível a síntese de materiais compostos por óxidos de tungstênio (WO_x) de alta área superficial [64].

Lewera *et al.* [65] modificaram e investigaram nanopartículas de Se/Ru – potenciais catalisadores sem platina frente à reação de redução de oxigênio – por WO_3 hidratado. A modificação resultou em um reforço da atividade catalítica para a RRO. Os dados indicaram que a corrente de redução de oxigênio inicia-se em um potencial 70 mV mais positivo, além de diminuir significativamente a formação indesejável de peróxido de hidrogênio após a modificação de Se/Ru com WO_3 . Ainda nesse estudo, resultados de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X revelaram que WO_3 interage eletronicamente com Se/Ru por meio das transições entre os orbitais 4f do W e os orbitais 3d do Se. Portanto, os autores concluíram que as interações eletrônicas entre Se/Ru e WO_3 são as principais responsáveis pelo aumento na atividade e seletividade para a RRO.

Outro estudo com Se, mas agora tendo Co como co-catalisador, também envolveu uma modificação usando óxido de tungstênio [66]. De acordo com os autores, os catalisadores mostraram morfologias superficiais de partículas nanométricas aglomeradas e apresentaram características estruturais do CoSe_2 ortorrômbica e óxido de tungstênio (WO_3). As propriedades dos catalisadores Co-W-Se para a ORR resultaram dependentes do teor de tungstênio. Portanto, a dopagem com W vem a ser uma abordagem promissora para a melhoria da atividade de catalisadores de metais não preciosos para a RRO.

Kwon *et al.* [67] considerando a importância de se substituir catalisadores de platina por materiais menos caros. Pd, que é comparável à Pt na atividade para a reação de oxidação de hidrogênio (ROH) e cujo preço é de um terço do valor de Pt, foi empregado como um catalisador anódico. Em meias células ou em célula unitárias, tem sido observado que a atividade para a ROH de Pd pode ser aumentada por outros elementos de liga, tais como Ru. No entanto, ainda há uma lacuna de desempenho em comparação com o estado da arte do PtRu e essa lacuna pode ser fechada por meio de um co-catalisador, o óxido de tungstênio. Quando PdRu ou PdIr são acoplados com WO_x , há um aumento significativo no desempenho da célula, o que indica a promoção de ROH por WO_x . Apesar de o próprio óxido de tungstênio não apresentar atividade catalítica suficiente para ROH, ele parece atuar como um meio de armazenamento de hidrogênio através da formação de tungstênio/hidrogênio, por isso chamado de efeito *spillover* de H, levando ao aumento da ROH em superfícies de ligas de Pd.

Apesar do crescente emprego de óxidos de tungstênio na eletrocatalise, ainda não é explorada a utilização do mesmo como catalisador principal para a reação de redução de oxigênio, ou na tentativa de melhoramento de catalisadores que utilizem Pt, sendo este último um dos objetivos do presente trabalho.

2. OBJETIVOS

Com base no que foi mencionado anteriormente, os efeitos de degradação de catalisadores, o uso de carbetos de tungstênio como suporte para catalisadores para a reação de redução de oxigênio, e a escassez de trabalhos utilizando óxidos de tungstênio para esta mesma reação, este trabalho teve como objetivos:

- i) Estudar o efeito do tratamento ácido em eletrocatalisadores comerciais baseados em Pt e suas ligas com Co e Cr suportados em carbono (Pt/C, Pt₃Co/C e Pt₃Cr/C) e sobre o seu desempenho para a RRO;
- ii) Preparar eletrocatalisadores de Pt suportados em monocarbeto de tungstênio (Pt-WC/C) e dióxido de tungstênio (Pt-WO₂/C);
- iii) Avaliar o desempenho destes eletrocatalisadores para a reação de redução de oxigênio em eletrólitos ácidos;
- iv) Estudar o efeito do tratamento ácido nos eletrocatalisadores Pt-WC/C e Pt-WO₂/C para a RRO.

3. METODOLOGIA

3.1 Degradação de catalisadores suportados em carbono

Os catalisadores utilizados inicialmente para os estudos de degradação foram materiais comerciais formados por ligas suportadas em carbono do tipo PtM/C, onde M = Co e Cr (ETEK), na proporção de 3:1 para Pt:M, sendo que a carga de metal foi de 20 %, em massa.

3.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)

As composições dos catalisadores foram comprovadas por análises de EDX. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas e analisadas em um microscópio LEO, modelo 440, Leica-Zeiss, no qual está acoplado um EDX com detector de Si (Li) com janela de berílio, Oxford, modelo 7060 e resolução 133 eV.

3.1.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Esse método é de grande importância na análise microestrutural, pois fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do retículo, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristalitos.

As análises foram realizadas em um Difratomômetro Rigaku, modelo ULTIMA IV, operando com 40 kV/40 mA, utilizando radiação $k\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), no intervalo de varredura 2θ de 20° a 100° e velocidade de varredura 1° min^{-1} .

3.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os experimentos de microscopia eletrônica de transmissão foram realizados em um microscópio JEOL 2100, operando a 200 kV. As amostras (suspensões de Pt₃Co/C) foram depositadas em grades de cobre e deixadas secar durante a noite em um dessecador.

3.1.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X

Os materiais foram analisados, antes e depois do tratamento ácido, por espectroscopia de absorção de raios X *in situ*, na região de XANES (X-ray absorption near edge structure) da borda de absorção L₃ da platina. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. O eletrodo de trabalho foi preparado em forma de pastilha, contendo uma carga de 6 mg Pt cm². As análises foram realizadas na linha de XAFS 1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O tratamento dos dados foi realizado utilizando o software Athena do pacote Demeter 0.9.13 (Ifeffit 1.2.11d).

3.1.5 Tratamento ácido

O tratamento ácido foi conduzido pesando-se 100 mg da amostra, sendo a mesma colocada em 100 mL de solução de H₂SO₄ (0,5 M); o sistema foi mantido a 90 °C, durante 24 horas. Após o tratamento ácido, todas as amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos de caracterização física, como também aos mesmos testes eletroquímicos, nas mesmas condições experimentais.

3.1.6 Testes eletroquímicos

Os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional composta de três eletrodos: eletrodo de trabalho (disco rotatório), contra-eletrodo (rede de platina) e eletrodo de referência reversível de hidrogênio (ERH). O eletrólito utilizado foi uma solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Este eletrólito foi saturado com N_2 ou O_2 (cerca de 30 min), de acordo com cada experimento, com temperatura mantida a 25°C .

Para analisar as propriedades superficiais foram realizadas voltametrias cíclicas em um intervalo de potencial de $0,05 - 1,0 \text{ V}$ utilizando um bipotenciostato AUTOLAB (PGSTAT 30). No início do experimento, a fim de limpar a superfície, o eletrodo foi ciclado 20 vezes, no mesmo intervalo de potencial citado acima, a 100 mV s^{-1} , obtendo-se um perfil voltamétrico estável.

Os resultados das voltametrias foram normalizados por área ativa de platina. Isso se deu calculando a área de região de dessorção de hidrogênio ($0,05 - 0,42 \text{ V}$) das voltametrias obtidas, sendo esta dividida pela velocidade de varredura em que o experimento foi realizado; por fim o valor aqui obtido foi dividido pela carga de platina, supondo que para o metal em questão 1 cm^2 equivale a $210 \mu\text{C}$.

Para compor o eletrodo de trabalho depositou-se uma camada ultrafina dos catalisadores (PtM/C) em um disco de carbono vítreo com $5,0 \text{ mm}$ de diâmetro ($0,196 \text{ cm}^2$). Para a composição da camada catalítica foi preparada uma suspensão aquosa de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ das amostras por dispersão por ultrassom. Pipetou-se uma alíquota da suspensão, com o propósito de obter-se $20 \mu\text{g}$ de Pt cm^2 , sobre a superfície de carbono vítreo. Após a evaporação do solvente foram pipetados $15 \mu\text{L}$ de Nafion (diluído em metanol 5% V/V) para a fixação da camada.

Já para analisar os parâmetros cinéticos da RRO, obteve-se, no modo pontenciodinâmico *linear scan voltammetry*, curvas de polarização de estado estacionário, em velocidades de rotação de eletrodo variando desde 400 até 2500 rpm.

3.2 Monocarbeto e dióxido de tungstênio

3.2.1 Preparação do suporte WC/C

Os suportes WC/C foram preparados colocando quantidades apropriadas de hexaóxido de tungstênio (Cl_6W) e carbono Vulcan (XC-72C) em um béquer com etanol [68]. A mistura ficou sob radiação de ultrassom por quatro horas e, posteriormente, foi levada a banho-maria para a completa evaporação do etanol. Logo após, o produto sofreu tratamento térmico em forno tubular, onde permaneceu por um período de 4 horas a 850 °C, sob atmosfera de CH_4/H_2 (1:1 v/v). Ao final dessa etapa, o mesmo passou por um processo de passivação, que consistiu em sua submissão a uma atmosfera composta por 99 % de Argônio e 1 % de O_2 por 12 horas.

