INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Preparação de nanopartículas de platina com diferentes
morfologias nos materiais Pt/C e PtSnO₂/C para
aplicação como ânodo em células a combustível de
etanol direto**

Rodolfo Molina Antoniassi

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Estevam Vitorio Spinacé

Coorientador: Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2017

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Preparação de nanopartículas de platina com diferentes
morfologias nos materiais Pt/C e PtSnO₂/C para
aplicação como ânodo de células a combustível em
etanol direto**

Rodolfo Molina Antoniassi

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Estevam Vitorio Spinacé

Coorientador: Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2017

*Agradeço a todos que contribuíram para o
cumprimento desta etapa da minha vida.*

PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINA COM DIFERENTES MORFOLOGIAS NOS MATERIAIS Pt/C E PtSnO₂/C PARA APLICAÇÃO COMO ÂNODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO

Rodolfo Molina Antoniassi

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição de íons haletos (Cl⁻, Br⁻ e I⁻) sobre a morfologia das nanopartículas de Pt na produção de catalisadores de Pt/C e PtSnO₂/C. Foi desenvolvida uma metodologia de síntese simples capaz de produzir nanopartículas de Pt predominantemente cúbicas com orientação preferencial Pt(100), diretamente suportadas em carbono sem o uso de agentes estabilizantes. Brometo de potássio foi utilizado como agente direcionador de superfície para obtenção do material preferencialmente orientado. O controle de adição do precursor de Pt e de KBr foi crucial para obter nanocubos de Pt de 8 nm bem dispersos sobre o suporte. Na preparação dos catalisadores de PtSnO₂/C, o processo de adição do SnCl₂ também foi decisivo na obtenção das nanopartículas de Pt com tamanho e morfologia de interesse. Nanocubos de Pt coexistindo com SnO₂ disperso foram exclusivamente obtidos ao adicionar o SnCl₂ na etapa final da síntese, quando as nanopartículas cúbicas de Pt já estavam formadas. Enriquecidos de domínios Pt(100), os materiais em forma cúbica de Pt/C e PtSnO₂/C se mostraram menos afetados pelo acúmulo dos intermediários indesejados provenientes da reação de eletro-oxidação de etanol e foram mais tolerantes ao envenenamento por monóxido de carbono. Resultados similares foram observados para a oxidação de CO e metanol, utilizados como apoio para compreensão da eletro-oxidação de etanol. O efeito morfológico destes materiais no desempenho elétrico em célula a combustível de etanol direto foi avaliado. Pt/C e PtSnO₂/C contendo nanopartículas de Pt com orientação preferencial Pt(100) forneceram maiores valores de densidade de potência e de seletividade para CO₂ comparados aos catalisadores de Pt/C e PtSnO₂/C com nanopartículas de Pt sem orientação preferencial.

PREPARATION OF PLATINUM NANOPARTICLES WITH DIFFERENT MORPHOLOGIES IN Pt/C AND PtSnO₂/C MATERIALS FOR ANODE DIRECT ETHANOL FUEL CELL APPLICATION

Rodolfo Molina Antoniassi

ABSTRACT

The effect of the addition of halide ions (Cl⁻, Br⁻ and I⁻) on the shape of Pt nanoparticles of Pt/C and PtSnO₂/C catalysts was studied in this work. It was developed a simple methodology synthesis capable of producing Pt nanoparticles predominantly cubic with Pt(100) preferential orientation, directly supported on carbon without the use of stabilizing agents. Potassium bromide was used as a surface directing agent to obtain the preferentially oriented material. The control in addition of the Pt precursor and KBr was crucial to obtain well dispersed 8 nm Pt nanocubes on the support. For the preparation of PtSnO₂/C catalysts, the addition process of SnCl₂ was also decisive to obtain the Pt nanoparticles with desirable size and morphology. Pt nanocubes coexisting with disperse SnO₂ were exclusively obtained by adding SnCl₂ in the final step of the synthesis, when the cubic Pt nanoparticles were already formed. Enriched with Pt (100) domains, the Pt/C and PtSnO₂/C cubic materials were less affected by the undesirable intermediates accumulation from the ethanol electro-oxidation reaction and were more tolerant to the poisoning of monoxide carbon. Similar results were observed for methanol and CO electro-oxidation reactions, which were employed to understand ethanol electro-oxidation. The morphological effect of these materials on electrical performance in direct ethanol fuel cell was evaluated. Pt/C and PtSnO₂/C containing Pt(100) nanoparticles provided higher power density and CO₂ selectivity values compared to Pt/C and PtSnO₂/C catalysts with Pt nanoparticles without ant preferential orientation.

Conteúdo

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Células a Combustível: Considerações Gerais.....	15
2.2 Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons - PEMFC:.....	16
2.3 O Combustível	19
2.3 O Catalisador	20
3. OBJETIVO.....	26
4. EXPERIMENTAL.....	26
4.1 Síntese das PtNPs não suportadas	26
4.2 Síntese das PtNPs suportadas	27
4.3 Caracterizações físico-químicas dos catalisadores	27
4.4 Experimentos em célula.....	29
4.5 Análise dos produtos da eletro-oxidação de etanol por cromatografia a gás	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Síntese dos catalisadores de Pt não suportados	30
5.2 Síntese dos catalisadores suportados de Pt/C	39
5.3 Voltametria Cíclica dos materiais suportados	41
5.4 Análise dos catalisadores suportados de Pt/C com haletos para a eletro-oxidação de etanol.....	45
5.5 Aplicação dos materiais sintetizados como ânodos das DEFCs e quantificação dos produtos formados	48
5.6 Síntese de materiais Pt/C preparados com KBr	49
5.7 Síntese dos catalisadores suportados de PtSnO ₂ /C.....	65
6. CONCLUSÕES	79
7. ANEXO A.....	81
8. ANEXO B.....	83
Contribuições científicas durante o período do doutorado (2013-2017)	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

Lista de Figuras

Figura 1: Principais tipos de células a combustível. Células de baixa temperatura de operação: PEMFC, AFC e PAFC e de alta temperatura: MCFC e SOFC [4]

Figura 2: Funcionamento e principais componentes da PEMFC [4]

Figura 3: Representação de um stack para geração de potência elétrica útil [2]

Figura 4: Esquematização do processo de formação de uma nanopartícula

Figura 5: Efeito da temperatura nas nanopartículas de platina sem o uso de íons haleto a) 60 °C, b) 100 °C e c) 150 °C.

Figura 6: Efeito da concentração de KCl, KBr e KI na morfologia das nanopartículas. Imagens MET das PtNPs dispersas em PVP obtidas nas razões $\text{Cl}^-:\text{Pt}$ a) 0:1, b) 30:1, c) 150:1, d) 300:1, $\text{Br}^-:\text{Pt}$ e) 10:1, f) 30:1, g) 60:1, h) 120:1, i) 150:1, j) 300:1, k) 500:1, $\text{I}^-:\text{Pt}$ l) 10:1, m) 30:1 e n) 60:1.

Figura 7: Espectros UV-visível temporais das sínteses dos materiais a) PtCl_6 , b) $\text{PtCl}_6 + \text{Br}$ 30, c) $\text{PtCl}_6 + \text{Br}$ 300, d) $\text{PtCl}_6 + \text{I}$ 10, e) $\text{PtCl}_6 + \text{Cl}$ 30 e f) $\text{PtCl}_6 + \text{Cl}$ 300.

Figura 8: Formação temporal das nanopartículas de platina estabilizadas em PVP na ausência e presença de haleto destacadas por suas respectivas cores.

Figura 9:

Figura 10: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores a) Pt/C comercial, b) Pt/C, c) Pt/C + KCl 300, d) Pt/C + KBr 300, e) Pt/C + KBr 500 e f) Pt/C KI 10 em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 a 50 mV s^{-1} .

Figura 11: Caracterização física dos materiais suportados a) EDS e b) DRX.

Figura 12: Voltametria Cíclica do catalisador de Pt/C realizada em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 a 50 mV s^{-1} , (linha preta, sem adição do haleto e linha colorida, seguida da adição de haleto – 0,1 mmol L^{-1}). a) adição de KCl, b) KBr e c) KI.

Figura 13: Voltametria Cíclica dos catalisadores de Pt/C haleto realizadas em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 e 20 mmol L^{-1} de etanol a 10 mV s^{-1} , normalizadas por ECSA.

Figura 14: a) Curvas de polarização e densidade de potência e b) seletividade dos produtos coletados na saída do ânodo da DEFC operando em 0,1 A cm^{-2} .

Figura 15: MET dos materiais obtidos variando a relação brometo e platina adicionados na síntese. a) Pt/C (4,2±1 nm), b) Pt/C KBr 10 (4,3±1 nm), c) Pt/C

KBr 60 ($4,2 \pm 0,9$ e $26,4 \pm 7,9$ nm), d) Pt/C KBr 150 ($43,9 \pm 11,2$ nm), e) Pt/C KBr 300 ($46,4 \pm 8,2$ nm) e f) Pt/C KBr 500 ($54,2 \pm 9,9$ nm).

Figura 16: Diferentes rotas de síntese utilizadas na preparação dos eletrocatalisadores Pt/C.

Figura 17: a) Pt/C + KBr 300 sintetizado por meio de uma única etapa (Pt/C 100), b) Pt/C + KBr 300 preparado com sementes na presença de KBr por meio de duas etapas de injeção de H_2PtCl_6 (Pt/C 10.90), c) Pt/C + KBr 300 com KBr adicionado depois da formação das sementes (Pt/C 30.70) e d) detalhe da partícula cúbica resultando da rota C.

Figura 18: Pt/C + KBr 300 com 100 wt% de precursor de platina reduzido antes da adição de KBr. a) Síntese cessada 15 min depois da adição de KBr, b) cessada 30 min depois da adição de KBr e c) 3 h da adição de KBr.

Figura 19: Pt/C $\text{Br}^-:\text{Pt}$ 300 reduzido pela estratégia de múltiplas etapas de injeção. a) redução de 30 wt% do precursor de platina (15 min sob refluxo) seguido da adição de KBr (reagindo por 20 min), terminando com a adição dos 70 wt% complementar de H_2PtCl_6 até completar as 3 h de síntese. b) mesmo procedimento anterior, apenas invertendo as parcelas inicial e final para 70 wt% e 30 wt% e c) modificando as parcelas de H_2PtCl_6 para 90 wt% e 10 wt%.

Figura 20: Transformação na morfologia das PtNPs do eletrocatalisador Pt/C 30.70 (alíquotas coletadas durante diferentes tempos da síntese e analisadas por MET).

Figura 21: a) DRX dos materiais Pt/C sem orientação preferencial e Pt/C 30.70, imagem MET com barra de tamanho correspondente a 10 nm e TGA no inserto e b) espectro de EDS do material Pt/C 30.70.

Figura 22: VC dos materiais sintetizados com razão $\text{Br}^-:\text{Pt}$ de 300 sob diferentes estratégias a) H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} de eletrólito suporte e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e b) teste de estabilidade da ECSA com a ciclagem eletroquímica.

Figura 23: a) Curvas de polarização e de densidade de potência dos eletrocatalisadores utilizados como ânodos e Pt/C comercial como cátodos na DEFC e b) seletividade dos produtos da eletro-oxidação de etanol avaliada pela técnica de cromatografia a gás.

Figura 24: Voltamogramas cíclicos. Experimentos de *stripping* de CO realizados a 50 mV s^{-1} em 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 , a) 1 mol L^{-1} de metanol em 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 gravados a 50 mV s^{-1} , b) 1 mol L^{-1} de etanol em 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 gravados a 50 mV s^{-1} , c) Os insertos dos gráficos correspondem à densidade de corrente máxima normalizada por ECSA_{CO} e por massa de Pt.

Figura 25: a) Desempenho elétrico em célula a combustível dos catalisadores anódicos Pt/C e Pt/C 30.70 abastecidos com H_2 (quadrados fechados) e $\text{H}_2\text{-CO}$ (1000 ppm – quadrados abertos), normalizados por ECSA_{CO} e, no inserto do

gráfico, por área de eletrodo e b) sobrepotencial de CO (η_{CO}) em função da densidade de corrente medida.

