UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

JOSÉ LUIZ BOTT NETO

**Estudo da atividade eletrocatalítica de catalisadores à base
de platina suportada em carbetos de metais de transição
para a reação de redução de oxigênio em meio ácido**

SÃO CARLOS

2018

JOSÉ LUIZ BOTT NETO

**Estudo da atividade eletrocatalítica de catalisadores à base
de platina suportada em carbetos de metais de transição
para a reação de redução de oxigênio em meio ácido**

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Ciência.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

São Carlos

2018

Dedico este trabalho aos meus irmãos, Fernando e Taynara, e em especial à minha mãe, Ana Claudia, por sempre acreditar e me apoiar ao longo desta jornada

Agradecimentos

Primeiramente quero registrar os meus agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para a realização desta obra no âmbito profissional e intelectual.

As agências de fomento CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto. E também ao CAPES pelas bolsas concedidas (Proc. 1423454 e 88881.131770/2016-01).

À Universidade de São Paulo e ao Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos por todo seu suporte estrutural (biblioteca, salas, oficinas de mecânica e de vidrarias) e pessoal (corpo docente e funcionários).

Ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

pela orientação, apoio e confiança que tornou possível a realização deste trabalho.

A Prof. Dr. Ana Maria Gómez Marin

pelas discussões, sugestões e por dividir seus conhecimentos em eletrocatálise.

Ao Prof. Dr. Marian Chatenet

pela orientação durante a realização do meu estágio em Grenoble/França.

Ao Thiago Serafim Martins

pela amizade, companheirismo e apoio durante esta etapa muito importante de minha vida.

A todos os meus amigos de laboratório que, certamente, contribuíram para o meu desenvolvimento.

À minha família,

Muito Obrigado!

Resumo

BOTT-NETO, J. L.: **Estudo da atividade eletrocatalítica de catalisadores à base de platina suportadas em carbetos de metais de transição para a reação de redução de oxigênio em meio ácido**. 2018. Tese (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que produzem energia elétrica limpa. Entretanto, o seu uso em larga escala ainda é limitado devido às enormes perdas de potencial que ocorrem no cátodo em função da lenta cinética da reação de redução de oxigênio (RRO). Portanto, é necessário o desenvolvimento de novos catalisadores que sejam viáveis comercialmente, apresentem alta atividade eletrocatalítica e grande estabilidade para esta reação. Neste trabalho, a RRO foi estudada em meio ácido com eletrocatalisadores à base de platina suportadas em carbetos de tungstênio (WC) e molibdênio (MoC) com diferentes estruturas cristalinas. Os carbetos foram preparados pelos métodos de decomposição térmica (MDT) e carburação (MC) e, subsequentemente, utilizados para a preparação dos catalisadores do tipo Pt-carbeto pelo método do ácido fórmico ou borohidreto de sódio. Estes materiais foram caracterizados por difração de raios-X (XRD), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) *in situ* e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). As medidas eletroquímicas foram realizadas em meio ácido usando a técnica de eletrodo disco-anel rotatório de camada fina. Os resultados de XRD, em conjunto com as medidas de TEM, indicaram que o MDT e MC fornecem carbetos com estruturas cúbicas (β -WC_{1-x} e δ -MoC) e hexagonais (α -WC e α -Mo₂C) com tamanho de partícula < 2 nm e entre 10 e 40 nm, respectivamente. Os estudos eletroquímicos evidenciaram que os catalisadores Pt-carbeto/C apresentam diferenças de atividade específica (SA) e mássica (MA) para a RRO em função da estrutura e composição e que todos os catalisadores do tipo Pt- β -WC_{1-x}/C, Pt- α -Mo₂C/C e Pt- δ -MoC/C e Pt₂Ni- α -WC/C apresentam maior SA em comparação à Pt/C. A concentração de carbeto na matriz de carbono também influenciou significativamente os valores de SA, porém não há uma tendência clara que permita unificar um efeito comum para todos os catalisadores. Dentre todos estes catalisadores, o Pt- β -WC_{1-x}40/C e o Pt- δ -MoC40/C são 3,6 e 2,5 vezes mais ativos (SA) em comparação ao catalisador Pt/C. Também foi observado que a via predominante da RRO envolve cerca de 4 elétrons por molécula de oxigênio, com baixa produção de H₂O₂ em todos os casos. No caso dos materiais baseados em Pt- β -WC_{1-x}/C, análises de XANES *in situ* mostraram um pequeno aumento na ocupação da banda 5d da Pt, o que deve levar a uma interação Pt-OH_x mais fraca, aumentando a cinética da RRO como observado. Além disso, os resultados de XPS evidenciam que a melhora na atividade específica está relacionada a um efeito sinérgico entre Pt ou Pt₂Ni com as espécies do tipo WO_x ou MoO_x; exceto para os catalisadores de ligas Pt₂Ni, para o qual os resultados de XPS indicaram a presença de WC na superfície do catalisador. Os testes de estabilidade mostraram que apesar do Pt/C ser mais ativo após 12.000 ciclos, o catalisador Pt- α -WC20/C é o mais estável em relação a sua SA, indicando que as interações benéficas das fases remanescente de Pt e WC/WO_x são mantidas após o teste de durabilidade.

Palavras-chaves: célula a combustível, reação redução de oxigênio, catalisadores, carbetos, tungstênio, molibdênio.

Abstract

BOTT-NETO, J. L.: **Study of the electrocatalytic activity of platinum-based catalysts supported on transition metal carbide for the oxygen reduction reaction in acid medium**. 2018. Thesis (doctorate). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Fuel cells are electrochemical devices that produce clean electrical energy. However, their use on large scale is still limited due to the enormous potential losses that occur at the cathode due the slow kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR). Therefore, the development of new catalysts that are commercially viable, present high electrocatalytic activity and great stability for this reaction is still necessary. In this work, the ORR was studied in acid medium on platinum-based electrocatalysts supported on tungsten (WC) and molybdenum (MoC) carbides with different crystalline structures. Carbides were prepared by the thermal decomposition (TDM) and a carburizing (CM) methods and, subsequently used for the preparation of the Pt-carbide type catalysts by the formic acid or sodium borohydride method. These materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), transmission electron microscopy (TEM), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical measurements were performed in acid medium using the thin-layer rotating disk-ring electrode technique. The results of XRD, together with those of TEM, indicate that the MDT and MC provide carbides with cubic (β -WC_{1-x} and δ -MoC) and hexagonal (α -WC and α -Mo₂C) structures with particle size < 2 nm and between 10 and 40 nm, respectively. The Pt-carbide/C catalysts exhibit differences in the specific activity (SA) and mass (MA) for the ORR as a function of structure and composition. All catalysts of the types Pt- β -WC_{1-x}/C, Pt- α -Mo₂C/C, Pt- δ -MoC/C and Pt₂Ni- α -WC/C presented higher SA as compared to Pt/C. The concentration of carbide in the carbon matrix significantly influence the SA, but no tendency was clearly found so to identify a common effect catalysts overall. Among all catalysts, Pt- β -WC_{1-x}40/C and Pt- δ -MoC40/C are 3.6 and 2.5 times more active (SA) compared to the Pt/C catalyst. It was also observed that the predominant ORR mechanism involve $\cong$ 4 electrons per oxygen molecule, and so with negligible production of H₂O₂. In the case of the materials based on Pt- β -WC_{1-x}/C, *in situ* XANES analyzes evidenced a small increase in the Pt 5d-band, occupancy leading to a weaker Pt-OH_x interaction, increasing ORR kinetics as observed. In addition, XPS results show that the improvement in SA is related to a synergistic effect between Pt or Pt₂Ni with WO_x or MoO_x species, except for the Pt₂Ni alloy catalysts, for which the XPS results indicated the presence of some WC on the catalyst surface. Stability tests show that although Pt/C is more active after 12,000 cycles, the Pt- α -WC20/C catalyst is the most stable relative to its SA, indicating that the beneficial interactions of the remaining phases of Pt and WC/WO_x are maintained after the durability test.

Keywords: fuel cells, oxygen reduction reaction, electrocatalysis, carbides, tungsten, molybdenum

Lista de Figuras

Figura 1 - Ilustração representativa de uma célula a combustível de membrana eletrolítica de próton.-----	22
Figura 2 - Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em eletrólito ácido.-----	25
Figura 3 - Mecanismo dissociativo, associativo e peróxido.-----	26
Figura 4 - Mecanismo básico de degradação dos eletrocatalisadores de Pt -----	29
Figura 5 - Estruturas cristalinas: cúbica de corpo centrado (ccc), hexagonal compacta (hc), cúbica de face centrada (cfc) e hexagonal simples (hs).-----	30
Figura 6 - Fluxograma da síntese do carbeto de tungstênio pelo método de decomposição térmica-----	40
Figura 7 - Padrões de XRD dos catalisadores (a) α -WC/C e (b) β -WC _{1-x} . Para efeito de comparação, os padrões de XRD de α -WC (1, JCPDS 89-2727) e β -WC _{1-x} (2, JCPDS 20-1316) também são mostrados.-----	49
Figura 8 - Padrões de XRD dos catalisadores Pt- α -WC/C, Pt- β -WC _{1-x} /C e Pt/C comercial. Para efeito de comparação, os padrões de XRD de Pt (JCPDS 04-0802), também são mostrados.-----	50
Figura 9 - Micrografias dos suportes e dos catalisadores (a) β -WC _{1-x} não suportado em carbono; (b-c) Pt- β -WC _{1-x} 30/C; (d) α -WC30/C; e (e-f) Pt- α -WC30/C. -----	52
Figura 10 - Mapeamento de composição TEM-EDX de (a-c) Pt- β -WC _{1-x} 30/C e (d-f) Pt- α -WC30/C.-----	53
Figura 11 - Imagens de HAADF-STEM do catalisador Pt- α -WC30/C e mapa elementar EDX: Pt em verde e W em amarelo-laranja. -----	54
Figura 12 - Espectros de XANES in situ na borda L ₃ da Pt. Os espectros foram coletados com os eletrodos polarizados em 0,9 V vs. RHE. Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ .-----	54
Figura 13 - Espectros de XPS desconvoluídos nas regiões de energia W 4f e Pt 4f.-----	56
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos dos suportes (a) α -WC/C e (b) β -WC _{1-x} /C. Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturado com Ar. V = 20 mV s ⁻¹ . -----	57
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos dos compósitos (a) Pt- α -WC/C e (b) Pt- β -WC _{1-x} /C. Eletrólito: 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturado com Ar. V = 20 mV s ⁻¹ . -----	59

- Figura 16** - Voltamogramas cíclicos (multiciclos) dos catalisadores de Pt modificados. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com Ar. V = 50 mV s⁻¹. ----- 59
- Figura 17** - Voltamogramas cíclicos de stripping de CO. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com Ar. V = 10 mV s⁻¹. ----- 60
- Figura 18** - Curva de polarização para RRO dos compósitos (a) Pt- α -WC/C, Pt/C e (b) Pt- β -WC_{1-x}/C. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com O₂. V = 10 mV s⁻¹. ω = 1600 rpm. ----- 61
- Figura 19** - Curvas de polarização da RRO na varredura positiva sobre os compósitos (a-c) Pt- α -WC/C e (d-f) Pt- β -WC_{1-x}/C. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com O₂. V = 10 mV s⁻¹.----- 61
- Figura 20** - Gráficos de Levich (inverso da corrente limite, j_{lim} , versus o inverso da raiz quadrada da taxa de rotação, ω) para a RRO dos compósitos Pt- α -WC/C (a-c) e Pt- β -WC_{1-x}/C (d-f). Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com O₂. V = 10 mV s⁻¹. -- 62
- Figura 21** - Padrões de XRD de (a) δ -MoC sintetizado e tratado termicamente e de (b) α -Mo₂C. Para efeito de comparação, os padrões de XRD de MoC (1, JCPDS 89-2868), Mo₂C (2, JCPDS 15-0457) e α -Mo₂C (3, JCPDS 35-0787) também são mostrados; (#) símbolo destaca os principais picos de XRD da fase MoO₂ (JCPDS 01-0615). ----- 68
- Figura 22** - Padrões de XRD para os catalisadores Pt/C, Pt- δ -MoC/C e Pt- α -Mo₂C/C. Para efeito de comparação os padrões de XRD para δ -MoC cúbico (JCPDS 89-2868) e hexagonal α -Mo₂C/C (JCPDS 35-0787) também são mostrados na figura. Símbolo (*) destaca os picos de difração de α -Mo₂C/C. Além disso, as linhas verticais tracejadas correspondem aos padrões de difração de Pt (JCPDS 04-0802). ----- 68
- Figura 23** - Padrões de XRD para os catalisadores Pt/C (vermelho, tracejado) e Pt- α -Mo₂C/C (verde, sólidos). Para efeitos de comparação, o padrão de XRD da α -Mo₂C hexagonal (JCPDS 35-0787) também é apresentado na figura. ----- 69
- Figura 24** - (a) Imagens de TEM e (b) uma ampliação de HRTEM para não suportado δ -MoC/C e (c) imagem de TEM para α -Mo₂C. ----- 71
- Figura 25** - Imagens de TEM (superior) e de HRTEM (inferior) dos compósitos Pt- δ -MoC/C (à esquerda) e Pt- α -Mo₂C/C (direita). As inserções nas figuras superiores mostram as distribuições de tamanho de partícula para cada catalisador. ----- 71
- Figura 26** - Espectros de XPS do Mo 3d e Pt 4f para (a-b) Pt- α -Mo₂C/C e (c-d) Pt- δ -MoC/C, respectivamente. ----- 72

- Figura 27** - Voltamograma cíclico da oxidação de α -Mo₂C/C e δ -MoC/C. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ saturado com Ar. V = 50 mV s⁻¹ ----- 74
- Figura 28** - Varreduras para a RRO do catalisador (a) δ -MoC/C (600 μ g cm⁻²) e (b) α -Mo₂C/C (100 mg cm⁻²). Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com O₂. V = 10 mV s⁻¹. Para efeito de comparação, cruvas em solução livres de O₂ são também dadas na figura (linhas pontilhadas). O gráfico inserido na Figura b corresponde à parcela Tafel calculada a partir da intercepção de Koutechy-Levich (I^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$).----- 75
- Figura 29** - Correntes anel (a e c) e do disco (b e d) obtidos durante a redução do oxigênio no varredura positiva sobre Pt- δ -MoC/C (a e b) e Pt- α -Mo₂C/C (c e d) catalisadores. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com O₂, em diferentes velocidades de rotação. V = 10 mV s⁻¹. Potencial do anel_{Au} = 1,5 V. ----- 78
- Figura 30** - Gráfico Levich (j_{lim}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$) para RRO sobre os catalisadores Pt/C, Pt- δ -MoC/C, Pt- α -Mo₂C/C. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄, saturado com O₂. V = 10 mV s⁻¹. ----- 78
- Figura 31** - (a) Curvas de Tafel calculadas a partir da intersecção do gráfico de Koutechy-Levich (I^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$), as (b) correntes de anel a 1600 rpm para a redução de oxigênio em solução saturada com O₂ e (c) o perfil voltamétrico em solução isenta de O₂, dupla camada corrigida, no varredura positiva. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄. V = 10 mV s⁻¹----- 79
- Figura 32** - (a) difratograma dos suportes WC40/C e WC20/C e para comparação, os padrões de XRD de α -WC/C (1, JCPDS 89-2727) também é mostrado. Para o suporte α -WC/40C: (b) espectro de XPS na região W4f, (c) imagens de TEM de campo claro e (d) de campo escuro. ----- 86
- Figura 33** - Padrões de XRD das amostras: (3) Pt/C, (4) Pt- α -WC20/C, (5) Pt- α -WC40/C, (6) Pt₂Ni/C, (7) Pt₂Ni- α -WC20/C, (8) Pt₂Ni- α -WC40/C. (b) Ampliação na região entre 30° e 50 °. Para fins de comparação, os padrões de (1) α -WC (JCPDS 89-2727) e (2) Pt (JCPDS 04-0802) também são exibidos. ----- 88
- Figura 34** - (a) Imagens de TEM e (b-c) de HRTEM do compósito Pt₂Ni-WC/C; Também são mostrados imagens do (d-e) tratamento realizado no programa Micrografia Digital (Gatan versão 3.211374.0/201.6 – licença livre) para a determinação do espaçamento interplanar e (f) os resultados da análise elementar EDX-TEM.----- 89

- Figura 35** - Imagens de TEM dos compósitos à base de Pt e seus respectivos histogramas: (a) Pt/C, (b) Pt- α -WC20/C, (c) Pt- α -WC40/C, (d) Pt₂Ni/C, (e) Pt₂Ni- α -WC20/C, e (f) Pt₂Ni- α -WC40/C.----- 90
- Figura 36** - Espectros de XPS desconvoluídos nas regiões de energia de Pt 4f e W 4f dos catalisadores sintetizados----- 92
- Figura 37** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com Ar. V = 50 mV s⁻¹. ----- 93
- Figura 38** - Voltamogramas cíclicos de stripping de CO. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com Ar. V = 10 mV s⁻¹. ----- 94
- Figura 39** - Curvas de polarização para a RRO dos catalisadores sintetizados: (a) corrente do anel, (b) corrente do disco, (c) formação de peróxido, (d) número de transferência de elétrons. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado O₂. V = 10 mV s⁻¹. Potencial do anel_{Pt} = 1,3 vs. RHE. ----- 96
- Figura 40** - Curvas de polarização da RRO e gráficos de Koutecký-Levich para os catalisadores Pt- e Pt₂Ni-WC/C. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄. V= 10 mVs⁻¹.----- 97
- Figura 41** - Diagrama de Tafel dos catalisadores obtidos em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com O₂. V = 10 mVs⁻¹. ----- 99
- Figura 42** - Voltamogramas cíclicos obtidos durante o teste de degradação acelerada em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com Ar para os catalisadores (a) Pt/C, (b) Pt- α -WC20/C e (c) Pt₂Ni- α -WC20/C. Velocidade de varredura 50 mVs⁻¹. (d) Curvas de polarização dos catalisadores novos e envelhecidos com eletrólito saturado de O₂ a 10 mVs⁻¹ (ω = 1600 rpm); (e) valores de ECSA relativa e da atividade específica antes e após os testes em porcentagem antes e após os testes de envelhecimento, normalizados / determinado por stripping de CO.----- 102
- Figura 43** - Voltamogramas cíclicos obtidos durante o teste de degradação acelerada Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com Ar. V = 50 mV s⁻¹.----- 102

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Distância entre metal-metal em (nm)	31
Tabela 2 - Métodos de síntese de carbetos.	32
Tabela 3 - Lista de Reagentes.	38
Tabela 4 - Composições químicas dos materiais estimados por EDX (% m/m)	51
Tabela 5 - Energias de ligação nas regiões W 4f _{7/2} e Pt 4f _{7/2} e composição atômica (%) das espécies de Pt na superfície dos catalisadores modificados.	57
Tabela 6 - Performances e parâmetros da RRO para os catalisadores Pt-modificados: ECSA de Pt, b ₁ e b ₂ (coeficientes de Tafel), SA (atividade específica) e MA (atividade mássica) em 0,9 V vs. RHE, e d _{XRD} (tamanho de cristalito).....	63
Tabela 7 - Composição química determinado por EDX (% m/m) para diferentes catalisadores.	70
Tabela 8 - Energia de Ligação Mo 3d _{5/2} e Pt 4f _{7/2} e razão atômica Pt:Mo para as espécies sobre a superfície do catalisador modificado com Pt.	73
Tabela 9 - Parâmetros e performances para os catalisadores modificados com Pt .	79
Tabela 10 - Composição química dos suportes e compósitos à base de Pt determinada por medidas de EDX em fração massa (% m/m).	90
Tabela 11 - Valores de energia de ligação (eV) e composição atômica (% massa / massa, entre parêntese) para as espécies de Pt (região Pt 4f) e tungstênio (W 4f region) sobre a superfície dos suportes e compósitos.	92
Tabela 12 - Parâmetros e performance da RRO dos catalisadores sintetizados: tamanho de cristalito (d _{XRD}), número médio de diâmetro (d _N), número médio de superfície (d _S), número médio de volume (d _V), coeficientes de Tafel (b ₁ e b ₂), área superficial específica (SSA), área eletroquimicamente ativa da Pt (ECSA), corrente cinética e atividade específica em 0,9 V antes e após o teste de degradação acelerada.	98

Lista de Equações

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-; \quad E^0 = 0 \text{ V} \quad (\text{Equação 1})$$

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons 2H_2O; \quad E^0 = 1,23 \text{ V} \quad (\text{Equação 2})$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O; \quad E^0_{\text{cel}} = 1,23 \text{ V} \quad (\text{Equação 3})$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O_2; \quad E^0 = 0,67 \text{ V} \quad (\text{Equação 4})$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O; \quad E^0 = 1,77 \text{ V} \quad (\text{Equação 5})$$

$$2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2; \quad (\text{Equação 6})$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 7})$$

$$n = \frac{2,3RT}{\alpha F} \log i_0 - \frac{2,3RT}{\alpha F} \log \left(\frac{i_d^* i}{i_d - i} \right) \quad (\text{Equação 8})$$

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_f} + \frac{1}{I_{lim}} \quad (\text{Equação 9})$$

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{lim}} \quad (\text{Equação 10})$$

$$I_{lim} = 0,62nFAD_0^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0^* \quad (\text{Equação 11})$$

$$\% H_2O_2 = 100 \left(\frac{\frac{2i_R}{N}}{|i_{lim}| + \left(\frac{i_R}{N}\right)} \right) \quad (\text{Equação 16})$$

$$n = \frac{|4i_{lim}|}{|i_{lim}| + \frac{i_R}{N}} \quad (\text{Equação 17})$$

Lista de Abreviações

CVs	Voltamogramas cíclicos
ECSA	Área superficial eletroquimicamente ativa
E	Potencial
EDX	Espectroscopia dispersiva de raios-X
HER	Reação de desprendimento de hidrogênio
HOR	Reação de oxidação de hidrogênio
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução
MA	Atividade mássica
MC	Método de carburação
MDT	Método de decomposição térmica
PCs	Curvas de polarização
RRO	Reação de redução de oxigênio
SA	Atividade específica
SSA	Área superficial específica
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
XAS	Espectroscopia de absorção de raios-X
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
XRD	Difração de raios-X

Sumário

Agradecimentos	IV
Resumo	V
Abstract	VI
Lista de Figuras	VII
Lista de Tabelas	XI
Lista de Equações	XII
Lista de Abreviações	XIV
CAPÍTULO I	18
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Células a combustível	19
1.2 Células a combustível de membrana de eletrólito polimérico	22
1.3 Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio	24
1.3.1 Eletrocatalisadores à base de platina	27
1.3.2 Carbetos de metais de transição	30
1.3.2.1 Estrutura cristalina	30
1.3.2.2 Síntese de carbetos	32
1.3.2.3 Reatividade dos carbetos e seus derivados	33
Objetivos	36
CAPÍTULO II	37
2 METODOLOGIA	38
2.1 Reagentes	38
2.2 Preparação dos suportes e catalisadores	39
2.2.1 Síntese dos suportes β -WC _{1-x} /C e δ -MoC/C pelo método de decomposição térmica	39
2.2.2 Sínteses dos suportes α -WC/C e α -Mo ₂ C/C pelo método de carburação	40
2.2.3 Síntese dos catalisadores Pt-WC/C e Pt-MoC/C pelo método do ácido fórmico	41

2.2.4 Síntese dos catalisadores Pt- e Pt ₂ Ni- α -WC/C pelo método do boroidredo	42
2.3 Técnicas de caracterização	42
2.3.1 Difratometria de raios-X pelo método do pó (XRD)	42
2.3.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)	43
2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão	43
2.3.4 Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) in situ.....	44
2.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	44
2.4 Estudos eletroquímicos.....	45
CAPÍTULO III	47
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.1 Atividade eletrocatalítica de nanopartículas de platina suportadas carbetos de tungstênio com diferentes fases	48
3.1.1 Caracterização físico-química.....	48
3.1.2 Redução de oxigênio sobre Pt- α -WC/C e Pt- β -WC _{1-x} /C	57
3.1.3 Conclusões Parciais	64
3.2 Atividade Eletrocatalítica de compósitos à base de carbetos de molibdênio de diferentes fases.....	67
3.2.1 Caracterização.....	67
3.2.2 Medidas Eletroquímicas.....	73
3.2.2.1 Redução de oxigenio sobre os suportes de carbeto de molibdênio.....	74
3.2.2.2 Redução do oxigenio sobre os compósitos Pt- δ -MoC/C e Pt- α -Mo ₂ C/C.....	77
3.2.3 Conclusões Parciais	84
3.3 Atividade e estabilidade eletroquímica de catalisadores Pt- e Pt ₂ Ni- α -WC/C ..	86
3.3.1 Caracterização.....	86
3.3.2 Reação de redução de oxigênio	93
3.3.3 Teste de estabilidade dos catalisadores Pt/C, Pt-WC/C e Pt ₂ Ni-WC/C. ...	100
3.3.4 Conclusões Parciais	103

CAPÍTULO IV.....	104
4 CONCLUSÕES GERAIS.....	105
Referências bibliográficas	107

CAPÍTULO I

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A maior parte da demanda energética global é suprida por fontes convencionais como o petróleo, o gás natural e o carvão, que atualmente representam cerca de 87% da matriz energética mundial. Os combustíveis obtidos por meio destas fontes são caracterizados por reservas finitas. Assim, somada a poluição decorrente da queima destes combustíveis em motores a combustão, o desenvolvimento de tecnologia mais eficiente para a produção e armazenamento de energia à base de fontes sustentáveis tornou-se um dos temas mais desafiadores para a química. [1]

Várias fontes de energia renovável, por exemplo, eólicas, solares, hidráulicas, mares, biomassa e geotérmicas, têm sido exploradas e aperfeiçoadas para a produção de eletricidade. A desvantagem principal destes recursos, é que todos eles são intermitentes e normalmente dispersos em relação às instalações isoladas que atualmente fornecem a maior parte da energia elétrica. [2] Neste contexto, as células a combustível representam uma tecnologia chave para a geração de energia elétrica limpa, pois convertem a energia química do combustível (e.g., hidrogênio) em energia elétrica com alta eficiência e, ainda, atenuam a emissão de gases do efeito estufa (e.g. CO₂), quando abastecidas com combustíveis derivados de biomassa (que podem ser hidrogênio, metanol, etanol). [3] Entretanto, o alto custo e a durabilidade das células a combustível continuam a ser uma barreira importante que limitam suas aplicações em larga escala. Portanto, melhorias consideráveis nas tecnologias destes dispositivos são necessárias. No caso das células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFCs, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) é fundamental superar problemas relacionados à estabilidade ainda não adequada dos catalisadores utilizados nos eletrodos e às limitações cinéticas da reação de redução de oxigênio (RRO). [3–6]

1.1 Células a combustível

A demonstração do funcionamento das células a combustível foi feita em meados do século XIX por William Grove, porém, o princípio desta tecnologia foi descoberto por Christian Friedrich Schönbein; sendo uma das mais antigas tecnologias de conversão de energia química em energia elétrica conhecidas pelo

homem. [7] Estes dispositivos são constituídos basicamente por dois eletrodos separados por um eletrólito. Os eletrodos são alimentados com fluxos de gases (ou líquidos, dependendo do tipo de célula) que fornecem o combustível (no compartimento anódico) ou o oxidante (no compartimento catódico). O oxigênio presente no ar é comumente utilizado como oxidante. Por outro lado, apesar do hidrogênio ser frequentemente utilizado como combustível, outras pequenas moléculas orgânicas (alcoóis e hidrocarbonetos) podem ser utilizadas como fontes de energia em algumas células.