3.2.2 Preparação do suporte WO_2/C

Para a preparação do suporte WO_2/C foi usado o método sonoquímico [69]. Quantidades apropriadas de hexacarbonil tungstênio e pó de carbono (Vulcan XC-72R) foram dispersas em hexadecano. A mistura foi submetida a radiação de ultrassom de alta intensidade (Unique, 0,5 in Ti, 19 kHz, 80 W cm^{-2}), mantida a 90 °C por 3 horas em atmosfera de argônio. Em seguida, a solução foi filtrada, lavada diversas vezes com pentano. Ao final desta etapa, o produto sólido foi tratado termicamente, sob atmosfera composta por uma mistura CH_4/H_2 (1:1 v/v) em tratamentos sucessivos nas seguintes temperaturas e tempos: 300 °C por 1 h, 400 °C por 1 h e finalmente a 500 °C por 12 h [69]. Foram preparados suportes de WO_2/C , nas proporções de 10, 20, 30, 45 e 60 % em massa WO_2/C .

3.2.3 *Preparação de catalisadores Pt-WC/C e Pt-WO₂/C*

A platina foi reduzida nos suportes pelo método do ácido fórmico (MAF) [70]. O método consiste no preparo de uma suspensão pela mistura do suporte (WC/C ou WO₂/C) e ácido fórmico (CH₂O₂) (0,5 mol L⁻¹), mantida sob agitação. Foram adicionadas quantidades previamente calculadas de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆); esta suspensão foi mantida em banho-maria a 80 °C e ainda sob agitação, a fim de reduzir toda a Pt em solução. Ao final, a mistura foi filtrada e lavada várias vezes com água Mili-Q para a retirada do excesso de ácido fórmico; em seguida foi secada em estufa a 100 °C por 2 h [70].

Tanto os suportes de carvão e óxido de tungstênio quanto os catalisadores suportados nestes foram submetidos às análises de EDX, DRX e MET, assim como os catalisadores citados anteriormente na seção 3.1. Os testes eletroquímicos também foram semelhantes àqueles citados na seção anterior.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Degradação de catalisadores suportados em carbono

4.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)

A Tabela 1 apresenta os resultados das composições atômicas médias* dos materiais, obtidos pelas análises de EDX. Observa-se que o tratamento ácido provocou a dissolução dos metais não-nobres em relação aos materiais iniciais, em cujos casos as composições resultaram próximas das nominais.

Tabela 1: Composições e porcentagem de dissolução metálica das ligas PtM/C

Amostras	EDX		% atômica de dissolução dos metais**
	Inicial (%)	Tratado (%)	
Pt/C	100	100	-
Pt ₃ Co/C	76:24	84:16	33
Pt ₃ Cr/C	74:26	82:18	31

* Os dados apresentados são médias aritméticas de três pontos distintos para cada amostra.

** metais menos nobres: Co e Cr.

4.1.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos pela técnica de DRX são apresentados na Figura 7. Analisando estes resultados, nota-se que os difratogramas apresentam os picos característicos da estrutura cúbica de face centrada da platina, além de uma reflexão em baixo ângulo (25°) relacionada à fase do C-Vulcan. Porém, não se observa nos difratogramas, mudanças significativas após o tratamento ácido, visto que, não há surgimento de novas fases cristalinas, nem alargamento e deslocamento apreciável dos picos.

Figura 7: Difratogramas de raios X dos materiais, antes e após o tratamento ácido: (a) Pt/C; (b) Pt₃Co/C; (c) Pt₃Cr/C.

A Tabela 2 apresenta os resultados de tamanho médio dos cristalitos calculados utilizando a Equação de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Eq. 9}$$

onde d é o tamanho médio do cristalito em $\text{\AA}$, k é uma constante que para partículas esféricas normalmente se utiliza 0,9, λ é o comprimento de onda ($1,5406 \text{ \AA}$), B é a largura a meia altura do pico em radianos e θ é o valor da posição do pico. As informações relacionadas aos resultados da Difractometria de Raios X contidas na Tabela 2 mostram um ligeiro aumento no tamanho dos cristalitos depois do tratamento. Este aumento possivelmente está relacionado à dissolução dos cristalitos com menores dimensões.

Tabela 2: Tamanho médio dos cristalitos, obtidos a partir dos resultados de DRX dos catalisadores, antes e depois do tratamento ácido.

Amostras	Tamanho médio do cristalito d (nm)	
	Inicial	Tratado
Pt/C	5,4	5,9
Pt ₃ Co/C	8,5	8,8
Pt ₃ Cr/C	6,9	7,2

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Imagens de TEM das nanopartículas de $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$, antes e depois do tratamento ácido são apresentadas na Figura 8. Observa-se que as partículas estão muito mais dispersas antes do tratamento (Fig. 8a). Na Fig. 8b parece haver menos partículas e isso deve ocorrer devido à dissolução das partículas menores, ficando assim apenas as partículas de Pt_3Co com maiores diâmetros.

Figura 8: Micrografias de MET dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$: (a) antes e (b) depois do tratamento ácido. Os histogramas de distribuição de tamanho de partículas correspondentes estão inseridos abaixo das micrografias.

Nas Figuras 8a' e 8b' (histogramas) está evidenciado que as partículas maiores aparecem em maior quantidade após o tratamento, indicando que o tratamento ácido, ao lixiviar o metal menos nobre e possivelmente aumentar a rugosidade das partículas, também favorece a coalescência, o que contribui para o aumento do tamanho das partículas.

Desta forma, os dados da técnica de microscopia eletrônica de transmissão são coerentes com aqueles obtidos com a técnica de difratometria de raios X. A ocorrência de coalescência das partículas, provavelmente decorre da temperatura (90 °C), à qual os materiais foram submetidos. Também pode ter ocorrido o fenômeno de Ostwald Ripening através do qual as partículas de menor diâmetro são dissolvidas, havendo em seguida reprecipitação de Pt nas partículas de maior diâmetro.

4.1.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X

Os espectros de absorção de raios X dos catalisadores Pt/C, Pt₃Co/C e Pt₃Cr/C obtidos a 900 mV vs ERH na borda L₃ da Pt, que corresponde à transição do estado eletrônico 2p_{3/2}-5d, estão apresentados na Figura 9.

Figura 9: Espectros de XAS na borda L₃ da Pt para eletrocatalisadores (a) Pt/C, (b) Pt₃Co/C e (c) Pt₃Cr/C a 0,9 V vs ERH e 25 °C, antes e depois do tratamento ácido.

Nota-se na Fig. 9a para o catalisador de Pt/C após o tratamento ácido que há uma ligeira diminuição da magnitude do pico de absorção localizado em 11567 eV (comumente denominado de linha branca) o que pode ser devido a uma menor oxidação dos átomos da superfície das nanopartículas. Os efeitos observados também podem ser causados pela diferença nos tamanhos médios de partículas (e indiretamente pela área ativa), pois quanto maior a partícula, menor será a intensidade da linha branca [71]. De todas as formas, a diminuição da linha branca evidencia maior ocupação eletrônica da banda 5d da Pt, o que deve ser benéfico para a RRO [51]. Já nas Figura 9b e 9c, para $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$, não nota-se variação significativa quanto à intensidade da linha branca após o tratamento ácido, demonstrando que mesmo que possa ter havido dissolução de Co e Cr, isso não afetou apreciavelmente o estado de oxidação da Pt.

4.1.5 Resultados eletroquímicos

A Figura 10 apresenta os voltamogramas cíclicos, normalizados por área ativa, obtidos no intervalo de potencial de 0,05 a 1,0 V, anteriormente citado, numa velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Os valores da área ativa foram obtidos usando procedimento amplamente discutido na literatura [10], [72] a partir dos voltamogramas cíclicos, sendo os mesmos apresentados na Tabela 3.

Figura 10: Voltamogramas cíclicos dos materiais antes e após o tratamento ácido, de 0,05 – 1 V, a 20 mV s^{-1} : (a) Pt/C; (b) Pt₃Co/C e (c) Pt₃Cr/C.

Observa-se nos voltamogramas cíclicos que em todos os casos os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre Pt estão mais resolvidos nos materiais tratados, o que é um indício de mais platina exposta na superfície do catalisador. No caso do eletrocatalisador de Pt/C este efeito, juntamente com o incremento de área observado na Tabela 3, evidencia uma ativação da superfície de Pt, provavelmente decorrente da eliminação de camadas inativas, como exemplo, óxidos de Pt com elevados estados de oxidação. Além deste fenômeno no caso das ligas Pt₃Co/C e Pt₃Cr/C, também ocorre devido à lixiviação do metal menos nobre em meio ácido, auxiliado pela temperatura e tempo de exposição (24 h) ao H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹) [10], [26], [27]. Assim, estes dados mostram a formação de estruturas *core-shell*, com núcleo formado pela liga metálica e superfície composta por uma camada porosa rica em Pt.

Também é possível observar que o pico de redução de oxigênio, observado em cerca de 0,8 V, nos perfis das ligas, desloca-se para potenciais menores, exceto para Pt/C, além de que houve um aumento de intensidade após o tratamento ácido. Isto também pode ser explicado pelo aumento da exposição da Pt ao eletrólito decorrente da dissolução do metal não-nobre, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de áreas ativas obtidas a partir dos voltamogramas cíclicos dos catalisadores, antes e depois do tratamento ácido.

Amostras	Área ativa (cm ²)		Ganho da área ativa
	Inicial	Tratado	(%)
Pt/C	1,79	2,39	34
Pt ₃ Co/C	0,79	1,49	89
Pt ₃ Cr/C	0,53	1,03	94

A Figura 11 mostra o efeito da velocidade de rotação do eletrodo na corrente gerada pelo eletrocatalisador de Pt/C (ETEK) frente a reação de redução de oxigênio. Nota-se que a RRO em Pt é controlada por difusão quando o potencial é menor que 0,7 V e se verifica sob controle misto, difusional e cinético, entre 0,7 e 0,95 V. O aumento da densidade de corrente limite difusional no disco com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo é claramente confirmado por estes resultados.