Figura 26: Imagens MET das nanopartículas de $\text{PtSnO}_2/\text{C}30.70$ depositadas sobre carbono ao final de 3 h de síntese. a) $\text{PtSnO}_2/\text{C} 30.70$ sem KBr b) $\text{PtSnO}_2/\text{C} 30.70$ com KBr e o precursor de Sn adicionados no início da síntese, c) $\text{PtSnO}_2/\text{C} 30.70$ com KBr adicionado no início da síntese e precursor de Sn após 90 min e d) $\text{PtSnO}_2/\text{C} 30.70$ com KBr adicionado no início da síntese e precursor de Sn após 170 min.

Figura 27: Transformação na morfologia das PtNPs do eletrocatalisador $\text{PtSnO}_2/\text{C} 30.70$ (alíquotas coletadas durante diferentes tempos da síntese e analisadas por MET).

Figura 28: Nanocubos do $\text{PtSnO}_2/\text{C} 30.70$ III obtidos ao final de 180 min de síntese a) micrografia de baixa magnificação e b) de alta magnificação.

Figura 29: a) DRX (barra na imagem MET corresponde a 10 nm), b) espectro elementar de EDS do $\text{PtSnO}_2/\text{C} 30.70$ III, c) imagem de STEM-DF das PtNPs cúbicas para o material $\text{PtSnO}_2/\text{C} 30.70$ III, d) mapeamento elementar EDS das nanopartículas do $\text{PtSnO}_2/\text{C} 30.70$ III, e) e f) mapeamento do Pt e Sn de c) e g) distribuição das partículas do $\text{PtSnO}_2/\text{C} 30.70$ III pela técnica de STEM-DF.

Figura 30: a) Voltamogramas cíclicos com 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 de eletrólito suporte e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , b) experimentos de *stripping* de CO realizados a 50 mV s^{-1} em 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 e c) 1 mol L^{-1} de etanol em 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 gravados a 50 mV s^{-1} ($I_{(i)}$ máximas normalizadas por carga de Pt e por ECSA_{CO} no inserto).

Figura 31: a) Curvas de polarização e de densidade de potência dos eletrocatalisadores anódicos PtSnO_2/C e $\text{PtSnO}_2/\text{C} 30.70$ III micrografia de baixa magnificação e b) análise cromatográfica dos produtos da eletro-oxidação de etanol.

Figura 32: a) estabilidade do potencial da DEFC com o tempo em $0,5 \text{ A}$ e b) análise dos produtos por CG.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tamanho de partícula e informações extraídas da voltametria cíclica dos catalisadores.

Tabela 2- Caracterizações físico-químicas: tamanho de partícula, domínio de faces cristalográficas e composição atômica dos materiais preparados.

Lista de Abreviaturas e Siglas

CaC – células a combustível

AFC – célula a combustível alcalina

PEMFC – célula a combustível de membrana trocadora de prótons

PAFC – célula a combustível de ácido fosfórico

MCFC – célula a combustível de carbonato fundido

SOFC – célula a combustível de óxido sólido

MEA – conjunto eletrodo-membrana-eletrodo

DEFC – célula a combustível de etanol direto

EOR – reação de oxidação de etanol

PtNPs – nanopartículas de platina

PVP – polivinilpirrolidona

EG – etileno glicol

MET – microscopia eletrônica de transmissão

DRX – difração de raios X

EDS – energia dispersiva de raios X

VC – voltametria cíclica

HRE – eletrodo padrão de hidrogênio

ECSA – área eletroquimicamente ativa

ECSA_{CO} – área eletroquimicamente ativa de CO

CG – cromatografia a gás

TCD – detector de condutividade térmica

H_{ads/des} – adsorção e dessorção de hidrogênio

CFC – cúbico de face centrada

TGA – análise térmica gravimétrica

C-C ligação entre carbonos

DEMS – espectroscopia de massa eletroquímica diferencial

ATR-FTIR – reflectância total atenuada-espectroscopia no infravermelho

STEM-DF – microscopia eletrônica de transmissão por varredura - campo escuro

AAL – acetaldeído

AA – ácido acético

η_{CO} – sobrepotencial de CO

E^0 – potencial elétrico padrão

H_{chem} – hidrogênio quimissorvido

C_s – concentração de saturação

C_{crit} – concentração crítica

$[Pt]$ – carga de platina

q_H^0 – carga de dessorção de uma monocamada de hidrogênio sobre platina

q_{CO}^0 – carga de dessorção de uma monocamada de CO sobre platina

Q – carga de hidrogênio adsorvida

Q_{CO} – carga de CO adsorvida

Abs_{650} – absorbância em 650 nm

$I_{(i)}$ – densidade de corrente de ida

$I_{(v)}$ – densidade de corrente de volta

j – densidade de corrente por área de eletrodo em célula a combustível

p – densidade de potência em célula a combustível

Z – número atômico

PP – pré-pico

1. INTRODUÇÃO

Em meados do século XVIII, a Revolução Industrial foi uma época decisiva para a história da humanidade. A sociedade antes agrícola e primitiva tornara-se desenvolvida e industrial. A industrialização trouxe consigo muitos benefícios, entretanto, uma série de problemas, tais como os danos ambientais, são acumulados até os dias atuais. Foram necessários muitos anos para descobrir os efeitos desse desenvolvimento, no entanto, os avanços na produção e tecnologia nos permitiu descobrir novas formas de progresso. Hoje, avaliar o desenvolvimento de uma nação apenas pela sua riqueza financeira já não é mais suficiente. A questão é como evoluir. Com a história aprendeu-se que o crescimento a qualquer custo não funciona em longo prazo. Assim o capital natural e como ele é explorado também passam a ser considerados [1].

Incontáveis são as mudanças que estão acontecendo durante as últimas décadas, todavia a recente crise econômica mundial nos despertou para uma necessidade mais urgente: o desenvolvimento sustentável.

As evoluções socioeconômica e tecnológica apresentam-se intimamente relacionadas com a demanda por energia. Carvão, petróleo e gás natural estão dentre os combustíveis fósseis não renováveis mais utilizados para máquinas industriais e transporte. Entretanto, a distribuição destes recursos energéticos não é naturalmente uniforme pelo planeta e seu crescente consumo desencadeia não só conflitos políticos, guerras e disputas por jazidas territoriais mas provocam crises ambientais, difundidas por todo o globo. Resultado da queima desses combustíveis, os gases do efeito estufa ainda contribuem diretamente para o aquecimento global, chuva ácida, inversões climáticas, entre muitos outros. Consideradas não renováveis, estas fontes são finitas, e correm risco de escassez. Diante desse cenário o mundo tem um grande desafio: produzir mais, para atender um futuro em crescimento e, ao mesmo tempo, diminuir as emissões de gases estufa. Portanto, trata-se como obrigatório um desenvolvimento energético mais limpo e eficiente. Com isso, muito se espera de recentes tecnologias que possam descentralizar a matriz energética atual para uma nova geração, mais limpa, eficiente e que se origine de fontes renováveis: as células a combustível.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células a Combustível: Considerações Gerais

Um dos mais promissores dispositivos para o suprimento de energia elétrica dos últimos anos é a célula a combustível (CaC). Ela é um dispositivo eletroquímico capaz de converter em eletricidade a energia química contida em um combustível de maneira direta. Deste modo, as CaC são eficientes quanto à geração de energia elétrica. Esses dispositivos são majoritariamente compostos de dois eletrodos e um eletrólito, tal qual uma pilha comum. Existem vários tipos de CaC e elas são caracterizadas segundo o eletrólito que as compõem. Quanto à aplicabilidade, as CaC podem suprir o abastecimento energético das três principais plantas de potência: aplicações estacionárias, como casas, prédios e grandes construções (de centenas de watts até alguns kW); aplicação de eletrotração, no caso de ônibus (250 kW), carros (70 kW) e portáteis, como *notebooks*, *tablets*, celulares, entre outros [2]. A especificidade das aplicações implica no tipo de CaC a ser utilizada, envolvendo desde materiais e técnicas de construção distintas até o combustível a ser utilizado.

Os tipos de células a combustível são ordenados de acordo com a temperatura de operação, que varia com o eletrólito utilizado. Dentre elas classificam-se as de baixa temperatura: Célula a Combustível Alcalina (*Alkaline Fuel Cell* – AFC), Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* – PEMFC), Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* – PAFC) e Célula a Combustível Biológicas; e as de alta temperatura de operação: Célula a Combustível de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell* – MCFC) e Célula a Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* – SOFC) [2]. As CaC que operam até 200 °C são consideradas de baixa temperatura, enquanto que aquelas cujos valores excedem esse valor estão na categoria de alta temperatura. A Fig. 1 exibe um esquema com os principais tipos de células a combustível.

Aliadas à alta eficiência e flexibilidade na aplicação, as CaC ainda destacam-se pela alta confiabilidade, robustez e baixa (ou nenhuma) emissão de ruídos em relação à outras fontes energéticas. Entretanto, o cenário atual ainda não está consolidado e alguns impeditivos como o alto custo de produção e

comercialização atrasam a implementação dessa tecnologia no mercado [2,3]. Contudo, agregando vantagens como um rápido acionamento/desligamento, a PEMFC é considerada a mais promissora para aplicação em automóveis, a qual tem sido a principal motivadora para o desenvolvimento desta tecnologia [2].

Figura 1: Principais tipos de células a combustível. Células de baixa temperatura de operação: PEMFC, AFC e PAFC e de alta temperatura: MCFC e SOFC [4].

2.2 Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons - PEMFC:

Baseado em um mecanismo eletroquímico simples e eficiente, a PEMFC funciona a partir da oxidação de um combustível no ânodo em conjunto com a redução catódica de outra espécie, chamada de oxidante. Ambos os eletrodos são separados por um eletrólito polimérico (originando o nome do tipo do dispositivo), que suporta temperaturas de operação relativamente baixas (até ~ 120 °C).

O gás hidrogênio é o principal combustível utilizado e o oxigênio (usualmente do próprio ar atmosférico) é o oxidante. Uma célula que funciona com H₂/O₂ libera somente água como produto final, gerando energia elétrica e

calor, sendo, portanto, livre de poluentes, conforme é mostrado nas equações 1, 2 e 3.

Operando em baixas temperaturas, para que a reação de oxirredução ocorra com uma eficiência satisfatória são comumente utilizados em ambos os eletrodos eletrocatalisadores compostos de um metal nobre em escala nanométrica, como nanopartículas de platina suportadas em carbono (Pt/C) [5-7]. Estruturas nanométricas têm como principal característica uma área superficial elevada em relação aos materiais macroscópicos. Além disso, baixas quantidades do metal nobre são requeridas para a composição das nanopartículas, já que o custo é elevado. O papel da fase ativa (da platina) é promover as reações de oxirredução enquanto o suporte confere estabilidade física e dificulta a aglomeração da fase ativa com a utilização. O ânodo de uma PEMFC contém Pt devido à sua habilidade de dissociar o gás hidrogênio (H_2) em H quimissorvido (H_{chem}) e oxidar o H_{chem} em H^+ . A formação do H^+ , liberando consequentemente um elétron, é a chave do funcionamento das PEMFCs. O H^+ percorre através da membrana polimérica e o elétron flui por um circuito externo, gerando trabalho elétrico. Elétron e H^+ se encontram no cátodo, onde, também na presença de um catalisador a base de Pt, se combinam formando água e calor ao fim no processo. Uma camada difusora é responsável por conduzir de maneira uniforme os gases até a camada catalítica.

A seleção do carbono (negro de fumo) como suporte é justificada por características peculiares de boa condutividade eletrônica, resistência à corrosão e propriedades superficiais adequadas [2,8]. A escolha do eletrólito também é bastante específica, pois este deve conduzir prótons e ainda separar fisicamente o combustível do oxidante nas condições de operação para que o dispositivo não entre em curto-circuito durante o funcionamento. Para isso, na PEMFC geralmente são utilizadas membranas poliméricas de Nafion[®], ou outras semelhantes, que quando hidratadas, têm a capacidade de conduzir cargas

positivas [2,9-11]. A Fig. 2 ilustra o funcionamento e os principais componentes de uma PEMFC.

Figura 2: Funcionamento e principais componentes da PEMFC [4].

O potencial elétrico padrão (E^0) de uma PEMFC operando com H₂/O₂, em temperatura ambiente, é de 1,23 V. Esse potencial é obtido quando apenas um conjunto de eletrodo-membrana-eletrodo (MEA – *Membrane Electrode Assembly*) é utilizado, compondo uma célula unitária. Para as diversas aplicações que requerem altas voltagens, é necessário realizar um empilhamento de MEAs, dispostos em série, obtendo assim a potência desejada. Neste caso, cada MEA representa uma célula unitária e o empilhamento é denominado de *stack*, conforme mostrado na Fig. 3.