As células a combustível são caracterizadas de acordo com a natureza do eletrólito e prestam-se a diferentes tipos de aplicações. Os cinco principais tipos de célula são descritos a seguir:

- **Células a combustível de membrana de eletrólito polimérico:** As PEMFCs foram as primeiras células a serem usadas no espaço pela NASA. Elas operam em baixas temperaturas (50 - 100 °C) e utilizam um eletrólito polimérico sólido (e.g. o Nafion®), que permite a troca de prótons e reduz problemas de corrosão. As PEMFCs são alimentadas com o combustível hidrogênio (ou metanol no caso das DMFC, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*) e possuem uma eficiência de 40 a 50%. [8,9]
- **Célula a combustível alcalina:** As AFCs (do inglês *Alkaline Fuel Cells*) utilizam uma solução de hidróxido de potássio embebido em uma matriz como eletrólito e operam entre 50 e 200 °C. A tecnologia de AFC atinge a mais alta eficiência elétrica (~70%). Isso ocorre porque a RRO é mais rápida em eletrólito alcalino. Porém, sua aplicação ainda é limitada devido à necessidade de gases muito puros, pois a presença de gases de CO₂ destroem o eletrólito. As AFCs foram utilizadas pela NASA em programas espaciais (tais como Gemini e Apollo) e continuam sendo usadas em ônibus espaciais, fornecendo eletricidade e água. [7,8,10]
- **Células a combustível de ácido fosfórico:** As PAFCs (do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cells*) possuem a tecnologia mais avançada em termos de desenvolvimento comercial, fornecendo eletricidade, água e calor para o mundo todo (incluindo cidades, hospitais, shoppings, escolas). O eletrólito da

PAFC é composto de ácido fosfórico embebido em uma matriz (SiC). O sistema opera em temperaturas médias (180 - 220 °C) e produz eletricidade com mais de 40% de eficiência elétrica. Uma das principais vantagens destas células é o fato de poderem ser alimentadas com hidrogênio impuro, além de apresentar construção simples, estabilidade térmica, química e eletroquímica. [7,8]

- **Células a combustível de carbonato fundido:** As MCFCs (do inglês *Molten Carbonate Fuel Cells*) utilizam uma solução líquida de carbonato de lítio, sódio e / ou potássio, embebidos em uma matriz (LiAlO_2) como eletrólito. As MCFCs operam em altas temperaturas (~650 °C). Netas condições, a cinética da RRO é melhorada, eliminando drasticamente a necessidade de cargas altas de catalisadores de metais nobres. Além disso, podem ser abastecidas com diversos tipos de combustíveis, pois as altas temperaturas permitem a reforma interna. As MCFCs atingem uma eficiência elétrica de ~65% (ou ~85% com cogeração), fornecendo entre 10 kW a 2 MW e, portanto, são indicadas principalmente para aplicações de geração de eletricidade. [7,8]
- **Células a combustível de óxido sólido:** As SOFC (do inglês *Solid Oxide Fuel Cells*) usam óxidos sólidos como eletrólito e operam em temperaturas por volta de 1000 °C. São mais estáveis do que as MCFCs, já que nenhum problema de vazamento de eletrólito líquido pode ocorrer. Esta tecnologia possui uma eficiência de geração de energia de ~60% (ou ~85% com cogeração). As SOFCs são indicadas para aplicações de alta potência, incluindo estações de geração de eletricidade centrais, industriais e de larga escala. [7,8]

Dentro deste contexto, em comparação com as PAFCs, MCFCs e SOFCs, as PEMFCs possuem recursos tecnológicos que as tornam leves, de pequeno tamanho e exibem os maiores valores de densidades energéticas e de eficiência elétrica, operando em baixas temperaturas. Portanto, elas são candidatas adequadas para aplicações estacionárias (e.g., residências) ou móveis (e.g., automóveis). No caso dos automóveis, a maioria das grandes empresas trabalham exclusivamente com células

de combustível do tipo PEM, pois elas também possuem excelentes características dinâmicas quando comparadas com outros tipos de células a combustível. [11,12]

1.2 Células a combustível de membrana de eletrólito polimérico

Na **Figura 1** é apresentado um esquema representando uma célula do tipo PEM. No centro, é localizado o elemento básico da célula, o conjunto de membrana-eletrodo, também conhecido como MEA (*membrane electrode assembly*). O MEA é formado por dois eletrodos, o ânodo e o cátodo, separados pela membrana de Nafion®. Os eletrodos são constituídos por uma camada difusora e uma camada catalítica. A camada difusora é composta de um substrato poroso, normalmente é utilizado um papel ou tecido de carbono, que facilita a transferência de reagentes e produtos para camada catalítica. [13,14] Além disso, há também as placas bipolares, que são responsáveis por distribuir os reagentes que, em conjuntos com as placas de vedação, completam o sistema.

Figura 1 - Ilustração representativa de uma célula a combustível de membrana eletrolítica de próton.

Fonte: autoria própria.

Durante o funcionamento de uma PEMPC, o hidrogênio molecular é fornecido no ânodo, onde reage eletroquimicamente, resultando na formação de prótons e elétrons, **Equação 1**: [7,15]

Os prótons produzidos migram por meio do eletrólito ácido em direção ao cátodo, enquanto que os elétrons são forçados através de um circuito externo até o cátodo, como ilustrado na **Figura 1**. Ao mesmo tempo, no compartimento catódico, o oxigênio molecular é fornecido, o qual, em conjunto com os prótons e os elétrons provenientes do ânodo, promove a reação de redução de oxigênio, **Equação 2**: [7,15]

Sendo a reação global dada por (**Equação 3**): [7,15]

Finalmente, a água produzida na camada catalítica do cátodo é transferida por meio da camada difusora para os canais de fluxo e é removida da célula, juntamente com o oxidante (usualmente oxigênio do ar).

A velocidade com que estas reações ocorrem influencia na eficiência do sistema. No caso da reação de oxidação de hidrogênio, que ocorre no ânodo, a cinética é muito rápida em catalisadores à base de Pt. Porém, como dito anteriormente, a RRO apresenta uma cinética lenta. Além disso, outros fatores envolvendo os fenômenos de transferência de calor, transporte de espécies e carga, afetam positivamente ou negativamente a eficiência do sistema. [12] Em resumo, as principais causas da perda de eficiência elétrica em uma célula a combustível são: (i) cinética reacional lenta, principalmente da RRO; (ii) envenenamento do catalisador anódico; (iii) condutividade protônica limitada na camada catalítica dos eletrodos; (iv) permeabilidade efetiva limitada do oxigênio/hidrogênio na camada catalisadora do eletrodo; (v) limitações difusionais do gás na camada difusora do eletrodo. [16] Nas próximas seções focaremos nos problemas relacionados ao item i, ou seja, na redução de oxigênio que ocorre no cátodo da célula.

1.3 Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio

A RRO em superfícies metálicas é uma das reações eletrocatalíticas mais básicas e, sem dúvida, o processo catódico mais importante nas células a combustível. [17] Apesar do enorme esforço experimental e teórico com o intuito de desvendar o mecanismo desta reação, os aspectos da cinética ainda não são completamente compreendidos. A redução de oxigênio é uma reação multi-eletrônica que inclui várias etapas elementares e espécies intermediárias. Dentre os esquemas propostos, o de Wroblowa e colaboradores [18] é o mais comumente utilizado por fornecer um panorama dos caminhos da RRO. De acordo com este esquema, o oxigênio pode ser reduzido após ser adsorvido na superfície do eletrodo por uma via direta, também conhecida como mecanismo de 4-elétrons, na qual a água é formada sem intermediário detectável (ver **Equação 2**) e pela via indireta (ou mecanismo de 2-elétrons), onde o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é formado como espécie intermediária, como descrito pela **Equação 4**: [16,17,19]

Naturalmente, estes dois caminhos podem ocorrer concomitantemente. Caso o peróxido de hidrogênio seja produzido, ele pode ser transportado ao seio da solução e re-oxidado a oxigênio molecular (**Equação 4**), ou permanecer na superfície e ser reduzido à H_2O (**Equação 5**): [16,19]

Alternativamente, o peróxido pode ser reduzido por uma reação não eletroquímica resultando na formação de água e O_2 (**Equação 6**): [16,19]

Portanto, a distinção entre os mecanismos de 4-elétrons e o de 2-elétrons é baseada em se o peróxido de hidrogênio pode ser detectado como intermediário ou não. Esta análise é comumente feita por medidas de eletrodo de disco-anel rotatório.

Para que ocorra a redução do oxigênio molecular, bem como a transferência de elétrons, é preciso primeiramente que as espécies oxigenadas se adsorvam na superfície metálica. [7] As formas pelas quais o oxigênio molecular pode ser adsorvido em superfícies metálica são descritas pelos modelos de Griffith, Pauling e Ponte, conforme representados na **Figura 2**.

Figura 2 - Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em eletrólito ácido.

Fontes: adaptado de TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e aplicações**. 2ª Edição - São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. [20]

Como ilustrado na **Figura 2**, caso a adsorção de oxigênio ocorra de acordo com os modelos de adsorção de Griffith e o de Ponte, o mecanismo da RRO envolverá 4 elétrons. Em contraste, se a adsorção ocorrer via modelo de Pauling, a redução seguirá o mecanismo de 2 elétrons (com o peróxido como produto). Obviamente, estas formas de adsorção podem ocorrer simultaneamente e a predominância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sítios ativos ou, em outras palavras, do material eletrodico e/ou da condição experimental. [20]

Embora os mecanismos de vias direta e indireta sejam frequentemente usados para descrever as vias da RRO, ambos são de fato compostos de uma série de etapas elementares sucessivas envolvendo intermediários reacionais, dado que as reações elementares de transferência de elétrons envolvem a troca de apenas um elétron. [21] Em investigações teóricas do mecanismo da RRO este fato foi explicado

usando uma nomenclatura diferente. Conforme exibido na **Figura 3**, os mecanismos da RRO podem ser: (i) “dissociativos”, em que a quebra da ligação O-O precede a redução com participação dos íons de hidrogênio para formar água; (ii) “associativos”, onde uma etapa de redução precede a quebra da ligação; e (iii) “peróxido” (ou 2º mecanismo associativo), onde duas etapas de redução precedem a quebra da ligação, e que pode prosseguir com ou sem dessorção de intermediários H_2O_2 . [21]

Figura 3 - Mecanismo dissociativo, associativo e peróxido.

Fonte: adaptado de KATSOUNAROS et al. **PCCP**, v. 14, p 7384, 2012. [21]

A esta altura, fica claro, que a via direta é preferível, pois não envolve espécies de peróxido e a eficiência faradaica é maior. Portanto, um dos pontos chave para utilização das células a combustível é justamente superar tais limitações cinéticas da RRO que conduzem a três problemas fundamentais: (i) o sobrepotencial substancial da RRO em densidades de corrente de operação práticas que reduz a eficiência elétrica, tipicamente a cerca de 43 % a 0,7 V (versus rendimento teórico de 83 % no potencial reversível para a RRO – 1,23 V); (ii) a necessidade de grandes cargas de catalisador (Pt), a qual precisa ser reduzida cinco vezes a fim de cumprir os requisitos de custo para aplicações automotivas em grande escala; (iii) dissolução e/ou perda de área superficial de platina no cátodo, que deve ser grandemente reduzida [3]. Portanto, é fundamental a realização de estudos na área de eletrocatalise que visam o desenvolvimento de novos catalisadores mais ativos e estáveis para a RRO.

Os trabalhos experimentais e a modelagem teórica que englobam os estudos da RRO sugerem que a introdução de metais 3d menos nobres podem aumentar a atividade catalítica de catalisadores com superfície à base de Pt e, simultaneamente, reduzir o custo do catalisador. [22–25] Desta forma, cada vez mais a RRO é estudada sobre ligas bi- ou multi-metálicas [26–35] e também em suportes alternativos ao carbono [36–44]. Embora tais esforços conduziram ao desenvolvimento de

catalisadores com melhores desempenhos catalíticos, um grande aumento na atividade catalítica está ainda a ser alcançado e o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores com maior atividade e estabilidade para a RRO é uma área de estudo aberta para mais investigações.

1.3.1 Eletrocatalisadores à base de platina

Nanopartículas (NPs) de platina suportadas em carbono (Pt/C) formam os eletrocatalisadores mais eficazes para a RRO devido à sua maior atividade eletroquímica e estabilidade em eletrólitos ácidos e básicos. Portanto, este metal continua a ser o principal ingrediente da maioria dos catalisadores investigados para a RRO. [45–50] Entretanto, muitas vezes é observado que a atividade catalítica dos eletrocatalisadores baseados em Pt é prejudicada por espécies oxigenadas intermediárias, fortemente adsorvidas na superfície de Pt. [51]

Com base nesta orientação, ao longo destas últimas décadas, um progresso considerável foi alcançado no desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados à base de Pt com superfícies inovadoras. Isso têm sido possível devido aos avanços das metodologias de síntese que permitem controlar o tamanho, composição e forma das NPs metálicas, sendo que todas estas características, somadas as contribuições do suporte, tem um papel muito importante na cinética da RRO. Assim, uma série de abordagens, por exemplo, o uso de ligas nanoparticuladas à base de Pt (Pt-M, M = V, Cr, Co, Fe, Ni) [3,29,52–56], estruturas do tipo núcleo-caroço (*core-shell*) [26,50,57,58], nanopartículas com morfologia controlada [28,31,59–61], e novos suportes (óxidos metálicos, carbetos, nanotubos de carbono, pós de carbono modificado) [36,38,68,39,43,62–67] têm sido investigadas porque representam caminhos viáveis para a produzir catalisadores mais ativos e econômicos para a RRO.

No caso das NPs bimetálicas, a melhora da atividade eletrocatalítica da RRO nestes catalisadores é induzida pela vizinhança dos dois metais distintos, sendo atribuídas aos seguintes efeitos: (i) efeito de conjunto (*ensemble effect*), que surge quando átomos diferentes na superfície, distribuídos de forma individual (ou pequenos aglomerados de átomos); (ii) efeito do ligante, que é causado pela proximidade atômica de dois átomos de metal diferentes que induz a transferência de densidade de carga eletrônica entre os átomos; (iii) e o efeito geométrico, onde o arranjo atômico dos átomos da superfície induz a expansão ou compressão da estrutura (tensão

superficial). Todos estes efeitos geralmente ocorrem simultaneamente e afetam a reatividade catalítica observada. [69,70]

Em particular, as ligas nanoparticuladas do tipo Pt_xCo_{1-x}/C , Pt_xCu_{1-x}/C e Pt_xNi_{1-x}/C emergiram como catalisadores promissores para a RRO em células a combustível de hidrogênio. Oezaslan e colaboradores [54,71] investigaram a estrutura, composição e atividade eletrocatalítica das ligas Pt_xCo_{1-x}/C e Pt_xCu_{1-x}/C para a RRO em meio básico e ácido. Eles observaram que a ciclagem de potencial em meio ácido leva a remoção do metal menos nobre da superfície das partículas, enquanto que o tratamento em meio básico fortalece a formação de óxidos metálicos estáveis nos catalisadores Pt_xCo_{1-x}/C e Pt_xCu_{1-x}/C . Especificamente, quando os catalisadores $PtCo_3$ e $PtCu_3$ são submetidos a ciclagem de potencial em meio ácido, eles exibem cerca de 3-4 vezes maior atividade mássica (MA) em comparação ao catalisador Pt/C . Em contraste, quando a ciclagem de potencial é realizada em meio básico, as atividades mássicas de $PtCo_3$ e $PtCu_3$ são menores para a RRO em comparação ao catalisador Pt/C . [54,71–73]

Alternativamente, as ligas do tipo Pt_xNi_{1-x} mostram-se mais estáveis e ativas para a RRO. Por exemplo, usando um sistema modelo bem definido, Stamenkovic e colaboradores observaram que a superfície do catalisador $Pt_3Ni(111)$ é 10 vezes mais ativo para a RRO que o seu correspondente eletrodo monocristalino $Pt(111)$ e 90 vezes mais ativo que as NPs de Pt/C . [3] Vliet et al. [74] investigaram uma variedade de catalisadores finos de ligas metálicas nanoestruturadas para a RRO e concluíram que o catalisador mais eficiente é uma liga de $Pt-Ni$ com 55% em massa de Pt . O aumento medido da atividade específica (SA) foi maior que uma ordem de magnitude, enquanto o fator de melhora na atividade mássica foi de 2,5 em comparação ao catalisador Pt/C .

Portanto, apesar da alta atividade eletrocatalítica destas ligas para a RRO, a estabilidade intrínseca destes materiais nem sempre é adequada, apresentando problemas críticos de estabilidade, especialmente os materiais do tipo Pt_xCu_{1-x} e Pt_xCo_{1-x} . Além disso, o material utilizado para suportar as NPs metálicas é outro componente que influencia a durabilidade e o desempenho das células a combustível, afetando diretamente a estabilidade destas partículas metálicas. Comumente, o negro de carbono como o Vulcan XC-72, Keitjen e outros são usados como suporte na produção de catalisadores comerciais. Durante o funcionamento normal da célula, o potencial de operação varia de 0,50 a 0,90 V em relação ao eletrodo reversível de

hidrogênio (RHE, *reversible hydrogen electrode*) sendo ligeiramente menos positivo que o potencial de oxidação do carbono e, portanto, trata-se de uma região onde a estabilidade do carbono é relativamente alta. Porém, durante longos períodos de operação, o cátodo pode chegar a valores de 1,50 V vs. RHE, que somados ao efeito de um ambiente ácido corrosivo, causam a decomposição do carbono em CO₂. Esses processos resultam no isolamento, aglomeração e / ou dissolução das nanopartículas metálicas. [75–77]

Figura 4 - Mecanismo básico de degradação dos eletrocatalisadores de Pt

Fontes: Adaptado de DUBAU, L. et al. **Electrochim. Acta**, v. 110, p 273, 2013. [78]

Em relação às nanopartículas, dois mecanismos principais têm sido propostos para descrever a perda de área de superfície de Pt em eletrodos de célula a combustível. (i) migração de cristais e coalescência e (ii) dissolução e redeposição de Pt, como exemplificado na **Figura 4**. O mecanismo de migração de partículas tem implicações para a taxa de crescimento e forma assintótica de distribuição do tamanho de partículas. Esse mecanismo pode ser descrito geralmente pela migração superficial de adátomos no cristal de Pt, movimento 2D de cristais de Pt no suporte de carbono e coalescência quando os cristais se encontram. Por outro lado, o crescimento das nanopartículas de platina via Ostwald ripening, “amadurecimento de Ostwald”, envolve

a dissolução das partículas pequenas de Pt, transporte das espécies dissolvidas e redeposição (redução) das mesmas nas nanopartículas grandes. [79]

Portanto, é evidente a necessidade do desenvolvimento de materiais de suporte mais estáveis que o carbono. É desejado que os novos suportes também promovam maior estabilidade e atividade às nanopartículas metálicas. Nesse sentido, os carbetos de metais de transição (CMTs) têm se mostrados candidatos promissores para tal finalidade. [58,80–86]

1.3.2 Carbetos de metais de transição

1.3.2.1 Estrutura cristalina

Os carbetos de metais de transição são compostos intersticiais de fórmula geral M_xC_y . Eles são definidos desta forma devido ao fato dos átomos de carbono serem incorporados nos interstícios da rede cristalina dos metais. No caso dos metais de transição puros, no geral, os elementos à esquerda da tabela periódica adotam a estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), mas os elementos no centro preferem a estrutura hexagonal compacta (hc) e, mais à direita, a estrutura cúbica de face centrada (cfc) (**Figura 5**). Estas estruturas são as mesmas normalmente observadas nos carbetos de metais de transição [87]

Figura 5 - Estruturas cristalinas: cúbica de corpo centrado (ccc), hexagonal compacta (hc), cúbica de face centrada (cfc) e hexagonal simples (hs).

Fontes: autoria própria.

Essa progressão nas estruturas cristalinas dos metais de transição, bem como as alterações de estrutura observadas nos carbetos em relação aos metais de transição puros, está relacionada com as propriedades eletrônicas dos mesmos. Essas mudanças podem ser explicada pela teoria dos metais de Engel-Brewer [88]. Foi proposto que a estrutura cristalina depende da relação entre o número de elétrons *sp* da camada de valência com o número de átomos metálicos (*e/a*). Quando $e/a = 1 - 1,5$, a estrutura formada é a ccc, que muda para a estrutura hc quando $e/a = 1,7 - 2,1$, e para cfc quando $e/a = 2,5 - 3$. Em outras palavras, pode-se dizer que a presença de átomos de carbono nos interstícios faz com que os carbetos adotem estruturas típicas de metais localizados mais à direita da tabela periódica em relação a seus metais de origem. [87,88].

Outra propriedade cristalográfica que difere os carbetos de seus metais de origem é a distância de ligação metal-metal. Como pode ser visto na **Tabela 1**, a inserção de átomos de carbono resulta numa expansão da rede cristalina. [89] Por exemplo, após a formação de carbetos, as constantes de rede de vanádio são expandidas de 0,26 nm para 0,42 nm e as de tungstênio de 0,27 nm para 0,29 nm, respectivamente. Esse aumento da distância de ligação metal-metal provoca uma contração da banda *d* do metal. Acredita-se que essa contração resultaria em uma maior densidade de estados próximos ao nível de Fermi, modificando a natureza da propriedades catalíticas em relação aos metais de origem. [90] Medições mais recentes de estrutura da banda *d* e cálculos indicaram que a formação de ligações de metal-carbono resulta em redistribuição significativa das densidades de estados desocupados tanto abaixo quanto acima do nível de Fermi. Esses resultados também demonstraram que a redistribuição de densidade dos em carbetos podem variar significativamente para planos orientados diferentemente e para diferentes adsorbatos. [91,92]

Tabela 1 - Distância entre metal-metal em (nm)

Elemento	Ti	V	Nb	Mo	W	Re
Metal	0,30	0,26	0,29	0,28	0,27	0,28
Carbeto	0,43	0,42	0,45	0,30	0,29	0,30

Fontes: adaptado de OYAMA, S. T. **Catal. Today**, v. 15, p. 179, 1992. [89]

1.3.2.2 Síntese de carbetos

Na literatura são reportadas várias metodologias de preparação de carbetos, sendo estas classificadas em três categorias que dependem da forma física e da composição dos produtos obtidos, são elas:

- métodos que geralmente utilizam altas temperaturas e fornecem materiais com baixas áreas superficiais;
- métodos de temperaturas moderadas, que produzem materiais com altas áreas superficiais;
- métodos de preparação de filmes e revestimentos. [87]

Na **Tabela 2**, são listados os métodos das duas primeiras categorias e as suas respectivas reações. Obviamente que estes métodos de sínteses podem ser combinados afim de se obter suportes com diferentes tamanhos e estruturas que, conseqüentemente, apresentaram propriedades físico-químicas e catalíticas distintas.

Tabela 2 - Métodos de síntese de carbetos.

Métodos	Reações
Métodos de baixa área superficial	
(1) Reação direta de metais e não-metais	$M + C \rightarrow MC$
(2) Reação do óxido de metais na presença de carbono sólido	$MO + 2C \rightarrow MC + CO$
(3) Métodos de autopropagação	$M + C \rightarrow MC$
(4) Preparação de cristais individuais	$Co-WC \text{ (fundido)} \rightarrow WC + \dots$
Métodos de alta área superficial	
(5) Reação de metais ou compostos com reagentes de fase gasosa	$M + 2CO \rightarrow MC + CO_2$
(6) Decomposição de vapores de halogenetos metálicos	$MCl + H_xC_y \rightarrow MC + HCl + \dots$
(7) Decomposição de compostos metálicos	$W(CO)_n + H_xC_y \rightarrow WC + H_2O + CO$
(8) Métodos de temperatura programada	$MO_3 + CH_4 + H_2 \rightarrow Mo_2C + \dots$
(9) Utilização de suportes de alta área superficial	$Mo(CO)_6/Al_2O_3 \rightarrow Mo_2C/Al_2O_3$
(10) Reação entre vapor de óxido metálico e carbono sólido	$V_2O_5(gás) + C(sólido) \rightarrow VC + CO$
(11) Métodos de fases líquidas	$MoCl_4(THF)_2 + LiBEt_3H \rightarrow Mo_2C$

Fonte: Adaptado de OYAMA, S. T. et al. Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides. p. 1-27, 1996. [87]

Durante o desenvolvimento deste projeto, os procedimentos de síntese usados incluíram a combinação das metodologias “2” e “8”, ou seja, a reação de óxidos de metais na presença de carbono sólido com métodos de temperatura programada e o método de decomposição de compostos metálicos, “7”. O último

método citado, baseia-se na decomposição de algum composto para produzir o carbetos. Por exemplo, complexos organometálicos de tungstênio e de molibdênio do tipo $M(CO)_6$, $M = W$ ou Mo , podem reagir com hidrogênio e produzir W_2C e Mo_2C , respectivamente. [93] Estas reações podem ser feitas nas fases gasosa, líquida e sólida dependendo dos tipos de compostos usados. Por outro lado, a reação de óxidos metálicos na presença de pó de carbono é feita com e sem hidrocarbonetos. Para isso, pós de óxidos metálicos são misturando ao carbono e tratados termicamente. A transformação direta de óxidos metálicos em carbetos é economicamente vantajosa em relação ao uso de metais, uma vez que a necessidade de reduzir separadamente a fase de óxido é evitada. [87]

1.3.2.3 Reatividade dos carbetos e seus derivados

Os carbetos de metais de transição têm sido foco de muitas pesquisas após o trabalho pioneiro de Levy e Boudart. [94] Eles observaram que o WC apresenta um comportamento catalítico similar à da platina para muitas reações e especularam que tais propriedades catalíticas resultam de sua estrutura eletrônica. [94,95] Desde então, diversos estudos no campo da catálise heterogênea demonstraram que os CMTs exibem boa atividade catalítica para diversas reações químicas, tais como processos de Fischer-Tropsch, hidrogenação, desidrogenação, isomerização de hidrocarbonetos, reforma a vapor de alcoóis, quer na ausência ou presença de nanopartículas de metais nobres (e.g. Pt, Pd e outros). [36,43,96–102]

Os CMTs, em particular os MoC e WC, também apresentam atividade para reações eletrocatalíticas, incluindo as de desprendimento de hidrogênio (HER), oxidação de hidrogênio (HOR) e RRO. [103–108] De modo geral, as NPs de carbetos puros (ou na forma de NPs ancoradas em carbono) são pouco ativos para a RRO em eletrólito básico e menos ativo em eletrólito ácido. [36,109,110] Entretanto, por apresentarem alta resistência mecânica, elevada estabilidade térmica, baixa solubilidade em meio ácido/básico e alta área superfície (dependendo do método de síntese utilizado, ver seção 1.3.2.2), estes materiais foram encontrados como candidatos promissores para serem utilizados como suporte de eletrocatalisadores. [97] Nesse sentido, quando os carbetos são usados como suportes para NPs de metais nobres, alguns estudos mostram que eles formam catalisadores mais estáveis e ativos (RRO, HER, oxidação de alcoóis) em comparação ao catalisador do tipo Pt/C.

[44,111–115] A melhora destas propriedades tem sido atribuída a um efeito sinérgico entre os constituintes dos materiais, onde o carbetos atua como um promotor, aumentando a atividade eletrocatalítica de Pt, Pd e outras ligas. [111] Por outro lado, a maior estabilidade destes catalisadores em potenciais altos, deve-se à maior estabilidade térmica e eletroquímica do WC em comparação ao carbono puro, devido à formação de uma estrutura do tipo caroço-núcleo tendo o WC como núcleo e uma camada rica em WO_x na superfície. [116] Tais camadas ajudam a passivar o núcleo do carbetos contra corrosão aterradora durante o teste eletroquímico e, consequentemente, confere estabilidade a matriz do catalisador. [117]

Além disso, um achado interessante foi a boa resistência ao envenenamento por monóxido de carbono (CO), em especial dos suportes contendo WC e os seus correspondentes catalisadores. [80,118–121] Isso é uma questão chave para o uso de hidrogênio de reforma como combustível para células PEM de baixa e altas temperaturas. [121] Esta tolerância ao CO provavelmente ocorre devido à superfície ativa de WC em direção à dissociação de H_2O para produzir hidroxilas na superfície do catalisador, que são fundamentais para a subsequente oxidação de CO [122], liberando os sítios ativos da Pt.

Com relação a atividade eletrocatalítica, Meg e Shen [123–125] estudaram o efeito da adição de Pt em carbetos de tungstênio e observaram uma atividade 10 vezes maior em Pt- $\text{W}_2\text{C}/\text{C}$ do que em Pt para RRO em meio alcalino, e propuseram a existência de um efeito sinérgico entre W_2C e o Pt. Nos trabalhos de He *et al.* [115] e Guillén-Villafuerte *et al.* [126] verificou-se que a platina suportada em carbetos de molibdênio possui uma atividade cerca 1,6 vezes superior à da platina suportada em carbono para a reação de redução de oxigênio e a oxidação de metanol em meio básico e ácido, respectivamente. Posteriormente, Yan *et al.* [43] observaram que a platina suportada em MoC possui atividade catalítica para RRO cerca de 2,3 vezes maior além de ser mais estável que platina suportada em carbono.