Figura 11: Curvas de polarização do estado estacionário para o catalisador Pt/C (ETEK), em diferentes velocidades de rotação.

As curvas de polarização para a reação de redução de oxigênio obtidas em várias velocidades de rotação, como exemplificadas na Figura 11, foram utilizadas para construção de um gráfico de Levich, o qual permite determinar o número de elétrons envolvidos na RRO [73]–[75]. O gráfico de Levich para o catalisador Pt/C (ETEK) está apresentando na Figura 12.

Figura 12: Gráfico de Levich para o catalisador Pt/C comercial. 0,5 M H₂SO₄, atm. O₂, vel. varredura: 5 mV s⁻¹.

Nota-se, analisando a Figura 12, que o gráfico de Levich apresenta alta linearidade, o que confirma que a difusão de oxigênio é a etapa determinante da velocidade da RRO em elevados sobrepotenciais. Para uma reação de primeira ordem com relação à concentração das espécies reagentes, a densidade de corrente limite difusional observada em um eletrodo de disco rotatório pode ser expressa pela equação de Levich [76]:

$$j_d = B\omega^{0,5} \quad \text{Eq. 10}$$

$$B = 0,20nFD^{(2/3)}\nu^{(-1/6)}C^o \quad \text{Eq. 11}$$

onde:

j_d é a densidade de corrente limite difusional (mA cm⁻²);

B é o coeficiente de Levich (mA cm⁻² rpm^{-1/2});

ω é a velocidade angular (rpm);

n é o número de elétrons envolvidos por molécula de espécie reagente (mol^{-1});

F é constante de Faraday (C mol^{-1});

D é o coeficiente de difusão da espécie reagente ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

ν é a viscosidade cinemática do meio ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

C° é a concentração do reagente no seio da solução (mol cm^{-3}).

A partir dos valores dos coeficientes angulares (B) obtidos dos gráficos de Levich (Figura 12), e conhecendo-se os valores de $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $D = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, $\nu = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ e $C^\circ = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, foram calculados os números de elétrons envolvidos na RRO para os catalisadores investigados [13]. Os valores obtidos para todos os catalisadores foram muito próximos de 4, dentro dos erros experimentais, mostrando que a RRO segue o mecanismo de 4 elétrons para estes catalisadores à base de platina, conforme já tem sido amplamente relatado na literatura. Nenhum efeito específico do tratamento ácido foi detectado.

Na Figura 13 encontram-se as curvas de polarização para a RRO dos materiais Pt/C, Pt₃Co/C e Pt₃Cr/C, antes e após o tratamento ácido. Nota-se que o comportamento das curvas para os eletrocatalisadores formados por ligas são muito similares antes e após o tratamento. No entanto a Pt/C (Fig. 13a) perde muito de sua atividade catalítica.

A Figura 14 apresenta as curvas de Tafel obtidas pelo tratamento dos dados fornecidos pelas curvas de polarização com as correntes (i_{kn}) corrigidas para o efeito de transporte de massa e normalizadas pela área ativa de Pt obtida voltametricamente (Tabela 3) para todos os catalisadores estudados.

Figura 13: Curvas de polarização do estado estacionário para os catalisadores (a) Pt/C, (b) Pt₃Co/C e (c) Pt₃Cr/C, antes e depois do tratamento; velocidade de rotação 1600 rpm.

Apresenta-se também a comparação da atividade catalítica (Fig. 14b), antes e depois do tratamento, para os diversos materiais no potencial de 0,9 V. Este efeito é expresso em termos de i_k (corrente cinética normalizada pela área ativa) calculado através da relação:

$$i_k = \frac{i_{kn}}{\text{área ativa de Pt obtida por VC}}$$

Eq. 12

onde:

$$i_{kn} = \frac{(i \cdot i_d)}{(i - i_d)} \quad \text{Eq. 13}$$

i_d = corrente limite difusional

Figura 14: (a) Diagramas de Tafel para todos os catalisadores, antes e após o tratamento ácido; (b) Comparação do valor de i_k a 0,9 V dos catalisadores estudados.

Nota-se na Figura 14a que todas as retas de Tafel são aproximadamente paralelas, o que indica a ocorrência do mesmo mecanismo de reação [77]. Estas retas evidenciaram apenas um coeficiente angular de 120 mV dec^{-1} , indicando que o grau de recobrimento superficial por oxigênio adsorvido segue a isoterma de Langmuir (baixos recobrimentos) no intervalo de potencial (0,9 – 0,8 V) abrangido nesta Figura [75].

Também é notado que as atividades de Pt/C e Pt₃Co/C têm mudanças mais significativas, depois do tratamento ácido, com as respectivas curvas deslocando-se para valores menores de corrente. No caso de Pt/C a exposição ao eletrólito ácido deve ter levado à dissolução das partículas menores, as quais deviam ser mais ativas para a RRO, pois contêm facetas cristalinas superficiais mais ativas [26], [27]. Já no caso do Pt₃Co/C, além deste fenômeno, também ocorreu a dissolução do Co, o que enfraqueceu a magnitude das interações deste elemento com a Pt, à qual propiciava, antes do tratamento ácido, acentuado incremento da atividade eletrocatalítica aos átomos de Pt.

O mesmo comportamento de perda de desempenho foi observado para Pt₃Cr/C, porém neste caso o efeito foi menos pronunciado, apesar da perda de Cr por dissolução (cerca de 31 %). Ressalta-se que nenhum dos efeitos acima discutidos pode ser associado às mudanças na área ativa, uma vez que as correntes foram normalizadas pelo valor da área.

Em seus trabalhos, Gasteiger et al. [10] e Mukerjee *et al.* [78], tratam a questão da lixiviação em ligas de Pt e metais de transição, porém em ambos os trabalhos, é defendida a ideia de que o tratamento com ácido sulfúrico leva apenas a uma limpeza eficaz no MEA das células a combustível, representando um tratamento prévio para a operação destas.

No presente trabalho, apresentamos resultados que demonstram que o tratamento ácido, ao retirar material menos nobre por dissolução, deixa a superfície do catalisador enriquecida em platina, obtendo-se

nanopartículas numa estrutura similar ao que é denominado de estrutura *core-shell*, onde temos uma parte de liga no centro da partícula e uma camada esférica superficial de material rico em Pt.

4.2 Monocarbeto de Tungstênio

4.2.1 Caracterização

As composições dos suportes WC/C e dos catalisadores Pt-WC/C foram determinadas através da técnica de Espectroscopia de Dispersão de Energia. As razões nominais em massa de tungstênio em relação ao carbono, e as razões nominais de platina em relação ao WC/C (wt. %) estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Composições dos suportes WC/C e dos catalisadores Pt-WC/C

Amostra	W (wt. %)	Amostra	Pt (wt. %)
20WC/C	21	Pt-20WC/C	21
30WC/C	30	Pt-30WC/C	19
45WC/C	35	Pt-45WC/C	12

Os resultados apresentados nessa Tabela demonstram a eficiência do método de impregnação. Nota-se que a composição de W:C e a de Pt:suporte são as desejadas para os suportes 20WC/C e 30WC/C e para os catalisadores de platina suportados nessas matrizes, exceto no caso de Pt-45WC/C.

Assim, nota-se que para o material com maior teor de tungstênio não foi possível obter o valor de composição desejado, nem para o suporte nem para o catalisador. Provavelmente, a propriedade do tungstênio de contribuição eletrônica, a mesma que pode auxiliar na catálise, atrapalha, de alguma forma, a formação de carbeto de tungstênio e/ou a deposição de platina sobre esse suporte.

Para a caracterização estrutural desses materiais, foram feitas análises por Difração de Raios X, sendo os resultados apresentados na Figura 15.

Os picos principais mostrados na Figura 15 referem-se aos planos cristalográficos (001), (100) e (101) do monocarbeto de tungstênio conforme base cristalográfica PDF#51-939.

Figura 15: Difratogramas de raios X dos suportes WC/C.

Analisando a Figura 15, nota-se que à medida que se aumenta o teor de tungstênio, diminui a região referente a carbono (pico largo entre 20° a 30°). Também é notório o aumento de intensidade dos picos do WC juntamente com o aumento da proporção de W.

Essa técnica corrobora os resultados obtidos nas análises de EDX, quanto à questão de uma síntese bem sucedida por meio do método de impregnação.

Figura 16: Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt-WC/C.

A Figura 16 apresenta os difratogramas dos catalisadores Pt-WC/C. É bastante evidente a presença de picos tanto do suporte WC como do metal depositado (Pt). Ou seja, mesmo após a deposição de platina, não houve modificação estrutural no suporte. Também não há, aparentemente, deslocamento de picos, reforçando a ideia de que não há modificação da estrutura.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão para o suporte carbeto de tungstênio 30WC/C estão apresentadas na Figura 17. Este suporte foi escolhido por ter apresentado melhor desempenho eletroquímico, que será discutido mais adiante.

Figura 17: Micrografias do suporte 30WC/C obtidas por MET. (a) 100 nm e (b) 200 nm.

À primeira vista, parece não haver o metal tungstênio nas amostras, porém sabe-se que o mesmo está presente, conforme resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de dispersão de energia (Item 4.2.1). Isto se deve ao pouco contraste do WC em relação ao carbono. Na Figura 17b pode-se observar, o que poderia ser um aglomerado do metal tungstênio. Contudo, a realização simultânea das técnicas MET e EDX não estava disponível de forma que este assunto não pôde ser esclarecido.