Usualmente o desempenho da CaC é medido por meio de uma curva de polarização, que registra a diferença de potencial elétrico entre os dois eletrodos (chamado também em termos práticos de potencial ou voltagem) em função da corrente elétrica produzida. Em geral, o potencial de circuito aberto (voltagem quando nenhuma corrente é utilizada) é bastante próximo ao E^0 , mas quando corrente elétrica começa a fluir pelo sistema produzindo eletricidade, a voltagem do dispositivo diminui com as perdas por polarização. Sob efeito da polarização,

Célula Unitária
(cátodo/eletrolito/ânodo)

O gás hidrogênio é o principal combustível utilizado nas PEMFCs em virtude da menor densidade de corrente comparada a outros

automobilísticas. Assim, a busca por outros combustíveis não gasosos é bastante atrativa em termos não só práticos como também econômicos.

As PEMFCs também são flexíveis no sentido de serem capazes de oxidar pequenas moléculas orgânicas sem qualquer modificação estrutural. Álcoois são combustíveis economicamente interessantes do ponto de vista nacional, sobretudo o etanol, em virtude das vantagens que esse produto oferece em relação aos demais. O etanol é um biocombustível que provém de fontes renováveis como biomassa. A produção nacional, que cresce a cada ano, ocorre primordialmente pela fermentação de sacarose extraída da cana-de-açúcar, amplamente cultivada no solo brasileiro. Dessa forma, no contexto nacional, o etanol é um combustível extremamente estratégico para geração de energia elétrica, seja por combustão direta, seja por dispositivos como as Células a Combustível de Etanol Direto (DEFC).

Da mesma maneira que uma CaC que funciona com H_2/O_2 , a DEFC tem um princípio de funcionamento similar, sendo que uma molécula de etanol é completamente oxidada a duas de CO_2 , gerando 12 elétrons para o circuito externo, seis vezes mais do que a PEMFC tradicional. Este álcool possui uma densidade energética relativamente elevada ($8,01 \text{ kWh kg}^{-1}$, valor superior em um terço daquele apresentado pelo metanol) e E^0 de $1,145 \text{ V}$ [13-15]. As semi-reações que regem o funcionamento de uma DEFC estão descritas abaixo:

2.3 O Catalisador

Embora seja um combustível bastante promissor, o etanol apresenta alguns desafios tecnológicos, principalmente a respeito da catálise nas condições de operação da DEFC. Ao contrário das células que usam hidrogênio, as DEFCs, quando utilizam os catalisadores anódicos comuns de Pt/C, produzem uma grande quantidade de intermediários devido à dificuldade da quebra da ligação C-C, levando à oxidação parcial do etanol a acetaldeído e ácido acético [16,17]. Desta forma, parte da energia deste combustível não é aproveitada e a DEFC torna-se menos eficiente [18,19]. Além disso, subprodutos como o CO e outros

intermediários (CH_x) agem como venenos para a platina, fazendo sua atividade catalítica diminuir drasticamente com tempo. Considerando tais desafios para esta tecnologia, o desenvolvimento de novos materiais mais eficientes para completa oxidação do etanol a CO_2 é um campo rico e promissor a ser explorado. Com intuito de reduzir o envenenamento causado pelos intermediários e aumentar a eficiência catalítica da Pt são adicionados a ela outros elementos, menos nobres, chamados de co-catalisadores. Materiais à base de PtSn/C têm se mostrado como as melhores alternativas em termos de desempenho elétrico [20,21]. Estes materiais devem quebrar todas as ligações da molécula de etanol adsorvida sobre a platina e ainda transformar o CO em CO_2 . O papel do Sn é justamente fornecer espécies oxigenadas para facilitar a oxidação o monóxido de carbono adsorvido a dióxido de carbono, liberando os sítios de Pt para que novos processos de adsorção do combustível possam ocorrer. É importante ressaltar que ao estudar eletroquimicamente a reação de oxidação de etanol (EOR) isoladamente, verifica-se que a Pt sozinha também é capaz de realizar a mesma tarefa, porém ela requer mais energia do que aquela observada com o PtSn/C. Neste sentido, a busca por materiais mais ativos e com alta seletividade à CO_2 tornam-se essenciais para o desenvolvimento das DEFCs.

Recentemente, contínuos esforços devotos ao tamanho, composição e até modificações na morfologia têm sido conduzidos na síntese de nanopartículas para várias reações, no intuito de aumentar sua atividade catalítica. Ao realizar uma metodologia de síntese racional é possível obter materiais com características peculiares, buscando sempre a melhora do desempenho catalítico [22]. Transformações morfológicas em nanopartículas deixaram de ser “obra de arte” para se tornar uma questão científica importante, visto que pesquisadores já são capazes de aproveitar as oportunidades que a escala nanométrica tem a oferecer. Novas aplicações de nanomateriais metálicos anisotrópicos para otimização de sistemas óticos [23], eletrônicos [24], magnéticos [25] e catalíticos [26] têm sido desenvolvidas. Diferentes geometrias são caracterizadas por meio de um arranjo atômico adequado, ou seja, pela disposição de determinadas faces cristalográficas na superfície das nanopartículas. Alguns relatos de nanopartículas de platina (PtNPs) produzidas em diversas morfologias como cubo, cuboedro,

cuboctaedro, fio, tetraedro e estruturas ramificadas (dentre outros) são encontrados na literatura [27-32].

Moldar nanopartículas ao ponto de alcançar características estruturalmente desejadas só é possível com o entendimento do processo de formação de cristais. O modelo clássico usado para descrever a gênese de nanocristais em solução foi primeiramente proposto por LaMer e Dinegar em 1950. Segundo este modelo, platina na valência zero (Pt^0) é constantemente produzida para sustentar o crescimento dos cristais. Desta forma, uma reação química apropriada deve ser escolhida para gerar Pt^0 a partir de platina iônica em solução. O processo de formação dessas partículas é dividido em duas etapas: nucleação e crescimento, tal qual é representado pela Fig. 4. Na primeira etapa são formados os primeiros átomos de Pt^0 , ou ainda, aglomerados com dezenas ou centenas deles, originando os *clusters*, que são passivos de dissolução para a solução num processo reversível. À medida que a concentração de Pt^0 aumenta, a solução torna-se saturada. Mesmo na concentração de saturação (C_s), as partículas não se organizam para formar núcleos sólidos de crescimento uma vez que este é um processo termodinamicamente desfavorecido. Apenas quando a concentração de Pt^0 atinge um valor crítico (C_{crit}) é que ocorre a formação dos núcleos de crescimento estáveis, ou sementes, sendo este um processo já irreversível.

Figura 4: Esquematização do processo de formação de uma nanopartícula.

Uma vez formadas, as sementes avançam para o segundo estágio (crescimento), tornando-se cada vez maiores seja por agregação, seja pelo crescimento epitaxial, com o consumo dos reagentes. Nessa fase, o regime de crescimento e a consequente morfologia das partículas são governados por aspectos energéticos, obedecendo sempre conceito de minimização da energia de superfície [83-84].

Todos os metais nobres cristalizam na estrutura cúbica de face centrada (CFC). Seguindo a previsão da construção de Wulff [33], a energia de superfície cresce segundo as direções $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}}$, resultando em uma cristalização na forma de octaedros truncados [34,35]. Eventualmente, o processo de cristalização pode ser alterado por meio da adição de espécies que interajam seletivamente com a superfície do metal. Pequenos ânions [36] têm uma forte tendência de adsorver na superfície metálica, resultando assim na modificação das energias de superfície, conduzindo um crescimento anisotrópico.

Vários métodos capazes de produzir PtNPs com características morfológicas desejadas têm sido reportados na literatura [37-39]. Dentre eles, os métodos químicos são os mais apropriados, em virtude de proporcionarem um maior controle sobre o tamanho e a forma das nanopartículas. El-Sayed e seus colaboradores foram os primeiros a sintetizarem partículas coloidais de platina com diferentes morfologias, lançando mão de polímeros como agentes estabilizantes [29]. Na ocasião, eles produziram PtNPs na forma de cubos e tetraedros, modificando a proporção metal/agente estabilizante. Desde então, a utilização de agentes estabilizantes como polivinilpirrolidona (PVP), poliacrilado de sódio e oleilamina se tornou bastante comum na síntese de colóides com diversas morfologias [40,41]. Embora simplifiquem bastante os estudos de morfologia nos aspectos ligados à síntese e à caracterização, o uso dos estabilizantes compromete a aplicação dos materiais sintetizados, pois eles não podem ser diretamente introduzidos como catalisadores em células a combustível sem uma limpeza prévia, uma vez que a superfície das PtNPs fica amplamente bloqueada pelos estabilizantes. Ademais, efeitos irreversíveis de agregação ou mesmo destruição da morfologia na tentativa de purificação das PtNPs (como lavagem excessiva com solventes, procedimentos de limpeza via oxidação eletroquímica ou por irradiação ultravioleta) são relatados [42], tornando assim a

utilização prática dos estabilizantes bastante contestável para aplicações em grande escala. Além disso, etapas separadas de redução e ancoragem das nanopartículas sobre o suporte (geralmente carbono) podem ainda envolver a utilização de agentes ancoradores. Kim *et al.* [43] suportaram nanocubos previamente preparados com auxílio de cisteamina para conduzir a deposição das partículas sobre carbono. Visando aplicações diretas em DEFC e considerando a possibilidade de produção em larga escala, é fundamental conduzir o processo de síntese da maneira mais simples possível, preparando os materiais via etapa única de redução/ancoragem, usando poucos reagentes e livres de impurezas orgânicas.

Estudos em morfologia envolvendo Pt (ou Pt combinada com outros elementos) diretamente reduzida e ancorada em carbono são raros na literatura, especialmente aplicados para células a combustível [44], indicando que produzir e utilizar esses materiais especiais nem sempre é uma tarefa fácil. Considerando monocristais ou coloides, Feliu e colaboradores [45] produziram partículas cúbicas não suportadas de Pt(100) preferencialmente orientadas por meio do método de redução de microemulsão, usando H_2SO_4 e HCl como agentes modificadores de superfície. O material obtido apresentou boa atividade para oxidação de CO e amônia, que são reações sensíveis à estrutura superficial. Em outra publicação, eles ancoraram as nanopartículas sobre suporte de carbono e testaram para as reações de eletro-oxidação de amônia e ácido fórmico [46]. Figueiredo *et al.* [44] também sintetizaram nanopartículas de Pt(100) preferencialmente orientadas pelo mesmo método de microemulsão e suportaram em carbono. Os autores afirmaram que o aumento da atividade para reação de eletro-oxidação de etanol pode ter sido consequência da quebra da ligação C-C nos sítios seletivos. Han e colaboradores [47] sintetizaram nanocubos de Pt(100) controlados pela adição de PVP e Fe^{+3} e mostraram a importância da superfície nas atividades da eletro-oxidação de metanol e etanol.

Monocristais podem ser usados como um modelo para prever a atividade de partículas preferencialmente orientadas. A dessorção de hidrogênio na superfície Pt(111) acontece em potenciais maiores do que nos sítios Pt(100) quando ácido sulfúrico é utilizado como eletrólito [48]. Nesse sentido, ao estudar uma determinada reação química sobre diferentes monocristais o efeito da

superfície pode ser compreendido. Infelizmente, monocristais dificilmente podem ser usados como catalisadores reais, uma vez que estes materiais geralmente não estão dispersos na forma de nanoparticulados e sim como chapas metálicas. Contudo, dependendo do arranjo atômico na superfície das nanopartículas, a comparação pode ser válida em relação aos monocristais, tornando assim o estudo da sensibilidade superficial importante. Algumas reações como a redução de oxigênio e a oxidação de pequenas moléculas, tais quais o monóxido de carbono e a amônia, são mais estudadas em termos do efeito morfológico das nanopartículas [49,50]. Todavia, a influência da estrutura na reação de oxidação de etanol ainda é bastante escassa na literatura, abrindo um leque de possibilidades na busca da melhora do desempenho das DEFCs. Por meio da técnica de voltametria cíclica e espectroscopia de infravermelho, Busó-Rogero [51] revelou que a atividade e seletividade relacionadas à eletro-oxidação de etanol são diretamente afetadas pelo arranjo atômico superficial. Na ocasião, o autor mostrou que ácido acético é majoritariamente produzido em sítios de Pt(111) enquanto que as quantidades de CO₂ são desprezíveis. Já partículas ricas em domínios Pt(100) podem quebrar a ligação C-C mais facilmente.