No entanto, apesar de uma série de aplicações em catálise, sabe-se relativamente pouco sobre a estrutura atômica e eletrônica dos planos de superfície e da estrutura maciça dos metais de transição, ou sobre como eles podem determinar as relações entre propriedades, reatividade e estrutura dos diferentes carbetos metálicos. Além disso, alguns destes carbetos, como os carbetos de tungstênio e molibdênio, possuem várias estequiometrias, estruturas cristalinas e morfologias, e sua reatividade para uma reação específica pode ser diferente. Por exemplo,

diferentes propriedades catalíticas para a reação de desprendimento de hidrogênio e para a adsorção e ativação de CO_2 têm sido relatadas para várias fases do carbeto de molibdênio. [127,128] Para a HER, a diferença na atividade é parcialmente explicada em termos da similaridade de densidade de estados desses materiais no nível de Fermi que é semelhante ao da Pt [128] enquanto que para a ativação de CO_2 foi atribuída ao impacto da relação carbono / metal nas propriedades catalíticas desses carbetos. [127]

Também é notado que a reatividade e a estabilidade dos carbetos de tungstênio para as reações de desprendimento de hidrogênio, oxidação de hidrogênio e alcoóis, e redução de oxigênio, dependem da estrutura, fase e forma do carbeto. Por exemplo, foi relatado que o eletrocatalisador WC/C exibe maior atividades eletrocatalítica e estabilidade do que o $\text{W}_2\text{C}/\text{C}$ em meio ácido para oxidação de metanol, [122,129] mas para a reação de desprendimento de hidrogênio, o W_2C exibe melhor desempenho em comparação ao eletrocatalisador WC/C. [130]

Finalmente, estes materiais de carbetos têm potencial para reduzir o uso de metais nobres, enquanto se mantém a mesma eficiência eletroquímica que, por sua vez, reduz o custo do catalisador. [111] Deve ser notado que os carbetos de tungstênio e de molibdênio podem ser preparados com diferentes estruturas cristalinas, morfológicas e tamanhos, porém estas características têm sido relativamente pouco exploradas. Neste trabalho as fases $\alpha\text{-WC}$, $\beta\text{-WC}_{1-x}$, $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ e $\delta\text{-MoC}$ foram avaliados como suporte.

Objetivos

Este trabalho teve como objetivo desenvolver novos eletrocatalisadores à base de nanopartículas de platina e ligas platina-níquel suportadas em carbetos de metais de transição/carbono com diferentes estruturas cristalinas para serem utilizados no cátodo das PEMFCs. Objetivos específicos são: (i) sintetizar suportes derivados de carbetos de tungstênio e de molibdênio com estruturas cúbicas e hexagonais; (ii) sintetizar catalisadores à base de nanopartículas de Pt suportadas em carbetos; (iii) avaliar a atividade dos catalisadores para a reação de redução de oxigênio em meio ácido (HClO_4 e H_2SO_4).

CAPÍTULO II

Metodologia

2 METODOLOGIA

Neste capítulo são descritas as metodologias de síntese dos suportes e eletrocatalisadores, bem como as técnicas de caracterização e os procedimentos eletroquímicos. Nanopartículas de carbeto de tungstênio e de molibdênio com diferentes fases e suportadas em carbono foram sintetizadas por dois métodos. Os carbetos preparados pelo método de decomposição térmica fornecem nanopartículas com estrutura cúbica, [64,65] enquanto que o método de carburação térmica produz nanopartículas de carbeto com estrutura hexagonal. [64,65]

2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados ao decorrer deste trabalho estão listados na **Tabela 3**. Para sintetizar todos os suportes e catalisadores derivados de carbeto, o carbono Vulcan® de procedência XC-72R foi submetido a tratamento térmico em forno tubular a 850 °C em atmosfera de argônio durante 5 horas para remover possíveis impurezas. Os demais reagentes foram utilizados sem tratamentos adicionais. Por fim, todas as soluções aquosas e eletrólitos foram preparados com água ultrapura obtida em um sistema de unidade de purificação de Milli-Q (Milipore Corporation).

Tabela 3 - Lista de Reagentes.

Reagente	Procedência	Pureza / %
Óxido de tungstênio	Sigma-Aldrich	99,5
Óxido de Molibdênio	Sigma-Aldrich	99,5
Hexacarbonil de tungstênio	Sigma-Aldrich	97
Hexacarbonil de molibdênio	Sigma-Aldrich	98
Hexacloroplatinato (IV) de hidrogênio	Sigma-Aldrich	99,99
Nitrato de Níquel	Sigma-Aldrich	99,99
Oleilamina	Sigma-Aldrich	70
Gás N ₂	White Martins	4.6
Gás O ₂	White Martins	2.8
Etanol	Sigma-Aldrich	
Isopropanol	Sigma-Aldrich	
Carbono Vulcan® XC-72R	Cabot-Corp	

Fonte: autoria própria.

2.2 Preparação dos suportes e catalisadores

2.2.1 Síntese dos suportes β -WC_{1-x}/C e δ -MoC/C pelo método de decomposição térmica

Os suportes de carbetos de tungstênio e molibdênio com estrutura cúbica (β -WC_{1-x} e δ -MoC, respectivamente) foram sintetizados por um método de decomposição térmica, baseado no método do poliol com algumas modificações. [131–133] O método consiste na decomposição térmica de um precursor organometálico do tipo M(CO)₆ em oleilamina (M = W ou Mo). O sistema e o fluxograma utilizados na preparação de ambos os carbetos são apresentados na **Figura 6**. Para sintetizar as nanopartículas β -WC_{1-x}, 10 mL de oleilamina (Sigma-Aldrich, 70%) foram adicionados em um balão de fundo redondo de três bocas. O sistema foi pré-aquecido até 200 °C (com taxa de 20 °C min⁻¹) sob atmosfera inerte de nitrogênio e com agitação mecânica. Em seguida, utilizando uma seringa de vidro de 3 mL, foram injetados 0,67 mmol (ou 1,65 mL) de uma solução previamente preparada contendo o precursor W(CO)₆ em tetrahidrofurano (271 mg / 1,8 mL, termostatizada a 70 °C). Imediatamente, a temperatura do sistema foi aumentada até 350 °C (com taxa de 20 °C min⁻¹) e mantido nestas condições por 1 hora, então o sistema foi deixado arrefecer até a temperatura ambiente. Para remover o excesso de oleilamina, álcool isopropílico foi adicionado e a dispersão resultante centrifugada a 11.000 rpm durante 20 min. O sobrenadante foi descartado e as nanopartículas de β -WC_{1-x} foram re-dispersadas em hexano (~1 mL). Este procedimento de limpeza foi repetido várias vezes. Finalmente, o material limpo foi re-dispersado em hexano e estocado.

As nanopartículas de δ -MoC foram sintetizadas por uma metodologia similar. Brevemente, 10 mL de oleilamina e 0,67 mmol do precursor Mo(CO)₆ foram adicionados no balão de fundo redondo. Em seguida, o sistema foi aquecido até uma temperatura de 350 °C sob atmosfera inerte e com agitação constante; então o sistema foi mantido nestas condições por 1 hora e em seguida deixada arrefecer até a temperatura ambiente. Por fim, as nanopartículas δ -MoC foram limpas e estocadas como descrito acima.

As nanopartículas β -WC_{1-x} e δ -MoC foram suportadas em carbono por método de impregnação. Quantidades apropriadas de carbono Vulcan® (XC-72, Cabot Corp.) e nanopartículas de carbeto (β -WC_{1-x} ou δ -MoC) foram adicionados em um becker

contendo no total 50 mL de hexano e isopropanol (1:1). O sistema foi mantido sob agitação constante a temperatura ambiente por 72 horas. Posteriormente, o material foi filtrado e seco na estufa a 60 °C. Os suportes foram preparados para conter 20, 30 e 40% (% massa/massa) de tungstênio em carbono.

Figura 6 - Fluxograma da síntese do carbeto de tungstênio pelo método de decomposição térmica

Fonte: autoria própria.

2.2.2 Sínteses dos suportes α -WC/C e α -Mo₂C/C pelo método de carburação

Os suportes α -WC/C foram preparados pelo método de carburação como descrito na literatura. [65,134] Resumidamente, o método consiste na impregnação do precursor seguido de um tratamento térmico. Aqui, quantidades apropriadas do precursor WO_3 (Sigma Aldrich, 99,5%) foram impregnadas em carbono de alta área superficial (Vulcan XR-72, Cobalt Corp., USA) disperso em 100 mL de etanol sob agitação mecânica, seguido da evaporação do solvente. O pó resultante foi acomodado em um cadinho, transferido para um reator de quartzo, colocado em forno tubular e tratado termicamente a 850 °C por 4 horas em atmosfera CH_4/H_2 (1:1). Em seguida, o suporte α -WC/C recém preparado foi deixado arrefecer até a temperatura ambiente e passivado com uma mistura de 1% de oxigênio em argônio por 12 horas. Os suportes foram preparados para conter 20, 30 e 40% em massa de carga de

tungstênio em carbono, designados aqui como α -WC20/C, α -WC30/C e α -WC40/C, respectivamente.

Os suportes α -Mo₂C/C também foram sintetizados por carburação do precursor metálico MoO₃ (Sigma Aldrich, 99,5%), usando a técnica de redução à temperatura programada (TPR). Primeiramente, o MoO₃ foi impregnado em carbono (Vulcan® XC-72, Cabot Corp., USA) em banho de ultrassom para formar uma suspensão bem dispersa, usando álcool isopropílico como solvente. Depois, o solvente foi completamente evaporado e o material foi seco a 80°C por 12h. O pó resultante foi pré-aquecido em uma atmosfera inerte (Ar) desde a temperatura ambiente até 550°C a uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ e mantido nestas condições por 30 minutos. Subsequentemente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 1 °C min⁻¹ até 750 °C e mantido nestas condições por mais 30 minutos. Os experimentos de TPR foram realizados com um analisador de quimissorção Micrometritics 2900 AutoChem II equipado com um detector de condutividade térmica. Finalmente, uma vez concluído o processo de carburação, o pó α -Mo₂C/C resultante foi resfriado até a temperatura ambiente e passivado por 90 minutos em um fluxo de 2% em volume O₂ em He.

2.2.3 Síntese dos catalisadores Pt-WC/C e Pt-MoC/C pelo método do ácido fórmico

Os eletrocatalisadores do tipo Pt-WC/C e Pt-MoC/C foram preparados pelo método de redução com ácido fórmico. [56,135] Brevemente, o suporte foi disperso em 50 mL de uma solução de ácido fórmico (0,5 mol L⁻¹) e aquecida desde a temperatura ambiente até 80°C sob banho maria com agitação constante. Em seguida, aproximadamente 0,1 mol L⁻¹ de ácido hexacloroplatínico hexahidratado (H₂PtCl₆.6H₂O, Johnson Matthey) foi adicionada gota a gota até que fosse obtido uma quantidade correspondente a 20% em massa de Pt em relação ao suporte. Após a última adição, o sistema foi mantido nestas condições por 30 minutos e então foi deixado resfriar até a temperatura ambiente. A suspensão obtida foi filtrada, lavada com água e o sólido filtrado foi seco em estufa a 80 °C por 12 horas. Também foram preparados catalisadores Pt/C pelo mesmo método.

2.2.4 Síntese dos catalisadores Pt- e Pt₂Ni- α -WC/C pelo método do boroidredo

Nanopartículas de Pt e Pt₂Ni sobre carbeto de tungstênio hexagonal (α -WC/C) foram sintetizadas em duas etapas. Primeiramente os suportes α -WC₂₀/C e α -WC₄₀/C foram sintetizados como descrito na seção 2.2.2. Em seguida, as nanopartículas de Pt e Pt₂Ni (razão atômica Pt/Ni de 2:1) foram preparadas sobre o suporte usando o boroidredo (NaBH₄, Sigma-Aldrich) como agente redutor em glicerol. [136] Para sintetizar o compósito Pt- α -WC/C, o precursor H₂PtCl₆.6H₂O (99.99%, Sigma-Aldrich) foi dissolvido em 50 mL de glicerol e sonicado por 4 horas. Então, 0,2 g de NaBH₄ foi adicionado na mistura, sob forte agitação mecânica por 4 horas em temperatura ambiente (23 $\pm$ 1,0°C). Para remover o excesso de glicerol, a mistura foi centrifugada com água a 8.000 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi descartado e o material foi re-dispersado com água. Este procedimento de limpeza foi repetido 6 vezes e finalmente os compósitos foram secos a 60°C por 12 horas. Os eletrocatalisadores Pt₂Ni- α -WC/C foram preparados pelo mesmo método, porém foi adicionado juntamente com o precursor de Pt o precursor Ni(NO₃)₂.6H₂O (99.99%, Sigma-Aldrich). Os catalisadores foram preparados para conter 20% em massa de Pt.

2.3 Técnicas de caracterização

2.3.1 Difratometria de raios-X pelo método do pó (XRD)

A caracterização estrutural por XRD foi realizada em um difratômetro Rigaku® (modelo ULTIMAT IV) com $k\alpha = 1,5418$ Å. Os difratogramas foram coletados no intervalo de 20 a 90° (2 θ) com uma velocidade de varredura de 1° min⁻¹. O tamanho médio de cristalito foi determinado empregando a formula de Scherrer (Equação 7): [137]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 7})$$

onde D é o diâmetro médio dos cristais na difração do plano de difração em Å; k é uma constante de proporcionalidade que depende da forma da partícula (k = 0,94 para partículas esféricas); λ é o comprimento de onda da radiação usado (Cu, $\lambda = 1,5418$

Å); β é um parâmetro que depende da largura do pico de difração na meia altura medido em radianos; e θ é o ângulo de difração. Os resultados obtidos foram comparados com banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

2.3.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

As determinações da composição química dos suportes e catalisadores foram feitas por medidas EDX em um equipamento EDX Link Analytic (Isis System Series 200) com detector de SiLi Pentafet, resolução de 133 eV a 5,9 KeV, acoplado em um microscópio eletrônico de varredura (Zeiss-Leica / 400, Combridge England). Utilizou-se o padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância de trabalho de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e corrente do feixe de 950 pA. As amostras de interesse foram prensadas sobre o porta amostra de EDX e quatro regiões distintas foram analisadas para obter-se um valor mais expressivo da amostra (por média aritmética).

2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e em alta resolução (HR-TEM) foram feitas nos microscópios JEOL 2100 e FEI Tecnai G2 F20. Os histogramas e o tamanho médio de partícula foram determinados pela contagem de no mínimo 400 partículas. Além disso, em alguns estudos também foram determinados os seguintes parâmetros: valores da média numérica do diâmetro de partícula ($\bar{d}_N = \sum_{i=1}^n n_i d_i / \sum_{i=1}^n n_i$), o diâmetro médio da superfície ($\bar{d}_S = \sum_{i=1}^n n_i d_i^3 / \sum_{i=1}^n n_i d_i^2$), e o diâmetro médio do volume ($\bar{d}_V = \sum_{i=1}^n n_i d_i^4 / \sum_{i=1}^n n_i d_i^3$). [138] A área superficial específica ($SSA_{\bar{d}_V}$, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$) de cada amostra foi calculado assumindo partículas esféricas ($SSA_{\bar{d}_V} = 6000 \times \rho^{-1} \times \bar{d}_V^{-1}$), onde ρ é a densidade da platina ($21,4 \text{ g cm}^{-3}$) ou a densidade da liga Pt_2Ni recalculadas usando as razões Pt:Ni determinadas por EDX ($17,2 \text{ g cm}^{-3}$) e $\bar{d}_V$ foi definido acima. [139]

2.3.4 Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) *in situ*

Os espectros de XAS *in situ* na região do XANES foram obtidos na borda de absorção L_3 da platina. Os experimentos foram realizados em uma célula espectroeletroquímica de três eletrodos, em temperatura ambiente. O eletrodo de trabalho foi preparado na forma de pastilha (5 mg cm^{-2} de Pt); os eletrodos de referência e auxiliar utilizados foram o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE, *reversible hydrogen electrode*) e uma placa de platina, respectivamente. Os espectros de XAS foram coletados com o eletrodo de trabalho polarizado em 0,9 V vs. RHE em eletrólito $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . As medições foram feitas na linha XAFS 1 no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron e as análises dos dados foram realizadas utilizando o pacote de software Athenas Demeter 0.9.24 (lfeffit 1.2.11d).

2.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Os estados de oxidação dos átomos de Pt e W e Mo e a concentração superficial relativa dos materiais foram determinados por XPS. Os resultados de XPS apresentados nas seções 3.1.1 e 3.2.1 foram realizados no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano, Brasil) em um sistema K-alfa raio-X (Thermo Scientific), equipado com um analisador hemisférico 180° , um detector 128 canais e uma fonte de raios-X $\text{Al}_{K\alpha}$ (1486,7 eV). Passos de energia de 1 e 0,1 eV foram usados para coletar os espectros gerais (“*survey*”) e os espectros em alta resolução, respectivamente. Já os experimentos de XPS mostrados na seção 3.3.1 foram feitos em um sistema de espectrometria Scienta Omicron ECSA+ equipado com o analisador hemisférico EA125 e uma fonte de raios-X monocamada $\text{Al}_{K\alpha}$ (1486,7 eV). Este equipamento foi programado com uma passagem de energia de 50 eV e um neutralizador de carga Omicron Cn 10 (com uma energia de feixe de 1,6 eV). Os espectros gerais e de alta resolução foram medidos com um passo de energia de 0,5 e 0,05 eV, respectivamente.

Todos os resultados de XPS foram tratados usando o software *casaXPS* [140]. O eixo espectral de energia foi calibrado em 284,8 eV para o C 1s. Por fim, cada pico foi simulado usando uma função híbrida Gaussiana-Lorentziana (GL30) com a linha de base ajustada pelo método Shirley.

2.4 Estudos eletroquímicos

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos usando um potenciostato Autolab-128N (ou um bipotenciostato, Autolab PGSTAT-30). Uma rede de platina e um RHE foram usados como eletrodo auxiliar e de referência, respectivamente. Um eletrodo disco-anel rotativo (disco de carbono vítreo e um anel de Au ou Pt) foi utilizado como eletrodo de trabalho. O disco de carbono vítreo (área geometria de 0,196 cm²) foi inicialmente polido com alumina (0,05 µM, Buehler) e limpo com isopropanol e água em ultrassom antes de cada experimento. Os eletrodos de trabalho foram preparados adicionando alíquotas de uma dispersão catalítica em isopropanol (~2,0 mg mL⁻¹), também contendo ~0,06% de Nafion® (a partir de uma solução de Nafion® a 5% em peso em isopropanol) preparado em banho ultrassônico. As quantidades de Nafion foram ajustadas para que a camada catalítica tivesse aproximadamente ~2µm de espessura. [141] Todos os eletrocatalisadores contendo Pt, continham uma carga 30 µg_{Pt} cm⁻² (seção 3.1.2) ou 15 µg_{Pt} cm⁻² (seções 3.2.2 e 3.3.2).

As caracterizações eletroquímicas dos materiais eletródicos foram feitas em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (seção 3.1.2) ou 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ (seção 3.2.2 e 3.3.2) a temperatura ambiente (23 ± 1°C). Inicialmente, como procedimento de limpeza, todos os eletrodos foram submetidos a ciclagem de potencial entre -0,05 a 0,2 V vs. RHE. As voltametrias cíclicas foram registradas em soluções saturadas com argônio, enquanto que as medidas de redução de oxigênio foram feitas com a solução saturada de oxigênio com uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ a diferentes velocidades de rotação do eletrodo (400 a 2500 rpm). A formação de peróxido de hidrogênio ao longo da RRO foi monitorado na mesma faixa de potencial pelo eletrodo do anel de ouro ou platina, polarizados em 1,5 ou 1,3 V, respectivamente. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em diferentes intervalos de potenciais. Para os suportes e compósitos de carbeto de tungstênio (seções 3.1.2) as medidas foram realizadas na faixa de 0,05 a 0,8 V e entre 0,05 a 1,0 V, respectivamente. Enquanto que para os suportes e compósitos de carbeto de molibdênio (seção 3.2.2) os testes foram feitos no intervalo de 0,05 a 0,5 V e 0,05 a 1,0 V, respectivamente. Utilizou-se como eletrólito o H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ nos estudos dos materiais eletródicos à base de tungstênio e de molibdênio, respectivamente. As curvas de polarização dos materiais eletródicos de interesse foram medidas no intervalo de 0,2 a 1,0 V por

voltametria cíclica. As curvas foram obtidas com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em nos seus respectivos eletrólitos saturados com oxigênio e em diferentes velocidades de rotação (100 a 2500 rpm).

Estudos de estabilidade (seção 3.3.3) foram conduzidos utilizando um teste degradação acelerada (AST, do inglês *accelerated stress testing*) [142]. Brevemente, o teste consiste em aplicar passos de onda quadrada em 0,6 V e 1,0 V com um tempo de espera de 3 segundos em cada potencial, para até 12000 ciclos. A superfície eletroquímica de Pt (ECSA) dos catalisadores foi determinada por *stripping* de CO e por medidas de voltametria cíclica, obtendo-se previamente as primeiras curvas de polarização da RRO. A determinação da ECSA foi repetida após os 12.000 ciclos, seguida pela obtenção de outras curvas de polarização para a RRO. Para realizar as medidas de *stripping* de CO, inicialmente a solução foi saturada com nitrogênio, e então o CO foi borbulhado por 5 minutos com o eletrodo polarizado a 0,05 V. Após este passo, a solução foi saturada com Ar por 40 minutos e isso foi seguido pela varredura de oxidação de CO.

CAPÍTULO III

Resultados e discussão: Parte 1

Atividade eletrocatalítica de nanopartículas de platina suportadas carbetos de tungstênio com diferentes fases

Fonte: autoria própria.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Atividade eletrocatalítica de nanopartículas de platina suportadas carbetos de tungstênio com diferentes fases

Nesta seção são apresentados os resultados e discussão referentes ao estudo da atividade eletrocatalítica de catalisadores à base de NPs de Pt suportadas em carbetos de tungstênio/carbono (Pt-WC/C). Os carbetos de tungstênio foram sintetizados com diferentes estruturas cristalinas, hexagonal (α -WC) e a cúbica (β -WC_{1-x}), que foram então utilizados como suporte para preparar os catalisadores do tipo Pt-WC/C. As investigações incluem a utilização de nanopartículas de WC com ~2nm de diâmetro (β -WC_{1-x}), utilizadas pela primeira vez para a preparação dos eletrocatalisadores à base de NPs de Pt. Todos os materiais foram caracterizados por XRD, EDX, TEM, HRTEM, XANES *in situ* e tiveram sua atividade catalítica avaliada para a RRO em meio ácido.

3.1.1 Caracterização físico-química

Os suportes de carbeto de tungstênio sintetizados pelos métodos de carburação e de decomposição térmica tiveram suas estruturas e fases cristalinas determinadas por XRD. A **Figura 7** mostra os padrões de XRD dos carbetos de tungstênio sintetizados. Para os materiais preparados pelo método de carburação, **Figura 7a**, os picos de difração centrados nas posições $2\theta = 31,5^\circ, 35,6^\circ, 48,2^\circ, 64,3^\circ, 64,4^\circ, 73^\circ, 75,6^\circ, 76,8^\circ$ e $84,2^\circ$ correspondem aos planos cristalográficos (001), (100), (101), (110), (002), (111), (200), (120) e (201) do WC com estrutura hexagonal (JCPDS 89-2727), pertencendo ao grupo espacial P-6m2, designado como α -WC. [97,130,143] Um pico largo localizado próximo de $2\theta = 25^\circ$, que apresenta intensidade crescente com o aumento do conteúdo de carbono na amostra, corresponde ao plano de reflexão (002) da estrutura hexagonal do carbono.

Na **Figura 7b**, a ausência de picos nítidos de difração indica domínios cristalinos muito pequenos para o suporte δ -WC_{1-x} e, portanto, não evidencia uma estrutura bem definida, sugerindo que existe uma nanoestrutura amorfa ou de dimensão muito pequena. Para confirmar a presença da fase β -WC_{1-x} por XRD, o suporte foi submetido a um tratamento térmico a 500 °C sob atmosfera inerte durante 12 horas, de modo a promover a cristalização do suporte. Depois disso, os picos

originalmente largos dos carbetos de tungstênio tornaram-se mais definidos, em torno de $2\theta = 37^\circ$ (111), 43° (200), 62° (220), 74° (311) e 78° (222) que correspondem a fase cúbica $\beta\text{-WC}_{1-x}$ (JCPDS 20-1316), e pertence ao grupo Fm-3m. Os valores do tamanho médio de cristalito, determinado pela equação de Scherrer, para os suportes $\alpha\text{-WC}_{20}/\text{C}$, $\alpha\text{-WC}_{30}/\text{C}$, $\alpha\text{-WC}_{40}/\text{C}$, no plano de reflexão (101), e para o suporte $\beta\text{-WC}_{1-x}$, no plano de reflexão (220), resultaram em 9,8, 9,2, e 10,5 e 1,6 nm, respectivamente.

Figura 7 - Padrões de XRD dos catalisadores (a) $\alpha\text{-WC}/\text{C}$ e (b) $\beta\text{-WC}_{1-x}$. Para efeito de comparação, os padrões de XRD de $\alpha\text{-WC}$ (1, JCPDS 89-2727) e $\beta\text{-WC}_{1-x}$ (2, JCPDS 20-1316) também são mostrados.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

Figura 8 exibe os padrões de XRD dos compósitos de carbeto de tungstênio-platina. Aqui também, o pico de difração localizado em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ corresponde ao plano cristalográfico (002) da estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC-72R, enquanto que os picos de difração centrados em $2\theta = 39,7^\circ$, $45,5^\circ$, $67,3^\circ$, $81,4^\circ$ são atribuídos aos planos, (111), (200), (220), (311) da platina, respectivamente, [77] característicos da estrutura cristalina cúbica de face centrada de platina metálica (Pt JCPDS 04-0802). O tamanho médio de cristalito foi estimado

para todos os catalisadores pela equação de Scherrer, no plano de reflexão $39,7^\circ$, resultou em um valor de $\sim 3,7 \pm 0,5$ nm.

Nos difratogramas de Pt- α -WC/C, **Figura 8**, as características da fase α -WC/C são aparentes e, como esperando, com as intensidades dos picos proporcionais ao teor do WC. Para os catalisadores suportados em β -WC_{1-x}, observa-se ausência das características do carbeto, de acordo com os picos de intensidade baixa de sua fase amorfa / nanocristalina, conforme observado na **Figura 8**. A possibilidade de ocorrência de alterações químicas da fase β -WC_{1-x} formando WO_x, durante o processo de deposição de Pt, é discutido logo abaixo.

Figura 8 - Padrões de XRD dos catalisadores Pt- α -WC/C, Pt- β -WC_{1-x}/C e Pt/C comercial. Para efeito de comparação, os padrões de XRD de Pt (JCPDS 04-0802), também são mostrados.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

A **Tabela 4** lista os resultados das análises de EDX dos suportes e catalisadores recém-preparados (α -WC/C, β -WC_{1-x}/C, Pt- α -WC/C e Pt- β -WC/C). Como mencionado anteriormente, as medições foram feitas pela média de dados de pelo menos quatro regiões diferentes de cada amostra. Para os suportes α -WC/C, as concentrações de tungstênio encontradas estão próximas dos valores nominais, que são 20, 30 e 40% em massa. Estes resultados indicam que não ocorreu sublimação do precursor WO₃ durante o processo de carburação. Em contraste, a diferença entre as medidas de concentrações de tungstênio em β -WC_{1-x}/C, revela perda de W,

provavelmente porque ocorreu incompleta fixação das nanopartículas β -WC_{1-x} no substrato de carbono Vulcan durante a preparação do suporte β -WC_{1-x}/C. Por outro lado, a concentração de W nos compósitos Pt- α -WC/C sugerem que há uma perda significativa de W durante o processo de deposição de Pt, para ambos os grupos de catalisadores. As concentrações de platina nos compósitos foram todas muito próximas das definidas pelo conteúdo nominal de 20%.