Na Figura 18 estão apresentadas as micrografias do catalisador Pt-30WC/C. Pode-se observar que as partículas de platina ficaram muito bem distribuídas sobre a matriz de carbeto de tungstênio e carbono. Um histograma com a distribuição do diâmetro das partículas desse catalisador encontra-se na Figura 19.

Figura 18: Micrografias do catalisador Pt-30WC/C obtidas por MET. (a) 100 nm; (b) 40 nm e (c) 20 nm.

Figura 19: Histograma de distribuição de tamanho de partículas de platina do catalisador Pt-30WC/C.

Estes resultados mostram que o diâmetro médio das partículas é aproximadamente 2,0 – 2,5 nm, mostrando que a deposição de platina pelo método do ácido fórmico foi eficiente tanto para uma excelente distribuição de platina sobre o suporte, como para a obtenção de nanopartículas com tamanhos otimizados.

4.2.3 Resultados eletroquímicos

Tanto os suportes quanto os catalisadores foram avaliados eletroquimicamente. Inicialmente, foi realizada a técnica de voltametria cíclica na velocidade de 100 mV s^{-1} , no intervalo de $0,05 - 1 \text{ V}$, 20 ciclos, a fim de se limpar a superfície catalítica. Posteriormente, para a obtenção do perfil voltamétrico dos materiais, os voltamogramas cíclicos foram obtidos na velocidade de 20 mV s^{-1} , no mesmo intervalo de potencial citado anteriormente. Os voltamogramas cíclicos dos materiais 20WC/C, 30WC/C e 45WC/C estão apresentados na Figura 20.

Figura 20: Voltamogramas cíclicos para os suportes de WC/C, $0,05 - 1 \text{ V}$, a 20 mV s^{-1} .

A regularidade do processo de carga/descarga para os carbeto são em muitos aspectos semelhantes aos observados no se denomina de tungstênio *bronze* (reversibilidade das curvas $i \times E$, posição dos picos, região de oxidação intensa em $E < 1 \text{ V}$). Esta semelhança dá motivos para conjecturar que na região anódica do potencial de *bronze*, compostos H_yWO_3 ($y < 1$) fazem parte da superfície do carbeto e a razão

$W(V) / W(VI)$ em H_2WO_3 depende do valor do potencial. Então o processo de carga/descarga equivale à oxidação/redução de H_2WO_3 . Átomos de tungstênio de valência menor presentes na superfície do carvão são centros ativos para a reação de hidrogênio [79], [80].

Zhu *et al.* afirmam que os picos redox localizados entre 0,1 e 0,4 V vs RHE observados nas varreduras nos sentidos anódico e catódico nos voltamogramas dos suportes WC/C tornam-se cada vez mais proeminentes com o aumento do número de varreduras e depois diminuem ligeiramente após 100 ciclos de VC, especialmente para os picos da varredura catódica [49]. Estes, possivelmente são associados à oxirredução de espécies oxidadas de tungstênio que vão se acumulando na superfície do carvão ao longo dos ciclos voltamétricos. Curiosamente, a amostra com 30 % de carvão de tungstênio não apresenta picos nessa região, talvez devido a essa ser a proporção ideal entre tungstênio e carbono, não permitindo que ocorra a formação de espécies oxigenadas de tungstênio.

Na Figura 21, estão apresentados os voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt-20WC/C, Pt-30WC/C e Pt-45WC/C.

Figura 21: Voltamogramas cíclicos para os suportes de Pt-WC/C, 0,05–1 V, a 20 mV s^{-1} .

Pode-se observar que os materiais apresentam comportamento voltamétrico anômalo em comparação à Pt/C, apesar dos resultados de DRX e MET claramente indicarem a formação de nanopartículas de Pt dispersas no suporte. Na realidade os picos na região de hidrogênio evidenciam alta contaminação superficial do catalisador de Pt, bem como os picos entre 0,6 a 0,8 V mostram que estes contaminantes são suscetíveis à oxidação. Assim, conclui-se que o método de redução por ácido fórmico levou à formação de um catalisador com nanopartículas estruturalmente adequadas, porém contendo um nível acentuado de contaminantes superficiais.

Nie e colaboradores [56] afirmam que os catalisadores de Pt suportada em carbeto de tungstênio são mais favoráveis para a redução de oxigênio, pois o potencial de início da reação (*onset potential*) é mais positivo em relação à Pt/C. Assim, apesar das dificuldades relativas à pureza dos materiais, o estudo sobre a RRO foi prosseguido e as curvas de polarização referentes à RRO sobre os suportes 20WC/C, 30WC/C e 45WC/C estão apresentadas na Figura 22. Já as curvas de polarização para os catalisadores Pt-20WC/C, Pt-30WC/C e Pt-45WC/C, em comparação com o catalisador comercial Pt/C ETEK, estão apresentadas na Figura 23.

De acordo com Nie et al. [56], ao contrário do que acontece em soluções alcalinas, os materiais formados por monocarbeto de tungstênio são inertes à RRO, quando trabalhados em meio ácido. Pode-se notar que à medida que se aumenta o teor de W, a atividade para a RRO diminui.

Figura 22: Curvas de polarização do estado estacionário para os suportes WC/C, à velocidade de rotação de 1600 rpm.

Figura 23: Curvas de polarização do estado estacionário para os catalisadores Pt-WC/C, à velocidade de rotação de 1600 rpm.

Por outro lado, nota-se claramente pelos resultados da Figura 23 que os catalisadores Pt-30WC/C e Pt-45WC/C têm desempenho muito similar ao catalisador comercial, apesar de que o potencial de início da reação é inferior nestes casos, o que na realidade evidencia uma pior atividade. Já o catalisador com teor de carbeto de tungstênio igual a 20 % apresentou um comportamento em que a corrente limite é apenas a metade daquela observada para os demais casos. Em resumo estes resultados mostram que os catalisadores de Pt ancorados sobre WC/C e preparados por redução de ácido fórmico, ao contrário do que tem sido observado em outros casos [55], não apresentam vantagens em relação à Pt/C. A situação mais drástica se apresentou para Pt-20WC/C, em cujo caso o número de elétrons envolvido resultou em $2e^-/O_2$.

4.2.4 Tratamento ácido: Pt-30WC/C

Tendo em vista os resultados anteriormente discutidos, o passo seguinte do presente estudo foi submeter o catalisador Pt-30WC/C ao tratamento ácido citado no item 3.1.5. No presente caso, o objetivo foi de verificar a possibilidade de remoção das impurezas eletroativas mencionadas. Os resultados dos testes eletroquímicos conduzindo neste material estão apresentados nas Figuras 24 e 25.

Figura 24: Voltamogramas cíclicos, antes e após o tratamento ácido, para o catalisador Pt-30WC/C, de 0,05 –1 V, a 20 mV s^{-1} .

Analizando os dados de voltametria cíclica na Figura 24, verifica-se que não houve modificação no perfil voltamétrico do catalisador em estudo, a não ser pelo leve deslocamento do pico de oxidação próximo a 0,6 V, para potenciais menores. Por outro lado, quando se analisa as curvas de polarização de estado estacionário para a reação de redução de oxigênio, a 1600 rpm, apresentadas na Figura 25 fica claro que o tratamento ácido prejudica o desempenho do catalisador, embora esse prejuízo não seja muito pronunciado, sendo isto evidenciado pelo

descolamento do potencial da região mista para valores maiores. Porém, é importante destacar que mesmo após o catalisador ter sido submetido a uma permanência em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹, a 90 °C por um período de 24 horas, não houve alteração do desempenho do mesmo, como ocorre no caso de Pt/C (Fig. 13a).

Figura 25: Curvas de polarização do estado estacionário para o catalisador Pt-30WC/C, antes e depois do tratamento, velocidade de rotação 1600 rpm.

Em outras palavras, esse estudo mostrou que o catalisador de Pt quando suportado em monocarbeto de tungstênio (WC) é mais estável do que quando esse metal nobre é suportado apenas em carbono, apesar da existência de fatores prejudiciais como a presença da espécie eletroativa em cerca de 0,6 – 0,8 V, como mostrado pelos resultados da Figura 24.

4.3 Dióxido de Tungstênio

4.3.1 Caracterização

Através da técnica de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X, as composições dos suportes WO_2/C e dos catalisadores $\text{Pt-WO}_2/\text{C}$ foram determinadas. A razão nominal em massa de WO_2 em relação ao C, e a correspondente razão de Pt em relação ao WO_2/C estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Composições dos suportes WO_2/C e dos catalisadores $\text{Pt-WO}_2/\text{C}$

Amostra	W (%)	Amostra	Pt (%)
10 WO_2/C	8	Pt-10 WO_2/C	24
20 WO_2/C	16	Pt-20 WO_2/C	23
30 WO_2/C	28	Pt-30 WO_2/C	24
45 WO_2/C	40	Pt-45 WO_2/C	24
60 WO_2/C	66	Pt-60 WO_2/C	27

Observa-se que a composição real de WO_2/C aproxima-se da composição nominal, demonstrando que o método sonoquímico de síntese foi relativamente eficiente para a obtenção de compostos na proporção W:C desejada. A situação é também satisfatória no caso dos teores de Pt que também resultaram próximos ao valor nominal.

Os materiais foram caracterizados, também, por DRX para obter informações estruturais (Figuras 26 e 27). Pode-se observar, na Figura 26, que as amostras apresentaram características cristalinas típicas. Os picos apresentados nas curvas referentes aos suportes confirmam a presença de dióxido de tungstênio (WO_2) [81], [82].