Conforme mencionado anteriormente, a eletro-oxidação de etanol e seus produtos podem ser otimizados ao expor diferentes faces de Pt na superfície do catalisador em contato com o combustível. Íons haleto podem adsorver na superfície metálica, favorecendo a exposição de determinadas faces cristalográficas na superfície das nanopartículas ao final da síntese. O grande benefício dessa abordagem é que um simples processo de lavagem com água remove completamente os íons adsorvidos. Um número significativo de publicações tem, recentemente, sido encontrado na literatura a respeito do uso específico de haletos para a formação de certas morfologias nas nanopartículas [52-55]. A maioria deles realiza a síntese de metais por métodos envolvendo solventes polares, tipicamente incluindo cloreto, brometo e iodeto. Por exemplo, brometo tem sido considerado essencial na obtenção de hastes de ouro [56], uma variedade de formas de Pd foram obtidas com cloreto e brometo [55] e iodeto pode ser empregado na formação de “nanoflores” de Pt [58]. Estes haletos interagem diretamente com o metal, modificando assim sua energia superficial durante o processo de síntese.

3. OBJETIVO

O objetivo principal desta tese foi desenvolver uma metodologia de síntese via etapa única de preparação (redução e ancoragem) pelo método de redução por álcool, que fosse capaz de produzir características anisotrópicas controladas nas nanopartículas. Pretendeu-se estudar o efeito morfológico da adição de íons haletos (Cl^- , Br^- e I^-) nas nanopartículas de Pt na síntese dos catalisadores de Pt/C e PtSnO_2/C bem como avaliar a atividade catalítica dos materiais obtidos para reação de eletro-oxidação de etanol em DEFC.

4. EXPERIMENTAL

Os seguintes materiais foram utilizados: ácido hexacloroplatínico (IV) hidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fonte de metal, cloreto de estanho hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), água ultra pura, KCl, KBr, KI, Carbono negro de fumo (X72R – Cabot Corp.), etileno glicol (EG), ácido sulfúrico (H_2SO_4 – Aldrich), PVP 360000 (Aldrich), acetona, etanol, metanol, isopropanol, H_2 , $\text{H}_2\text{-CO}$ (1000 ppm), solução de Nafion[®] (5% massa), membranas Nafion[®] 115, tecido de carbono teflonado, acetato de etila, CO_2 , acetaldeído, ácido acético.

Para melhor avaliar do efeito dos haletos sobre a morfologia final das PtNPs, decidiu-se iniciar o estudo de síntese das nanopartículas estabilizadas em PVP antes de prepará-las ancoradas no carbono.

4.1 Síntese das PtNPs não suportadas

Para facilitar o manuseio, inicialmente, o ácido hexacloroplatínico foi diluído (1 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 20 mL de H_2O), uma vez que esse reagente é bastante higroscópico. A síntese das PtNPs não suportadas envolveu dispersar quantidades previamente calculadas dos íons haletos (cloreto, brometo e iodeto) em 23,8 mL de uma solução etileno glicol/água (3/1 em volume) que continha 1 mL da solução de ácido hexacloroplatínico diluído e 53 mg de PVP. Essa mistura permaneceu 15 min no banho ultrassônico antes de ser submetida a refluxo

térmico (150 °C) por 3 h, sob constante agitação magnética, até finalmente ser resfriada à temperatura ambiente. A tentativa de purificação das nanopartículas foi realizada com ciclos de centrifugação alternados entre acetona e etanol/água, a 3000 rpm, por várias vezes e estocadas em água para caracterização.

4.2 Síntese das PtNPs suportadas

Além da substituição do PVP por 76,2 mg de carbono (Vulcan X72R - Cabot), basicamente, as mesmas quantidades do precursor de Pt, de haletos e de etileno glicol/água do procedimento descrito em 4.1 foram adotadas para a síntese das PtNPs suportadas. Além disso, para os estudos de PtSnO₂/C foi adicionado SnCl₂.2H₂O) como fonte de Sn, na proporção atômica Pt:Sn 3:1. Durante o trabalho, as adições dos precursores e dos sais de haletos foram modificadas (rota A, B e C). Após o banho ultrassônico e as 3 h de refluxo térmico, a mistura foi filtrada, lavada com água ultrapura em excesso e seca até obtenção de um pó catalítico de Pt/C ou PtSnO₂/C, a partir dos quais foram realizadas as caracterizações físico-químicas e testes em DEFC.

4.3 Caracterizações físico-químicas dos catalisadores

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET – microscópio JEOL JEM 2100, operando a 200 kV) foi utilizada para avaliar tanto o tamanho como a morfologia das PtNPs suportadas e não suportadas. O tamanho das partículas foi registrado com base no diâmetro ou no tamanho de ponta a ponta de cada particulado. As amostras foram diluídas em álcool isopropílico e depositadas em um porta-amostra de grades de cobre. Experimentos de espectroscopia de UV-vis foram obtidos com um aparato Varian Cary 50-Bio para estudar a formação das PtNPs. Para a análise, alíquotas coletadas durante a síntese foram rapidamente resfriadas, diluídas e introduzidas em uma cubeta de quartzo para obtenção dos espectros de absorbância. As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas com um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, dotado de radiação CuK α (λ = 1,54056 Å), no intervalo angular 2 θ de 20 a 90°, com velocidade de varredura de 0,025° s⁻¹. O tamanho médio de cristalito foi estimado a partir da equação de Scherrer e as estruturas cristalinas foram comparadas com banco de dados relacionados à técnica. Para análise elementar dos materiais foi utilizada a

técnica de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) acoplada a um microscópio de varredura JEOL JSN 6010LA e a outro de transmissão, JEOL JEM 2100F. Os materiais suportados foram testados eletroquimicamente pela técnica de voltametria cíclica (VC), usando um potenciostato 910 PSTAT mini (Metrohm). A realização das medidas foi feita com uma célula de três eletrodos. Como contra-eletródo e eletródo de referência foram usados um fio de platina e o Eletrodo Padrão de Hidrogênio (HRE), respectivamente. Como eletródo de trabalho foi utilizado um eletródo de camada ultrafina de carbono vítreo com 0,3 mm² de área, previamente polido. A tinta de catalisador foi preparada da seguinte forma: 1 mg de catalisador foi disperso em 0,9 mL de água, 0,1 mL de álcool isopropílico e 20 µL de solução de nafion (5% em massa). Essa tinta permaneceu por meia hora no ultrassom para garantir uma boa homogeneização. Na ponta de carbono vítreo do eletródo de trabalho foi disperso 10 µL dessa tinta e seca ao ar. Como eletrólito, foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Antes da realização das VCs, nitrogênio ultrapuro foi borbulhado por meia hora para remover o oxigênio presente no eletrólito. A velocidade de varredura escolhida para o registro das VCs foi de 50 mV s⁻¹, a temperatura ambiente. Para os experimentos de *stripping* de CO o eletródo de trabalho foi polarizado em 0,25 V e monóxido de carbono foi borbulhado ao eletrólito por 15 min, seguido de gás nitrogênio por mais 30 min. As densidades de corrente foram normalizadas pela área eletroquimicamente ativa (ECSA), calculadas a partir dos voltamogramas cíclicos de cada catalisador, por meio da seguinte expressão (eq. 9) [57]:

$$ECSA = \frac{Q}{[Pt] q_H^0} \quad (9)$$

onde Q correspondente a carga referente à área de dessorção de hidrogênio no intervalo de 0,05 – 0,4 V, corrigida pela linha base da região da dupla camada elétrica; [Pt], a massa de platina utilizada e q_H^0 , a carga de dessorção de uma monocamada de hidrogênio sobre a platina (210 µC cm⁻²). Para o cálculo da área eletroativa de CO (ECSA_{CO}) foi feita uma pequena modificação em relação à equação acima. Na eq. 4, Q foi substituído por Q_{CO} (carga de oxidação de CO, corrigida pela contribuição da dupla camada elétrica), q_H^0 foi trocado por q_{CO}^0 (que

é a carga elétrica requerida para oxidar uma monocamada de CO adsorvida sob Pt – 420 $\mu\text{C cm}^{-2}$) e manteve-se $[Pt]$ como a carga de metal utilizada.

4.4 Experimentos em célula

Os materiais sintetizados foram testados como ânodos em uma DEFC unitária (de 5 cm^2), abastecida com uma solução de etanol de 2 mol L^{-1} a uma vazão de 2 mL min^{-1} no ânodo e oxigênio umidificado (500 mL min^{-1}), sob pressão de 2 bar no cátodo, que teve Pt/C, adquirido da BASF. O pó catalítico foi depositado em ambos eletrodos de carbono teflonado por meio da técnica de pintura manual [4]. Membranas de Nafion[®] 115 utilizadas como eletrólito foram previamente submetidas a um tratamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2 – 3%) para eliminar possíveis impurezas orgânicas oriundas dos seus processos de produção, seguidas de vários ciclos de imersão em água ultra pura (80 °C) para eliminação dos resíduos de H_2O_2 . Posteriormente as membranas foram repetidamente imersas em H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) seguidas por água ultra pura, ambos a 80 °C por 1 h, conferindo assim o caráter ácido do eletrólito. Para confecção dos MEAs, a membrana de Nafion foi disposta entre os dois eletrodos (ânodo e cátodo) e o conjunto foi prensado a quente (125 °C, por 10 min). Para avaliação das CaC abastecidas com H_2/O_2 ou $\text{H}_2\text{CO}/\text{O}_2$ (1000 ppm de CO), foram preparados MEAs com 0.6 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ em ambos os eletrodos. O desempenho elétrico real dos catalisadores foi avaliado por curvas de polarização e de potência, normalizadas por área eletródica.

4.5 Análise dos produtos da eletro-oxidação de etanol por cromatografia a gás

A técnica de cromatografia a gás foi usada para identificar e quantificar os produtos formados na eletro-oxidação do etanol, os quais foram coletados na saída do ânodo da célula unitária e injetados manualmente em um cromatógrafo a gás Agilent 7890A, equipado com uma coluna HP-PLOT/U 19095P-U04 e um detector de condutividade térmica (TCD). Os parâmetros operacionais estão descritos no Anexo B. A identificação foi realizada por comparação dos tempos de retenção com aqueles das substâncias de referência puras injetadas sob as mesmas condições de operação. As concentrações dos produtos foram

determinadas por comparação das áreas dos picos com uma curva de calibração previamente preparada, construída na faixa de concentração das amostras. Foram identificados e quantificados os seguintes produtos: CO₂, acetaldeído, ácido acético e acetato de etila.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos catalisadores de Pt não suportados

Inicialmente, foi estudada a influência de diferentes temperaturas na formação das nanopartículas de platina sem o uso de qualquer íon haleto, repetindo todas as outras condições de síntese. A Fig. 5 mostra as imagens MET das nanopartículas resultantes. Na síntese realizada a 150 °C (**Fig. 5a**), obteve-se partículas de Pt com um tamanho médio aproximado de 3 nm. Ao reduzir a temperatura para 100 °C e 60 °C (Figs. **5b-c**), os diâmetros médios aumentaram para 4 e 5 nm, respectivamente. Isso indica que para menores temperaturas o tamanho médio das partículas tende a ser maior, juntamente com a distribuição de tamanho. É de se esperar que a taxa de redução do precursor de Pt durante a síntese tenha um impacto significativo no tamanho final e na uniformidade das nanopartículas resultantes. Maiores temperaturas aumentam a velocidade de redução por introduzir mais energia ao sistema, produzindo um maior número de núcleos de crescimento durante a nucleação. Neste caso, o aumento da temperatura é propício para formação de PtNPs com tamanhos menores. A concentração de átomos reduzidos de Pt⁰ (e sementes) cresce drasticamente com a temperatura, já que a concentração de Pt⁺⁴ é rapidamente diminuída, levando a formação de pequenas partículas com uma distribuição de tamanho estreita. Contrariamente, apenas uma quantidade limitada de núcleos de crescimento é gerada quando a temperatura do sistema é baixa, sobre os quais uma maior parcela de Pt⁺⁴ é contínua e lentamente reduzida, produzindo assim partículas maiores e com uma distribuição mais larga. Dessa maneira, escolheu-se avançar o estudo com a temperatura de 150 °C.