Tabela 4 - Composições químicas dos materiais estimados por EDX (% m/m)

Catalisador	Estimado por EDX			Conteúdo nominal		
	Pt	W	C	Pt	W	C
α -WC20/C		19,8 $\pm$ 0,8	80,2		20	80
α -WC30/C		27,7 $\pm$ 2,9	72,3		30	70
α -WC40/C		35,3 $\pm$ 1,8	64,7		40	60
β -WC _{1-x} 20/C		10,9 $\pm$ 1,4	89,1		20	80
β -WC _{1-x} 30/C		16,2 $\pm$ 1,1	83,8		30	70
β -WC _{1-x} 40/C		23,4 $\pm$ 1,9	76,6		40	60
Pt- α -WC20/C	18,3 $\pm$ 0,9	15,7 $\pm$ 0,8	66,0	20	16	64
Pt- α -WC30/C	19,9 $\pm$ 0,8	23,4 $\pm$ 0,9	56,7	20	24	56
Pt- α -WC40/C	18,9 $\pm$ 0,5	30,8 $\pm$ 1,3	50,3	20	32	48
Pt- β -WC _{1-x} 20/C	19,2 $\pm$ 0,8	8,6 $\pm$ 0,9	72,2	20	16	64
Pt- β -WC _{1-x} 30/C	18,7 $\pm$ 0,9	13,8 $\pm$ 0,7	67,5	20	24	56
Pt- β -WC _{1-x} 40/C	18,5 $\pm$ 1,0	16,9 $\pm$ 1,2	64,6	20	32	48
20% Pt-Etek/C	21,1 $\pm$ 0,4		78,9	20		80

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

As imagens de TEM foram obtidas para investigar a distribuição de tamanho de partículas dos eletrocatalisadores preparados, e estes resultados são mostrados na **Figura 9**. Para o suporte β -WC_{1-x}/C, **Figura 9a**, a imagem de TEM mostra a formação de nanopartículas esféricas com tamanho médio de 1,3 $\pm$ 0,2 nm. Para os suportes α -WC/C, **Figura 9d**, embora a presença da fase α -WC tenha sido confirmada por XRD e EDX, não é possível diferenciar o carbono da fase carbeto nas micrografias. Isto é por causa da grande similaridade de contraste entre o WC e C. Para os compósitos Pt- β -WC_{1-x}/C (**Figura 9b**) e Pt- α -WC/C (**Figura 9e**), as imagens de TEM mostram uma boa dispersão de nanopartículas de platina nos suportes. No caso de Pt- β -WC_{1-x}30/C, nenhuma evidência da presença da fase β -WC_{1-x} é fornecida pela imagem, provavelmente por causa da pequena resolução e baixo contraste de carbono/carbeto na imagem e/ou devido às alterações morfológicas/químicas que

ocorreram nas partículas β -WC_{1-x}/C durante a preparação do catalisador, como mencionado acima. Os correspondentes histogramas nas **Figuras 9b-e** mostram que os tamanhos médios de partículas de Pt são $2,9 \pm 0,5$ e $3,5 \pm 0,5$ nm para o Pt- β -WC_{1-x}30/C e Pt- α -WC30/C, respectivamente (determinados com base na contagem de 400 partículas selecionadas aleatoriamente), corroborando com os dados de XRD. A imagem HRTEM dos compósitos são mostradas nas **Figuras 9c e 9f**. Observa-se que os espaçamentos interplanares possuem distâncias de 0,23 nm, 0,246 nm e 0,25 nm, que correspondem aos planos cristalográficos de Pt (111), β -WC_{1-x} (111) e α -WC (100 ou 010, $d_{100} = d_{010}$) [77,144], respectivamente.

Figura 9 - Micrografias dos suportes e dos catalisadores (a) β -WC_{1-x} não suportado em carbono; (b-c) Pt- β -WC_{1-x}30/C; (d) α -WC30/C; e (e-f) Pt- α -WC30/C.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

Os resultados do mapeamento da composição obtidos por TEM-EDX para os materiais Pt- β -WC_{1-x}30/C e Pt- α -WC30/C são apresentados na **Figura 10**. As imagens mostram que nas regiões onde o tungstênio é pouco observado, a concentração da platina é muito baixa, o que indica que as nanopartículas de Pt incorporadas pelo método de redução por ácido fórmico são largamente depositadas próximas às nanopartículas de WC. Um fato semelhante foi observado pelo grupo de Woo, onde

verificou-se que a deposição de Pt por redução com método de NaBH_4 também ocorreu preferencialmente sobre o WC e não sobre o carbono. [39]

Figura 10 - Mapeamento de composição TEM-EDX de (a-c) $\text{Pt-}\beta\text{-WC}_{1-x}\text{30/C}$ e (d-f) $\text{Pt-}\alpha\text{-WC30/C}$.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

Na **Figura 11** são apresentadas imagens de HAADF-STEM do catalisador $\text{Pt-}\alpha\text{-WC30/C}$ e o mapa elementar EDX, obtidas utilizando um microscópio com módulo HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmissiton Electron Microscope), no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNnano). Estas imagens possuem melhor resolução e, portanto, fornecem evidências claras que a deposição de Pt, pelo método do ácido fórmico, ocorre preferencialmente sobre o W em relação ao carbono.

Medidas de XANES *in situ* foram feitas na borda L_3 da Pt (11.564 eV) para investigar possíveis influências do carbeto de tungstênio nas propriedades eletrônicas da platina, os resultados estão na **Figura 12**. Os espectros de XANES na borda L_3 da Pt correspondem a transição eletrônica de $2p_{3/2}$ para os estados 5d, com a magnitude da borda de absorção ou linha branca localizada em aproximadamente a 5 eV acima

da borda, diretamente relacionada à ocupação eletrônica da banda 5d. Um pico mais intenso corresponde a uma ocupação menor e vice-versa. [145]

Figura 11 - Imagens de HAADF-STEM do catalisador Pt- α -WC30/C e mapa elemental EDX: Pt em verde e W em amarelo-laranja.

Fonte: autoria própria.

Figura 12 - Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt. Os espectros foram coletados com os eletrodos polarizados em 0,9 V vs. RHE. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

Como esperado, os resultados na **Figura 12** para os catalisadores de Pt-WC/C evidenciam o aparecimento de uma borda de absorção localizada em 0,02 keV, que está relacionada à borda L_2 de W ($E^0 = 11544$ eV) contida em WC e/ou eventualmente em espécies WO_x . [146] Aqui, também observa-se que a pré-borda de absorção L_2 do W apresenta maior intensidade para os compósitos do tipo α -WC/C comparação aos β -WC_{1-x}/C, devido ao maior teor de tungstênio no primeiro, conforme indicado pela dados de EDX. Todos os compósitos Pt-WC/C apresentaram diminuição na magnitude da linha branca da platina comparados a Pt/C comercial, entretanto a diminuição para os compósitos Pt- α -WC/C é mais pronunciada, o que indica maior ocupação de elétrons da banda 5d da Pt. Portanto, os dados sugerem que ocorreu uma transferência de elétrons do WC para a banda 5d da Pt, que é mais significativo no caso do α -WC/C. Aqui, deve notar-se que essas medidas foram realizadas a 0,9 V vs. RHE, onde a superfície da partícula de Pt está coberta com espécies de oxihidróxidos. [147,148] Como mostrado anteriormente para Pt/C, tais espécies causam um esvaziamento da banda 5d da Pt (ou seja, um aumento da intensidade da linha branca), e isso é claramente observado aqui para Pt/C e Pt- β -WC_{1-x}/C. [36,145,147,149] Porém, para o catalisador Pt- α -WC/C, esse fenômeno é sensivelmente reduzido devido ao efeito predominante da transferência de elétrons de WC para Pt, como se vê a partir dos resultados da **Figura 12**.

A **Figura 13** exibe os espectros de XPS das bandas Pt_{4f} e W_{4f} de diferentes amostras. Nas **Figura 13a-c** foram considerados para as análises os estados de oxidação W^{6+} e W^{4+} . Na **Figura 13a**, o dubleto em 31,14 eV ($W_{4f_{7/2}}$) e 33,32 eV ($W_{4f_{5/2}}$) observado para o suporte α -WC40/C é inequivocadamente atribuído à estrutura WC. [97,150–152] No entanto, para os catalisadores Pt- α -WC/C (**Figura 13b**) e Pt- β -WC_{1-x}/C (**Figura 13c**) os espectros de XPS mostram que neste catalisador existe apenas óxidos de tungstênio na superfície das partículas WC. Os espectros desconvoluídos revelam que W^{6+} (WO_3) é a espécie de superfície predominante com uma contribuição significativa de W^{4+} (WO_2) para ambos os compósitos. Desta forma, os resultados de XPS sugerem que o processo de deposição de platina sobre os carbeto tanto de fase cúbica como hexagonal ocasiona a oxidação da superfície das partículas destes suportes.

Figura 13 - Espectros de XPS desconvoluídos nas regiões de energia W 4f e Pt 4f.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

Na região de energia de Pt 4f dos catalisadores Pt/C, Pt- α -WC40/C e Pt- β -WC $_{1-x}$ 40/C, os estados de oxidação Pt^{4+} , Pt^{2+} e Pt^0 foram considerados nas análises de desconvolução. Os espectros de XPS desconvoluídos (**Figura 13d-f**) mostram que todos os catalisadores têm o Pt^0 como espécie majoritária na superfície das partículas de Pt. Além disso, as concentrações de Pt^0 nos compósitos Pt- α -WC40/C e Pt- β -WC $_{1-x}$ 40/C são maiores em comparação ao catalisador Pt/C, **Tabela 5**.

Como mencionado acima, o processo de deposição da platina sobre os suportes pode ser o responsável pela oxidação observada na superfície dos suportes WC, seja por contato com o precursor de Pt ou com outros componentes presentes na solução de síntese a 80°C. Desta forma, as espécies de WO_x na superfície das partículas de WC podem ter influenciado o grau de oxidação dos átomos de Pt diminuindo as quantidades de Pt^{2+} e Pt^{4+} nos compósitos, conforme observado na

Tabela 5. Estas diferenças entre os valores relativos, dos diferentes estados de oxidação da Pt, já foram observados em alguns catalisadores à base de Pt (pura e ligas) suportadas em óxidos metálicos e/ou carbono. [148–150]

Tabela 5 - Energias de ligação nas regiões W 4f_{7/2} e Pt 4f_{7/2} e composição atômica (%) das espécies de Pt na superfície dos catalisadores modificados.

Catalisador	Pt 4f _{7/2} / eV			W 4f _{7/2} / eV	
	Pt ⁰	Pt ²⁺	Pt ⁴⁺	W ⁶⁺	W ⁴⁺
Pt/C	71,69 (49)	72,63 (34)	73,98 (16)		
Pt- α -WC/C	71,66 (75)	72,66 (15)	74,02 (10)	36,32 (56)	35,64 (44)
Pt- β -WC _{1-x} /C	71,70 (67)	72,79 (36)	73,33 (8)	36,32 (58)	35,64 (42)

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

3.1.2 Redução de oxigênio sobre Pt- α -WC/C e Pt- β -WC_{1-x}/C

Na **Figura 14** estão apresentados os voltamogramas cíclicos (CVs) obtidos para os suportes α -WC/C (**Figura 14a**) e β -WC_{1-x}/C (**Figura 14b**) em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com Ar. Para ambos os suportes, observa-se que o carbeto de tungstênio é facilmente oxidado a partir de 0,9 V vs. RHE, que é ligeiramente superior aos valores relatados na literatura. [97,118,153] Com o processo de ciclagem de potencial, quanto mais WC é oxidado, maior é o recobrimento da superfície por espécies WO₃, resultando na gradual diminuição da corrente, conforme observado na **Figura 14**.

Figura 14 - Voltamogramas cíclicos dos suportes (a) α -WC/C e (b) β -WC_{1-x}/C. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com Ar. V = 20 mV s⁻¹.

Fonte: autoria própria.

A **Figura 15** exibe os CVs, dos catalisadores de Pt suportados em WC/C, coletados em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 saturado com Ar. Para ambos os compósitos, a presença de nanopartículas de WC modifica um pouco o perfil voltamétrico da Pt quando comparado ao catalisador Pt/C, independentemente do método de preparação, exibindo comportamentos semelhantes ao da platina policristalina lisa em eletrólito ácido. [118] Todos os CVs exibem as seguintes características: (i) processos de adsorção e dessorção de hidrogênio em Pt entre 0,05 e 0,4 V vs. RHE; (ii) a região de dupla camada entre 0,4 e 0,65 V vs. RHE; (iii) e a região de formação / redução de óxidos em potenciais acima de 0,65 V vs. RHE. De acordo com publicações anteriores, [97,118] têm sido proposto que a deposição de platina aumenta a estabilidade do carvão de tungstênio, uma vez que nenhum processo de oxidação de WC é observado na faixa de 0,6 a 0,8 V nos voltamogramas cíclicos da **Figura 15**. Porém, aqui, as medidas de XPS mostram que a superfícies das partículas de WC são oxidadas durante o processo de deposição de Pt, de modo que os processos de oxidação específicos do WC não são observados porque as superfícies das partículas de carvão já estão na forma WO_3 e WO_2 . Evidências da presença destes óxidos também são dadas pelo ombro anódico nos CVs dos catalisadores de Pt-WC em potenciais em torno de 0,35 V – 0,40 V, [62,153–155] atribuídos à intercalação de hidrogênio em WO_x formando a espécie tungstato de bronze. [62,82,154,155] Assim, qualquer alteração na atividade destes compósitos para a RRO em comparação com a atividade Pt/C (ver abaixo) deve ser atribuída a alguma interação favorável entre Pt e uma cobertura de WO_3 em um núcleo de WC, que verdadeiramente forma a estrutura das partículas do substrato de WC.

Nas **Figuras 15 e 16**, verifica-se que as características do bronze de tungstato são sobrepostas às características de Pt-hidrogênio, o que significa que o uso desta região do CV pode não ser apropriado para a determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA) de Pt e, por essa razão, este parâmetro foi determinado aqui por medidas de *stripping* de CO, **Figura 17**. Estes resultados são apresentados na **Tabela 6** em termos ECSA de Pt. Os resultados indicam área superficial de Pt consideravelmente menor nos eletrodos formados com os substratos de WC, particularmente o $\text{Pt-}\beta\text{-WC}_{1-x}/\text{C}$, embora todos os catalisadores contenham aproximadamente as mesmas cargas e tamanhos de partículas de Pt. Apesar de não ser quantitativo, esses resultados também concordam com a diminuição da intensidade das características de adsorção/dessorção de hidrogênio observada para

os catalisadores Pt-WC/C (**Figura 15**). Essas observações estão em conformidade com as de investigações anteriores, onde se observa que espécies de tungstatos são depositados sobre Pt, bloqueando parcialmente a superfície das partículas deste metal. [62]

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos dos compósitos (a) Pt- α -WC/C e (b) Pt- β -WC_{1-x}/C. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com Ar. V = 20 mV s⁻¹.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos (multiciclos) dos catalisadores de Pt modificados. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com Ar. V = 50 mV s⁻¹.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos de *stripping* de CO. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com Ar. V = 10 mV s⁻¹.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

As **Figuras 18 e 19** mostram as curvas de polarização (PCs) obtidas a 1600 rpm para a RRO em Pt/C-comercial e nos catalisadores Pt-WC/C, em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com oxigênio. Como pode ser verificado, todos os catalisadores exibem PCs típicas, como normalmente observada para a RRO em Pt/C. A reação começa em cerca de 1,0 V e as correntes limites de difusão são atingidas em $E < 0,6$ V em todos os casos. Na faixa de potencial de 0,9 a 0,6 V, é observado o controle cinético misto (ativação e difusão). Conforme ilustrado nas **Figuras 18 e 19**, existe uma correlação linear entre a corrente limite em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo, em concordância com a equação de Levich. [141,156] Os coeficientes angulares dos gráficos de Levich evidenciaram uma via de 4 elétrons para a RRO em todos os catalisadores, em concordância com muitos resultados publicados anteriormente para esta reação em meio ácido. [42,82] Além disso, as semelhanças dos valores da densidade de corrente limite de difusão, **Figura 20**, são consistentes com essa descoberta para todos os catalisadores.

Figura 18 - Curva de polarização para RRO dos compósitos (a) Pt- α -WC/C, Pt/C e (b) Pt- β -WC_{1-x}/C. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com O₂. $V = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $\omega = 1600 \text{ rpm}$.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

Figura 19 - Curvas de polarização da RRO na varredura positiva sobre os compósitos (a-c) Pt- α -WC/C e (d-f) Pt- β -WC_{1-x}/C. Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com O₂. $V = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

Figura 20 - Gráficos de Levich (inverso da corrente limite, j_{lim} , versus o inverso da raiz quadrada da taxa de rotação, ω) para a RRO dos compósitos Pt- α -WC/C (a-c) e Pt- β -WC_{1-x}/C (d-f). Eletrólito: 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturado com O₂. V = 10 mV s⁻¹.

Fonte: BOTT-NETO et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

Análises comparativas da atividade eletrocatalítica dos diferentes materiais foram realizadas usando diagramas de Tafel, construídos a partir das curvas de polarização da **Figura 18** com as correntes da RRO do disco corrigidas pelo transporte de massa. [157] A expressão que descreve a equação de Tafel corrigida pelo transporte de massa é dada pela **Equação 8**: [158]

$$\eta = \frac{2,3RT}{\alpha F} \log i_0 - \frac{2,3RT}{\alpha F} \log \left(\frac{i_d * i}{i_d - i} \right) \quad (\text{Equação 8})$$

onde η é o sobrepotencial, i_0 é a densidade de corrente de troca, i a densidade de corrente no disco, i_d a densidade de corrente limite, e α o coeficiente de transferência catódico, R, T, F apresentam o significado usual. Estes diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa e com as correntes normalizadas pela ECSA de Pt estão inseridos nas **Figuras 18a-b**.

Como normalmente visto para Pt/C, [62,105,129,151,153] os diagramas de Tafel nas **Figuras 18a-b** exibem dois domínios lineares, com coeficientes angulares

(coeficientes de Tafel) de aproximadamente 70-80 e 120 mV dec⁻¹ (**Tabela 6**) para as regiões de baixas (b1) e altas (b2) densidades de corrente (ou equivalentemente a baixos e altos sobrepotenciais), respectivamente. Coeficiente de Tafel próximo de 60 mV dec⁻¹ tem sido observado quando a primeira transferência de carga é o passo determinante da velocidade da RRO que ocorre nas condições de adsorção de Temkin, em potenciais onde a superfície da Pt é amplamente recoberta por óxidos. Em contraste, uma inclinação de 120 mV dec⁻¹ aparece quando a superfície da platina está livre desses óxidos (potencial de eletrodo baixo). Desta forma, os presentes resultados sugerem a ocorrência de mecanismo de RRO e etapas determinantes de velocidade similares para todos os catalisadores suportados em WC, como tipicamente observado para materiais baseados em Pt.

Tabela 6 - Performances e parâmetros da RRO para os catalisadores Pt-modificados: ECSA de Pt, b1 e b2 (coeficientes de Tafel), SA (atividade específica) e MA (atividade mássica) em 0,9 V vs. RHE, e D_{XRD} (tamanho de cristalito).

Catalisadores	ECSA (cm ²)	b ₁ (mV dec ⁻¹)	b ₂ (mV dec ⁻¹)	SA 0.9V (μA cm ⁻² _{real})	MA 0.9 V (mA mg ⁻¹ _{Pt})	D _{XRD} (nm)
Pt-α-WC20/C	2,3	76	122	68	10	3,6 ± 0,5
Pt-α-WC30/C	1,7	84	126	54	8	4,1 ± 0,5
Pt-α-WC40/C	1,9	78	121	52	8	4,0 ± 0,5
Pt-β-WC20/C	0,9	76	125	56	4	3,7 ± 0,5
Pt-β-WC30/C	0,7	68	119	198	7	
Pt-β-WC40/C	0,8	68	117	204	10	
20% Pt/C ^a	4,0	74	120	56	17	2,7 ± 0,5
20% Pt/C ^b		63	120	35	23	3,7 ± 0,5

^a Pt/C comercial (E-Tek). ^bA. Paulus, et al. **J. Electroanal. Chem.**, 2001, v. 495, p. 134-145.

Fonte: BOTT-NETO et al. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 42, p. 20677, 2017. [64]

Valores da atividade mássica (corrente/massa de Pt no eletrodo) e a atividade específica (corrente/ECSA) para a RRO obtidos em 0,9 V vs RHE estão incluídos na **Tabela 6**. No que diz respeito à atividade mássica, os resultados inseridos na **Figura 18a** e na **Tabela 6** mostram que ambos os catalisadores suportados em WC/C apresentam desempenhos menores do que Pt/C, com a atividade mássica seguindo a sequência Pt/C > Pt-β-WC_{1-x}/C ~ Pt-α-WC/C. Por outro lado, os resultados mostram que a atividade específica dos compósitos (**Figura 18a** e **Tabela 6**) são dependentes da estrutura cristalina do carbeto empregado como suporte. Os compósitos de carbeto de tungstênio-Pt com fase cúbica (Pt-β-WC_{1-x}/C) apresentam maior

desempenho do que o Pt/C, exibindo valores de atividades específicas crescentes com o aumento do teor de carbeto de tungstênio, enquanto que para todos catalisadores Pt- α -WC/C as atividades específicas são semelhantes à de Pt/C. Em resumo, os resultados indicam a seguinte sequência para a atividade específica dos catalisadores: Pt/C $\approx$ todos os Pt- α -WC/C $\approx$ Pt- β -WC_{1-x}20/C < Pt- β -WC_{1-x}30/C < Pt- β -WC_{1-x}40/C.

Uma vez que o WC/C não apresenta atividade significativa para a RRO em meios ácidos, considera-se que o RRO ocorre apenas nos átomos de Pt. Para os compósitos Pt- α -WC/C, observa-se uma diminuição significativa na intensidade de absorção nos espectros XANES da Pt em comparação com o Pt/C comercial, e que está relacionada à transferência de elétrons do WC para a banda 5d da Pt. Assim, os dados sugerem que o menor desempenho desses catalisadores para a RRO pode ser devido a uma menor energia de adsorção de O₂ em Pt, o que dificulta a quebra da ligação O-O e reduz a cinética da RRO. Em contraste, o maior desempenho dos compósitos Pt- β -WC_{1-x}/C pode estar relacionado a uma diminuição menos pronunciada na interação de espécies oxigenadas devido ao aumento da vacância da banda 5d da Pt. Neste caso, pode haver equilíbrio, de modo que a ruptura da ligação O-O se torna mais rápida ao mesmo tempo em que a adsorção ainda é fraca o suficiente para que as espécies formadas possam ser facilmente desorvidas eletroquimicamente dos sítios ativos.

3.1.3 Conclusões Parciais

Nesta parte do trabalho, duas fases de carbeto de tungstênio foram sintetizadas, caracterizadas e avaliadas quanto as propriedades eletrocatalíticas para a reação de redução de oxigênio em meio ácido. As medidas de XRD indicaram que os carbeto sintetizados pelos métodos de carburação e decomposição térmica resultaram nas fases hexagonais (α -WC/C) e cúbicas (β -WC_{1-x}C) com tamanhos médios de cristalitos de 10 e 1,6 nm, respectivamente. Todos os compósitos de carbeto de tungstênio com fase cúbica apresentaram maior atividade específica para a RRO, com Pt- β -WC_{1-x}40/C sendo 3,6 vezes mais ativo que Pt/C. Essas diferenças na reatividade para o RRO podem estar associadas à diferença na energia de ligação da adsorção de oxigênio sobre Pt suportadas nos diferentes substratos de carbeto de tungstênio. Os resultados de Pt-XANES para os materiais baseados em Pt- β -WC_{1-x}/C

mostraram um pequeno aumento na ocupação da banda 5d da Pt, o que pode levar a uma interação Pt-OH_x mais fraca, que favorece o aumento da cinética da RRO.

CAPÍTULO III

Resultados e discussão - Parte 2

Atividade eletrocatalítica de compósitos à base de carbetos de molibdênio de diferentes fases com/sem platina

Fonte: GÓMEZ-MARÍN ; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

3.2 Atividade Eletrocatalítica de compósitos à base de carbetos de molibdênio de diferentes fases

Nesta seção são descritos os resultados e discussão referente aos materiais derivados de carbeto de molibdênio. As nanopartículas de carbetos de molibdênio com estrutura cúbica (δ -MoC) e hexagonal (α -Mo₂C) foram sintetizadas e avaliadas com catalisadores (δ -MoC/C e α -Mo₂C/C) e como materiais de suporte para NPs de Pt (Pt- δ -MoC/C e Pt- α -Mo₂C/C). Os materiais foram caracterizados por XRD, EDX, TEM, XPS e suas propriedades catalíticas em relação a RRO foram avaliadas por voltametria cíclica e comparadas com as dos eletrocatalisadores Pt/C.

3.2.1 Caracterização

Figura 21 exibe os padrões de XRD dos carbetos de molibdênio sintetizados. Para o material preparado por decomposição térmica, o difratograma mostra apenas quatro padrões de difração que podem ser identificados como MoC-cúbico (JCPDS 89-2868), designado em alguns estudos teóricos como δ -MoC, [127,159,160] (**Figura 21a**). A ausência de picos de difração estreitos e intensos indicam domínios cristalinos muito pequenos neste material. Após o tratamento térmico durante 12 h a 550 °C em atmosfera de argônio, os picos largos tornaram-se mais definidos e deslocam-se para ângulos maiores, correspondendo agora à fase cúbica de Mo₂C (JCPDS 15-0457). Além disso, os picos de difração da fase cristalina MoO₂ (JCPDS 01-0615) também aparecem (rotulados como “#”). Esta fase pode ter sido produzida durante o tratamento de recozimento a partir de molibdênio amorfo que não foram convertidos à carbetos durante o processo de carburação. Em constraste, para o carbeto de molibdênio preparado pelo método de carburação, o padrão de XRD predominantemente apresenta os picos da fase hexanal α -Mo₂C JCPDS (35- 0787) e também revela vestígios de fase cristalina de MoO₂ (**Figura 21b**). Os tamanhos médios de cristalito para δ -MoC e α -Mo₂C são 1,3 e 41,2 nm, respectivamente.

Para os compósitos de carbeto de molibdênio-platina e Pt/C, os padrões de XRD são exibidos na **Figura 22**. Os picos de difração localizados em torno de $2\theta = 25^\circ$ corresponde ao plano cristalográfico {002} da estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC-72R. Os padrões de difração predominantes são os picos da estrutura cristalina cúbica de face centrada de platina (JCPDS 04-0802). Similarmente ao que foi relatado para o material Pt- α -Mo₂C/C, [126,161] apenas sinais fracos de difração

para a fase de carbeto podem ser reconhecidos (marcados como * na figura) e nenhum pico apreciável é distinguível no caso do compósito Pt- δ -MoC/C.

Figura 21 - Padrões de XRD de (a) δ -MoC sintetizado e tratado termicamente e de (b) α -Mo₂C. Para efeito de comparação, os padrões de XRD de MoC (1, JCPDS 89-2868), Mo₂C (2, JCPDS 15-0457) e α -Mo₂C (3, JCPDS 35-0787) também são mostrados; (#) símbolo destaca os principais picos de XRD da fase MoO₂ (JCPDS 01-0615).

Fonte: GÓMEZ-MARÍN; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

Figura 22 - Padrões de XRD para os catalisadores Pt/C, Pt- δ -MoC/C e Pt- α -Mo₂C/C. Para efeito de comparação os padrões de XRD para δ -MoC cúbico (JCPDS 89-2868) e hexagonal α -Mo₂C/C (JCPDS 35-0787) também são mostrados na figura. Símbolo (*) destaca os picos de difração de α -Mo₂C/C. Além disso, as linhas verticais tracejadas correspondem aos padrões de difração de Pt (JCPDS 04-0802).

Fonte: GÓMEZ-MARÍN; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

A diminuição da intensidade do pico de XRD dos substratos nos materiais contendo Pt pode ser devida à quantidade reduzida de carbeto de molibdênio, menor tamanho de partícula e às elevadas intensidades dos picos de difração da platina. De fato, o padrão de XRD para uma amostra de suporte não carbonoso de Pt- α -Mo₂C, isto é, sem carbono Vulcan, mostra claramente os picos alongados de α -Mo₂C em conjunto com os picos de difração de Pt (**Figura 23**). Os tamanhos médios de cristalitos para as nanopartículas de Pt neste suporte são muito semelhantes entre si e iguais a 2,4 nm para Pt/C e 2,6 nm para Pt- δ -MoC e Pt- α -Mo₂C/C, **Figura 22**.