Figura 26: Difratogramas de raios X dos suportes WO_2/C .

No caso dos materiais com Pt os padrões de DRX (Fig. 27) confirmam a presença da estrutura típica cúbica de face centrada (fcc) da platina, onde os valores de 2θ de 40,22; 48,20 e 69,78 correspondem aos planos cristalográficos (111), (200) e (220) de Pt, respectivamente.

Figura 27: Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt-WO₂/C.

Para as amostras que contêm Pt, não são observados os picos referentes ao dióxido de tungstênio, possivelmente, porque os picos relacionados à Pt apresentam intensidades muito maiores. A única exceção é o material Pt-60WO₂/C em cujo caso devido ao alto teor de WO₂/C há um pico localizado perto de $2\theta = 25^\circ$, cuja presença é atribuída ao óxido. Os picos de difração de Pt estão ligeiramente deslocados para ângulos superiores em comparação com Pt/C. Isso pode sugerir uma pequena contração da célula unitária, indicando uma certa interação entre Pt e WO₂.

4.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Assim como os suportes e catalisadores compostos por monocarbeto de tungstênio, os materiais cuja matriz foi dióxido de tungstênio também foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão. A Figura 28 apresenta imagens obtidas por MET para o suporte $30\text{WO}_2/\text{C}$ com várias resoluções.

Figura 28: Micrografias do suporte $30\text{WO}_2/\text{C}$ obtidas por MET.

Nota-se que pelo menos uma parte do composto WO_2 apresenta-se em forma de bastões pontiagudos, que parecem estar espalhadas por todo o carbono presente na amostra.

Também foram realizadas análises utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão para o catalisador de platina ancorada em 30 % de dióxido de tungstênio e carbono, com a preocupação de saber se a platina poderia ancorar tanto no primeiro como no último. As imagens estão apresentadas na Figura 29.

Figura 29: Micrografias do catalisador $\text{Pt-30WO}_2/\text{C}$ obtidas por MET.

Analisando estes resultados, fica evidente que as nanopartículas de Pt estão ancoradas tanto no carbono, quanto no dióxido de tungstênio. Além disso, as partículas de platina apresentam-se bem distribuídas sobre todo o suporte. A Figura 30 traz graficamente a frequência das partículas em função do diâmetro das mesmas.

Figura 30: Histograma de distribuição de tamanho de partículas de platina do catalisador Pt-30WO₂/C.

Pode-se observar que o diâmetro de partículas do catalisador Pt-30WO₂/C está no intervalo de 2 – 4 nm, sendo que o maior número de ocorrência se dá para partículas que possuem diâmetro aproximadamente igual a 3 nm.

4.3.3 Resultados eletroquímicos

Voltametrias cíclicas foram realizadas a fim de se avaliar as propriedades superficiais dos diferentes materiais, no intervalo de potencial de 0,05 – 1 V e a velocidade de 20 mV s⁻¹. Os voltamogramas resultantes encontram-se nas Figuras 31 (para os suportes) e 32 (para os catalisadores Pt-30WO₂/C).

Figura 31: Voltamogramas cíclicos dos suportes de WO₂/C, 0,05–1 V, a 20 mV s⁻¹.

Assim como no caso do WC/C, vê-se a ocorrência de picos de espécies oxigenadas na região entre 0,1 e 0,4 V vs RHE. Aparentemente trata-se do mesmo caso observado nos catalisadores compostos por monocarbeto de tungstênio e discutido por Zhu e colaboradores [49]. Assim, estes picos, possivelmente são associados à oxirredução de espécies oxidadas de tungstênio que vão se acumulando na superfície dos suportes ao longo dos ciclos voltamétricos.

Os voltamogramas cíclicos dos catalisadores suportados nesses suportes, e também o catalisador de Pt/C comercial (para efeito de comparação) estão apresentados na Figura 32.

Figura 32: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt-WO₂/C e Pt/C, de 0,05 – 1 V, a 20 mV s⁻¹.

Analogamente ao efeito observado nos resultados de DRX, nos voltamogramas cíclicos dos catalisadores, as correntes relativas aos processos superficiais na platina são muito maiores que as dos suportes; portanto, não é possível clara visualização do pico de oxidação mostrado na Figura 32, mas nota-se um ombro na região próxima a 0,3 V.

Também é possível notar que a deposição da platina nos suportes ocorre de maneira eficiente sem a presença de contaminantes ativos, pois os perfis dos voltamogramas dos materiais preparados estão de acordo com os já conhecido comportamento de Pt polidispersa.

A Figura 33 mostra curvas de polarização para a RRO sobre o catalisador Pt-30WO₂/C em função da velocidade de rotação. Os dados indicam grande semelhança com os perfis mostrados na Fig. 11. Porém, há um ligeiro aumento da corrente limite difusional, indicando possível contribuição eletrônica do suporte WO₂ para o metal Pt, que pode levar a um aumento no número de elétrons envolvidos na RRO.

Figura 33: Curvas de polarização do estado estacionário para o catalisador Pt-30WO₂/C, em diferentes velocidades de rotação.

Nas Figuras 34 e 35 estão apresentadas as curvas de polarização referentes à reação de redução de oxigênio, tanto para os suportes (Fig. 34) como para os catalisadores (Fig. 35). Ambas as figuras apresentam apenas uma velocidade de rotação, a fim de permitir melhor comparação dos resultados para os diferentes materiais.

Figura 34: Curvas de polarização do estado estacionário para os suportes WO₂/C, velocidade de rotação 1600 rpm.

É possível observar que os suportes de WO_2/C apresentam uma certa atividade catalítica para a RRO (muito mais significativa que o WC/C), que parece ser um processo por uma via de 2 elétrons, em particular no caso de $45\text{WO}_2/\text{C}$, para o qual chega-se a um máximo de atividade em relação à composição de W/C .

Figura 35: Curvas de polarização do estado estacionário para os catalisadores Pt- WO_2/C , velocidade de rotação 1600 rpm.

Na Figura 35 pode-se observar que as atividades catalíticas para a RRO em meio ácido dos materiais com Pt em WO_2/C ($\text{W}/\text{C} > 10\%$) são muito próximas à Pt/C (ETEK). Porém, contrariando a tendência apresentada na Figura 33, o catalisador que apresentou melhor desempenho para a redução de oxigênio, foi o Pt- $30\text{WO}_2/\text{C}$. O comportamento ligeiramente diferenciado do eletrocatalisador Pt- $45\text{WO}_2/\text{C}$ pode ser devido ao suporte deste catalisador tender a formação de peróxido de hidrogênio, juntamente com a redução de oxigênio formando água, como sugere a Figura 34.

Na Figura 36 são apresentados gráficos de Levich para alguns dos materiais, em comparação com a Pt/C. Como mencionado anteriormente, nota-se que a via 2 elétrons é preferencial aos dióxidos de tungstênio. Nota-se através destes gráficos de Levich que os catalisadores contendo Pt apresentam valores de n que estão de acordo com o obtido para Pt suportada em carbono, para a qual $n = 4$.

Figura 36: Gráficos de Levich para o suporte $45\text{WO}_2/\text{C}$ e os eletrocatalisadores Pt- $20\text{WO}_2/\text{C}$, Pt- $30\text{WO}_2/\text{C}$ e Pt- $45\text{WO}_2/\text{C}$.

Linhas de Tafel para os diversos materiais estudados, na ausência e na presença de Pt, estão apresentadas na Figura 37, mostrando que a RRO sobre catalisadores com Pt segue o mesmo mecanismo, pois as curvas apresentam o mesmo coeficiente angular, em particular no domínio de baixos sobrepotenciais. Aqui a região linear de Tafel possui coeficiente angular de 70 mV dec^{-1} (para baixos sobrepotenciais), conforme esperado para o caso em que o grau de recobrimento superficial da Pt por oxigênio adsorvido segue a isoterma de Temkin (altos recobrimentos) [75].

Figura 37: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em eletrocatalisadores WO_2/C e $\text{Pt-WO}_2/\text{C}$. $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C , $\omega = 1600 \text{ rpm}$ e $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Ainda, através da Figura 37, é possível observar que o eletrocatalisador $\text{Pt-}30\text{WO}_2/\text{C}$ apresenta uma ligeira melhora na atividade catalítica em relação ao catalisador comercial Pt/C (ETEK). Talvez isto seja decorrente de alguma contribuição eletrônica do WO_2 para o metal Pt, conforme evidenciado pela mudança nas dimensões da célula unitária indicada pelos resultados de DRX.

4.3.4 Tratamento ácido: Pt-30WO₂/C

Como visto na Figura 35 (item 4.3.3) o catalisador que apresentou melhor desempenho, inclusive em relação a Pt/C comercial, foi o Pt-30WO₂/C. Portanto, este catalisador foi escolhido para efetuar-se o tratamento ácido, conforme procedimento apresentado no item 3.1.5.

Os voltamogramas cíclicos comparando os perfis para o catalisador Pt-30WO₂/C antes e após ser submetido ao tratamento ácido, 0,5 mol L⁻¹ a 90 °C por um período de 24 horas estão apresentados na Figura 38.

Figura 38: Voltamogramas cíclicos dos materiais antes e após o tratamento ácido para o catalisador Pt-30WO₂/C, de 0,05 –1 V, a 20 mV s⁻¹.