Figura 5: Efeito da temperatura nas nanopartículas de platina sem o uso de íons haleto **a)** 60 °C, **b)** 100 °C e **c)** 150 °C.

Foi averiguada a influência de cada haleto na morfologia do metal suspenso em solução, sintetizado na presença do estabilizante. A Fig. 6 mostra as micrografias de transmissão com baixa magnificação das PtNPs ao final do período de 3 h da síntese, preparadas na presença de PVP na proporção molar 1 : 5 (metal : monômero), variando a razão molar de Cl^- , Br^- e I^- para cada unidade de Pt. Partículas aproximadamente esféricas foram verificadas tanto na ausência quanto na adição de uma fração molar (haleto:Pt) de até 30 mols de Cl^- (Pt/C + KCl 30) ou Br^- (Pt/C + KBr 30), ambas com diâmetro similares em torno de 3 a 4 nm, conforme visto nas Figs. 6a-b e 6e-f, respectivamente. Isso indica, aparentemente, que tanto o tamanho quanto a morfologia do metal não foram afetados pela adição de quantidades baixas de até 30 mols de Cl^- ou Br^- para cada unidade molar de Pt. Com a adição de 60 mols de brometo para cada mol Pt (Fig. 6g) (a partir daqui foi nomeado apenas a quantidade molar de haleto, sempre em relação à de Pt), percebeu-se que algumas partículas adquiriram forma de cubos e outras apresentaram um formato mais achatado com 5 nm de tamanho, se comparado ao caso anterior. A utilização de bromo para obtenção de nanocubos de Pt [58], Pd [59], Ag [60], Au [60] já foi relatada na literatura, uma vez que os íons Br^- têm a capacidade de adsorvem seletivamente nas faces (100) dos cristais, impedindo o crescimento nessa direção, resultando numa partícula final rica desse domínio. Uma mistura de partículas cúbicas e outras agregadas foi observada para 120 de Br^- enquanto que com 150, a maioria praticamente esteve agregada, com diâmetro cerca de 7 nm (Figs. 6h-i). Já para

150 de cloreto (Fig. 6c), pareceu haver também uma agregação, mas bem menos intensa do que aquela observada com brometo.

Figura 6: Efeito da concentração de KCl, KBr e KI na morfologia das nanopartículas. Imagens MET das PtNPs dispersas em PVP obtidas nas razões $\text{Cl}^-:\text{Pt}$ a) 0:1, b) 30:1, c) 150:1, d) 300:1, $\text{Br}^-:\text{Pt}$ e) 10:1, f) 30:1, g) 60:1, h) 120:1, i) 150:1, j) 300:1, k) 500:1, $\text{I}^-:\text{Pt}$ l) 10:1, m) 30:1 e n) 60:1.

A partir de 300 de brometo (Fig. 6j) notou-se uma transformação mais complexa das nanopartículas. Além de o tamanho ter aumentado para 15 nm, apareceram estruturas ramificadas, mas com morfologia uniforme, não restando sinais de união entre partículas no período final de 3 h da síntese. Com adição de 500 de Br^- foram observadas nanopartículas maiores, de 21 nm (Fig. 6k), com ramificação diversificada, possuindo de três até oito ramificações, conforme

podem ser vistas no inserto. Tais partículas parecem ser resultado da união de duas ou mais unidades semelhantes ao caso anterior. Já para o caso de o 300 de cloreto (Fig. **6d**), as micrografias indicaram a formação das partículas com geometria de *caixa* com base na forma de X, com tamanhos de até 23 nm. Os materiais preparados com a adição de iodeto apresentaram morfologias diferentes daqueles sintetizados com cloreto ou brometo. A Fig. **6l** mostra que foram obtidas estruturas em forma de *flor* [61], com maior densidade de ramificações, ocorrendo em todas as direções, ainda que com uma baixa razão iodeto:metal (10:1). A média do tamanho das partículas é de 21 nm, semelhante ao do material com 500 de Br⁻, mas suas ramificações têm praticamente o dobro de diâmetro do caso anterior (variando de 6 a 10 nm, enquanto que aquelas com brometo raramente ultrapassaram os 5 nm). Aumentando a quantidade de I⁻ para 30, notou-se que o tamanho da partícula praticamente dobrou e sua morfologia permaneceu na forma de *flor* [61], com ramificações direcionadas aleatoriamente. Verificou-se espaços entre essas ramificações sugerindo a formação de partículas com caráter poroso, conforme indicam as setas vermelhas (Fig. **6m**). Com 60 de iodeto (Fig. **6n**) foram verificadas ilhas bastante aglomeradas e grandes, que possuíam tamanho bastante variado, desde 45 até 75 nm.

Para estudar o processo de formação das PtNPs sintetizadas com os diferentes haletos foi utilizada a técnica de espectrofotometria do UV-vis. A Fig. **7** mostra os espectros de UV-vis das amostras coletadas e rapidamente resfriadas para cada catalisador em diferentes estágios da síntese. O pico em 262 nm representa o complexo PtCl_6^{-2} em solução, originado pelo ácido hexacloroplatínico. Conforme pode ser visto no espectro da Fig. **7a**, o pico em 262 nm começou a decrescer com o tempo, indicando o consumo de PtCl_6^{-2} ao longo da reação. Em $t = 8$ min já quase não houve mais sinal do complexo e a linha base do espectro começou a subir, indicando a formação das nanopartículas (fenômeno devido à dispersão da luz pelas PtNPs). O mesmo comportamento foi verificado para $\text{PtCl}_6 + \text{Br } 30$, na Fig. **7b**. Já no caso do $\text{PtCl}_6 + \text{Br } 300$ (Fig. **7c**), percebeu-se em $t = 0$ min a coexistência dos complexos PtCl_6^{-2} e PtBr_6^{-2} , sendo esse último representado pelos picos 298 e 363 nm [62]. Surpreendentemente, após o primeiro minuto, a banda de PtBr_6^{-2} praticamente desapareceu, restando apenas o pico em 262 nm, que diminuiu de intensidade gradativamente com o

tempo de síntese. Isso revela que, embora a razão molar brometo:cloreto em solução seja muito grande (300:6, 6 cloretos contidos originalmente no complexo de platina), o complexo PtBr_6^{-2} transformou-se em PtCl_6^{-2} antes da sua redução, resultado bastante curioso e, do nosso conhecimento, nunca observado até então. O inserto do gráfico mostra a coloração da solução durante o período de síntese. Verificou-se inicialmente uma cor amarelo intenso, e que, com o tempo, foi se tornando cada vez mais clara até ser dominado pela cor marrom escuro, indicando a formação das nanopartículas. Na síntese com iodeto, Fig. **7d**, inicialmente percebeu-se, a banda referente ao PtCl_6^{-2} , mas a partir dos primeiros minutos esta banda sumiu e duas novas apareceram em 278 e 385 nm, que representam o complexo PtI_6^{-2} [58]. Diferentemente do $\text{PtCl}_6 + \text{Br } 300$, toda platina metálica foi originada da redução do PtI_6^{-2} . É sabido que Pt^{+4} tem a capacidade de se coordenar com iodeto, formando hexaiodeto de platina, sendo este mais estável que o PtCl_6^{-2} . Assim, logo que o hexacloreto de platina foi adicionado à solução de etileno glicol na presença de KI, a solução rapidamente adquiriu uma coloração vinho, resultante da substituição do Cl^- pelo I^- . Com o decorrer do tempo, as bandas de PtI_6^{-2} começaram a diminuir e a cor da solução passou de vinho para alaranjado até se transformar em marrom escuro, indicando a redução da platina. No caso da síntese com cloreto, um fato interessante pôde ser rapidamente percebido. O complexo PtCl_6^{-2} demorou mais tempo para começar a diminuir do que nos casos anteriores. Para o $\text{PtCl}_6 + \text{Cl } 30$ (Fig. **7e**), este tempo foi por volta de 18 min, e de 45 min para o $\text{PtCl}_6 + \text{Cl } 300$ (Fig. **7f**). Diferentemente dos experimentos anteriores, nestes casos verificou-se que o consumo do complexo não foi progressivo até atingir os tempos citados, ou seja, hora a intensidade era maior, hora menor até o tempo indicado. Como o meio é rico em Cl^- , acredita-se que o processo de perder cloretos seja dificultado, uma vez que o tempo de consumo do complexo PtCl_6^{-2} aumentou com a quantidade do íon.

Figura 7: Espectros UV-visível temporais das sínteses dos materiais **a)** PtCl_6 , **b)** $\text{PtCl}_6 + \text{Br } 30$, **c)** $\text{PtCl}_6 + \text{Br } 300$, **d)** $\text{PtCl}_6 + \text{I } 10$, **e)** $\text{PtCl}_6 + \text{Cl } 30$ e **f)** $\text{PtCl}_6 + \text{Cl } 300$.

Outro fator claramente observável apenas para o $\text{PtCl}_6 + \text{Cl } 300$ é o aparecimento de uma nova banda, próxima de 290 nm, que se notou somente quando a 262 nm foi esgotada. Esta banda não pode ser simplesmente relacionada ao complexo PtCl_6^{-2} ou à platina metálica, pois ambos estão fora das regiões correspondentes de comprimento de onda. Ao invés disso, ela pode ser resultado da interação do

complexo de platina com PVP, com os resíduos de etileno glicol ou mesmo com a própria água e/ou espécies OH. Outra possibilidade para essa banda em 290 nm é a formação de espécies “Pt_xCl_y” (complexos em forma de dímeros, trimeros, etc), contudo tais afirmações ficam apenas como hipóteses. O tempo necessário para o desaparecimento dos complexos dos materiais segue a ordem crescente PtCl₆ ≈ PtCl₆ + Br 30 < PtCl₆ + Cl 30 < PtCl₆ + Br 300 < PtCl₆ + Cl 300 < PtCl₆ + I 10, indicando que a velocidade de consumo do complexo de platina foi alterada de alguma forma nestes casos. Porém, para avaliar se a velocidade de formação das nanopartículas foi afetada pela velocidade de consumo dos precursores é necessário focar numa região fora daquela onde se encontram os complexos, tal qual é apresentado a seguir.

No gráfico da Fig. 8 é mostrado o valor da absorbância em 650 nm (Abs₆₅₀) dos espectros UV-vis da figura anterior em função do tempo de síntese dos catalisadores. Este valor de comprimento de onda é livre de interferência das bandas referentes aos complexos Pt-haletos e por isso foi escolhido como comprimento de onda para verificação da formação das nanopartículas de Pt. Tanto na ausência (Fig. 8a) quanto com a presença dos haletos brometo e iodeto (Fig. 8b), percebeu-se que a formação das primeiras partículas sólidas de platina ocorreu no intervalo de 6-8 min, tempo no qual a absorbância em Abs₆₅₀ começou a subir. Nestas condições de síntese, este é o tempo necessário para que o etileno glicol atue na redução do complexo de platina formando assim as primeiras sementes metálicas. Isso mostra que as sementes de crescimento começam a ser formadas no mesmo tempo e que o brometo e o iodeto não interferem nesta etapa da síntese. Já com a adição de 30 de cloreto (Fig. 8a), notou-se um deslocamento temporal para 18 min, e de 80 min para 300 (Fig. 8b) do mesmo haleto (diferenças de 10 e 72 minutos se comparadas ao PtCl₆). O processo de redução continua ao longo do tempo com a elevação da Abs₆₅₀ até um valor limite. Essa elevação é linear, indicando que o crescimento das nanopartículas é uma reação de ordem zero e sua inclinação remete à velocidade com que nanopartículas se formam. A Abs₆₅₀ atinge um valor máximo quando não há mais sinais de platina na forma complexada (ou há muito pouco dela) e, apoiado no pressuposto de que um complexo tende a crescer sobre uma semente já existente ao criar uma nova semente, pode-se dizer que após alcançar o tempo

de Abs₆₅₀ limite não são criados mais núcleos de crescimento. No caso do PtCl₆, a Abs₆₅₀ máxima ocorreu em aproximadamente 13 min de reação, mesmo tempo observado para PtCl₆ + Br30, conforme pode ser visto na Fig. 8. Além disso, pode-se observar que as velocidades de formação das nanopartículas em ambos os casos são praticamente as mesmas, enquanto que o PtCl₆ + Br300 apresentou uma velocidade cerca de cinco vezes menor e, no caso do PtCl₆ + I10, uma ordem de grandeza inferior.