Figura 23 - Padrões de XRD para os catalisadores Pt/C (vermelho, tracejado) e Pt- α -Mo₂C/C (verde, sólidos). Para efeitos de comparação, o padrão de XRD da α -Mo₂C hexagonal (JCPDS 35-0787) também é apresentado na figura.

Fonte: GÓMEZ-MARÍN; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

Aqui, como no campo da seção anterior, é importante mencionar que não é possível excluir totalmente a possibilidade de que, durante o processo de redução de Pt, as espécies de carbeto de molibdênio se oxidem pela ação do precursor de Pt, [162,163] com formação de óxidos amorfos ou estruturas de baixa cristalinidade de molibdênio, como no caso das espécies MoO₂; [164] menos provável seria que óxidos presentes sejam reduzidos pela ação do ácido fórmico à molibdênio metálico amorfo. No entanto, embora as medidas de XPS revelem um ligeiro aumento no estado de oxidação da superfície de ambos os catalisadores, Mo metálico não foi encontrado (ver abaixo). Além disto, se uma estrutura amorfa for formada durante a redução da platina, elas não seriam detectadas por análise de XRD. Adicionalmente, como o parâmetro de rede para soluções sólidas de Pt-Mo é muito próximo ao de Pt pura,

[33,165–168] a formação de uma liga de Pt-Mo resultaria em picos característicos próximos ao de Pt e, assim, no presente caso, a formação de ligas não seria evidenciado. A ocorrência de qualquer uma destas possibilidades está atualmente sob estudo.

As composições químicas dos compósitos δ -MoC/C, α -Mo₂C/C, Pt- δ -MoC/C, Pt- α -Mo₂C/C e Pt/C obtidas por EDX são listadas na **Tabela 7**. Estes valores foram calculados pela média de dados de pelo menos quatro regiões diferentes da amostra. No caso do catalisador α -Mo₂C/C, a concentração de Mo medida é próxima do valor esperado e, portanto, os dados sugerem que não houve sublimação de MoO₃ durante o processo de carburação. [169] Em contraste, a diferença entre a concentração medida de Mo em δ -MoC/C e o valor nominal revela uma perda de Mo, provavelmente por causa da evaporação do precursor [Mo(CO)₆] durante a síntese do carbeto. Por outro lado, as concentrações de Mo nos catalisadores de carbeto-platina sugerem que não houve perda de Mo durante o processo de deposição de Pt. No entanto, os valores mais elevados do que o esperado para Pt- α -Mo₂C/C podem refletir uma certa falta de homogeneidade do catalisador.

Tabela 7 - Composição química determinado por EDX (% m/m) para diferentes catalisadores.

Catalisador	Determinado por EDX				Conteúdo Nominal		
	Pt	Mo	C	Pt/Mo*	Pt	Mo	C
α-Mo₂C/C	-	30,6±0,3	69,4±0,3		-	33,3	66,7
δ-MoC/C	-	22,1±1,1	77,9±1,1		-	40,0	60,0
Pt-α-Mo₂C/C	18,5±0,3	31,9±0,3	49,5±0,4	1.0:1.2	20,0	26,6	53,4
Pt-δ-MoC/C	28,1±0,3	16,0±1,3	55,8±1,4	1.0:3.5	20,0	17,7	62,3
Pt/C	25,0±0,9	-	75,0±0,9		20,0	-	80,0

* Fração molar

Fonte: GÓMEZ-MARÍN; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

A **Figura 24** mostra as imagens de TEM e de HRTEM dos catalisadores δ -MoC/C e α -Mo₂C, enquanto que a **Figura 25** refere-se as imagens de TEM dos compósitos Pt- α -Mo₂C/C e Pt- δ -MoC/C com os seus respectivos histogramas. As imagens de TEM do catalisador δ -MoC/C mostram nanopartículas pequenas e irregulares com tamanhos variados, **Figura 24a**, e com franjas de rede de 0,21 nm, consistente com o plano {200} de MoC, **Figura 24b**. Em contraste, para o suporte α -

Mo₂C, as micrografias mostram partículas aglomeradas, aparentemente, revestidas por uma camada de carbono, **Figura 24c**. Para os compósitos de carbeto-platina, as micrografias sugerem uma boa dispersão de nanopartículas de Pt sobre ambos os suportes, com tamanhos médios de $3,2 \pm 0,5$ e $2,8 \pm 0,5$ nm para Pt- δ -MoC/C e Pt- α -Mo₂C/C, respectivamente, **Figura 25**, corroborando com os resultados de XRD.

Figura 24 - (a) Imagens de TEM e (b) uma ampliação de HRTEM para não suportado δ -MoC/C e (c) imagem de TEM para α -Mo₂C.

Fonte: GÓMEZ-MARÍN; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

Figura 25 - Imagens de TEM (superior) e de HRTEM (inferior) dos compósitos Pt- δ -MoC/C (à esquerda) e Pt- α -Mo₂C/C (direita). As inserções nas figuras superiores mostram as distribuições de tamanho de partícula para cada catalisador.

Fonte: GÓMEZ-MARÍN; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

Para a obtenção dos histogramas, como é difícil distinguir entre as nanopartículas de Pt e carbeto de molibdênio, a distribuição de tamanho das partículas foi calculada contando todas as partículas. Comparando o tamanho das partículas das **Figuras 24c** e **25**, pode-se dizer que o processo de deposição da Pt induz uma redistribuição da fase cristalina α -Mo₂C. As imagens de HRTEM confirmam a presença inicial de certa quantidade de δ -MoC/C e α -Mo₂C sobre estes catalisadores.

A **Figura 26** mostra os espectros de XPS dos elementos Mo 3d e Pt 4f dos catalisadores Pt- δ -MoC/C e Pt- α -Mo₂C/C. No primeiro caso, as medidas foram analisadas considerando quatro estados de oxidação: Mo⁶⁺, Mo⁵⁺, Mo⁴⁺ e um em ~227,9 a 228,1 eV (3d_{5/2}) atribuído ao carbeto de molibdênio, Mo ^{δ +} (0 < δ < 0,3) [170,171] (**Figuras 26a** e **26c**). No entanto, os espectros desconvoluídos revelam Mo⁶⁺ como a espécie de superfície predominante, com uma contribuição quase insignificante de espécies Mo⁴⁺ e Mo ^{δ +}, para ambos os catalisadores derivados de carbeto, **Tabela 8**. Este fato, não implica na completa ausência de partículas de carbeto de molibdênio no catalisador inicial, mas indica que as partículas de carbeto de molibdênio são revestidas por uma camada de óxido e, assim, verifica-se que a Pt interage principalmente com a superfície oxidada dos derivados de carbeto de molibdênio. [126]

Figura 26 - Espectros de XPS do Mo 3d e Pt 4f para (a-b) Pt- α -Mo₂C/C e (c-d) Pt- δ -MoC/C, respectivamente.

Fonte: GÓMEZ-MARÍN; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

Como também é relatado para compósitos Pt/WC, [80] o espectro XPS de Pt 4f contém três dubletes, **Figuras 26b e 26d**. O pico Pt 4f_{7/2} em 71,2 eV é atribuído à Pt metálica, o pico Pt 4f_{7/2} em 72,0 eV ao estado químico Pt²⁺, como em PtO e Pt(OH)₂, e o pico Pt 4f_{7/2} em 74,9 eV para as espécies Pt⁴⁺. O deslocamento positivo de 0,2 eV em comparação com o pico 4f_{7/2} de Pt pura pode ser atribuído a uma carga positiva induzida sobre as partículas de Pt dispersas interagindo com o suporte. [86,172,173] Este fenômeno sugere que os átomos de Mo não são ligados à Pt nos compósitos de carvão de molibdênio. [80,174]

Tabela 8 - Energia de Ligação Mo 3d_{5/2} e Pt 4f_{7/2} e razão atômica Pt:Mo para as espécies sobre a superfície do catalisador modificado com Pt.

Estado de oxidação Mo	Mo 3d _{5/2} / eV ^a		Estado de Oxidação Pt	Pt 4f _{7/2} / eV ^a	
	Pt-δ-δ-MoC/C	Pt-α-Mo ₂ C/C		Pt-δ-MoC/C	Pt-α-Mo ₂ C/C
Mo ⁶⁺	232,4 (86)	232,4 (91)	Pt ⁰	71,2 (43)	71,2 (43)
Mo ⁵⁺	231,1 (11)	231,1 (7)	Pt ²⁺	72,0 (37)	72,0 (36)
Mo ⁴⁺	229,7 (1)	229,5 (1)	Pt ⁴⁺	74,9 (20)	74,9 (21)
Mo ^{δ+}	227,9 (2)	227,9 (1)	Pt:Mo razão	2,50	0,66

^a O número entre parênteses representa a distribuição das espécies

Fonte: GÓMEZ-MARÍN; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

3.2.2 Medidas Eletroquímicas

Todos os catalisadores foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica. Neste estudo, optou-se por utilizar o eletrólito de ácido perclórico. Inicialmente os suportes-catalisadores δ-MoC/C e α-Mo₂C/C foram submetidos a ciclagem de potencial entre 0 e 0,5 V em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com O₂. Este limite de potencial superior foi fixado a fim de evitar a oxidação dos carbeto em potenciais mais altos, **Figura 27**. No caso de Pt/C, Pt-δ-MoC/C e Pt-α-Mo₂C/C as ciclagens de potencial foram realizadas entre 0 e 1,0 V, para cobrir o intervalo de estudo abrangido na RRO. Em todos os casos, os eletrodos foram ciclados até que os voltamogramas obtidos fossem estáveis e reprodutíveis. Para os eletrodos contendo platina, a área superficial eletroquimicamente ativa de platina (ECSA) foi obtida pela integração da região de dessorção de hidrogênio sobre Pt a partir dos perfis voltamétricos obtidos em solução livre de O₂, considerando 0,21 mC cm⁻² como o valor teórico para platina policristalina na região de dessorção de hidrogênio. [56,141]

Figura 27 - Voltamograma cíclico da oxidação de α -Mo₂C/C e δ -MoC/C. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ saturado com Ar. V = 50 mV s⁻¹

Fonte: GÓMEZ-MARÍN; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

3.2.2.1 Redução de oxigênio sobre os suportes de carbetos de molibdênio

A atividade para a redução de oxigênio em carbetos de molibdênio suportados em carbono foi avaliada por voltametria cíclica. A **Figura 28** exibe os voltamogramas cíclicos (CVs) dos catalisadores δ -MoC/C e α -Mo₂C/C obtidos em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com oxigênio, a diferentes velocidades de rotação. Para efeitos de comparação, as curvas em soluções desaeradas para ambos os catalisadores são também mostradas. Nesta figura, a fim de obter correntes comparativas para ambos os carbetos, a carga do catalisador δ -MoC/C foi 600 $\mu\text{g cm}^{-2}$, enquanto que para α -Mo₂C/C foi de 100 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

Como pode ser apreciado, apesar de ambos os carbetos exibirem determinada atividade para a RRO, esta mostrou-se fortemente dependente da estrutura do carbetos. Enquanto que sobre o catalisador δ -MoC/C a RRO é iniciada em cerca de 0,33 V e a reação é cineticamente controlada até 0,1 V a 1600 rpm, para o catalisador α -Mo₂C/C, potencial de redução não pode ser determinado sem ambiguidades, porque a reação já começou em 0,5 V e em potenciais mais altos o catalisador se oxida, **Figura 27**.

Figura 28 - Varreduras para a RRO do catalisador (a) δ -MoC/C ($600 \mu\text{g cm}^{-2}$) e (b) α -Mo₂C/C (100 mg cm^{-2}). Eletrólito: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO₄ saturado com O₂. $V = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Para efeito de comparação, cruvas em solução livres de O₂ são também dadas na figura (linhas pontilhadas). O gráfico inserido na Figura b corresponde à parcela Tafel calculada a partir da intercepção de Koutechy-Levich (I^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$).

Fonte: GÓMEZ-MARÍN ; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

Neste caso, uma situação de controle misto cinética/transporte de massa é atingida em cerca de 0,25 V a 400 rpm. A atividade mássica foi calculada em 1600 rpm e 0,255 V para δ -MoC/C e α -Mo₂C/C, depois de subtrair as correntes dos voltamogramas medidos em soluções livres de O₂, resultando em 0,4 e 6,2 mA mg⁻¹, respectivamente. Este último valor é maior do que o calculado para o catalisador α -Mo₂C preparado por um método diferente do aqui usado (0,4 mA mg⁻¹), [175] e isto pode ser devido ao maior tamanho de partícula do material usado naquele em estudo, $\sim 1 \mu\text{m}$.

Nos experimentos com eletrodo rotatório de camada ultra-fina, as medidas de corrente, I , no voltamograma cíclico podem ser expressas como a combinação linear da corrente cinética que teria sido obtida na ausência de transporte de massa I_k , da corrente limite difusional no filme de Nafion[®] que cobre a camada de catalisador I_f , e da corrente limite difusional total obtida I_{lim} . Assim, para uma reação de primeira ordem, a corrente no eletrodo de disco pode ser expressa como (**Equação 9**): [141]

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_f} + \frac{1}{I_{lim}} \quad (\text{Equação 9})$$

Se a quantidade de Nafion[®] sobre o eletrodo é pequena, I_f torna-se significativamente maior que I_k e I_{lim} e a sua influência sobre a corrente medida seria negligenciável. Sob esta circunstância, a corrente total é dada pela equação Koutecký-Levich, **Equação 10**: [141,157]

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{lim}} \quad (\text{Equação 10})$$

Sendo a expressão de Levich para a corrente limite difusional [141,157] é escrita como, **Equação 11**:

$$I_{lim} = 0,62nFAD_0^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_0^* \quad (\text{Equação 11})$$

onde n é o número de elétrons transferidos, F a constante de Faraday, A a área geométrica do eletrodo, D_0 , ν e C_0^* são coeficiente difusional, a viscosidade cinemática e a solubilidade do oxigênio no eletrólito e ω é a velocidade de rotação do eletrodo. Assim, I_k pode ser calculada a partir da interceção do gráfico de I^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ e o gráfico de Tafel correspondente pode ser construído, sendo este resultado inserido na **Figura 28b**. A partir desta curva, um coeficiente de Tafel de 135 mV dec⁻¹ para RRO sobre α -Mo₂C/C foi encontrado, o que sugere que a primeira transferência de elétrons é a etapa determinante da velocidade da RRO, fato que é amplamente reconhecido para a RRO em superfícies de Pt. [56,141,157]

A maior atividade da RRO de α -Mo₂C do que δ -MoC/C pode estar relacionado com a maior preferência da superfície do primeiro material para adsorção de O₂ do que a do último. Neste sentido, estudos teóricos sobre o plano terminal Mo- e C {110} de α -Mo₂C [176] e a do plano {001} de δ -MoC/C [159] prevê energias de adsorção de O₂ de -8,46, -5,78 e -3,69 eV, respectivamente. Por isso, espera-se que o O₂ irá dissociar espontaneamente mediante adsorção em α -Mo₂C. Em acordo, estudos experimentais em ultra-alto vácuo em Mo₂C mostraram que o oxigênio molecular adsorve dissociativamente, à temperatura ambiente, sobre esta superfície. [177] No entanto, num ambiente aquoso, a adsorção de O₂, possivelmente, compete com a

adsorção de água e, assim, a adsorção de O_2 pode tornar-se o passo determinante da velocidade de RRO, conforme sugerido a partir do valor calculado do coeficiente de Tafel de 135 mV para α - Mo_2C .

3.2.2.2 Redução do oxigênio sobre os compósitos Pt- δ - MoC/C e Pt- α - Mo_2C/C

Na **Figura 29**, são apresentadas as curvas de polarização derivadas a partir da corrente do disco e as curvas da corrente no anel obtidas para a RRO sobre Pt- δ - MoC/C (**Figuras 29a-b**) e Pt- α - Mo_2C/C (**Figuras 29c-d**) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $HClO_4$ saturado com O_2 . Ambos os conjuntos de curvas seguem as características gerais usualmente obtidas para a RRO sobre Pt. [56,141,157] O início da reação ocorre em cerca de 1,0 V e as correntes limites difusionais são alcançadas para potenciais inferiores 0,6 V. No que se refere à RRO sobre o catalisador Pt- δ - MoC/C , e semelhantemente à Pt/C, as correntes do anel acima de 0,6 V são negligenciáveis. Em contraste, a produção de peróxido de hidrogênio sobre Pt- α - Mo_2C/C é quase 1,7 vezes maior do que em Pt- δ - MoC/C , o que pode explicar as correntes limites ligeiramente inferiores no disco para o catalisador Pt- δ - MoC/C .

Como mencionado acima, antes de se calcular os parâmetros cinéticos e a performance dos eletrodos derivados de carvão de molibdênio com platina, é importante estimar a corrente limite difusional relativa ao filme de Nafion®. Isto pode ser feito por meio da construção de um gráfico de j_{lim}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ usualmente chamado como gráfico de Levich, para cada catalisador, **Figura 29**. A partir deste gráfico e de acordo com a **Equação 9**, o intercepto corresponde a soma ($1/I_f$ e $1/I_k$), contudo, como em potenciais nos quais a corrente limite de difusão é alcançada pode se assumir que $(1/I_k) \rightarrow 0$, uma vez que para estes potenciais está previsto que o valor de I_k seja muito maior que I_f e I_{lim} . Nestes termos, os valores dos interceptos destes gráficos seriam principalmente relacionados com $1/I_f$. Assim, para os eletrodos Pt/C, Pt- δ - MoC/C e Pt- α - Mo_2C/C , os I_f calculados foram 17,8, 89,9 e 17,2 mA, respectivamente e, portanto, a resistência à difusão do filme de Nafion para as correntes medidas pode ser considerada insignificante. [141] Isto porque esta contribuição pode ser negligenciada quando os valores de I_k determinados a partir da **Equação 10** são menores do que 25% do I_f , isto é, cerca de 4,4, 22,5 e 4,3 mA para Pt/C, Pt- δ - MoC/C e Pt- α - Mo_2C/C , respectivamente. [141]

Figura 29 - Correntes anel (a e c) e do disco (b e d) obtidos durante a redução do oxigênio no varredura positiva sobre Pt- δ -MoC/C (a e b) e Pt- α -Mo₂C/C (c e d) catalisadores. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com O₂, em diferentes velocidades de rotação. $V = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Potencial do anel_{Au} = 1,5 V.

Fonte: GÓMEZ-MARÍN ; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

Figura 30 - Gráfico Levich (j_{lim}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$) para RRO sobre os catalisadores Pt/C, Pt- δ -MoC/C, Pt- α -Mo₂C/C. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄, saturado com O₂. $V = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: GÓMEZ-MARÍN ; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

Os gráficos Koutecky-Levich (j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$) foram construídos para cada catalisador e as densidades de corrente cinética (j_k) obtidas para os catalisadores Pt/C, Pt- δ -MoC/C e Pt- α -Mo₂C/C são apresentados na **Figura 31a**. Além disso, a corrente do anel a 1600 rpm em solução saturada com O₂, **Figura 31b**, e os perfis voltamétricos com correção de dupla camada em soluções saturada O₂, **Figura 31c**, na varredura positiva também são fornecidos. Nas **Figuras 31a e 31c**, as densidades

de corrente foram calculadas empregando a ECSA de Pt. Finalmente, o desempenho dos catalisadores frente a RRO e os parâmetros cinéticos foram calculados e estão resumidos na **Tabela 9**. Os valores de j_k na **Figura 31a** são menores que 25% dos valores de I_f e, portanto, o uso da **Equação 10**, sem modelagem adicional das resistências de difusão produzidas pelo filme de Nafion[®] e/ou pela camada catalítica é apropriado, [171] como discutido acima.

Figura 31 - (a) Curvas de Tafel calculadas a partir da intersecção do gráfico de Koutechy-Levich (I^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$), as (b) correntes de anel a 1600 rpm para a redução de oxigênio em solução saturada com O_2 e (c) o perfil voltamétrico em solução isenta de O_2 , dupla camada corrigida, na varredura positiva. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄. $V = 10$ mV s⁻¹

Fonte: GÓMEZ-MARÍN ; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

Tabela 9 - Parâmetros e performances para os catalisadores modificados com Pt

ORR Parameters	Pt E-Tek [56]	Pt/C	Pt- δ -MoC/C	Pt- α -Mo ₂ C/C
Tamanho de cristalito XRD (nm)	3,4 $\pm$ 1.1 ^a	2,4	2,6	2,6
Coeficiente de Tafel _{RRO} (mV dec ⁻¹)	59	67	80	77
$j_{k=0.90\text{ V}}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{real}}$)	122	245	616	297
ECSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$)	70,3	28,1	18,0	33,4
Atividade mássica _{E=0,90 V} ($\text{mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$)	85,7	69,0	110,7	99,3

^a Tamanho de partícula determinado por imagens de TEM.

Fonte: GÓMEZ-MARÍN ; BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570, 2016. [65]

Como pode ser visto a partir dos resultados da **Tabela 9** e **Figura 31a**, ambos os compósitos Pt- δ -MoC/C e Pt- α -Mo₂C/C apresentam melhor atividades específica ou mássica que os catalisadores Pt/C e Pt/C-E-Tek com tamanhos de partículas semelhantes. Em 0,9 V, Pt- δ -MoC/C e Pt- α -Mo₂C/C exibem atividades específicas (mássicas) superiores em aproximadamente 2,5 (1,2) e 1,6 (1,4) vezes, respectivamente, em comparação à Pt/C. No entanto, a ECSA (em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$) dos catalisadores preparados é menor que a da Pt/C comercial, o que sugere que o método de deposição de Pt aqui usado deve ser melhorado. Além disso, a **Figura 31b** também revela que a extensão da produção de peróxido no Pt- δ -MoC/C e Pt/C são similares, com densidades de correntes pouco significativas em $E > 0,6$ V, mas ligeiramente mais baixas no primeiro que no último em potenciais inferiores. Em contraste, densidades de corrente de oxidação de peróxido de hidrogênio um pouco mais elevadas são detectadas para Pt- α -Mo₂C/C. Os coeficiente de Tafel dos catalisadores avaliados estão entre 59 e 80 mV, ou seja, dentro do intervalo típico reportado para eletrodos à base de Pt e [56,141,157] e sugestivo de um mecanismo de reação semelhante para todos os catalisadores.

Melhores desempenhos de catalisadores para a RRO foram também relatados para vários catalisadores à base de carbetos de metais de transição (CMTs) modificados com Pt, [37,112–115,175,178] incluindo carbeto de molibdênio. [44,115,175,179] Nestes casos, o impacto positivo dos CMTs como materiais de suporte tem sido geralmente atribuído a uma interação eletrônica favorável entre a Pt e os compostos de carbetos. Este efeito sinérgico foi racionalizado em termos de um efeito doador de elétrons gerado pela forte interação eletrônica com o suporte de carbeto. [37,44,112–115,175,178,179] No entanto, como é evidente a partir da **Figura 27**, ambos os carbetos de molibdênio oxidam-se em potenciais de eletrodo

onde a RRO ocorre e, portanto, qualquer melhora na cinética da RRO causado pelo suporte de carvão deve estar relacionada com a superfície resultante após a oxidação do carvão, ou seja uma interação favorável entre espécies Mo_xO_x e Pt, em vez de qualquer efeito sinérgico entre a Pt e o carvão.

De fato, os voltamogramas cíclicos dos compósitos de derivados de carvão de molibdênio modificados com Pt exibem um par redox em torno de 0,3 a 0,6 V, **Figura 31c**, que está ausente nos voltamogramas cíclicos em HClO_4 saturado com Ar dos catalisadores sem Pt, **Figuras 27 e 28**, indicando a existência de algumas espécies de Mo em um estado não-carvão nos materiais modificados com Pt. Na literatura estas características redox, têm sido classicamente atribuídas a uma transição redox de Mo (IV)/Mo (VI) [33,120,165–168,175] ou mais recentemente, Mo (V)/Mo(VI), [149] cuja magnitude depende de forma não-linear da composição do molibdênio na superfície, tais características têm sido também relatadas em vários estudos eletroquímicos envolvendo compósitos de molibdênio não carbídicos, tais como molibdênio suportado em carbono, [33,120] óxido de molibdênio, [173] MoO_3 , e eletrodos à base de liga de Mo. [33,120,149,165–168,175] Semelhantemente ao que é encontrado nesses estudos, o processo redox observado na **Figura 31c**, também depende do teor de Mo nos catalisadores, sendo mais perceptível para o compósito de carvão-platina com menor razão atômica Pt:Mo, isto é, sobre Pt- α - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ **Tabelas 8 e 9**.

Em estudos sobre catalisadores de Pt-MoC/C para oxidação de CO e metanol, preparados por um método similar ao aqui empregado, também se observou o processo redox em ~ 0,45 V tendo sido proposta a existência de uma estrutura de caroço-casca (*core-shell*) para as nanopartículas de Pt-MoC/C, com um núcleo de Mo reduzido e uma casca fina de MoO_3 . [126,146] Isso concordaria com as medidas de XPS na **Figura 26**, que sugerem uma interação das partículas de Pt principalmente com os óxidos de molibdênio na superfície, e explica a presença do processo redox envolvendo o Mo nos voltamogramas. Neste sentido, devido à uma forte interação entre Pt e o suporte de óxido de Mo, [173] é possível que a melhora da atividade da RRO nos catalisadores Pt- δ -MoC/C e Pt- α - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ seja causada pela formação de uma liga PtMo, que por sua vez resultaria em uma melhor estabilidade desses catalisadores. [126,146] No entanto, a pequena mudança nas energias Pt 4f verificada a partir das medidas de XPS, **Tabela 9**, não apoia essa alternativa.

Infelizmente, apesar da grande quantidade de estudos sobre a reatividade de ligas à base de Pt com metais de transição, as propriedades catalíticas de PtMo para a RRO têm sido raramente relatadas. Os estudos experimentais sobre PdMo/C e PdCoMo/C mostraram que a liga de Pd com Mo melhora a estabilidade dos catalisadores e aumenta atividade catalítica para a RRO, [180–182] com atividade máxima observada para Pd:Mo (90:10) e Pd:Co:Mo (70:20:10). Maiores cargas de molibdênio diminuem a atividade catalítica, o que foi explicado em termos de uma redução nos locais de Pd da superfície eletroquimicamente ativos, porque a RRO não ocorre sobre molibdênio. [180,182] Do mesmo modo, baixos teores de molibdênio na composição destes eletrocatalisadores foram também encontrados como favoráveis para as oxidações de hidrogênio, [33,165,168] monóxido de carbono, [33,149,165,168] metanol [20,31] e etanol. [149,183] Similarmente, os resultados descritos acima evidenciam um melhor desempenho para a RRO em Pt- δ -MoC/C do que em Pt- α -Mo₂C/C, ou seja, nos catalisadores com a menor razão entre as proporções Pt:Mo, **Tabelas 7 e 8**.

Os perfis voltamétricos dos catalisadores Pt- δ -MoC/C e Pt- α -Mo₂C/C em soluções livres de O₂, a **Figura 31c**, revelam uma diminuição da força de adsorção de espécies contendo oxigênio sobre a superfície de Pt em comparação ao catalisador Pt/C, o que sugere uma explicação simples e fenomenológica para o melhor desempenho dos compósitos carbetto-Pt em termos da força de ligação de adsorção mais fraca de oxigênio ($\Delta G_{O_{ad}}$), semelhante ao que foi sugerido para o aumento da atividade da RRO em ligas à base de Pt. [56,147] Aqui, é importante notar que as densidades de corrente na **Figura 31c** são normalizados em relação à ECSA de Pt e, portanto, a menor intensidade de adsorção de espécies contendo O em catalisadores à base de Pt modificados não é associada às diferenças no teor de Pt entre os catalisadores.