Similarmente ao que ocorre com os catalisadores suportados em carbono, a modificação após o tratamento ácido não introduz grande efeito sobre o perfil voltamétrico, exceto na região de hidrogênio, que parece evidenciar uma modificação nas faces cristalinas da Pt, já que o pico em ~ 0,1 V ficou mais intenso do que o pico subsequente (em 0,2 V).

Estes resultados parecem evidenciar maior exposição da face cristalográfica (110) de Pt [83]–[85].

Para avaliar o efeito do tratamento ácido sobre a atividade catalítica para a RRO comparou-se o desempenho do catalisador em questão, antes e depois do procedimento ácido. As curvas de polarização encontram-se apresentadas na Figura 39.

Figura 39: Curvas de polarização do estado estacionário para o catalisador Pt-30WO₂/C, antes e depois do tratamento ácido, velocidade de rotação 1600 rpm.

Nota-se que o tratamento ácido contribuiu positivamente para o potencial de início (*onset potential*) da RRO, pois deslocou-o para maiores potenciais. Porém essa modificação foi muito pequena, além do que a corrente limite difusional torna-se um pouco inferior à apresentada pelo catalisador antes deste ser submetido ao tratamento. Não obstante a esse efeito, pode-se concluir que o suporte 30WO₂/C fornece maior estabilidade para a Pt, havendo também uma melhora na atividade após o tratamento ácido. Ambos os efeitos poderiam estar associados ao

aumento de exposição da fase cristalográfica (110) da Pt, a qual reconhecidamente é mais ativa para a RRO que as outras faces de baixos índices [84].

4.3.5 Testes em célula unitária: Pt-30WO₂/C

Os catalisadores de Pt/C e Pt-30WO₂/C foram também investigados em célula a combustível do tipo PEM, sob as seguintes condições: temperatura de 85 °C; eletrodo de trabalho com Pt/C ou Pt-WO₂/C e contra-eletrodo com Pt/C; carga de catalisador de Pt 0,4 mg cm⁻²; e membrana de Nafion[®] 115. Os catalisadores foram montados em eletrodos de difusão de gás, os quais foram alimentados com oxigênio puro no cátodo e com hidrogênio, com ou sem CO, no ânodo. Os materiais foram investigados tanto como cátodo quanto como ânodo, como mostra a Figura 40, que representa o potencial da célula em função da densidade de corrente.

Figura 40: Curvas de polarização em célula PEM a 85 °C: (■) cátodo com Pt/30WO₂/C; ânodo com Pt/C; (■) cátodo com Pt/C e ânodo com Pt-30WO₂/C; (□) mesmo que (■), mas com o ânodo alimentado com H₂/100 ppm CO. Eletrodos com carga de Pt de 0,4 mg cm⁻².

Analisando a Figura 40, observa-se que o eletrocatalisador Pt-30WO₂/C apresenta atividade catalítica similar ao Pt/C, tanto como catalisador anódico como catódico, evidenciando comportamento

compatível ao indicado pelos resultados de eletrodo de disco rotatório composto por camada ultrafina.

Finalmente, os resultados da Fig. 40 também evidenciam uma melhora na tolerância ao CO do eletrodo com carbeto em relação a Pt/C [86], sendo que um dos fatores que deve contribuir para isto é a ativa participação do WC na eletro-oxidação e remoção do CO adsorvido na superfície da Pt. Este assunto será abordado em mais detalhes em trabalhos futuros a serem desenvolvidos no grupo de Eletroquímica.

4.3.6 Tratamento ácido: comparações

A fim de se fazer uma comparação do desempenho para a RRO dos catalisadores estudados no presente trabalho, os melhores resultados obtidos pelos testes eletroquímicos realizados para avaliar o desempenho para a RRO estão comparados na Figura 41, antes e após os tratamentos ácidos.

Figura 41: Curvas de polarização do estado estacionário para os catalisadores Pt/C, Pt₃Cr/C, Pt-30WC/C e Pt-30WO₂/C, (a) antes e (b) depois do tratamento, velocidade de rotação 1600 rpm.

Analisando os dados da Figura 41a é possível observar que antes do tratamento ácido apenas o catalisador Pt-30WO₂/C apresenta desempenho catalítico para a RRO superior ao do catalisador Pt/C, pois apresenta potencial de início de reação (*onset potential*) mais positivo. Porém, após o tratamento ácido (Fig. 41b), todos os demais catalisadores apresentam atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio superior a de Pt/C. Conclui-se, então, que o tratamento ácido agride as nanopartículas de platina em Pt/C, danificando sua atividade catalítica; para o catalisador Pt₃Cr/C, o tratamento ácido ao dissolver (lixiviar) o metal Cr, pode ter mudado as estruturas da nano partículas, levando à configuração do tipo *core-shell*; já os catalisadores Pt-30WC/C e Pt-30WO₂/C apresentaram estabilidade após o tratamento ácido, mantendo praticamente o mesmo potencial de início da reação e a mesma corrente limite. Finalmente, pode-se concluir que o eletrocatalisador Pt-30WO₂/C é o material que apresenta melhor atividade e melhor estabilidade para a reação de redução de oxigênio.

5. CONCLUSÕES

O tratamento ácido realizado neste estudo provocou variações significativas na composição das ligas de $\text{Pt}_3\text{Co/C}$ e $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$. De forma geral, cerca de 30 a 35 % dos metais não-nobres foram lixiviados após o tratamento ácido. Do ponto de vista eletroquímico, variações foram evidenciadas pelo perfil voltamétrico em eletrólito suporte por meio de variações da região de H_{upd} e pelo potencial de pico de redução de óxidos. Nos casos estudados, o tratamento não levou a um melhor desempenho catalítico para a RRO, porém os catalisadores formados por ligas mantiveram desempenhos similares antes e depois do tratamento ácido; já a Pt/C apresentou uma grande perda de atividade após ser submetida ao processo ácido.

Através das análises de EDX, DRX e MET foi possível confirmar o sucesso da síntese de monocarbeto de tungstênio, assim como dos catalisadores de Pt suportados. Os resultados de voltametria cíclica e curvas de polarização permitiram concluir que os suportes não possuem atividade catalítica para a RRO, e que quando a platina é suportada nos carbeto de tungstênio o desempenho é bastante semelhante ao da Pt/C . O tratamento ácido mostrou que mesmo havendo uma pequena diminuição da atividade para a RRO, a platina suportada em monocarbeto de tungstênio é mais estável após ser submetida ao tratamento ácido do que quando suportada apenas em carbono.

Baseando-se nos resultados obtidos através das técnicas de EDX, DRX e MET concluiu-se que a síntese de dióxido de tungstênio (WO_2) suportado em carbono foi bem sucedida. Também verificou-se que a ancoragem da Pt ocorreu tanto no carbono, quanto no WO_2 . Os resultados eletroquímicos (voltametria cíclica, curvas de polarização, gráficos de Levich e as curvas de Tafel) mostraram que os suportes (WO_2/C) tendem a promover a RRO via 2 elétrons, e que nos catalisadores $\text{Pt-WO}_2/\text{C}$ a reação segue a tão conhecida via envolvendo 4 elétrons, como para a Pt/C . O tratamento ácido não trouxe melhora para a RRO, porém os resultados mostram que os catalisadores de Pt suportados em dióxido de tungstênio têm estabilidades maiores que a de Pt/C . Testes em células unitárias do tipo PEM

proporcionaram constatar que a atividade catalítica do Pt-30WO₂/C é similar a de Pt/C, tanto quando foi testado como ânodo quanto quando usado como cátodo. Os resultados também evidenciaram boa tolerância ao monóxido de carbono, quando o ânodo de Pt-30WO₂/C é alimentado com H₂ contaminado 100 ppm de CO.

Por fim, as comparações entre todos os catalisadores antes e após o tratamento ácido, permitiram concluir que o catalisador Pt-30WO₂/C apresentou melhor atividade e melhor estabilidade para a RRO.

6. PROPOSTAS FUTURAS

- i) Sintetizar ligas de Pt_xM , onde $M = Co, Cr$ e demais metais com características semelhantes, e ancorá-las em monocarbeto e dióxido de tungstênio;
- ii) Submeter as ligas suportadas em WC/C e WO_2/C ao processo de tratamento químico, para realização dos estudos da degradação;
- iii) Realizar medidas usando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Localidade Idêntica (IL-TEM), para melhor caracterizar os processos de degradação;
- iv) Continuar a investigação de catalisadores de Pt suportados em óxido de tungstênio em células unitárias.