Figura 8: Formação temporal das nanopartículas de platina estabilizadas em PVP na ausência e presença de haletos destacadas por suas respectivas cores.

A partir das Figs. 7a-b pode-se verificar que a Abs₆₅₀ só começa a aumentar depois do desaparecimento da banda de PtCl₆⁻², consumida totalmente após o oitavo minuto. Isso sugere que a maior parte da platina iônica é destinada para a formação das sementes de crescimento durante os oito minutos iniciais, seguida da fase de crescimento epitaxial e aglomeração/coalescência, muito embora não possa ser distinguida a importância de cada mecanismo durante essa etapa. No entanto, após oito minutos, a concentração de nanopartículas continua aumentando ou também aumentando em tamanho (linha base do espectro continua subindo), indicando serem pelos processos de aglomeração/coalescência ou até *Ostwald Ripening* os mecanismos de crescimento dominantes (isto é, quando a taxa de crescimento epitaxial do complexo é muito inferior à taxa de crescimento por interação interparticular), já que não há mais sinal de platina na forma complexada, resultando em partículas pequenas (esféricas de até 5 nm). Para o PtCl₆ + Br300 tem-se o tempo de

consumo total do complexo entre 45 - 60 min, o qual está próximo ao tempo de Abs_{650} máxima, ou seja, nanopartículas se formam e crescem na presença de $PtCl_6^{-2}$ em solução. Dessa maneira não é cabível uma afirmação sobre o mecanismo de crescimento na etapa anterior ao tempo de Abs_{650} máxima, pois o crescimento epitaxial e o de interação interparticular podem coexistir. Porém a partir de 60 min, quando a maior parte do complexo de platina desapareceu, o mecanismo de crescimento preferencial é o interparticular. O mesmo é verificado para o caso do $PtCl_6 + I10$, cujo tempo de desaparecimento do complexo é praticamente o mesmo de sua Abs_{650} máxima. Baseado nestas observações pode-se inferir que a formação de nanopartículas de geometria mais complexa só foi possível devido às condições de síntese que propiciaram uma coexistência complexo/partícula. Para o $PtCl_6 + Cl30$ e $PtCl_6 + Cl300$ verificou-se um atraso na formação das nanopartículas em decorrência do atraso no consumo do $PtCl_6^{-2}$ já citado acima. Entretanto, a velocidade de formação das partículas para o caso do $PtCl_6 + Cl30$ foi muito próxima daquelas do $PtCl_6$ e $PtCl_6 + Br30$, assim como a de $PtCl_6 + Cl300$ é aproximadamente a do $PtCl_6 + Br300$ (Fig. 8). Isso indica que a velocidade de construção da nanopartícula é fortemente dependente da concentração do haleto dissolvido, destacando também a influência da adsorção seletiva de cada íon, já que diferentes morfologias foram obtidas para brometo e cloreto.

Após atingir um limite superior, o valor da Abs_{650} decresce. Acredita-se que tal decréscimo seja atribuído exclusivamente ao fenômeno de agregação, coalescência (ou *Ostwald Ripening*) entre as partículas. Nota-se que o decréscimo da Abs_{650} é mais acentuado nos casos do $PtCl_6$, $PtCl_6 + Br30$ e $PtCl_6 + Cl30$, visto que partículas menores são mais propensas à aglomeração do que as maiores pelo fato de possuírem uma maior tensão superficial, mobilidade e maior frequência de choque. Embora os haletos tenham influenciado diretamente no tamanho e morfologia finais das partículas de platina, verificando as micrografias MET temporais de todos os materiais (vide figura completa no Anexo A), observa-se que a morfologia e tamanho são semelhantes durante os 15 min iniciais da síntese (partículas aproximadamente esféricas, de diâmetros que variam entre 3 - 5 nm, exceto o $PtCl_6 + Cl300$). Somente a partir de 30 min pôde-se perceber uma mudança, sobretudo para o $PtCl_6 + Br300$ e o $PtCl_6 + I10$, nos

quais a forma é mais diferenciada visualmente. Isso confirma o observado anteriormente, que nos instantes iniciais da síntese os haletos não modificam a morfologia das nanopartículas. Observações semelhantes foram relatadas por Biacchi *et al.* [54].

Talvez a maneira mais fiel para entender os mecanismos de crescimento das nanopartículas seja por meio de uma síntese assistida pela técnica de MET. Infelizmente, estudos como estes são raros devido à alta complexidade que um ensaio *in-situ* requer na real visualização do crescimento das nanopartículas, sobretudo através de uma abordagem estatística. Um dos mais citados é o de Alivisatos e seus colaboradores [63], que publicaram detalhes sobre a observação da trajetória das partículas de Pt durante o processo de crescimento. Eles verificaram que nos instantes iniciais tanto o número quanto o tamanho das partículas cresciam gradualmente até alcançarem um limite. Subsequentemente, o número de partículas diminuiu drasticamente, sendo tal fato atribuído à coalescência, o que vai de encontro com as observações deste trabalho.

5.2 Síntese dos catalisadores suportados de Pt/C

Na Fig. 9 são mostradas as microscopias dos catalisadores diretamente ancorados em carbono, sintetizados na presença dos haletos estudados. As Figs. 9a-b são imagens MET do catalisador Pt/C, sintetizado sem o uso de haleto e Pt/C com 30 de cloreto para cada unidade de platina (Pt/C + 30 Cl), respectivamente. Pode-se verificar que as PtNPs do Pt/C apresentaram uma geometria aparentemente esférica, com diâmetro de 4 nm e estiveram bem distribuídas sobre a superfície do carbono, sem ocorrência de muitos aglomerados. Com a adição de 30 de cloreto (Fig. 9b), observou-se partículas pouco aglomeradas, tal qual fora apresentado na síntese não suportada, contudo o tamanho médio dobrou para cerca de 7 nm. Com 30 de brometo, entretanto, as partículas já não mais estiveram tão bem distribuídas, sendo visível a formação de alguns aglomerados de até 11 nm (muito embora a maioria das PtNPs ainda seja esférica com diâmetro de 9 nm – Fig. 9c).

Figura 9: Efeito da concentração de KCl, KBr e KI na morfologia das nanopartículas de platina ancoradas em carbono. **a)** Pt/C sintetizado sem haleto, **b)** Pt/C + 30 Cl, **c)** Pt/C + 30 Br, **d)** Pt/C + 300 Cl, **e)** Pt/C + 300 Br, **f)** Pt/C + 500 Br, **g)** partícula de d), **h)** partícula de e) e **i)** Pt/C + 10 I.

Saturando a síntese com 300 de cloreto, verificou-se que as PtNPs não são mais esféricas (Fig. 9d), surgindo estruturas com ramificações, com extensão de 21 nm. Sua estrutura parece ser constituída de duas ou mais unidades principais, assim como é mostrado no detalhe da nanopartícula na Fig. 9g, indicado em vermelho pelos números 1 e 2. No caso de 300 de brometo (Fig. 9e), estruturas aglomeradas, semelhantes a cubos grandes de 43 nm, foram formadas a partir de pequenas unidades cúbicas de (5 – 10 nm de lado), como pode ser visto em

detalhe na Fig. **9h**. O mesmo padrão foi observado para 500 de Br^- , porém com aglomerados que resultaram em cubos de 57 nm. Com a adição de apenas 10 de iodeto (Fig. **9i**) foram observadas ilhas de aglomerados com dimensões muito maiores (em torno de 280 nm). Vale ressaltar que partículas grandes não são interessantes do ponto de vista catalítico, pois sua área reativa é drasticamente reduzida, uma vez que quanto maior o tamanho menor é a porção exposta dos átomos ativos na superfície do material. Para a aplicação em células a combustível, o ideal seria obter materiais providos de estruturas na faixa de até 10 nm.

5.3 Voltametria Cíclica dos materiais suportados

Os voltamogramas cíclicos (VCs) foram registrados para verificar a ocorrência dos planos cristalográficos de baixos índices de Miller nos catalisadores de Pt/C sintetizados na presença dos haletos. A Fig. **10** mostra os VCs registrados em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 a 50 mV s^{-1} e seguem conforme o que é esperado para o catalisador de Pt/C utilizando esse tipo de eletrólito [64]. Todos os VCs foram coletados em ciclos entre 0,05 – 0,8 V para evitar uma possível destruição das estruturas, já que quando submetidas à extensiva ciclagem de potenciais acima de 1 V podem resultar na reconstrução dos átomos na superfície, conduzindo a perda das características dos materiais [65]. Um VC típico apresenta alguns picos característicos da região de dessorção e adsorção de hidrogênio nas faces cristalográficas de platina, uma região de dupla camada elétrica e outra referente à formação de óxidos (PtO_x), observadas em 0,05 – 0,4 V; 0,4 - 0,7 V e > 0,7 V, respectivamente. Uma vez que cada morfologia possui faces cristalinas diferentes na superfície das PtNPs, as VCs apresentam aspectos diferentes na primeira região ($H_{\text{ads/des}}$). Dessa maneira, o teste de VC pode fornecer uma estimativa rápida sobre a incidência dos planos cristalinos na superfície catalítica, indicando a morfologia das nanopartículas. Com base na investigação de dessorção de hidrogênio (varredura catódica) em monocristais de Pt, o pico em torno de 0,125 V corresponde ao processo nos sítios Pt(110), enquanto que aqueles em aproximadamente 0,27 e 0,34 - 0,37 V estão associados às contribuições do Pt(100) na forma de degrau e superfície. Embora

esteja na região da dupla camada elétrica, o pico próximo de 0,55 V está vinculado ao processo nos sítios Pt(111) [66].

Figura 10: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores **a)** Pt/C comercial, **b)** Pt/C, **c)** Pt/C + KCl 300, **d)** Pt/C + KBr 300, **e)** Pt/C + KBr 500 e **f)** Pt/C KI 10 em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a 50 mV s⁻¹.

Na Fig. **10a** é mostrado o perfil voltamétrico e a morfologia do catalisador Pt/C comercial. No processo de dessorção de hidrogênio pode-se verificar a ocorrência dos picos de corrente referentes aos sítios Pt(110) e Pt(100). O domínio Pt(110) foi mais intenso que o Pt(100) numa razão $I_{(100)}/I_{(110)}$ de 0,80, característica corriqueira na literatura para partículas aproximadamente esféricas [65], tal como mostra a imagem de MET no inserto. Na Fig. **10b** é mostrado o VC do Pt/C. Novamente se notou nanopartículas com forma esférica e com o primeiro pico maior que o segundo, com $I_{(100)}/I_{(110)} = 0,85$. Além disso, foi verificada uma discreta contribuição dos sítios Pt(111), pouco visível no catalisador comercial. O Pt/C e o catalisador comercial tem o mesmo tamanho médio de partículas e suas áreas ativas são bastante similares, 44,5 e 46,2 m² g_{Pt}⁻¹, respectivamente. Com a adição de 300 de cloreto, Fig. **10c**, percebeu-se um aumento da contribuição Pt(100), resultando numa razão de 0,95. Todavia, com tais quantidades de cloreto, observou-se um decréscimo da área ativa do catalisador para 21,1 m² g_{Pt}⁻¹, em decorrência do aumento significativo do tamanho das PtNPs. A partir de 300 de brometo (Fig. **10d**), verificou-se que a contribuição dos sítios Pt(100) foi mais intensa do que aquela Pt(110), num fator $I_{(100)}/I_{(110)} = 1,10$. Consequentemente, a morfologia das nanopartículas tendeu a ser mais cúbica do que as anteriores. A área ativa calculada foi de 21,5 m² g_{Pt}⁻¹. Com o aumento para 500 de Br⁻ foi possível verificar uma discreta fase em 0,37 V, que corresponde às superfícies Pt(100), visualmente ausente para 300 de Br⁻ além da razão $I_{(100)}/I_{(110)}$ ter aumentado para 1,14, confirmando o caráter cúbico em relação aos casos anteriores. Ademais, a área ativa foi bem próxima do caso anterior, de 22 m² g_{Pt}⁻¹. No caso do catalisador preparado com iodeto 10 (Fig. **10f**) não foi possível verificar o processo de H_{ads/des} na região analisada e isto pode indicar duas principais ocorrências: envenenamento da platina por iodo remanescente da síntese ou a completa dissolução da platina metálica devido ao meio iodado da síntese. Para prontamente responder a segunda hipótese foram realizados dois testes de caracterização, EDS e DRX (Fig. **11**). Todos os materiais apresentaram a fase CFC de Pt preservada em suas difrações (Fig. **11a**), sem qualquer aparição de novas fases, indicando a presença e preservação da estrutura metálica, descartando assim a dissolução da platina. A análise de EDS (Fig. **11b**) não apontou bromo nem cloro nos materiais, indicando que o processo de

purificação com água foi eficiente na remoção destes haletos adsorvidos. Contudo, observou-se a presença de átomos de iodo no catalisador Pt/C + I 10, mostrando que a interação Pt-I foi forte o suficiente para permanecer mesmo após o processo de lavagem.