A diminuição na força de adsorção de espécies contendo oxigênio não só explicaria melhor as atividades da RRO na sequência Pt- δ -MoC/C > Pt- α -Mo₂C/C > Pt/C, mas também pode explicar a produção de peróxido de hidrogênio ligeiramente mais baixa sobre Pt- α -Mo₂C/C. Isto é explicado pela curva do tipo vulcão que correlaciona a atividade da RRO como uma função da $\Delta G_{O_{ad}}$, [183] ou as propriedades eletrônicas (vacâncias da banda d da platina) e geométrica (distância de ligação Pt-Pt) de platina e ligas de platina, onde platina pura se localiza próximo ao topo, mas no

lado esquerdo da curva “vulcão”, que é o lado que representa a ligação forte de Pt com oxigênio. [147]. Portanto, enquanto que a diminuição em $\Delta G_{O_{ad}}$ para Pt- δ -MoC/C traz este catalisador para mais perto do topo da curva vulcão do que a platina pura, o decréscimo adicional no $\Delta G_{O_{ad}}$ para Pt- α -Mo₂C/C desloca este catalisador para o lado direito da curva, que é, o lado da produção de peróxido de hidrogênio. Isso destaca a importância de um equilíbrio adequado dos valores de $\Delta G_{O_{ad}}$ de forma a maximizar a atividade da RRO, como afirma o princípio de Sabatier. [147,183,184]

Nesse sentido, os estudos teóricos sobre a estabilidade termodinâmica e a atividade da RRO em ligas bimetálicas de platina sugerem que as ligas de PtMo são boas candidatas para a eletrocatalise desta reação. [185,186] Os cálculos indicam que estas ligas bimetálicas são mais estáveis do que a platina pura em potenciais próximos aos do início da RRO, e resultam em energias de ativação para a dissociação OOH semelhantes ou até inferiores que a da platina pura. Em concordância com os resultados discutidos acima, os dados teóricos preveem uma diminuição na cobertura de oxigênio atômico sobre a superfície de platina com o aumento do teor de molibdênio. Entretanto, ao mesmo tempo, este aumento na composição Mo começa a desestabilizar a liga e também a reduzir a atividade para a RRO, devido à adsorção demasiadamente fraca de O₂ e O, tornando a dissociação de OOH cineticamente desfavorável. [186] Uma composição ótima de Mo em ligas Pt_xMo foi identificada como Pt₂Mo, que está mais perto da proporção de Pt:Mo em Pt- δ -MoC/C, ou seja, dos catalisadores com melhor atividade para a RRO, **Tabela 9**.

Por fim, é importante mencionar que experimentos preliminares sobre a estabilidade e durabilidade dos catalisadores Pt- δ -MoC/C e Pt- α -Mo₂C/C não mostraram alterações significativas na forma ou tamanho do voltamograma após o procedimento de limpeza. No entanto, testes de degradação acelerada em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ revelaram uma dissolução inicial de espécies de molibdênio durante os primeiros 2000 ciclos para ambos os catalisadores, porém depois disto não há mais dissolução. Depois de 12000 ciclos, ~20-25% da área eletroquimicamente ativa é diminuída, mas esta perda é menor do que a perda de área relatada para catalisadores de óxido de Pt-molibdênio suportados em carbono em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. [164] Uma análise completa da estabilidade de compósitos à base de carbeto de molibdênio e platina poderá ser feita em trabalhos futuros.

3.2.3 Conclusões Parciais

Duas fases diferentes de carbeto molibdênio foram sintetizadas, caracterizadas, e suas atividades eletrocatalíticas avaliadas em relação a reação de redução de oxigênio, tanto como catalisadores como suporte para nanopartículas de platina. Medições de XRD dos catalisadores sintetizados identificaram suas fases como MoC cúbico e Mo₂C hexagonal, além de indicar a presença de vestígios de óxido de molibdênio. No caso de compósitos derivados de carbeto de molibdênio com platina, os picos das nanopartículas de Pt dominam os padrões de difração.

As medidas de voltametria cíclica revelaram diferenças entre as diferentes fases na reatividade dos carbetos para a RRO entre as diferentes fases, tanto como catalisadores quanto como suportes. Diferenças na afinidade de adsorção de oxigênio entre as nanopartículas de δ -MoC, α -Mo₂C e Pt nestes substratos podem explicar as diferenças medidas nas atividades da RRO e, ao mesmo tempo, a produção de peróxido de hidrogênio ligeiramente maior em Pt- α -Mo₂C/C do que em Pt- δ -MoC/C e em superfícies de Pt/C. Ambos os catalisadores derivados de carbeto de molibdênio-platina apresentam maior desempenho do que os catalisadores do tipo Pt/C preparados e adquiridos comercialmente com tamanhos de partículas semelhantes, com melhorias nas atividades específicas (mássicas) em 0,9 V por fatores de cerca de 2,5 (1,2) e 1,6 (1,4) para Pt- δ -MoC/C e e Pt- α -Mo₂C/C, respectivamente. Estes efeitos podem estar relacionados a uma baixa adsorção de espécies contendo oxigênio sobre os catalisadores de platina modificados.

CAPÍTULO III

Resultados e Discussão - Parte 3

Atividade e estabilidade eletroquímica de catalisadores

Pt- e Pt₂Ni- α -WC/C

Fonte: Cover feature - BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [187]

3.3 Atividade e estabilidade eletroquímica de catalisadores Pt- e Pt₂Ni- α -WC/C

Nesta seção, nanopartículas de Pt e Pt₂Ni, suportadas em carbono e em substratos α -WC/C, foram sintetizadas utilizando boro-hidreto de sódio como agente redutor em glicerol. Estes materiais foram investigados como catalisadores para a RRO em 0,1 mol L⁻¹ de ácido perclórico, visando caracterizar os efeitos de Ni e WC na atividade de Pt. Os estudos também envolveram a caracterização da formação de peróxidos ao longo da RRO. Particular atenção é dada em relação ao possível efeito relacionado ao método de preparação do catalisador e ao uso de ácido perclórico em vez de ácido sulfúrico como eletrólito, possivelmente apresentando características diferentes nas propriedades eletroquímicas, em comparação com os resultados da seção 3.1.

3.3.1 Caracterização

As propriedades químicas e físicas dos substratos α -WC20/C e α -WC40/C preparados pelo presente método foram discutidos anteriormente. [64,188] Para o lote específico usado neste trabalho, os resultados obtidos de XRD, XPS e TEM para o suporte WC/C são exibidos na **Figura 32**.

Figura 32 - (a) difratograma dos suportes WC40/C e WC20/C e para comparação, os padrões de XRD de α -WC/C (1, JCPDS 89-2727) também é mostrado. Para o suporte α -WC/40C: (b) espectro de XPS na região W4f, (c) imagens de TEM de campo claro e (d) de campo escuro.

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

Em acordo com as seções anteriores, as seguintes observações podem ser feitas a partir desses resultados:

- (1) o pico largo observado em $2\theta = 25^\circ$ nos perfis de XRD (**Figura 32a**) corresponde ao plano cristalográfico {002} da estrutura hexagonal do carbono, enquanto que os demais picos nos difratogramas são atribuídos à estrutura cristalina hexagonal do WC (JCPDS 89-2727), do grupo espacial P-6m2, designado aqui como α -WC20/C e α -WC40/C. [64] Para estes suportes, os tamanhos de cristalito das nanopartículas foram determinados usando a equação de Scherrer e o pico de reflexão em $2\theta = 48^\circ$, característico do plano {101}, tendo resultando em aproximadamente 10 nm;
- (2) No espectro de XPS (**Figura 32b**), o dubleto observado em 31,8 eV (W 4f_{7/2}) e 34 eV (W 4f_{5/2}) para o suporte α -WC40/C é característico da estrutura WC; [64,152]
- (3) Imagens de TEM de campo claro e escuro, obtidas para o WC40/C (**Figura 32c-d**), evidencia a presença de nanopartículas esféricas com tamanho médio de aproximadamente 20 - 30 nm. Como também foi apontado anteriormente, não é possível identificar as nanopartículas de WC daquelas de carbono devido à similaridade de contraste nas imagens obtidas para estes componentes. [64]

Os padrões de XRD dos compósitos contendo Pt e Pt₂Ni são mostrados na **Figura 33**. Para os catalisadores Pt/C e Pt- α -WC/C, os picos em 39,7°, 45,9°, 67,7°, 81,4 ° são atribuídos aos planos de rede {111}, {200}, {220}, {311} da estrutura cristalina cúbica de face centrada da Pt (grupo Fm-3m - JCPDS 4-0802). Para os materiais Pt₂Ni/C, Pt₂Ni- α -WC20/C e Pt₂Ni- α -WC40/C, conforme destacado na **Figura 33b**, características relacionadas ao plano de rede Pt {111} deslocam-se para valores maiores ($2\theta = 40,5^\circ$), indicando uma contração da rede e evidenciando a formação de ligas verdadeiras de Pt₂Ni.

Figura 33 - Padrões de XRD das amostras: (3) Pt/C, (4) Pt- α -WC20/C, (5) Pt- α -WC40/C, (6) Pt₂Ni/C, (7) Pt₂Ni- α -WC20/C, (8) Pt₂Ni- α -WC40/C. (b) Ampliação na região entre 30° e 50 °. Para fins de comparação, os padrões de (1) α -WC (JCPDS 89-2727) e (2) Pt (JCPDS 04-0802) também são exibidos.

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

As medições de HR-TEM e EDX-TEM, **Figura 34**, realizadas para o compósito Pt₂Ni- α -WC20/C indica a presença de espaçamentos interplanares de 0,225 nm nas nanopartículas PtNi, que é um valor ligeiramente menor que o plano de reflexão da Pt(111) pura de aproximadamente 0,230 nm. [190] Imagens de HAADF-TEM anteriormente reportadas para o substrato WC30/C contendo Pt evidenciaram uma distribuição homogênea de W, Pt e carbono neste tipo de substrato, [64,188] confirmando o contato íntimo dos elementos W e Pt. Aqui, nas imagens de HR-TEM mostradas na **Figura 34b**, uma distância interplanar de 0,28 nm característica do WC (001) é encontrada (baixo contraste) em uma nanopartícula WC, que está posicionada muito próximo a uma nanopartículas de Pt₂Ni (alto contraste). [191]

Figura 34 - (a) Imagens de TEM e (b-c) de HRTEM do compósito $\text{Pt}_2\text{Ni-WC/C}$; Também são mostrados imagens do (d-e) tratamento realizado no programa Micrografia Digital (Gatan versão 3.211374.0/201.6 – licença livre) para a determinação do espaçamento interplanar e (f) os resultados da análise elementar EDX-TEM.

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

Medições EDX foram feitas para avaliar a composição química dos suportes e catalisadores, e tais resultados são listados na **Tabela 10**. Para os suportes α -WC20/C e α -WC40/C é observado uma concentração de W em relação ao carbono de 17 e 35% em massa de metal, ligeiramente inferiores aos valores nominais de conteúdo, que são 20 e 40%, respectivamente. Portanto, os dados indicam que uma pequena perda do precursor WO_3 ocorreu durante o processo de carburação, de acordo com o que foi relatado anteriormente (seção 3.1). [64] Para todos os compósitos à base de Pt, as concentrações de Pt estão muito próximas do conteúdo nominal. Os resultados para Pt- α -WC20/C e Pt- α -WC40/C são bastante semelhantes aos obtidos para os mesmos materiais preparados usando uma metodologia diferente de preparação. [64]

Tabela 10 - Composição química dos suportes e compósitos à base de Pt determinada por medidas de EDX em fração massa (% m/m).

	Determinado por EDX				Conteúdo nominal			
	Pt	Ni	C	W	Pt	Ni	W	C
α -WC20/C			83,0 $\pm$ 0,7	17,0 $\pm$ 0,7			20	80
α -WC40/C			65,1 $\pm$ 0,7	34,9 $\pm$ 0,5			40	60
Pt/C	18,5 $\pm$ 0,9		81,5 $\pm$ 0,9		20			80
Pt ₂ Ni/C	18,7 $\pm$ 1,4	3,4 $\pm$ 0,8	77,9 $\pm$ 1,7		20	3		77
Pt- α -WC20/C	18,1 $\pm$ 1,0		66,3 $\pm$ 1,5	15,6 $\pm$ 0,8	20		16	64
Pt ₂ Ni- α -WC20/C	18,4 $\pm$ 1,8	3,1 $\pm$ 0,4	65,3 $\pm$ 0,6	13,2 $\pm$ 1,3	20	3	15,4	61,6
Pt- α -WC40/C	18,5 $\pm$ 0,8		47,8 $\pm$ 1,1	33,7 $\pm$ 0,9	20		32	48
Pt ₂ Ni- α -WC40/C	18,6 $\pm$ 1,3	3,2 $\pm$ 0,2	50,8 $\pm$ 0,5	27,4 $\pm$ 0,6	20	3	30,8	46,2

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

A **Figura 35** exibe as micrografias de TEM dos catalisadores sintetizados e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de Pt e das ligas Pt₂Ni nos vários suportes investigados. Em todos os casos, as imagens mostram que as nanopartículas metálicas obtidas são aproximadamente esféricas e, conforme desejado, estão bem distribuídas nos suportes.

Figura 35 - Imagens de TEM dos compósitos à base de Pt e seus respectivos histogramas: (a) Pt/C, (b) Pt- α -WC20/C, (c) Pt- α -WC40/C, (d) Pt₂Ni/C, (e) Pt₂Ni- α -WC20/C, e (f) Pt₂Ni- α -WC40/C.

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

Como observado anteriormente para catalisadores α -WC, o tamanho médio de partículas de Pt e Pt₂Ni varia 3,3 a 4,6 nm (veja também a **Tabela 12**). Exceto os catalisadores Pt- α -WC40/C e Pt₂Ni- α -WC40/C, todos os outros catalisadores têm nanopartículas de Pt ou Pt₂Ni um tamanho médio entre eles de $3,5 \pm 0,2$ nm, o que implica que qualquer diferença na reatividade desses materiais para a RRO deve ser exclusivamente relacionada à interação entre Pt e Ni e / ou entre a liga e o suporte, e não com as áreas superficiais ativas.

Os espectros de XPS desconvoluídos dos compósitos Pt- α -WC20/C e Pt₂Ni- α -WC20/C são mostrados na **Figura 36**. Ao contrário dos resultados obtidos para o suporte α -WC40/C (**Figura 32**), os espectros para os catalisadores contendo Pt na região de energia de ligação W 4f (**Figuras 36a e 36d**) evidenciam a presença de óxidos de tungstênio na superfície das nanopartículas de WC. Os resultados também revelam que WO₃ é a espécie predominante na superfície do WC em ambos os casos, que também contém quantidades significativas de WO₂. Para o compósito Pt₂Ni- α -WC20/C, além dos picos atribuídos às espécies WO₃ e WO₂, o espectro de XPS também exibe picos característicos de WC (energia de ligação a baixo de 32 eV). Conforme observado na seção 3.1, onde um método diferente foi usado para a deposição de Pt, os resultados para Pt- α -WC20/C (ou Pt- α -WC40/C) também evidenciam aqui que a deposição de Pt promove oxidação da superfície das partículas de carbetos de tungstênio. [64] No entanto, no caso dos compósitos de carbetos com ligas de Pt₂Ni, a superfície das nanopartículas de WC sofre apenas uma oxidação parcial, indicando a existência de uma possível interação das partículas bimetálicas Pt-Ni com a fase WC, além das espécies WO_x.

As **Figuras 36b-c e Figuras 36e-f** exibem os espectros de XPS na região de energia Pt 4f dos catalisadores Pt/C-Pt- α -WC20/C e Pt₂Ni/C-Pt₂Ni- α -WC20/C, respectivamente. O duplete em aproximadamente 71,5 e 75 eV é característico da região de energia de ligação Pt 4f e os espectros desconvoluídos sugerem a presença de três estados de oxidação, Pt⁴⁺, Pt²⁺ e Pt⁰, como comumente encontrado para catalisadores do tipo Pt/C. [64,65,80,164,192,193] As porcentagens relativas destas espécies, **Tabela 11**, indicam que todos os catalisadores contêm cerca de 20% a mais de Pt⁰ comparado ao catalisador comercial Pt/C. Essas diferenças nos estados de oxidação da platina, em comparação à Pt/C, foram observadas em vários tipos de catalisadores: nanopartículas de ligas à base de Pt suportadas em carbono; nanopartículas de Pt suportadas em óxidos metálicos e / ou em carbono. [148–150]

Figura 36 - Espectros de XPS desconvoluídos nas regiões de energia de Pt 4f e W 4f dos catalisadores sintetizados

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

Tabela 11 - Valores de energia de ligação (eV) e composição atômica (% massa / massa, entre parêntese) para as espécies de Pt (região Pt 4f) e tungstênio (W 4f region) sobre a superfície dos suportes e compósitos.

Samples	Pt		PtO		PtO ₂	
	Pt ⁰ 4f _{7/2}	Pt ⁰ 4f _{5/2}	Pt ²⁺ 4f _{7/2}	Pt ²⁺ 4f _{5/2}	Pt ⁴⁺ 4f _{7/2}	Pt ⁴⁺ 4f _{5/2}
Pt/C	71,45 (25)	74,78 (20)	72,42 (23)	75,78 (23)	74,08 (6)	77,50 (5)
Pt ₂ Ni/C	71,65 (33)	74,97 (34)	72,59 (10)	75,94 (11)	73,66 (6)	77,29 (6)
Pt-α-WC20/C	71,61 (32)	74,93 (34)	72,61 (14)	75,91 (14)	73,69 (3)	76,81 (6)
Pt ₂ Ni-α-WC20/C	71,52 (35)	74,89 (33)	72,51 (11)	75,81 (9)	73,65 (6)	76,81 (6)

	WC		WO ₂		WO ₃	
	W ⁴⁺ 4f _{7/2}	W ⁴⁺ 4f _{5/2}	W ⁴⁺ 4f _{7/2}	W ⁴⁺ 4f _{5/2}	W ⁶⁺ 4f _{7/2}	W ⁶⁺ 4f _{5/2}
α-WC20/C	31,80	33,92				
Pt-α-WC20/C			35,07 (15)	37,17 (16)	35,89 (36)	38,01 (33)
Pt ₂ Ni-α-WC20/C	31,80	33,95	35,09	37,19	35,81	37,91

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

3.3.2 Reação de redução de oxigênio

Figura 37 exibe os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores obtidos em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com Ar. Os catalisadores Pt₂Ni exibem características voltamétricas semelhantes aos eletrodos de Pt/C em eletrólito ácido, particularmente na região de subpotencial de adsorção / dessorção de hidrogênio (H_{UPD}, 0,05 a 0,4 V vs RHE), enquanto que para os compósitos que contem 20% em massa de WC observa-se uma grande redução das correntes nesta região. Alguns estudos recentes indicam que este decaimento de correntes é devido à presença de espécies de tungstato formadas por oxidação química de WC e que são depositadas sobre as partículas de Pt, bloqueando parcialmente o processo de H_{UPD}. Esses óxidos de W são propensos a sofrer processos de intercalação / desintercalação de hidrogênio, que no caso do catalisador com maior teor de WC resulta no aparecimento do pico significativo observado entre 0,2 e 0,3 V. [194] Esses processos têm sido representados pelas seguintes reações: [195]

Figura 37 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com Ar. V = 50 mV s⁻¹.

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

Como na seção 3.1, esses resultados mostram que o uso da região de H_{UPD} para determinar a área de superfície de platina eletroquimicamente ativa (ECSA, em cm^2) ou a área superficial específica (SSA_{ECSA} , em $\text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{Pt}$) não é apropriado para catalisadores WC/C. Por esta razão, estes parâmetros foram determinados aqui por medidas de oxidação de CO (*stripping* de CO), assumindo uma carga de oxidação de CO de $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ (**Figura 38 e Tabela 12**). Estes resultados evidenciam menores valores de ECSA e SSA_{ECSA} para os compósitos derivados de WC/C, em particular, para os compósitos Pt- α -WC20/C e Pt- α -WC40/C, para os quais os valores de SSA_{ECSA} , por exemplo, são 15 e 17 $\text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{Pt}$, respectivamente. Estes valores estão em clara divergência com os relatados para os mesmos materiais (39 e 32 $\text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{Pt}$, respectivamente), mas preparado usando outra metodologia e investigando em eletrólitos de ácido sulfúrico. [64]

Figura 38 - Voltamogramas cíclicos de *stripping* de CO. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com Ar. V = 10 mV s⁻¹.

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

A **Tabela 12** lista os valores da SSA de Pt obtida a partir do tamanho de partícula, referida aqui como $SSA_{\bar{d}_V}$. Os valores de SSA_{ECSA} e $SSA_{\bar{d}_V}$ foram usados para calcular a fração de área de superfície da Pt disponível (f), usando a relação $f = SSA_{ECSA}/SSA_{\bar{d}_V}$ (**Tabela 12**). A partir desses resultados, verifica-se que, enquanto que para Pt/C a utilização de Pt é superior a 90%, para os materiais que contêm WC com apenas Pt, a utilização é de 20-30% e com Pt_2Ni , os valores são cerca de 50%. Essas estimativas corroboram com a ideia de que existe um revestimento superficial das nanopartículas de Pt por espécies de WC / WO_x , formado durante a síntese dos compósitos em glicerol pela redução de $NaBH_4$, como também observado para as nanopartículas de Pt sintetizadas em WC/C em meio aquoso pelo método do ácido fórmico, mas em uma extensão muito menor. [64] No entanto, aqui verifica-se que a presença de níquel inibe parcialmente este revestimento para os catalisadores $Pt_2Ni-\alpha-WC/C$.

A reatividade dos catalisadores para a RRO contidos no disco (**Figura 39a**) e as correntes de oxidação de H_2O_2 no anel (**Figura 39b**) foram determinadas para todos catalisadores em solução de $HClO_4$ saturada com O_2 a uma velocidade de 1600 rpm. Todas as curvas exibem as características gerais geralmente observadas para a RRO em catalisadores de Pt dispersos. [57-59] O início da reação ocorre em cerca de 1,0 V, e o controle misto (cinético + difusional) é aparente em potenciais entre 0,6 e 0,9 V; isto é seguido pela região de corrente limite difusional que aparece abaixo de 0,6 V. [57,60] Por outro lado, os perfis de corrente do anel evidenciam claramente formação de H_2O_2 como intermediário da RRO, que é ligeiramente maior para os compósitos à base de carbeto de tungstênio. Isto está de acordo com as correntes limites um tanto menores, observadas para os compósitos contendo carbeto de tungstênio na **Figura 39a**.

Resultados das **Figura 39a-b** foram utilizados para determinar o percentual de H_2O_2 produzido (% H_2O_2) e o número total de elétrons (n) envolvidos na RRO em função do potencial do eletrodo, considerando as seguintes vias de reações:

onde $\% H_2O_2 = 100x$ e $n = (4 - 2x)$. Estes cálculos foram feitos usando equações bem conhecidas dadas por:

$$\% H_2O_2 = 100 \left(\frac{\frac{2i_R}{N}}{|i_{lim}| + (\frac{i_R}{N})} \right) \quad \text{Equação 16)}$$

$$n = \frac{|4i_{lim}|}{|i_{lim}| + \frac{i_R}{N}} \quad \text{(Equação 17)}$$

onde, i_{lim} , i_R são as correntes no disco e no anel, respectivamente, e N a eficiência de coleta do anel ($N = 0,36$). [82]

Figura 39 - Curvas de polarização para a RRO dos catalisadores sintetizados: (a) corrente do anel, (b) corrente do disco, (c) formação de peróxido, (d) número de transferência de elétrons. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado O₂. $V = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Potencial do anel $P_t = 1,3$ vs. RHE.

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

Valores de $\% H_2O_2$ e “ n ” são mostrados nas **Figuras 39c-d**. Estes resultados indicam que, particularmente para potenciais acima de 0,3 V vs. RHE, as vias predominantes da RRO envolvem quase $n \cong 4$ elétrons por molécula de oxigênio, sendo a produção de H₂O₂ menor que 4%, ou seja, $x \sim 0$, o que concorda com muitos trabalhos publicados anteriormente para esta reação sobre catalisadores de Pt em meio ácido. [41,82] Conforme mencionado acima, valores um pouco maiores de $\% H_2O_2$ (ou equivalentemente menor n) são observados para os materiais contendo WC.

Observações similares à respeito do número de elétrons são feitas a partir dos dados gráficos de Koutecký-Levich, como mostrado na **Figura 40**, demonstrando a consistência dos resultados. A alta cobertura da superfície de Pt por espécies de WO_x certamente desempenha um papel na redução dos valores de n para os catalisadores que contêm WC, fato que é diminuído quando a deposição de Pt é feita usando ácido fórmico em vez de boro-hidreto de sódio como agente redutor, como observado nas seções 3.1.

Figura 40 - Curvas de polarização da RRO e gráficos de Koutecký-Levich para os catalisadores Pt- e Pt_2Ni -WC/C. Eletrólito: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 . $V = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

Uma vez que a carga de Pt é a mesma para todos os catalisadores, a densidade de corrente em 0,9 V, $i_{0,9V}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{GEO}}$), pode ser usada para comparar a atividade mássica da Pt inicial nos materiais, **Tabela 12**. Aqui, observa-se que os catalisadores $\text{Pt}_2\text{Ni/C}$ apresenta cerca de 1,2 vezes maior atividade mássica, enquanto que os compósitos Pt (somente) contendo WC exibem 3,3 a 3,8 menor atividade mássica em comparação ao catalisador Pt/C. No caso do catalisador $\text{Pt}_2\text{Ni-}\alpha\text{-WC/C}$, a atividade mássica aumenta em comparação ao Pt-WC, porém ainda é inferior à dos catalisadores Pt/C e $\text{Pt}_2\text{Ni/C}$. O efeito negativo WC sobre a atividade mássica para a RRO dos catalisadores de Pt ou Pt_2Ni suportados em carbetto pode estar associado a um bloqueio parcial da área ativa de Pt por espécies WO_x , conforme observado na **Tabela 12**.

Tabela 12 - Parâmetros e performance da RRO dos catalisadores sintetizados: tamanho de cristalito (d_{XRD}), número médio de diâmetro ($\bar{d}_N$), número médio de superfície ($\bar{d}_S$), número médio de volume ($\bar{d}_V$), coeficientes de Tafel (b_1 e b_2), área superficial específica (SSA), área eletroquimicamente ativa da Pt (ECSA), corrente cinética e atividade específica em 0,9 V antes e após o teste de degradação acelerada.

Parâmetros	Pt/C	$\text{Pt}_2\text{Ni/C}$	Pt- α -WC20/C	$\text{Pt}_2\text{Ni-}\alpha$ -WC20/C	Pt- α -WC40/C	$\text{Pt}_2\text{Ni-}\alpha$ -WC40/C
d_{XRD} (nm)	$3,5 \pm 1,0$	$3,2 \pm 1,5$	$4,9 \pm 0,8$	$3,9 \pm 1,0$	$3,5 \pm 1,0$	$3,3 \pm 0,9$
$\bar{d}_N = d_{\text{gauss}}$ (nm)	3,3	3,7	3,5	3,4	4,6	4,1
$\bar{d}_S$ (nm)	3,5	3,9	3,6	3,8	5,0	4,4
$\bar{d}_V$ (nm)	3,6	4,0	3,8	4,0	5,3	4,5
b_1 (mV dec ⁻¹)	59	68	59	60	64	63
b_2 (mV dec ⁻¹)	122	121	123	123	125	118
ECSA (cm ²)	2,16	1,81	0,45	0,98	0,50	0,85
SSA_{ECSA} (m ² g ⁻¹ _{Pt})	74	62	15	33	17	29
$\text{SA}_{0,9V}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$)	192	277	278	349	219	215
$\text{SSA}_{\bar{d}_V}$ (m ² g _{metal} ⁻¹)	79	69	75	70	53	55
$i_{0,9V}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{GEO}}$)	2126	2558	628	1745	559	932
ECSA (cm ²) aged	1,56		0,29	0,49		
$\text{SA}_{0,9V}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$) aged	102		252	119		
$i_{0,9V}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{GEO}}$) aged	812		373	298		
f (%) ^[a]	94	90	20	53	32	48

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

Os parâmetros característicos relacionados ao mecanismo da RRO nos vários catalisadores foram analisados utilizando o diagrama de Tafel obtidos de acordo com

a **Equação 8**, [158] que descreve o sobrepotencial em função das densidades de corrente corrigidas do transporte de massa ($[i_d * i]/[i_d - i]$). [196] Estes resultados são exibidos na **Figura 41** para densidades de corrente corrigidas pelo transporte de massa e normalizadas pela ECSA da Pt.