7. REFERÊNCIAS

- [1] E. R. Gonzalez, "Eletrocatalise e poluição ambiental," *Quim. Nova*, vol. 23, no. 2, pp. 262–266, Apr. 2000.
- [2] H. Wendt, M. Götz, and M. Linardi, "Tecnologia de células a combustível," *Quim. Nova*, vol. 23, no. 4, pp. 538–546, 2000.
- [3] A. A. Ferreira, E. C. L., Quadros, F. M., Souza, J. P. L., Tanaka, "Desenvolvimento de conjunto membrana-eletrodos para célula a combustível de Metanol direto passiva," *Quim. Nova*, vol. 33, no. 6, pp. 1313–1319, 2010.
- [4] A. M. Castro Luna, A. Bonesi, W. E. Triaca, A. Blasi, A. Stassi, V. Baglio, V. Antonucci, and A. S. Aricò, "Investigation of a Pt–Fe/C catalyst for oxygen reduction reaction in direct ethanol fuel cells," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 357–365, Aug. 2009.
- [5] "Como uma Célula de Combustível e o Hidrogênio Funcionam?," <http://automoveiseletricos.blogspot.com.br/2013/06/como-uma-celula-combustivel-e-o.html>. [Online]. Available: <http://automoveiseletricos.blogspot.com.br/2013/06/como-uma-celula-combustivel-e-o.html>.
- [6] A. Clearfield, T. Abm, and U. College, "Role of Ion Exchange in Solid-state Chemistry," pp. 125–148, 1988.
- [7] L. G. R. A. Ticianelli, E. A., Camara G. A., Santos, "Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio," *Quim. Nova*, vol. 28, no. 4, pp. 664–669, 2005.
- [8] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, and N. M. Markovic, "Effect of surface composition on electronic structure, stability, and electrocatalytic properties of Pt-transition metal alloys: Pt-skin versus Pt-skeleton surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 27, pp. 8813–9, Jul. 2006.
- [9] E. Antolini, J. R. C. Salgado, and E. R. Gonzalez, "The stability of Pt–M (M=first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2, pp. 957–968, Oct. 2006.
- [10] H. a. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, no. 1–2, pp. 9–35, Mar. 2005.

- [11] R. Adzic, "Recent Advances in the Kinetics of Oxygen Reduction," Upton, NY, 1996.
- [12] P. Farinazzo and B. Dias, "Atividade eletrocatalítica e estabilidade de nanopartículas de platina suportadas em óxido de molibdênio e carbono frente à reação de redução de oxigênio," 2014.
- [13] L. G. R. D. A. SANTOS, "Eletrocatálise da reação de redução de oxigênio em meio ácido em ligas de platina dispersa em carbono," Universidade de São Paulo, 2008.
- [14] L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, "Fuel Cells - Fundamentals and Applications," *Fuel Cells*, vol. 1, no. 1, pp. 5–39, May 2001.
- [15] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research," *Appl. Energy*, vol. 88, no. 4, pp. 981–1007, Apr. 2011.
- [16] M. L. B. Rao, A. Damjanovic, and J. O. Bockris, "OXYGEN ADSORPTION RELATED TO THE UNPAIRED d-ELECTRONS IN TRANSITION METALS," *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 11, pp. 2508–2509, Nov. 1963.
- [17] S. Mukerjee, "Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 20, no. 4, pp. 537–548, Jul. 1990.
- [18] E. Serrano, G. Rus, and J. García-Martínez, "Nanotechnology for sustainable energy," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2373–2384, Dec. 2009.
- [19] X. Yu and S. Ye, "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC," *J. Power Sources*, vol. 172, no. 1, pp. 145–154, Oct. 2007.
- [20] Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, and Y. Gao, "Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges," *J. Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 235–242, May 2007.
- [21] J. Xie, D. L. Wood, D. M. Wayne, T. A. Zawodzinski, P. Atanassov, and R. L. Borup, "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 1, p. A104, Jan. 2005.
- [22] X. Wang, R. Kumar, and D. J. Myers, "Effect of Voltage on Platinum Dissolution," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, no. 5, p. A225, May 2006.
- [23] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, and Y. Miyazaki, "Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation," *J. Power Sources*, vol. 130, no. 1–2, pp. 42–49, May 2004.

- [24] E. Cho, J.-J. Ko, H. Y. Ha, S.-A. Hong, K.-Y. Lee, T.-W. Lim, and I.-H. Oh, "Effects of Water Removal on the Performance Degradation of PEMFCs Repetitively Brought to $<0^{\circ}\text{C}$," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 5, p. A661, May 2004.
- [25] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K. A. Friedrich, and M. Schulze, "A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 194, no. 2, pp. 588–600, Dec. 2009.
- [26] S. Koh, M. Toney, and P. Strasser, "Activity–stability relationships of ordered and disordered alloy phases of Pt 3 Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR)," *Electrochim. Acta*, vol. 52, pp. 2765–2774, 2007.
- [27] K. C. Neyerlin, R. Srivastava, C. Yu, and P. Strasser, "Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt–Cu and Pt–Cu–Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR)," *J. Power Sources*, vol. 186, no. 2, pp. 261–267, Jan. 2009.
- [28] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-I. Kimijima, and N. Iwashita, "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation.," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 10, pp. 3904–51, Oct. 2007.
- [29] B. Vion-Dury, M. Chatenet, L. Guétaz, and F. Maillard, "Determination of Aging Markers and their Use as a Tool to Characterize Pt/C Nanoparticles Degradation Mechanism in Model PEMFC Cathode Environment," in *ECS Transactions*, 2011, vol. 41, no. 1, pp. 697–708.
- [30] F. R. Nikkuni, E. a. Ticianelli, L. Dubau, and M. Chatenet, "Identical-Location Transmission Electron Microscopy Study of Pt/C and Pt–Co/C Nanostructured Electrocatalyst Aging: Effects of Morphological and Compositional Changes on the Oxygen Reduction Reaction Activity," *Electrocatalysis*, vol. 4, no. 2, pp. 104–116, Mar. 2013.
- [31] A. C. Fernandes, V. A. Paganin, and E. A. Ticianelli, "Degradation study of Pt-based alloy catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 648, no. 2, pp. 156–162, Oct. 2010.
- [32] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, and D. Morgan, "Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells," *Top. Catal.*, vol. 46, no. 3–4, pp. 285–305, Nov. 2007.
- [33] A. Zana, J. Speder, M. Roefzaad, L. Altmann, M. Baumer, and M. Arenz, "Probing Degradation by IL-TEM: The Influence of Stress Test Conditions on

- the Degradation Mechanism," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. F608–F615, Mar. 2013.
- [34] J. Speder, A. Zana, I. Spanos, J. J. K. Kirkensgaard, K. Mortensen, M. Hanzlik, and M. Arenz, "Comparative degradation study of carbon supported proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts – The influence of the platinum to carbon ratio on the degradation rate," *J. Power Sources*, vol. 261, pp. 14–22, Sep. 2014.
 - [35] Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, "Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 558–566, Sep. 2007.
 - [36] W. Sheng, S. Chen, E. Vescovo, and Y. Shao-Horn, "Size Influence on the Oxygen Reduction Reaction Activity and Instability of Supported Pt Nanoparticles," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 2, p. B96, Jan. 2012.
 - [37] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, and Z. Siroma, "Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 6, pp. 746–52, Mar. 2006.
 - [38] M. S. Saha, V. Neburchilov, D. Ghosh, and J. Zhang, "Nanomaterials-supported Pt catalysts for proton exchange membrane fuel cells," *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 2, no. 1, pp. 31–51, Jan. 2013.
 - [39] Q. Fu and T. Wagner, "Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 62, no. 11, pp. 431–498, Nov. 2007.
 - [40] K. J. J. Mayrhofer, S. J. Ashton, J. C. Meier, G. K. H. Wiberg, M. Hanzlik, and M. Arenz, "Non-destructive transmission electron microscopy study of catalyst degradation under electrochemical treatment," *J. Power Sources*, vol. 185, no. 2, pp. 734–739, Dec. 2008.
 - [41] M. Cai, M. S. Ruthkosky, B. Merzougui, S. Swathirajan, M. P. Balogh, and S. H. Oh, "Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2, pp. 977–986, Oct. 2006.
 - [42] T. T. Aindow, A. T. Haug, and D. Jayne, "Platinum catalyst degradation in phosphoric acid fuel cells for stationary applications," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 10, pp. 4506–4514, May 2011.
 - [43] Y. C. Kimmel, D. V. Esposito, R. W. Birkmire, and J. G. Chen, "Effect of surface carbon on the hydrogen evolution reactivity of tungsten carbide (WC) and Pt-modified WC electrocatalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 3019–3024, Feb. 2012.
 - [44] X. Yang, Y. C. Kimmel, J. Fu, B. E. Koel, and J. G. Chen, "Activation of Tungsten Carbide Catalysts by Use of an Oxygen Plasma Pretreatment," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 5, pp. 765–769, May 2012.

- [45] M. C. Weidman, D. V. Esposito, Y.-C. Hsu, and J. G. Chen, "Comparison of electrochemical stability of transition metal carbides (WC, W₂C, Mo₂C) over a wide pH range," *J. Power Sources*, vol. 202, pp. 11–17, Mar. 2012.
- [46] Y. Wang, C. He, A. Brouzgou, Y. Liang, R. Fu, D. Wu, P. Tsiakaras, and S. Song, "A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation," *J. Power Sources*, vol. 200, pp. 8–13, Feb. 2012.
- [47] D. Meza, U. Morales, P. Roquero, and L. Salgado, "Oxygen reduction on carbon supported Pt-W electrocatalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 21, pp. 12111–12114, Nov. 2010.
- [48] Y. Liu and W. E. Mustain, "Structural and Electrochemical Studies of Pt Clusters Supported on High-Surface-Area Tungsten Carbide for Oxygen Reduction," *ACS Catal.*, vol. 1, no. 3, pp. 212–220, Mar. 2011.
- [49] W. Zhu, A. Ignaszak, C. Song, R. Baker, R. Hui, J. Zhang, F. Nan, G. Botton, S. Ye, and S. Campbell, "Nanocrystalline tungsten carbide (WC) synthesis/characterization and its possible application as a PEM fuel cell catalyst support," *Electrochim. Acta*, vol. 61, pp. 198–206, Feb. 2012.
- [50] S. Yin, M. Cai, C. Wang, and P. K. Shen, "Tungsten carbide promoted Pd–Fe as alcohol-tolerant electrocatalysts for oxygen reduction reactions," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 2, p. 558, Feb. 2011.
- [51] A. C. Garcia and E. a. Ticianelli, "Investigation of the oxygen reduction reaction on Pt–WC/C electrocatalysts in alkaline media," *Electrochim. Acta*, vol. 106, pp. 453–459, Sep. 2013.
- [52] H. Meng and P. K. Shen, "Novel Pt-free catalyst for oxygen electroreduction," *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 4, pp. 588–594, Apr. 2006.
- [53] X. G. Yang and C. Y. Wang, "Nanostructured tungsten carbide catalysts for polymer electrolyte fuel cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 22, p. 224104, May 2005.
- [54] R. Ganesan and J. S. Lee, "Tungsten Carbide Microspheres as a Noble-Metal-Economic Electrocatalyst for Methanol Oxidation," *Angew. Chemie*, vol. 117, no. 40, pp. 6715–6718, Oct. 2005.
- [55] S.-J. Wang, C.-H. Chen, S.-C. Chang, K.-M. Uang, C.-P. Juan, and H.-C. Cheng, "Growth and characterization of tungsten carbide nanowires by thermal annealing of sputter-deposited WC_[sub x] films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 12, p. 2358, Sep. 2004.
- [56] M. Nie, P. K. Shen, M. Wu, Z. Wei, and H. Meng, "A study of oxygen reduction on improved Pt-WC/C electrocatalysts," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 173–176, Nov. 2006.