Figura 11: Caracterização física dos materiais suportados a) EDS e b) DRX.

Para investigar a adsorção de iodo sobre superfície catalítica, foi realizado um experimento de voltametria cíclica com o catalisador Pt/C, na qual uma pequena quantidade de KI foi adicionada ao eletrólito suporte ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$). Para verificar se há adsorção dos outros haletos em platina, foram adicionados também KCl e KBr separadamente, conforme é observado na Fig. 12.

Figura 12: Voltametria Cíclica do catalisador de Pt/C realizada em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 50 mV s^{-1} , (linha preta, sem adição do haleto e linha colorida, seguida da adição de haleto – $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$). a) adição de KCl, b) KBr e c) KI.

Inicialmente gravou-se um voltamograma na ausência de haleto para servir de referência (cor preta). Em seguida, adicionou-se os haletos ao eletrólito suporte e um novo registro voltamétrico foi realizado. Após adicionar cada haleto percebeu-se que o perfil voltamétrico era distinto daquele de referência. Como pode ser visto na Fig. **12a**, o VC típico de Pt/C apresenta os picos referentes a $H_{ads/des}$ e, após adicionar Cl^- , notou-se que estes íons têm uma adsorção preferencial nos domínios Pt(100) de degrau, blindando essas faces da adsorção/dessorção de hidrogênio. No caso da adição de Br^- (Fig. **12b**), observou-se que essa blindagem foi mais intensa do que aquela com cloreto, afetando as duas contribuições Pt(100), de degrau e superfície. Porém, ambos os perfis não exibiram modificações no padrão voltamétrico referente à região de Pt(111). Quando KI foi adicionado, observou-se uma modificação significativa no padrão voltamétrico (Fig. **12c**). As contribuições associadas ao processo de $H_{ads/des}$ das faces Pt(110), Pt(100) e Pt(111) foram completamente suprimidas, indicando dessa maneira que o iodo (ou iodeto) seja responsável por envenenar os sítios ativos de platina, mesmo em concentrações muito baixas. Retornando para a VC da Fig. **10f**, observou-se um processo faradaico que é atribuído à provável redução da espécie iodo/iodeto (0.54 V, potencial padrão). Dessa maneira, deve-se alertar para um possível envenenamento da Pt que o iodo como modificador de superfície proporciona, sendo necessário um método de purificação mais efetivo caso queira utilizar tal composto para aplicações catalíticas.

Diferentemente dos materiais suportados, todos os catalisadores preparados com PVP não apresentaram qualquer perfil de adsorção/dessorção de hidrogênio, uma vez que este estabilizante também blindou completamente os sítios ativos da platina mesmo com extensivos processos de lavagem com água, álcool, acetona ou hexano, como são relatados na literatura [41,67,68].

5.4 Análise dos catalisadores suportados de Pt/C com haletos para a eletro-oxidação de etanol

Para avaliar o desempenho dos materiais para a eletro-oxidação de etanol foi escolhida a técnica de voltametria cíclica. A Fig. **13** mostra o perfil voltamétrico dos materiais normalizados por área específica. Dentre os materiais, o

Pt/C KBr 500 foi o que apresentou maior atividade específica, de $126 \mu\text{A cm}^{-2}$, valor mais que o dobro do apresentado por Pt/C e o Pt/C comercial (56 e $50 \mu\text{A cm}^{-2}$). Já com 300 de cloreto e Pt/C KBr 300, as densidades de corrente foram de 100 e $112 \mu\text{A cm}^{-2}$, enquanto que Pt/C KI 10 não mostrou resposta para a oxidação de etanol.

Figura 13: Voltametria Cíclica dos catalisadores de Pt/C haletos realizadas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e 20 mmol L^{-1} de etanol a 10 mV s^{-1} , normalizadas por ECSA.

Há de se destacar que embora a normalização por área específica seja uma das mais comuns na literatura, ela considera a ECSA, que é menor para partículas maiores. Contudo, é interessante que além de ativo para determinada reação o material possua a maior superfície ativa possível, dessa maneira aumentando a quantidade de sítios catalíticos para o meio reacional, maximizando a atividade real. Mas, a importância dessa normalização é justificada pelos diferentes perfis voltamétricos ($H_{\text{ads/des}}$) obtidos pela modificação superficial dos materiais como consequência da mudança em suas morfologias. Outro tipo de normalização é por quantidade do metal mais nobre envolvida, porém esta avaliação pode ser contestada caso os materiais não tenham as mesmas características físicas estruturais como tamanho/morfologia e composição elementar. Considerando que os materiais sintetizados possuem a mesma composição química e tamanhos/morfologias distintas, as normalizações de massa de Pt e de $H_{\text{ads/des}}$ foram adotadas. Observando a normalização por

massa de platina (Tab. 1), percebeu-se valores de densidade de corrente de ida ($I_{(i)}$) máximas comparáveis entre Pt/C comercial e Pt/C e entre aqueles preparados com cloreto e brometo, o que evidencia diretamente a importância do tamanho das nanopartículas.

Tabela 1. Tamanho de partícula e informações extraídas da voltametria cíclica dos catalisadores.

Material	Tamanho de partícula (nm)	Voltametria cíclica		
		$I_{(i)}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$I_{(i)}$ (mA mg _{Pt})	$I_{(i)}/I_{(v)}$
Pt/C comercial	3,7	50	40	0,81
Pt/C	3,9	56	42	0,90
Pt/C KCl 300	21,3	100	29	0,91
Pt/C KBr 300	42,9	112	28	0,97
Pt/C KBr 500	56,9	126	26	1,29
Pt/C KI 10	280	-	-	-

De acordo com estudos anteriores [69-73], a razão entre as densidades de corrente voltamétricas do pico de ida ($I_{(i)}$) pela de volta ($I_{(v)}$) realizada com álcoois ilustra as espécies intermediárias adsorvidas na superfície catalítica, as quais são originadas durante a varredura de ida e oxidadas/dessorvidas na varredura de volta. Dessa forma, baixas razões $I_{(i)}/I_{(v)}$ sugerem um acúmulo excessivo de espécies indesejadas adsorvidas nos sítios catalíticos, enquanto que altas razões indicam um menor acúmulo desses resíduos. Este segundo caso poderia ser um indicativo de melhoramento na atividade catalítica e o primeiro, um material mais sensível ao envenenamento catalítico pelos intermediários gerados a partir da oxidação de álcoois. No presente estudo, as razões $I_{(i)}/I_{(v)}$ calculadas para os materiais preparados com a adição de KBr foram maiores que aquelas dos catalisadores sintetizados com KCl ou sem haletos (Tab. 1). Os menores valores para Pt/C comercial, Pt/C e Pt/C KCl 300 em comparação com os Pt/C KBr 300 e Pt/C KBr 500 indicam que uma menor proporção de intermediários/subprodutos permaneceram adsorvidos nos materiais com KBr. Han *et al.* [73] realizaram experimentos usando nanocubos de Pt/C (preparados com PVP como agentes estabilizantes) e Pt/C sem orientação preferencial para oxidação de álcoois e também mediram maiores razões $I_{(i)}/I_{(v)}$ para o caso do material cúbico. Os autores atribuíram essa diferença entre $I_{(i)}/I_{(v)}$ à eficiência em

remover os resíduos incompletos da oxidação nos sítios ativos preferenciais do Pt/C cúbico, associados principalmente ao Pt=C=O linearmente ligado.

Os testes de voltametria cíclica fornecem apenas indícios da eficiência catalítica para a reação de oxidação de etanol isoladamente, mas nem sempre reproduzem a ação prática dos catalisadores em DEFC, devido às diferentes condições experimentais utilizadas. Dessa maneira, para analisarmos a real funcionalidade destes materiais, nada mais justo do que aplicá-los diretamente como ânodos em uma célula a combustível. A Fig. 14 mostra o desempenho elétrico em forma de curvas de polarização e de densidade de potência para avaliação dos catalisadores sintetizados bem como os produtos da oxidação do etanol coletados na saída do ânodo para cada material, operando na densidade de potência máxima (densidade de corrente de $0,1 \text{ A cm}^{-2}$).

5.5 Aplicação dos materiais sintetizados como ânodos das DEFCs e quantificação dos produtos formados

As curvas de polarização e de densidade de potência (Fig. 14a) mostraram o desempenho elétrico real dos catalisadores utilizados no ânodo da DEFC.

Figura 14: a) Curvas de polarização e densidade de potência e b) seletividade dos produtos coletados na saída do ânodo da DEFC operando em $0,1 \text{ A cm}^{-2}$.

Embora a diferença de tamanho seja uma ordem de grandeza menor (e as ECSAs equivalentes a mais da metade do valor), todos os catalisadores apresentaram densidade de potência bastante comparáveis com o Pt/C (valores concentrados entre 12 e 14 mW cm^{-2}), podendo seguramente dizer que apresentam desempenhos virtualmente semelhantes, evidenciando o fator

morfológico das nanopartículas na atividade eletrocatalítica da DEFC. Os produtos da eletro-oxidação de etanol foram avaliados por cromatografia a gás (Fig. 14b) e revelaram uma maior seletividade para produção de CO₂ no caso da utilização dos materiais preparados com brometo.

Ainda no contexto do tamanho das PtNPs, uma estimativa interessante foi apontada. Qual seria o desempenho elétrico em DEFC caso os materiais preparados com os haletos tivessem o mesmo tamanho do Pt/C? Considerando uma hipótese rápida, de que a densidade de potência (p) esteja diretamente relacionada ao tamanho das PtNPs, ou ainda, relativa à ECSA. Então a p máxima (normalizada por ECSA) seguiria a ordem Pt/C KBr300 (5,9 mW cm⁻²) > Pt/C KCl300 (5,6 mW cm⁻²) > Pt/C KBr500 (5,4 mW cm⁻²) > Pt/C (2,9 mW cm⁻²). Neste caso, o desempenho máximo dos catalisadores com haletos seria o dobro daquele apresentado pelo Pt/C, destacando a importância do controle de tamanho e morfologia das PtNPs. Logicamente que tais valores são uma suposição, mas apontam uma perspectiva positiva quanto à aplicação real em DEFC.

Considerando os desempenhos elétricos promissores em DEFC dos catalisadores que utilizaram KBr relativos ao Pt/C, decidiu-se investigar de maneira mais específica o processo de síntese das PtNPs suportadas com brometo, bem como traçar uma rota sintética que seja capaz de diminuir o tamanho das nanopartículas de dezenas para unidades de nanômetro.

5.6 Síntese de materiais Pt/C preparados com KBr

Inicialmente, observou-se como as características morfológicas das nanopartículas de platina foram afetadas com a adição de diferentes quantidades de KBr. As sínteses de Pt/C foram realizadas adicionando a quantidade total de H₂PtCl₆.6H₂O, KBr e carbono Vulcan em uma solução de EG/H₂O (rota A). A Fig. 15 mostra as micrografias dos catalisadores Pt/C preparados variando as razões Br⁻:Pt de 0 a 500. Pode-se claramente verificar que tamanho e morfologia das PtNPs foram modificadas como resultado do aumento da quantidade de KBr adicionado. As imagens MET mostraram PtNPs esféricas com tamanho médio de aproximadamente 4 nm para Pt/C preparado na ausência de KBr e Pt/C com proporção Br⁻:Pt de 10 (Fig. 15a-b). Aumentando essa razão para 30, as partículas observadas pareceram ainda esféricas, mas com o dobro do tamanho

(Fig. 9c). Curiosamente, quando essa razão aumentou para 60, dois domínios de tamanho foram observados, um esférico, de 4 nm, como verificado anteriormente e outro contendo PtNPs aglomeradas, com uma morfologia indefinida e tamanho em torno de 26 nm. Aumentando a razão para 150 (Fig. 15d) as pequenas nanopartículas esféricas não foram mais observadas, porém aglomerados de 45 nm foram formados. Para 300 (subsequentemente chamado de Pt/C 100) e 500 de Br⁻:Pt (Figs. 15e-f) as PtNPs assumiram uma tendência morfológica cúbica. Além de se apresentarem muito mal distribuídas sobre a superfície do suporte de carbono, as magnitudes dos tamanhos aumentaram uma ordem de grandeza.