Figura 41 - Diagrama de Tafel dos catalisadores obtidos em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ saturado com O₂. V = 10 mVs⁻¹.

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

Conforme comumente observado para catalisadores à base de Pt (ver seções anteriores), os diagramas de Tafel mostram duas regiões lineares que se aproximam de 60 e 120 mV dec⁻¹ para densidades de corrente baixa (b_1) e altas (b_2), respectivamente (**Figura 41**, **Tabela 12**). Como bem conhecido, a inclinação de 60 mV dec⁻¹ é característica da RRO que ocorre em superfícies metálicas de Pt, amplamente cobertas por óxidos, cujo processo é descrito pela isoterma de Temkin. Em contraste, a inclinação de 120 mV dec⁻¹ indica que a RRO ocorre sobre a superfície de Pt com baixa cobertura de óxidos hidratados. Os resultados sugerem que o mecanismo de RRO em tais compósitos de Pt é consistente com o normalmente aceito para catalisadores baseados em Pt, ou seja: [197]

O desempenho da RRO e os parâmetros cinéticos calculados para os catalisadores modificados com Pt são apresentados na **Tabela 12**, onde os valores da atividade específica (SA, densidade de corrente normalizada em termos de ECSA) para a RRO obtido em 0,9 V vs. RHE estão também incluídos. Estes resultados, juntamente com os da **Figura 41**, indicam que os catalisadores podem ser alinhados com a seguinte sequência em relação à SA para a RRO: $\text{Pt/C} < \text{Pt}_2\text{Ni-}\alpha\text{-WC40/C} \cong \text{Pt-}\alpha\text{-WC40/C} < \text{Pt}_2\text{Ni/C} \cong \text{Pt-}\alpha\text{-WC20/C} < \text{Pt}_2\text{Ni-}\alpha\text{-WC20/C}$. É notável que a atividade específica para a RRO de $\text{Pt}_2\text{Ni-WC20/C}$ seja aproximadamente 1,8 vezes maior que a do padrão de Pt/C .

Estes resultados também evidenciam que a adição de Ni em Pt/C melhora claramente a SA da Pt. Um efeito similar foi introduzido utilizando o substrato $\alpha\text{-WC20}$, e isso é válido para as nanopartículas de Pt e Pt_2Ni . No entanto, o aumento da concentração de $\alpha\text{-WC}$ até 40% de W para $\alpha\text{-WC40/C}$ reduz a atividade específica destes catalisadores (Pt- e $\text{Pt}_2\text{Ni-}\alpha\text{-WC40/C}$). Este mesmo efeito foi observado anteriormente (ver seção 3.1.2) para NPs de Pt sintetizadas pelo método do ácido fórmico, porém em eletrólito de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹.

A melhora da SA da RRO em eletrocatalisadores à base de Pt devido à adição de Ni já foi observada anteriormente e tem sido atribuída a um deslocamento do centro da banda d da platina que, conseqüentemente, enfraquece a adsorção de intermediários e aumenta a taxa de redução de oxigênio. [193,196] Por outro lado, o aprimoramento na SA de Pt, introduzido pelo substrato $\alpha\text{-WC40/C}$, pode ser atribuído a um efeito eletrônico sinérgico, resultante das interações de Pt com as camadas WO_x que cobrem as partículas de WC. Isso também foi observado na seção 3.1.1 conforme indicado por medidas de XAS *in situ* para um catalisador $\text{Pt-}\beta\text{-WC30/C}$, embora o efeito seja menor para $\text{Pt-}\alpha\text{-WC20/C}$ e $\text{Pt-}\beta\text{-WC20/C}$, seção 3.1. [64] O maior recobrimento da superfície da Pt com WO_x aqui observada, pode explicar a interação eletrônica aparente mais forte entre Pt e as camadas WO_x . A combinação do Ni e do WC parece proporcionar um efeito aditivo interessante na atividade específica da Pt.

3.3.3 Teste de estabilidade dos catalisadores Pt/C , Pt-WC/C e $\text{Pt}_2\text{Ni-WC/C}$.

Devido à exigência de funcionamento a longo prazo das células a combustível, novos catalisadores em desenvolvimento precisam ser avaliados

também quando a sua estabilidade. Neste trabalho, a estabilidade e a atividade dos catalisadores Pt- α -WC/C e Pt₂Ni- α -WC20/C foram investigadas por um protocolo de ciclagem e os resultados foram comparados aos do catalisador padrão Pt/C. Os detalhes destes protocolos são descritos na seção 2.4. Os resultados obtidos neste estudo estão resumidos na **Figura 42**, que mostra os voltamogramas cíclicos registrados ao longo das ciclagens de potencial, bem como os resultados das ECSAs e das curvas de polarização da RRO, antes e depois dos 12.000 ciclos. Na **Tabela 12** são listados os valores da SA em 0,9 V dos catalisadores envelhecidos.

Os resultados da **Figura 42a** evidenciam um aumento das correntes na região de H_{UPD} ao longo dos primeiros 500 ciclos, indicando a ocorrência de uma limpeza da superfície da Pt, como observado anteriormente, [188] Para os dois catalisadores derivados de carbeto de tungstênio (**Figuras 42b-c**), os resultados mostram um aumento das densidades de corrente entre 0,15 e 0,4 V ao longo dos primeiros 1.000 ciclos que, é certamente, causado pela formação progressiva de camadas de WO_x. Após os mil primeiros ciclos há uma diminuição gradual das correntes nesta região, que deve estar relacionada a uma diminuição da formação de espécies WO_x e, também, possivelmente a uma dissolução das fases metálicas Pt/Ni no caso dos catalisadores Pt₂Ni- α -WC20/C. Essa tendência é observada nos resultados exibidos **Tabela 11** e na **Figura 43**, obtidos para as três amostras antes e após os 12.000 ciclos.

Conforme apresentado na **Figura 42e**, observa-se que o catalisador Pt/C perdeu cerca de 47% de sua atividade específica para RRO após 12.000 ciclos, enquanto que os catalisadores Pt- α -WC20/C e Pt₂Ni- α -WC20/C perderam 9% e 66%, respectivamente. A maior degradação do catalisador Pt₂Ni- α -WC20/C é causando principalmente pela eliminação do efeito positivos de Ni sobre Pt na eletrocatalise da RRO. Apesar do eletrodo Pt/C apresentar maior SA após 12.000 ciclos (**Figura 42e**), o catalisador Pt- α -WC20/C é mais estável em relação à sua atividade específica para a RRO, indicando que as interações benéficas de Pt e das fases WC/WO_x, são mantidas após o teste de degradação acelerada, semelhante a resultados previamente publicados [188].

Figura 42 - Voltamogramas cíclicos obtidos durante o teste de degradação acelerada em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 saturado com Ar para os catalisadores (a) Pt/C, (b) Pt- α -WC20/C e (c) Pt₂Ni- α -WC20/C. Velocidade de varredura 50 mVs^{-1} . (d) Curvas de polarização dos catalisadores novos e envelhecidos com eletrólito saturado de O₂ a 10 mVs^{-1} ($\omega = 1600 \text{ rpm}$); (e) valores de ECSA relativa e da atividade específica antes e após os testes em porcentagem antes e após os testes de envelhecimento, normalizados / determinado por *stripping* de CO.

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

Figura 43 - Voltamogramas cíclicos obtidos durante o teste de degradação acelerada. Eletrólito: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 saturado com Ar. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: BOTT-NETO et al. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364, 2018. [189]

3.3.4 Conclusões Parciais

Todos os compósitos apresentam alta atividade específica para a reação de redução de oxigênio, sendo o catalisador Pt₂Ni-WC20/C cerca de 1,8 vezes mais ativo que o catalisador comercial Pt/C. Este aprimoramento na atividade específica é devido a uma interação favorável entre os elementos Pt-Ni na liga Pt₂Ni e entre Pt e o suporte α -WC20/C. Os testes de estabilidade mostram que, apesar do eletrodo Pt/C ser o mais ativo após 12.000 ciclos, o catalisador Pt- α -WC20/C é mais estável em relação à sua atividade específica da RRO inicial, indicando que as interações benéficas das fases remanescente de Pt e WC / WO_x são mantidas depois do teste de degradação acelerada.

CAPÍTULO IV

Conclusões gerais

4 CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho, a reatividade e a estabilidade de eletrocatalisadores à base de nanopartículas de platina ancoradas em carbetos de metais de transição/carbono foi investigada para a reação de redução de oxigênio em meio ácido. Foram preparados suportes de carbeto de tungstênio e de molibdênio com estruturas cúbicas e hexagonais, obtidos por métodos de decomposição térmica e carburação, respectivamente. As análises de XRD e TEM mostram que os carbetos com estrutura cúbica (β -WC_{1-x}C/C e δ -MoC/C) apresentam tamanho médio de partícula < 2 nm, enquanto que os carbetos hexagonais, de tungstênio (α -WC/C) e molibdênio (δ -MoC), possuem tamanho médio de aproximadamente 10 e 40 nm, respectivamente.

As medidas de voltametria cíclica e as curvas de polarização da RRO revelam diferença de reatividade entre tais fases. No geral, todos os catalisadores de Pt suportados em carbetos com estrutura cúbica são mais ativos para a RRO em meio ácido. Dentre os catalisadores com maior atividade específica, o Pt- β -WC_{1-x}40/C e o Pt- δ -MoC40/C são 3,6 e 2,5 vezes mais ativos em comparação ao catalisador Pt/C, respectivamente; sendo o primeiro em eletrólito H₂SO₄ e o segundo em HClO₄. A concentração de carbeto na matriz de carbono também influenciou significativamente os valores de SA, na seguinte sequência: (i) Pt- β -WC_{1-x}40/C > Pt- β -WC_{1-x}30/C > Pt- β -WC_{1-x}20/C $\approx$ todos os Pt- α -WC/C $\approx$ Pt/C em H₂SO₄; (ii) Pt- δ -MoC/C > Pt- α -Mo₂C/C > Pt/C em HClO₄; e (iii) Pt₂Ni- α -WC20/C > Pt- α -WC20/C $\cong$ Pt₂Ni/C > Pt- α -WC40/C $\cong$ Pt₂Ni- α -WC40/C > Pt/C em HClO₄. A maior atividade dos eletrocatalisadores suportados em carbetos cúbicos foram relacionadas a uma menor adsorção de espécies contendo oxigênio sobre os catalisadores de platina modificados. No caso dos materiais baseados em Pt- β -WC_{1-x}/C, análises de XANES *in situ* mostraram um pequeno aumento na ocupação da banda 5d da Pt, o que levaria a uma interação Pt-OH_x mais fraca, aumentando a cinética da RRO como observado. Além disso, os resultados de XPS mostram que durante a deposição de platina sobre os carbetos, quer pelo método do ácido fórmico ou pelo método do boroidredo de sódio, o carbeto sofre uma oxidação superficial.

Portanto, as melhoras da atividade específica estão relacionadas a um efeito sinérgico entre Pt e espécies do tipo WO_x ou MoO_x; exceto para os catalisadores de ligas P₂Ni, onde os resultados de XPS indicaram a presença de WC na superfície do catalisador. Os testes de estabilidade mostram que apesar do Pt/C ser mais ativo após

12.000 ciclos, o catalisador Pt- α -WC20/C é o mais estável em relação a sua atividade específica, indicando que as interações benéficas das fases remanescente de Pt e WC/WO_x são mantidas após o teste de durabilidade.

Referências bibliográficas

- [1] LARCHER, D.; TARASCON, J.-M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. **Nature Chemistry**, v. 7, p. 19–29, 2015.

- [2] TO, J.W.F.; NG, J.W.D.; SIAHROSTAMI, S.; KOH, A.L.; LEE, Y.; CHEN, Z.; FONG, K.D.; CHEN, S.; HE, J.; BAE, W.G.; WILCOX, J.; JEONG, H.Y.; KIM, K.; STUDDT, F.; NØRSKOV, J.K.; JARAMILLO, T.F.; BAO, Z. High-performance oxygen reduction and evolution carbon catalysis: From mechanistic studies to device integration. **Nano Research**, v. 10, p. 1163–1177, 2017.

- [3] STAMENKOVIC, V.R.; FOWLER, B.; MUN, B.S.; WANG, G.; ROSS, P.N.; LUCAS, C.A.; MARKOVIC, N.M. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. **Science**, v. 315, p. 493–497, 2007.

- [4] SHAHGALDI, S.; ALAEFOUR, I.; UNSWORTH, G.; LI, X. Development of a low temperature decal transfer method for the fabrication of proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 11813–11822, 2017.

- [5] LIANG, P.; QIU, D.; PENG, L.; YI, P.; LAI, X.; NI, J. Structure failure of the sealing in the assembly process for proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 10217–10227, 2017.

- [6] SUZUKI, T.; TANAKA, H.; HAYASE, M.; TSUSHIMA, S.; HIRAI, S. Investigation of porous structure formation of catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells and their effect on cell performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 20326–20335, 2016.

- [7] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells - Fundamentals and applications. **Fuel Cells**, v. 1, p. 5–39, 2001.

- [8] CAPACITORS, E.; WINTER, M.; BRODD, R.J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4245–4270, 2004.

- [9] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Fuel Cells: Principles, types, fuels, and applications. **ChemPhysChem**, v. 1, p. 162–193, 2000.

- [10] BRAY, N. **Space applications of hydrogen and fuel cells**. National aeronautics and space administration, 2017. Disponível em: <<https://www.nasa.gov/content/space-applications-of-hydrogen-and-fuel-cells>>. Acesso em 10 jun. 2018.

[11] LI, Y.; YANG, J.; SONG, J. Structure models and nano energy system design for proton exchange membrane fuel cells in electric energy vehicles. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 160–172, 2017.

[12] WANG, Y.; CHEN, K.S.; MISHLER, J.; CHO, S.C.; ADROHER, X.C.; CHAN, S.; CORDOBES, X.; CHO, S.C.; ADROHER, X.C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, p. 981–1007, 2011.

[13] LIM, J.W.; LEE, D.; KIM, M.; CHOE, J.; NAM, S.; LEE, D.G. Composite structures for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and energy storage systems (ESS): Review. **Composite Structures**, v. 134, p. 927–949, 2015.

[14] OMRANI, R.; SHABANI, B. ScienceDirect Gas diffusion layer modifications and treatments for improving the performance of proton exchange membrane fuel cells and electrolyzers : A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 2, p. 1–22, 2017.

[15] VARCOE, J.R.; SLADE, R.C.T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. **Fuel Cells**, v. 5, p. 187–200, 2005.

[16] TICIANELLI, E.A.; CAMARA, G.A.; SANTOS, L.G.R.A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, p. 664–669, 2005.

[17] GÓMEZ-MARÍN, A.M.; FELIU, J.M. New insights into the oxygen reduction reaction mechanism on Pt(111): a detailed electrochemical study. **ChemSusChem**, v. 6, p. 1091–1100, 2013.

[18] WROBLOWA, H.S.; PAN, Y.C.; RAZUMNEY, G. Electroreduction of oxygen: a new mechanistic criterion. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 69, p. 195–201, 1976.

[19] YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, p. 1527–1537, 1984.

[20] TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica - Princípios e Aplicações**, 2^a ed., Ed. USP: São Paulo, 2005.

- [21] KATSOUNAROS, I.; SCHNEIDER, W.B.; MEIER, J.C.; BENEDIKT, U.; BIEDERMANN, P.U.; AUER, A.A.; MAYRHOFER, K.J.J. Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 7384, 2012.
- [22] MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 357, p. 201–224, 1993.
- [23] PAULUS, U.; WOKAUN, A. Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co Alloy Catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 4181–4191, 2002.
- [24] MARKOVIC, N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports**, v. 45, p. 117–229, 2002.
- [25] MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M.P.; MCBREEN, J. Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction - XRD, XAS, and electrochemical studies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 4577–4589, 1995.
- [26] GAN, L.; HEGGEN, M.; RUDI, S.; STRASSER, P. Core-shell compositional fine structures of dealloyed $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanoparticles and their impact on oxygen reduction catalysis. **Nano Letters**, v. 12, p. 5423–5430, 2012.
- [27] BEERMANN, V.; GOCYLA, M.; WILLINGER, E.; RUDI, S.; HEGGEN, M.; DUNIN-BORKOWSKI, R.E.; WILLINGER, M.-G.G.; STRASSER, P. Rh-doped Pt-Ni octahedral nanoparticles: understanding the correlation between elemental distribution, oxygen reduction reaction, and shape stability. **Nano Letters**, v. 16, p. 1719–1725, 2016.
- [28] CUI, C.; GAN, L.; HEGGEN, M.; RUDI, S.; STRASSER, P. Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis. **Nature Materials**, v. 12, p. 765–771, 2013.
- [29] RUDI, S.; TUADEV, X.; STRASSER, P. Electrocatalytic oxygen reduction on dealloyed $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloy nanoparticle electrocatalysts. **Electrocatalysis**, v. 3, p. 265–273, 2012.
- [30] ERINI, N.; KRAUSE, P.; GLIECH, M.; YANG, R.; HUANG, Y.; STRASSER, P. Comparative assessment of synthetic strategies toward active platinum-rhodium-tin electrocatalysts for efficient ethanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 294, p. 299–304, 2015.

- [31] ARÁN-AIS, R.M.; DIONIGI, F.; MERZDORF, T.; GOCYLA, M.; HEGGEN, M.; DUNIN-BORKOWSKI, R.E.; GLIECH, M.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, E.; FELIU, J.M.; STRASSER, P. Elemental anisotropic growth and atomic-scale structure of shape-controlled octahedral Pt–Ni–Co alloy nanocatalysts. **Nano Letters**, v. 15, p. 7473–7480, 2015.
- [32] LIMA, F.H.B.; GIZ, M.J.; TICIANELLI, E.A. Electrochemical performance of dispersed Pt–M (M = V, Cr and Co) nanoparticles for the oxygen reduction electrocatalysis. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 328–336, 2005.
- [33] SANTIAGO, E.I.; CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3527–3534, 2003.
- [34] GASPAROTTO, L.H.S.; CIAPINA, E.G.; TICIANELLI, E. A.; TREMILIOSI-FILHO, G. Electrodeposition of PVA-protected PtCo electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in H₂SO₄. **Journal Of Power Sources**, v. 197, p. 97–101, 2012.
- [35] YOO, S.J.; HWANG, S.J.; LEE, J.-G.; LEE, S.-C.; LIM, T.-H.; SUNG, Y.-E.; WIECKOWSKI, A.; KIM, S.-K. Promoting effects of La for improved oxygen reduction activity and high stability of Pt on Pt–La alloy electrodes. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 7521, 2012.
- [36] GARCIA, A.C.; TICIANELLI, E.A. Investigation of the oxygen reduction reaction on Pt–WC/C electrocatalysts in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 106, p. 453–459, 2013.
- [37] NIE, M.; SHEN, P.K.; WU, M.; WEI, Z.; MENG, H. A study of oxygen reduction on improved Pt–WC/C electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 173–176, 2006.
- [38] HE, C.; SHEN, P.K. Pt loaded on truncated hexagonal pyramid WC/graphene for oxygen reduction reaction. **Nano Energy**, v. 8, p. 52–61, 2014.
- [39] JEON, M.K.; LEE, K.R.; LEE, W.S.; DAIMON, H.; NAKAHARA, A.; WOO, S.I. Investigation of Pt/WC/C catalyst for methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction. **Journal of Power Sources**, v. 185, p. 927–931, 2008.
- [40] SHAO, M.; MERZOUGUI, B.; SHOEMAKER, K.; STOLAR, L.; PROTSAILO, L.; MELLINGER, Z.J.; HSU, I.J.; CHEN, J.G. Tungsten carbide modified high surface area carbon as fuel cell catalyst support. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 7426–7434, 2011.

[41] SHEN, P.K.; YIN, S.; LI, Z.; CHEN, C. Preparation and performance of nanosized tungsten carbides for electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7969–7974, 2010.

[42] LIAO, L.; BIAN, X.; XIAO, J.; LIU, B.; SCANLON, M.D.; GIRAULT, H.H. Nanoporous molybdenum carbide wires as an active electrocatalyst towards the oxygen reduction reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP**, v. 16, p. 10088–94, 2014.

[43] YAN, Z.; HE, G.; SHEN, P.K.; LUO, Z.; XIE, J.; CHEN, M. MoC–graphite composite as a Pt electrocatalyst support for highly active methanol oxidation and oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 4014–4022, 2014.

[44] ELBAZ, L.; KRELLER, C.R.; HENSON, N.J.; BROSHA, E.L. Electrocatalysis of oxygen reduction with platinum supported on molybdenum carbide–carbon composite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 720–721, p. 34–40, 2014.

[45] KITCHIN, J.R.; NØRSKOV, J.K.; BARTEAU, M.A.; CHEN, J.G. Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 93, p. 156801, 2004.

[46] GREELEY, J.; STEPHENS, I.E.L.; BONDARENKO, A.S.; JOHANSSON, T.P.; HANSEN, H.A.; JARAMILLO, T.F.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J.K. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. **Nature Chemistry**, v. 1, p. 552–6, 2009.

[47] GREELEY, J.; NØRSKOV, J.K.; KIBLER, L.A.; EL-AZIZ, A.M.; KOLB, D.M. Hydrogen evolution over bimetallic systems: Understanding the trends. **ChemPhysChem**, v. 7, p. 1032–1035, 2006.

[48] YANG, R.; LEISCH, J.; STRASSER, P.; TONEY, M.F. Structure of dealloyed PtCu₃ thin films and catalytic activity for oxygen reduction. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 4712–4720, 2010.

[49] RABIS, A.; RODRIGUEZ, P.; SCHMIDT, T.J. Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 864–890, 2012.

[50] GAN, L.; CUI, C.; RUDI, S.; STRASSER, P. Core-shell and nanoporous particle architectures and their effect on the activity and stability of Pt ORR electrocatalysts. **Topics In Catalysis**, v. 57, p. 236–244, 2014.

- [51] SASAKI, K.; NAOHARA, H.; CHOI, Y.; CAI, Y.; CHEN, W.-F.; LIU, P.; ADZIC, R.R. Highly stable Pt monolayer on PdAu nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Nature Communications**, v. 3, p. 1115, 2012.
- [52] TROGADAS, P.; RAMANI, V.; STRASSER, P.; FULLER, T.F.; COPPENS, M.O. Hierarchically Structured Nanomaterials for Electrochemical Energy Conversion. **Angewandte Chemie - International Edition**, p. 122–148, 2015.
- [53] NIKKUNI, F.R.; VION-DURY, B.; DUBAU, L.; MAILLARD, F.; TICIANELLI, E.A.; CHATENET, M. The role of water in the degradation of Pt₃Co/C nanoparticles: an identical location transmission electron microscopy study in polymer electrolyte environment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156–157, p. 301–306, 2014.
- [54] OEZASLAN, M.; STRASSER, P. Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 5240–5249, 2011.
- [55] GAN, L.; CUI, C.; HEGGEN, M.; DIONIGI, F.; RUDI, S.; STRASSER, P. Element-specific anisotropic growth of shaped platinum alloy nanocrystals. **Science**, v. 346, p. 1502–1506, 2014.
- [56] PAULUS, U.A.; WOKAUN, A.; SCHERER, G.G.; SCHMIDT, T.J.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P.N. Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3787–3798, 2002.
- [57] DUBAU, L.; LOPEZ-HARO, M.; CASTANHEIRA, L.; DURST, J.; CHATENET, M.; BAYLE-GUILLEMAUD, P.; GUÉTAZ, L.; CAQUÉ, N.; ROSSINOT, E.; MAILLARD, F. Probing the structure, the composition and the ORR activity of Pt₃Co/C nanocrystallites during a 3422h PEMFC ageing test. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, p. 801–808, 2013.
- [58] SINGH, R.N.; AWASTHI, R.; SHARMA, C.S. Review: An overview of recent development of platinum-based cathode materials for direct methanol fuel cells. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 9, p. 5607–5639, 2014.
- [59] YU, S.; ZHANG, L.; DONG, H.; GONG, J. Facile synthesis of Pd@Pt octahedra supported on carbon for electrocatalytic applications. **AIChE Journal**, v. 63, p. 2528–2534, 2017.

- [60] GAN, L.; HEGGEN, M.; CUI, C.; STRASSER, P. Thermal facet healing of concave octahedral Pt–Ni nanoparticles imaged in situ at the atomic scale: implications for the rational synthesis of durable high-performance ORR electrocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 692–695, 2016.
- [61] NIE, M.; SHEN, P.K.; WEI, Z. Nanocrystalline tungsten carbide supported Au–Pd electrocatalyst for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 69–73, 2007.
- [62] HARA, Y.; MINAMI, N.; ITAGAKI, H. Synthesis and characterization of high-surface area tungsten carbides and application to electrocatalytic hydrogen oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 323, p. 86–93, 2007.
- [63] GONG, X.-B.; YOU, S.-J.; WANG, X.-H.; GAN, Y.; ZHANG, R.-N.; REN, N.-Q. Silver–tungsten carbide nanohybrid for efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction in microbial fuel cell. **Journal Of Power Sources**, v. 225, p. 330–337, 2013.
- [64] BOTT-NETO, J.L.; BECK, W.; VARANDA, L.C.; TICIANELLI, E.A. Electrocatalytic activity of platinum nanoparticles supported on different phases of tungsten carbides for the oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 20677–20688, 2017.
- [65] GÓMEZ-MARÍN, A.M.; BOTT-NETO, J.L.; SOUZA, J.B.; SILVA, T.L.; BECK, W.; VARANDA, L.C.; TICIANELLI, E.A. Electrocatalytic activity of different phases of molybdenum carbide/carbon and platinum-molybdenum carbide/carbon composites toward the oxygen reduction reaction. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 1570–1579, 2016.
- [66] RATSO, S.; KRUUSENBERG, I.; SARAPUU, A.; RAUWEL, P.; SAAR, R.; JOOST, U.; ARUVÄLI, J.; KANNINEN, P.; KALLIO, T.; TAMMEVESKI, K. Enhanced oxygen reduction reaction activity of iron-containing nitrogen-doped carbon nanotubes for alkaline direct methanol fuel cell application. **Journal of Power Sources**, v. 332, p. 129–138, 2016.
- [67] MATSUMOTO, T.; KOMATSU, T.; NAKANO, H.; ARAI, K.; NAGASHIMA, Y.; YOO, E.; YAMAZAKI, T.; KIJIMA, M.; SHIMIZU, H.; TAKASAWA, Y.; NAKAMURA, J. Efficient usage of highly dispersed Pt on carbon nanotubes for electrode catalysts of polymer electrolyte fuel cells. **Catalysis Today**, v. 90, p. 277–281, 2004.
- [68] YAMAGUCHI, Y.; IMAMURA, S.; ITO, S.; NISHIO, K.; FUJIMOTO, K. Influence of oxygen gas concentration on hydrogen sensing of Pt/WO₃ thin film prepared by sol–gel process. **Sensors And Actuators B: Chemical**, v. 216, p. 394–401, 2015.

- [69] STRASSER, P.; KOH, S.; ANNIYEV, T.; GREELEY, J.; MORE, K.; YU, C.; LIU, Z.; KAYA, S.; NORDLUND, D.; OGASAWARA, H.; TONEY, M.F.; NILSSON, A. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. **Nature Chemistry**, v. 2, p. 454–460, 2010.
- [70] OEZASLAN, M.; HASCHE, F.; STRASSER, P. Oxygen electroreduction on $\text{Pt}_x\text{Co}_{1-x}$ and $\text{Pt}_x\text{Cu}_{1-x}$ alloy nanoparticles for basic and acidic PEM fuel cell, in: **ECS Trans**, p. 1659–1668, 2011.
- [71] OEZASLAN, M.; HASCHE, F.; STRASSER, P. Oxygen electroreduction on PtCo_3 , PtCo and Pt_3Co alloy nanoparticles for alkaline and acidic PEM fuel cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, p. B394, 2012.
- [72] YANG, R.; STRASSER, P.; TONEY, M.F. Dealloying of Cu_3Pt (111) Studied by Surface X-ray Scattering. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 9074–9080, 2011.
- [73] OEZASLAN, M.; HEGGEN, M.; STRASSER, P. Size-dependent morphology of dealloyed bimetallic catalysts: linking the nano to the macro scale. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 514–524, 2012.
- [74] VAN DER VLIET, D.; WANG, C.; DEBE, M.; ATANASOSKI, R.; MARKOVIC, N.M.; STAMENKOVIC, V.R. Platinum-alloy nanostructured thin film catalysts for the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 8695–8699, 2011.
- [75] WANG, X.; LI, W.; CHEN, Z.; WAJE, M.; YAN, Y. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 154–159, 2006.
- [76] LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D.P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. v. 155, **Journal of Power Sources**, p. 95–110, 2006.
- [77] LIU, H.; LI, J.; XU, X.; WANG, F.; LIU, J.; LI, Z.; JI, J. Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium. **Electrochimica Acta**, v. 93, p. 25–31, 2013.
- [78] DUBAU, L.; CASTANHEIRA, L.; BERTHOMÉ, G.; MAILLARD, F. An identical-location transmission electron microscopy study on the degradation of Pt/C nanoparticles under oxidizing, reducing and neutral atmosphere. **Electrochimica Acta**, v. 110, p. 273–281, 2013.