- [57] V. Glibin, L. Svirko, I. Bashtan-Kandybovich, and D. Karamanev, "Synthesis, surface chemistry and electrocatalytic properties of oxygen-modified tungsten carbide in relation to the electrochemical hydrogen oxidation," *Surf. Sci.*, vol. 604, no. 5–6, pp. 500–507, Mar. 2010.
- [58] H. Chhina, S. Campbell, and O. Kesler, "Thermal and electrochemical stability of tungsten carbide catalyst supports," *J. Power Sources*, vol. 164, no. 2, pp. 431–440, Feb. 2007.
- [59] H. Chhina, S. Campbell, and O. Kesler, "High surface area synthesis, electrochemical activity, and stability of tungsten carbide supported Pt during oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 1, pp. 50–59, Apr. 2008.
- [60] X. Zhou, Y. Qiu, J. Yu, J. Yin, and S. Gao, "Tungsten carbide nanofibers prepared by electrospinning with high electrocatalytic activity for oxygen reduction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 13, pp. 7398–7404, Jul. 2011.
- [61] Y. Wang, S. Song, V. Maragou, P. K. Shen, and P. Tsiakaras, "High surface area tungsten carbide microspheres as effective Pt catalyst support for oxygen reduction reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, no. 1–2, pp. 223–228, Jul. 2009.
- [62] T. Oh, J. Y. Kim, Y. Shin, M. Engelhard, and K. S. Weil, "Effects of tungsten oxide addition on the electrochemical performance of nanoscale tantalum oxide-based electrocatalysts for proton exchange membrane (PEM) fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 15, pp. 6099–6103, Aug. 2011.
- [63] N. Özer, "Optical and electrochemical characteristics of sol-gel deposited tungsten oxide films: a comparison," *Thin Solid Films*, vol. 304, no. 1–2, pp. 310–314, Jul. 1997.
- [64] C. Bock and B. MacDougall, "The electrochemical oxidation of organics using tungsten oxide based electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 20, pp. 3361–3373, Aug. 2002.
- [65] A. Lewera, K. Miecznikowski, R. Hunger, A. Kolary-Zurowska, A. Wieckowski, and P. J. Kulesza, "Electronic-level interactions of tungsten oxide with unsupported Se/Ru electrocatalytic nanoparticles," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 26, pp. 7603–7609, Nov. 2010.
- [66] D. Zhao, S. Zhang, G. Yin, C. Du, Z. Wang, and J. Wei, "Tungsten doped Co–Se nanocomposites as an efficient non precious metal catalyst for oxygen reduction," *Electrochim. Acta*, vol. 91, pp. 179–184, Feb. 2013.
- [67] K. Kwon, S. Jin, K. H. Lee, D. J. You, and C. Pak, "Performance enhancement of Pd-based hydrogen oxidation catalysts using tungsten oxide," *Catal. Today*, vol. 232, pp. 175–178, Sep. 2014.

- [68] J. B. Joo, J. S. Kim, P. Kim, and J. Yi, "Simple preparation of tungsten carbide supported on carbon for use as a catalyst support in a methanol electro-oxidation," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 20, pp. 3497–3499, Jul. 2008.
- [69] L. G. R. a. Santos, K. S. Freitas, and E. a. Ticianelli, "Electrocatalysis of oxygen reduction and hydrogen oxidation in platinum dispersed on tungsten carbide in acid medium," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 11, no. 11, pp. 1541–1548, May 2007.
- [70] J. Gonzalez, E.R., Ticianelli, E. A., Pinheiro, A.L.N., Perez, "Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido.," Br n. PI 9.702.816-9, 1997.
- [71] S. Mukerjee and J. McBreen, "Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 448, no. 2, pp. 163–171, May 1998.
- [72] K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, and N. M. Markovic, "Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 7, pp. 3181–3188, Feb. 2008.
- [73] U. a. Paulus, T. J. Schmidt, H. a. Gasteiger, and R. J. Behm, "Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 495, no. 2, pp. 134–145, Jan. 2001.
- [74] V. S. Murthi, R. C. Urian, and S. Mukerjee, "Oxygen Reduction Kinetics in Low and Medium Temperature Acid Environment: Correlation of Water Activation and Surface Properties in Supported Pt and Pt Alloy Electrocatalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 30, pp. 11011–11023, Jul. 2004.
- [75] T. J. Schmidt, "Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 7, p. 2354, Jul. 1998.
- [76] E. Gileadi, *Electrode kinetics for chemists, chemical engineers, and materials scientists*. Weinheim: VCH, 1993, p. 597.
- [77] E. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, *Eletroquímica: princípios e aplicações*, 2^a ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005, p. 232.
- [78] S. Mukerjee and S. Srinivasan, "O₂ reduction and structure-related parameters for supported catalysts," in *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich, A. Lamm, and H. Gasteiger, Eds. Chichester, UK: Wiley, 2003, p. 502.

- [79] G. A. Tsirlina and O. A. Petrii, "Role of carbon deficiency and anodic activation in the electrochemistry of carbide materials," *Electrochim. Acta*, vol. 32, no. 4, pp. 637–647, Apr. 1987.
- [80] G. A. Tsirlina and O. A. Petrii, "Hydrogen evolution on smooth stoichiometric tungsten and chromium carbides," *Electrochim. Acta*, vol. 32, no. 4, pp. 649–657, Apr. 1987.
- [81] A. Löfberg, A. Frennet, G. Leclercq, L. Leclercq, and J. M. Giraudon, "Mechanism of WO₃ Reduction and Carburization in CH₄ / H₂ Mixtures Leading to Bulk Tungsten Carbide Powder Catalysts," *J. Catal.*, vol. 183, pp. 170–183, 2000.
- [82] P. Patterson, "Carbon monoxide hydrogenation over molybdenum and tungsten carbides," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 251, no. 2, pp. 449–455, Sep. 2003.
- [83] F. J. Vidal-iglesias, R. M. Ara, J. Solla-gullo, E. Herrero, and J. M. Feliu, "Electrochemical Characterization of Shape-Controlled Pt Nanoparticles in Different Supporting Electrolytes," 2012.
- [84] A. M. Gómez-Marín, R. Rizo, and J. M. Feliu, "Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 6, p. 1685, May 2014.
- [85] L. H. S. Gasparotto, J. F. Gomes, and G. Tremiliosi-Filho, "Influence of Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) on the Cyclic-Voltammetry Behavior of Single-Crystal Pt Surfaces in Aqueous H₂SO₄," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 14, no. 10, p. P25, 2011.
- [86] G. . Camara, M. . Giz, V. . Paganin, and E. . Ticianelli, "Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 537, no. 1–2, pp. 21–29, Nov. 2002.

8. TRABALHOS DESENVOLVIDOS

Artigos aceitos para publicação

FERREIRA, O. L. S. ; P. F. B. D. Martins ; A. L. G. Biancolli ; A. Hassan ; A. G. Sato ; Edson A. Ticianelli. **Substrate Effects on the Activity and Stability of Nanoparticulated Electrocatalysts for the H₂/O Fuel Cell Reactions.** ECS Transactions , 2014.

Apresentações em congressos

Orlando L. S. Ferreira, Eduardo G. Ciapina e Edson A. Ticianelli, **Efeito do tratamento ácido em eletrocatalisadores suportados frente à reação de redução de oxigênio.** XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Bento Gonçalves - RS, Brasil, 2011.

Orlando L. S. Ferreira, Ayaz Hassan, Edson A. Ticianelli, **Investigations of Supported Platinum-on-Carbide Electrocatalysts for PEM Fuel Cells.** International Symposium on Electrocatalysis, Maragogi - AL, Brasil, 2012.

Orlando L. S. Ferreira e Edson A. Ticianelli, **Estudos sobre o uso de carbeto de Tungstênio como suporte para Eletrocatalise.** XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Campos do Jordão – SP, Brasil, 2013.

Edson A. Ticianelli e **Orlando L. S. Ferreira**, **Investigations of the Activity and Stability of Pt-based/WC-C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Acid Medium.** 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Santiago de Queretaro, Mexico, 2014.