[79] SHAO-HORN, Y.; SHENG, W.C.; CHEN, S.; FERREIRA, P.J.; HOLBY, E.F.; MORGAN, D. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. **Topics In Catalysis**, v. 46, p. 285–305, 2007.

[80] HASSAN, A.; PAGANIN, V.A.; TICIANELLI, E.A. Pt modified tungsten carbide as anode electrocatalyst for hydrogen oxidation in proton exchange membrane fuel cell: CO tolerance and stability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 611–619, 2015.

[81] ELEZOVIĆ, N.R.; BABIĆ, B.M.; GAJIĆ-KRSTAJIĆ, L.; ERCIUS, P.; RADMILOVIĆ, V.R.; KRSTAJIĆ, N.V.; VRAČAR, L.M. Pt supported on nano-tungsten carbide as a beneficial catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 69, p. 239–246, 2012.

[82] SANTOS, L.G.R.A.; FREITAS, K.S.; TICIANELLI, E.A. Electrocatalysis of oxygen reduction and hydrogen oxidation in platinum dispersed on tungsten carbide in acid medium. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, p. 1541–1548, 2007.

[83] CHHINA, H.; CAMPBELL, S.; KESLER, O. High surface area synthesis, electrochemical activity, and stability of tungsten carbide supported Pt during oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 179, p. 50–59, 2008.

[84] PERCHTHALER, M.; OSSIANDER, T.; JUHART, V.; MITZEL, J.; HEINZL, C.; SCHEU, C.; HACKER, V. Tungsten materials as durable catalyst supports for fuel cell electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 243, p. 472–480, 2013.

[85] ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Tungsten-based materials for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, p. 245–266, 2010.

[86] YAN, Z.; WANG, H.; ZHANG, M.; JIANG, Z.; JIANG, T.; XIE, J. Pt supported on Mo₂C particles with synergistic effect and strong interaction force for methanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 95, p. 218–224, 2013.

[87] OYAMA, S.T. **The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides**, Springer Netherlands, Dordrecht, 1996.

[88] BREWER, L. Bonding and Structures of Transition Metals. **Science**, v. 161, p. 115–122, 1968.

[89] OYAMA, S.T. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. **Catalysis Today**, v. 15, p. 179–200, 1992.

[90] CHEN, J.G. Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: preparation, characterization, and reactivities. **Chemical Reviews**, v. 96, p. 1477–1498, 1996.

[91] JOHANSSON, L. Electronic and structural properties of transition-metal carbide and nitride surfaces. **Surface Science Reports**, v. 21, p. 177–250, 1995.

[92] JANSEN, S.A.; HOFFMANN, R. Surface chemistry of transition metal carbides: a theoretical analysis. **Surface Science**, v. 197, p. 474–508, 1988.

[93] HOJO, J.; OKU, T.; KATO, A. Tungsten carbide powders produced by the vapor phase reaction of the WCl_6 - CH_4 - H_2 system. **Journal of The Less Common Metals**, v. 59, p. 85–95, 1978.

[94] LEVY, R.B.; BOUDART, M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. **Science**, v. 181, p. 547–549, 1973.

[95] BENNETT, L.; CUTHILL; MCALISTER, A.; ERICKSON, N.; WATSON, R. Electronic and catalytic properties of tungsten carbide. **Science**, v. 187, p. 858–859, 1975.

[96] MELLINGER, Z.J.; KELLY, T.G.; CHEN, J.G. Pd-Modified Tungsten Carbide for Methanol Electro-oxidation: From Surface Science Studies to Electrochemical Evaluation. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 751–758, 2012.

[97] ZHU, W.; IGNASZAK, A.; SONG, C.; BAKER, R.; HUI, R.; ZHANG, J.; NAN, F.; BOTTON, G.; YE, S.; CAMPBELL, S. Nanocrystalline tungsten carbide (WC) synthesis/characterization and its possible application as a PEM fuel cell catalyst support. **Electrochimica Acta**, v. 61, p. 198–206, 2012.

[98] SCHAIDLE, J.A.; THOMPSON, L.T. Fischer-Tropsch synthesis over early transition metal carbides and nitrides: CO activation and chain growth. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 325–334, 2015.

[99] XIANG, M.; LI, D.; XIAO, H.; ZHANG, J.; QI, H.; LI, W.; ZHONG, B.; SUN, Y. Synthesis of higher alcohols from syngas over Fischer-Tropsch elements modified K/β - Mo_2C catalysts. **Fuel**, v. 87, p. 599–603, 2008.

[100] CHEN, W.; LIN, T.; DAI, Y.; AN, Y.; YU, F.; ZHONG, L.; LI, S.; SUN, Y. Recent advances in the investigation of nanoeffects of Fischer-Tropsch catalysts. **Catalysis Today**, v. 311, p. 8–22, 2018.

[101] MA, Y.; GUAN, G.; SHI, C.; ZHU, A.; HAO, X.; WANG, Z.; KUSAKABE, K.; ABUDULA, A. Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 258–266, 2014.

[102] WU, Q.; CHRISTENSEN, J.M.; CHIARELLO, G.L.; DUCHSTEIN, L.D.L.; WAGNER, J.B.; TEMEL, B.; GRUNWALDT, J.-D.; JENSEN, A.D. Supported molybdenum carbide for higher alcohol synthesis from syngas. **Catalysis Today**, v. 215, p. 162–168, 2013.

[103] GÓMEZ-MARÍN, A.M.; TICIANELLI, E.A. Effect of transition metals in the hydrogen evolution electrocatalytic activity of molybdenum carbide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 600–610, 2017.

[104] KIMMEL, Y.C.; ESPOSITO, D. V.; BIRKMIRE, R.W.; CHEN, J.G. Effect of surface carbon on the hydrogen evolution reactivity of tungsten carbide (WC) and Pt-modified WC electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3019–3024, 2012.

[105] LIU, Y.; MUSTAIN, W.E. Evaluation of tungsten carbide as the electrocatalyst support for platinum hydrogen evolution/oxidation catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 8929–8938, 2012.

[106] EMIN, S.; ALTINKAYA, C.; SEMERCI, A.; OKUYUCU, H.; YILDIZ, A.; STEFANOV, P. Tungsten carbide electrocatalysts prepared from metallic tungsten nanoparticles for efficient hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 236, p. 147–153, 2018.

[107] KO, Y.J.; CHO, J.M.; KIM, I.; JEONG, D.S.; LEE, K.S.; PARK, J.K.; BAIK, Y.J.; CHOI, H.J.; LEE, W.S. Tungsten carbide nanowalls as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction: New approach to durability issue. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 684–691, 2017.

[108] ESPOSITO, D. V.; HUNT, S.T.; STOTTLEMYER, A.L.; DOBSON, K.D.; MCCANDLESS, B.E.; BIRKMIRE, R.W.; CHEN, J.G. Low-cost hydrogen-evolution catalysts based on monolayer platinum on tungsten monocarbide substrates. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, p. 9859–9862, 2010.

[109] JIANG, K.; JIA, Q.; XU, M.; WU, D.; YANG, L.; YANG, G.; CHEN, L.; WANG, G.; YANG, X. A novel non-precious metal catalyst synthesized via pyrolysis of polyaniline-coated tungsten carbide particles for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 219, p. 249–252, 2012.

[110] HUANG, K.; BI, K.; XU, J.C.; LIANG, C.; LIN, S.; WANG, W.J.; YANG, T.Z.; DU, Y.X.; ZHANG, R.; YANG, H.J.; FAN, D.Y.; WANG, Y.G.; LEI, M. Novel graphite-carbon encased tungsten carbide nanocomposites by solid-state reaction and their ORR electrocatalytic performance in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 172–177, 2015.

[111] YAN, Z.; HE, G.; CAI, M.; MENG, H.; SHEN, P.K. Formation of tungsten carbide nanoparticles on graphitized carbon to facilitate the oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 242, p. 817–823, 2013.

[112] MA, X.; MENG, H.; CAI, M.; SHEN, P.K. Bimetallic carbide nanocomposite enhanced Pt catalyst with high activity and stability for the oxygen reduction reaction. **Journal of The American Chemical Society**, v. 134, p. 1954–1957, 2012.

[113] HÄRK, E.; NERUT, J.; VAARMETS, K.; TALLO, I.; KURIG, H.; ESKUSSON, J.; KONTTURI, K.; LUST, E. Electrochemical impedance characteristics and electroreduction of oxygen at tungsten carbide derived micromesoporous carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 689, p. 176–184, 2013.

[114] LIU, Y.; MUSTAIN, W.E. Structural and electrochemical studies of Pt clusters supported on high-surface-area tungsten carbide for oxygen reduction. **ACS Catalysis**, v. 1, p. 212–220, 2011.

[115] HE, G.; YAN, Z.; MA, X.; MENG, H.; SHEN, P.K.; WANG, C. A universal method to synthesize nanoscale carbides as electrocatalyst supports towards oxygen reduction reaction. **Nanoscale**, v. 3, p. 3578, 2011.

[116] CHHINA, H.; CAMPBELL, S.; KESLER, O. Thermal and electrochemical stability of tungsten carbide catalyst supports. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 431–440, 2007.

[117] BUKOLA, S.; MERZOUGUI, B.; AKINPELU, A.; ZEAMA, M. Cobalt and Nitrogen Co-Doped Tungsten Carbide Catalyst for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 1113–1123, 2016.

[118] NIKOLIC, V.M.; PEROVIC, I.M.; GAVRILOV, N.M.; PAŠTI, I.A.; SAPONJIC, A.B.; VULIC, P.J.; KARIC, S.D.; BABIC, B.M.; MARCETA KANINSKI, M.P. On the tungsten carbide synthesis for PEM fuel cell application – Problems, challenges and advantages. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 11175–11185, 2014.

[119] MA, C.; LIU, T.; CHEN, L. A computational study of H₂ dissociation and CO adsorption on the PtML/WC(0001) surface. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 7400–7405, 2010.

[120] SANTIAGO, E.I.; BATISTA, M.S.; ASSAF, E.M.; TICIANELLI, E. A. mechanism of CO tolerance on molybdenum-based electrocatalysts for PEMFC. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, p. A944, 2004.

[121] TOMÁS-GARCÍA, A.L.; JENSEN, J.O.; BJERRUM, N.J.; LI, Q. Hydrogen evolution activity and electrochemical stability of selected transition metal carbides in concentrated phosphoric acid. **Electrochimica Acta**, v. 137, p. 639–646, 2014.

[122] ZELLNER, M.B.; CHEN, J.G. Surface science and electrochemical studies of WC and W₂C PVD films as potential electrocatalysts. **Catalysis Today**, v. 99, p. 299–307, 2005.

[123] MENG, H.; SHEN, P.K. The beneficial effect of the addition of tungsten carbides to Pt catalysts on the oxygen electroreduction. **Chemical Communications**, p. 4408, 2005.

[124] MENG, H.; SHEN, P.K. Novel Pt-free catalyst for oxygen electroreduction. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 588–594, 2006.

[125] MENG, H.; SHEN, P.K. Tungsten carbide nanocrystal promoted Pt/C electrocatalysts for oxygen reduction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 22705–22709, 2005.

[126] GUILLÉN-VILLAFUERTE, O.; GUIL-LÓPEZ, R.; NIETO, E.; GARCÍA, G.; RODRÍGUEZ, J.L.; PASTOR, E.; FIERRO, J.L.G. Electrocatalytic performance of different Mo-phases obtained during the preparation of innovative Pt-MoC catalysts for DMFC anode. **Int. J. Hydrogen Energy**, 2012: pp. 7171–7179.

[127] POSADA-PÉREZ, S.; VIÑES, F.; RAMIREZ, P.J.; VIDAL, A.B.; RODRIGUEZ, J. A; ILLAS, F. The bending machine: CO₂ activation and hydrogenation on δ -MoC(001) and β -Mo₂C(001) surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP**, v. 16, p. 14912–21, 2014.

[128] WAN, C.; REGMI, Y.N.; LEONARD, B.M. Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. **Angewandte Chemie (International Ed. In English)**, v. 53, p. 6407–10, 2014.

[129] SEROV, A.; KWAK, C. Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 313–320, 2009.

[130] HARNISCH, F.; SIEVERS, G.; SCHRÖDER, U. Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 455–458, 2009.

[131] FIEVET, F.; LAGIER, J.P.; BLIN, B. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32/33, p. 198–205, 1989.

[132] SUN, S. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 18, p. 393–403, 2006.

[133] MODY, V. V.; COX, A.; SHAH, S.; SINGH, A.; BEVINS, W.; PARIHAR, H. Magnetic nanoparticle drug delivery systems for targeting tumor. **Applied Nanoscience**, v. 4, p. 385–392, 2014.

[134] JOO, J.B.; KIM, J.S.; KIM, P.; YI, J. Simple preparation of tungsten carbide supported on carbon for use as a catalyst support in a methanol electro-oxidation. **Materials Letters**, v. 62, p. 3497–3499, 2008.

[135] GONZALEZ, E.R.; TICIANELLI, E.A.; PINHEIRO, A.N.L.; PEREZ, J. Brazilian Patent, 00321, 1997.

[136] WANG, Z.; YAN, Z.; WANG, M.; ZHAO, J. Glycerol stabilized NaBH₄ reduction for preparation carbon supported Pt-Ni alloy nanoparticles used as oxygen-reduction electrocatalysts for microbial fuel cells. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 1953–1965, 2015.

[137] CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**, 3rd ed., Pearson, Prentice Hall Inc, 2001.

[138] TRASATTI, S.; PETRII, O.A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, v. 327, p. 353–376, 1992.

- [139] DUBAU, L.; MAILLARD, F.; CHATENET, M.; ANDRÉ, J.; ROSSINOT, E. Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt₃Co/C nanoparticles during proton-exchange membrane fuel cell operation. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 776–783, 2010.
- [140] FAIRLEY, N. CasaXPSversion 2.3.12. n.d. www.casaxps.com.
- [141] PAULUS, U.A.; SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, p. 134–145, 2001.
- [142] OHMA, A.; SHINOHARA, K.; IYAMA, A.; YOSHIDA, T.; DAIMARU, K. membrane and catalyst performance targets for automotive fuel cells by FCCJ membrane, catalyst, MEA WG. **ECS Transactions**, v. 41, p. 775–784, 2011.
- [143] OBRADOVIĆ, M.D.; GOJKOVIĆ, S.L.; ELEZOVIĆ, N.R.; ERCIUS, P.; RADMILOVIĆ, V.R.; VRAČAR, L.D.; KRSTAJIĆ, N. V. The kinetics of the hydrogen oxidation reaction on WC/Pt catalyst with low content of Pt nano-particles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 671, p. 24–32, 2012.
- [144] CZYZNIEWSKI, A. Deposition and some properties of nanocrystalline WC and nanocomposite WC/a-C:H coatings. **Thin Solid Films**, v. 433, p. 180–185, 2003.
- [145] CAMARA, G.; GIZ, M.; PAGANIN, V.; TICIANELLI, E.. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, v. 537, p. 21–29, 2002.
- [146] GUILLÉN-VILLAFUERTE, O.; GARCÍA, G.; RODRÍGUEZ, J.L.; PASTOR, E.; GUIL-LÓPEZ, R.; NIETO, E.; FIERRO, J.L.G. Preliminary studies of the electrochemical performance of Pt/X@MoO₃/C (X = Mo₂C, MoO₂, MoO) catalysts for the anode of a DMFC: Influence of the Pt loading and Mo-phase. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 7811–7821, 2013.
- [147] MUKERJEE, S. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, p. 1409, 1995.
- [148] MIN, M.K.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 4211–4217, 2000.

- [149] MUKERJEE, S.; URIAN, R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3219–3231, 2002.
- [150] RAHSEPAR, M.; PAKSHIR, M.; NIKOLAEV, P.; PIAO, Y.; KIM, H. A combined physicochemical and electrocatalytic study of microwave synthesized tungsten mono-carbide nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes as a co-catalyst for a proton-exchange membrane fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 15706–15717, 2014.
- [151] RAPOPORT, L.; PARKANSKY, N.; LAPSKER, I.; RAYHEL, A.; ALTERKOP, B.; BOXMAN, R.L.; GOLDSMITH, S.; BURSTAIN, L. Effect of transverse current injection on the tribological properties of WC cemented carbide. **Wear**, v. 249, p. 1–5, 2001.
- [152] HSU, I.J.; KIMMEL, Y.C.; DAI, Y.; CHEN, S.; CHEN, J.G. Rotating disk electrode measurements of activity and stability of monolayer Pt on tungsten carbide disks for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 199, p. 46–52, 2012.
- [153] ZHONG, Y.; XIA, X.; SHI, F.; ZHAN, J.; TU, J.; FAN, H.J. Transition metal carbides and nitrides in energy storage and conversion. **Advanced Science**, p. 1500286–1500313, 2016.
- [154] GANESAN, R.; LEE, J.S. Tungsten carbide microspheres as a noble-metal-economic electrocatalyst for methanol oxidation. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, p. 6557–6560, 2005.
- [155] JEON, M.K.; DAIMON, H.; LEE, K.R.; NAKAHARA, A.; WOO, S.I. CO tolerant Pt/WC methanol electro-oxidation catalyst. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 2692–2695, 2007.
- [156] MUKERJEE, S.; URIAN, R.C.; LEE, S.J.; TICIANELLI, E.A.; MCBREEN, J. Electrocatalysis of CO Tolerance by Carbon-Supported PtMo Electrocatalysts in PEMFCs. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, p. A1094, 2004.
- [157] MACIÁ, M.D.; CAMPIÑA, J.M.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 564, p. 141–150, 2004.

- [158] HSUEH, K.-L.; GONZALEZ, E.R.; SRINIVASAN, S. Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: a rotating ring-disc electrode analysis. **Electrochimica Acta**, v. 28, p. 691–697, 1983.
- [159] VINES, F.; SOUSA, C.; ILLAS, F.; LIU, P.; RODRIGUEZ, J. A. A systematic density functional study of molecular oxygen adsorption and dissociation on the (001) surface of group IV-VI transition metal carbides. **Journal of Physical Chemistry C**, p. 16982–16989, 2007.
- [160] POLITI, J.R.D.S.; VIÑES, F.; RODRIGUEZ, J. A; ILLAS, F. Atomic and electronic structure of molybdenum carbide phases: bulk and low Miller-index surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 12617–25, 2013.
- [161] GUILLÉN-VILLAFUERTE, O.; GARCÍA, G.; GUIL-LÓPEZ, R.; NIETO, E.; RODRÍGUEZ, J.L.; FIERRO, J.L.G.; PASTOR, E. Carbon monoxide and methanol oxidations on Pt/X@MoO₃/C (X = Mo₂C, MoO₂, MoO) electrodes at different temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 163–172, 2013.
- [162] WYVRATT, B.M.; GAUDET, J.R.; THOMPSON, L.T. Effects of passivation on synthesis, structure and composition of molybdenum carbide supported platinum water-gas shift catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 280–287, 2015.
- [163] SCHAIDLE, J.A.; SCHWEITZER, N.M.; AJENIFUJAH, O.T.; THOMPSON, L.T. On the preparation of molybdenum carbide-supported metal catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 289, p. 210–217, 2012.
- [164] MARTINS, P.F.B.D.; TICIANELLI, E.A. Electrocatalytic activity and stability of platinum nanoparticles supported on carbon-molybdenum oxides for the oxygen reduction reaction. **ChemElectroChem**, v. 2, p. 1298–1306, 2015.
- [165] MUKERJEE, S. Investigation of Enhanced CO Tolerance in Proton Exchange Membrane Fuel Cells by Carbon Supported PtMo Alloy Catalyst. **Electrochemical And Solid-State Letters**, v. 2, p. 12, 1999.
- [166] OLIVEIRA NETO, A.; GIZ, M.J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E.R. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, p. A272–A279, 2002.

- [167] CRABB, E.M.; RAVIKUMAR, M.K.; QIAN, Y.; RUSSELL, A. E.; MANIGUET, S.; YAO, J.; THOMPSETT, D.; HURFORD, M.; BALL, S.C. Controlled modification of carbon supported platinum electrocatalysts by Mo. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 5, p. 5–9, 2002.
- [168] GRGUR, B.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. The electro-oxidation of H₂ and H₂/CO mixtures on carbon-supported Pt_xMo_y Alloy Catalysts. **Journal of The Electrochemical society**, v. 146, p. 1613–1619, 1999.
- [169] CHAUDHURY, S.; MUKERJEE, S.K.; VAIDYA, V.N.; VENUGOPAL, V. Kinetics and mechanism of carbothermic reduction of MoO₃ to Mo₂C. **Journal of Alloys And Compounds**, v. 261, p. 105–113, 1997.
- [170] ST. CLAIR, T.P.; OYAMA, S.T.; COX, D.F.; OTANI, S.; ISHIZAWA, Y.; LO, R.-L.; FUKUI, K.; IWASAWA, Y. Surface characterization of α -Mo₂C (0001). **Surface Science**, v. 426, p. 187–198, 1999.
- [171] OSHIKAWA, K.; NAGAI, M.; OMI, S. Characterization of molybdenum carbides for methane reforming by TPR, XRD, and XPS. **Journal Of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 9124–9131, 2001.
- [172] KIMMEL, Y.C.; YANG, L.; KELLY, T.G.; RYKOV, S.A.; CHEN, J.G. Theoretical prediction and experimental verification of low loading of platinum on titanium carbide as low-cost and stable electrocatalysts. **Journal of Catalysis**, v. 312, p. 216–220, 2014.
- [173] JUSTIN, P.; RANGA RAO, G. Methanol oxidation on MoO₃ promoted Pt/C electrocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 5875–5884, 2011.
- [174] LIU, Z.; GAN, L.M.; HONG, L.; CHEN, W.; LEE, J.Y. Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 139, p. 73–78, 2005.
- [175] REGMI, Y.N.; WAETZIG, G.R.; DU, K.D.; SCHMUECKER, S.M.; THODE, J.M.; LEONARD, B.M. Carbides of group IVA, VA and VIA transition metals as alternative HER and ORR catalysts and support materials †. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 10085–10091, 2015.
- [176] HUO, C.F.; LI, Y.W.; WANG, J.; JIAO, H. Surface structure and energetics of hydrogen adsorption on the Fe(111) surface. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 14160–14167, 2005.

- [177] ÓVÁRI, L.; KISS, J.; FARKAS, A.P.; SOLYMOSI, F. Surface and subsurface oxidation of Mo₂C/Mo(100): Low-energy ion-scattering, auger electron, angle-resolved X-ray photoelectron, and mass spectroscopy studies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 4638–4645, 2005.
- [178] HU, Z.; CHEN, C.; MENG, H.; WANG, R.; SHEN, P.K.; FU, H. Oxygen reduction electrocatalysis enhanced by nanosized cubic vanadium carbide. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 763–765, 2011.
- [179] YAN, Z.; XIE, J.; SHEN, P.K. Hollow molybdenum carbide sphere promoted Pt electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation reaction. **Journal of Power Sources**, v. 286, p. 239–246, 2015.
- [180] RAGHUVeer, V.; MANTHIRAM, A.; BARD, A.J. Pd–Co–Mo Electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 22909–22912, 2005.
- [181] RAO, C.V.; VISWANATHAN, B. Carbon supported Pd–Co–Mo alloy as an alternative to Pt for oxygen reduction in direct ethanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3002–3007, 2010.
- [182] BLIGAARD, T.; NØRSKOV, J.K.; DAHL, S.; MATTHIESEN, J.; CHRISTENSEN, C.H.; SEHESTED, J. The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. **Journal Of Catalysis**, v. 224, p. 206–217, 2004.
- [183] APPLEBY, A.J. Electrocatalysis and fuel cells. **Catalysis Reviews**, v. 4, p. 221–244, 1971.
- [184] SARKAR, A.; MURUGAN, A. V.; MANTHIRAM, A. Synthesis and characterization of nanostructured Pd–Mo electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 12037–12043, 2008.
- [185] OU, L.; CHEN, S. DFT calculation analysis of oxygen reduction activity and stability of bimetallic catalysts with Pt-segregated surface. **Science China Chemistry**, v. 58, p. 586–592, 2015.
- [186] WEI, G.-F.; LIU, Z.-P. Towards active and stable oxygen reduction cathodes: a density functional theory survey on Pt₂M skin alloys. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 1268, 2011.

[187] BOTT-NETO, J.L.; TICIANELLI, E.A. Cover Feature: Activity and electrochemical stability of Pt- and Pt₂Ni- α -WC/C catalysts for the oxygen reduction reaction in acid media. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364–1372, 2018.

[188] SOUZA, N.E.; BOTT-NETO, J.L.; ROCHA, T.A.; DA SILVA, G.C.; TEIXEIRA-NETO, E.; GONZALEZ, E.R.; TICIANELLI, E.A. Support modification in Pt/C electrocatalysts for durability increase: A degradation study assisted by identical location transmission electron microscopy. **Electrochimica Acta**, v. 265, p. 523–531, 2018.

[189] BOTT-NETO, J.L.; TICIANELLI, E.A. Activity and electrochemical stability of Pt- and Pt₂Ni- α -WC/C catalysts for the oxygen reduction reaction in acid media. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 1364–1372, 2018.

[190] HAO, Y.; WANG, X.; ZHENG, Y.; SHEN, J.; YUAN, J.; WANG, A.J.; NIU, L.; HUANG, S. Size-controllable synthesis of ultrafine PtNi nanoparticles uniformly deposited on reduced graphene oxide as advanced anode catalysts for methanol oxidation. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 9303–9311, 2016.

[191] PEREZHOGIN, I.A.; KULNITSKIY, B.A.; GRISHTAEVA, A.E.; PERFILOV, S.A.; LOMAKIN, R.L.; BLANK, V.D. Transformations in WC lattice and polytype formation in the process of sintering of W/C60 mixture. **International Journal of Refractory Metals And Hard Materials**, v. 48, p. 115–119, 2015.

[192] ARICÒ, A.S.; SHUKLA, A.K.; KIM, H.; PARK, S.; MIN, M.; ANTONUCCI, V. XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen. **Applied Surface Science**, v. 172, p. 33–40, 2001.

[193] AHMADI, M.; CUI, C.; MISTRY, H.; STRASSER, P.; ROLDAN CUENYA, B. Carbon monoxide-induced stability and atomic segregation phenomena in shape-selected octahedral PtNi Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 9, p. 10686–10694, 2015.

[194] OBRADOVIĆ, M.D.; BABIĆ, B.M.; RADMILOVIĆ, V.R.; KRSTAJIĆ, N.V.; GOJKOVIĆ, S.L. Core-shell structured tungsten–tungsten carbide as a Pt catalyst support and its activity for methanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 10671–10679, 2012.

[195] DOU, M.; HOU, M.; ZHANG, H.; LI, G.; LU, W.; WEI, Z.; SHAO, Z.; YI, B. A highly stable anode, carbon-free, catalyst support based on tungsten trioxide nanoclusters for proton-exchange membrane fuel cells. **ChemSusChem**, v. 5, p. 945–51, 2012.

[196] HAMMER, B.; NØRSKOV, J.K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. **Surface Science**, v. 343, p. 211–220, 1995.

[197] NØRSKOV, J.K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J.R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H.; LYNGBY, D.-; JO, H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 17886–17892, 2004.