Figura 15: MET dos materiais obtidos variando a relação brometo e platina adicionados na síntese. **a)** Pt/C ($4,2 \pm 1$ nm), **b)** Pt/C KBr 10 ($4,3 \pm 1$ nm), **c)** Pt/C KBr 60 ($4,2 \pm 0,9$ e $26,4 \pm 7,9$ nm), **d)** Pt/C KBr 150 ($43,9 \pm 11,2$ nm), **e)** Pt/C KBr 300 ($46,4 \pm 8,2$ nm) e **f)** Pt/C KBr 500 ($54,2 \pm 9,9$ nm).

Partículas cúbicas já se mostraram interessantes como ânodos em DEFC, entretanto, essas PtNPs produzidas estão aquém das condições ideais para aplicação catalítica, sendo necessário um melhor controle sobre tamanho, forma e distribuição sobre o suporte. Consequentemente, um estudo sistemático dos parâmetros de síntese foi conduzido no intuito de obter partículas cúbicas menores e melhor distribuídas sobre o Carbono Vulcan. Um esquema é mostrado na Fig. 16 (rota A, B e C). Inicialmente a síntese foi realizada apenas com uma etapa de adição, na qual a quantidade total de H₂PtCl₆.6H₂O e KBr foram injetados na solução EG/H₂O e carbono durante o estágio inicial do procedimento (rota A). Como uma nova estratégia para obter PtNPs menores, a quantidade necessária de KBr para formar cubos foi mantida (Br⁻:Pt de 300), mas parte do H₂PtCl₆.6H₂O e 100 wt% do KBr foram adicionados no início da síntese e, depois de um determinado tempo de reação, a quantidade complementar de H₂PtCl₆.6H₂O foi adicionada (rota B). Dessa maneira, a fração da fonte de platina

adicionada no início foi destinada para formação de núcleos (ou sementes) de Pt^0 no suporte de carbono.

Figura 16: Diferentes rotas de síntese utilizadas na preparação dos eletrocatalisadores Pt/C.

As micrografias dos materiais obtidos são mostradas na Fig. 17 e uma drástica diminuição de tamanho após aplicar a estratégia mencionada pôde ser claramente vista. A Fig. 17a exibe o resultado do material preparado pela síntese de uma só etapa, na qual 100% do precursor de platina foi adicionado no início da reação. Neste caso, a redução de Pt^{+4} ocorreu na presença de KBr, produzindo aglomerados de 43 nm na forma cúbica (veja também na Fig. 9e), formados a partir de pequenos cubos de até 10 nm (destacados em amarelo no inserto).

Figura 17: **a)** Pt/C + KBr 300 sintetizado por meio de uma única etapa (Pt/C 100), **b)** Pt/C + KBr 300 preparado com sementes na presença de KBr por meio de duas etapas de injeção de H_2PtCl_6 (Pt/C 10.90), **c)** Pt/C + KBr 300 com KBr adicionado depois da formação das sementes (Pt/C 30.70) e **d)** detalhe da partícula cúbica resultando da rota C.

A Fig. **17b** mostra o material preparado em duas etapas (Pt/C 90.10), no qual 10 wt% de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado no início da síntese com 100 wt% do KBr. A reação procedeu por 30 min a 150 °C antes da adição dos 90 wt% complementar de precursor metálico. Este material mostrou uma melhora na distribuição das PtNPs pelo suporte de carbono com cubos de 5 nm coexistindo com partículas agregadas. Assim, dois domínios de tamanho de nanopartícula também foram observados neste material, indicados pelas setas vermelhas. Seguindo o mesmo procedimento, diferentes quantidades de precursor foram

utilizadas no início da síntese (de 10 até 90 wt%, não mostrados aqui), contudo o domínio de partículas menores era suprimido à medida que a porcentagem inicial era maior, sempre favorecendo o aparecimento de aglomerados. Outra estratégia (rota C) foi adicionar apenas parte do precursor de platina no início da síntese e, depois de um determinado tempo, 100 wt% de KBr. Depois a reação procedeu por um período subsequente até a adição da quantidade de precursor complementar. Neste caso, 30 wt% de precursor de Pt foi adicionado no início da síntese e a reação procedeu por 15 min a 150 °C. Este tempo é o suficiente para ocorrer a redução dos íons Pt^{+4} , formando sementes de Pt (estágio de nucleação). Em seguida, 100 wt% de KBr foi adicionado e, 20 min depois, a quantidade de 70 wt% de $H_2PtCl_6.6H_2O$ foi rapidamente injetada. A Fig. **17c** mostra a micrografia do material obtido (Pt/C 30.70) e pode ser notado claramente que a maioria das nanopartículas possui morfologia cúbica, de 6 – 8 nm, bem dispersas sobre o carbono; interessante, partículas grandes ou aglomerados não foram mais observados. A imagem de alta resolução mostrada na Fig. **17d** exibiu em detalhe uma nanopartícula de Pt cúbica, na qual é possível observar o espaçamento entre os empilhamentos atômicos. Este espaçamento de 1,99 Å representa a distância entre os planos Pt(200) vizinhos, que se repetem por todo o corpo da partícula, confirmando assim formação preferencial de faces Pt(100). De acordo com os resultados, pode ser observado que a formação dos cubos só ocorre sob grandes quantidades de brometo em relação à Pt. Por outro lado, foi checado que a aglomeração das PtNPs ocorre com o aumento da razão $Br^-:Pt$. Baseadas nessas duas situações, algumas dúvidas interessantes rapidamente surgiram: Cubos podem ser formados na ausência de precursor de Pt em solução? Já que o brometo blinda as faces Pt(100), pode uma partícula, já suportada, se transformar em cúbica apenas com a adição de brometo pelo processo de aglomeração? Para responder essas questões um novo tipo de experimento foi realizado, no qual 100 wt% do precursor de Pt foi reduzido sobre o suporte de carbono durante um determinado período (15 min) antes da adição de brometo ($Br^-:Pt$ de 300). A morfologia foi monitorada durante alguns estágios com a interrupção da síntese em diferentes tempos.

Figura 18: Pt/C + KBr 300 com 100 wt% de precursor de platina reduzido antes da adição de KBr. **a)** Síntese cessada 15 min depois da adição de KBr, **b)** cessada 30 min depois da adição de KBr e **c)** 3 h da adição de KBr.

A Fig. **18a** mostra o material obtido 15 min após a adição de KBr. Sabe-se que materiais preparados na ausência de KBr (Fig. **15a**) exibiram PtNPs esféricas de 4 nm bem dispersas sobre o suporte. Porém, com a inserção de KBr após as partículas já estarem reduzidas, a morfologia parece ser definida pela união das unidades iniciais esféricas, mesmo em um período de tempo pequeno. Depois da adição de KBr, aglomerados de PtNPs foram observados ao invés de partículas cúbicas. Após 30 min (Fig. **18b**) e 3 h (Fig. **18c**) da adição de brometo, apenas um aumento na aglomeração continuou a ocorrer. Dessa maneira, pode-se concluir que depois que as PtNPs foram formadas, os íons de brometo conduzem apenas a uma aglomeração com o tempo. Assim, tudo indica que a obtenção dos cubos só ocorre via crescimento epitaxial devendo íons de Pt e de brometo coexistir no meio reacional.

Aproveitando o conceito de múltiplas injeções, como realizado pela rota C, na Fig. **17c**, variou-se as proporções de injeção inicial e final, ou seja, Pt^0/Pt iônica. A Fig. **19a** revela que ao reduzir 30 wt% da platina inicialmente (reação por 15 min), seguida da adição de KBr (deixado agir por 20 min) e, subsequentemente, os 70 wt% finais de Pt iônica, por 3 h, as partículas cúbicas de 8 nm e bem dispersas foram formadas. Invertendo as parcelas de injeção para 70 wt% inicial e 30 wt% final (Fig. **19b** – chamado de Pt/C 70.30), mas mantendo os mesmos tempos de síntese, notou-se que a frequência dos cubos diminuiu e que algumas partículas encontraram-se aglomeradas. Ao diminuir ainda mais a parcela final de precursor de platina para 10 wt% (Fig. **19c**), percebeu-se que as PtNPs não foram mais cúbicas e tomaram a forma aglomerada semelhante ao

caso anterior, pois a quantidade de Pt iônica é muito pequena. Assim, baseando-se nessas avaliações, infere-se alguns aspectos sobre a formação das PtNPs: quando a quantidade de precursor de Pt adicionada no estágio inicial é alta, a formação das nanopartículas de Pt ocorre, e, na presença de KBr, elas preferencialmente se aglomeram. Além disso, nesse caso, há uma pequena quantidade de Pt iônica para ser reduzida sobre a superfície das nanopartículas já suportadas. Por outro lado, quando a parcela de Pt iônica inicial é baixa, a formação das nanopartículas ocorre servindo como sementes para que a redução da quantidade complementar de platina se desenvolva sobre sua superfície, conduzindo a formação de partículas cúbicas de orientação preferencial Pt(100) com boa dispersão sobre o suporte de carbono. Foi claro observar que o fenômeno de aglomeração se torna notável conforme a parcela de Pt inicial destinada a formação das sementes aumentou. Isso novamente confirmou a influência do KBr na aglomeração das PtNPs.

Figura 19: Pt/C Br⁻:Pr 300 reduzido pela estratégia de múltiplas etapas de injeção. **a)** redução de 30 wt% do precursor de platina (15 min sob refluxo) seguido da adição de KBr (reagindo por 20 min), terminando com a adição dos 70 wt% complementar de H₂PtCl₆ até completar as 3 h de síntese. **b)** mesmo procedimento anterior, apenas invertendo as parcelas inicial e final para 70 wt% e 30 wt% e **c)** modificando as parcelas de H₂PtCl₆ para 90 wt% e 10 wt%.

Já que monitorar de forma ininterrupta a transformação das PtNPs requer equipamentos de rara sofisticação, alguns registros isolados de determinados períodos da síntese foram realizados. A fim de investigar a evolução da morfologia do eletrocatalisador Pt/C 30.70, algumas alíquotas do material foram coletadas durante etapas selecionadas da síntese e analisadas por MET (Fig. 20).

Depois de 10 min da adição de 30 wt% do precursor de platina, a micrografia mostrou que as PtNPs são esféricas (cerca de 4 nm) e bem distribuídas sobre o suporte de carbono, tal qual já foi obtido anteriormente, na síntese sem KBr. Um pequeno aumento de tamanho foi observado (de 4 para 5,5 nm) 10 min após a adição de KBr; entretanto as partículas de Pt esféricas continuaram a ser observadas. Esse aumento de tamanho pode ser atribuído à aglomeração das PtNPs, conforme já verificado em Fig. 18a. As nanopartículas cúbicas só foram observadas depois da adição da parcela complementar de H_2PtCl_6 , mostrando que Pt iônica e sementes de Pt^0 devem coexistir para alcançar a morfologia desejada. Dessa maneira, é possível verificar a presença de cubos de 4 – 6 nm 10 min após a injeção do precursor complementar de Pt. Finalmente, depois das 3 h de síntese, pode-se notar a formação preferencial de cubos com tamanho médio de 8 nm, relativamente bem dispersos sobre o carbono.

Figura 20: Transformação na morfologia das PtNPs do eletrocatalisador Pt/C 30.70 (alíquotas coletadas durante diferentes tempos da síntese e analisadas por MET).

Na Fig. 21 são mostradas as caracterizações físico-químicas de difração de raios X, análise termogravimétrica e espectroscopia de energia dispersiva dos materiais Pt/C sem orientação preferencial e Pt/C 30.70.

Figura 21: a) DRX dos materiais Pt/C sem orientação preferencial e Pt/C 30.70, imagem MET com barra de tamanho correspondente a 10 nm e TGA no inserto e b) espectro de EDS do material Pt/C 30.70.

Pelos dados de DRX, ambos os materiais apresentaram um pico largo em $2\theta \approx 25^\circ$, referente ao suporte de carbono Vulcan e cinco outros picos em aproximadamente 39° , 46° , 67° , 81° e 85° , que correspondem aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cúbica de face centrada da platina (CFC). Não houve evidências da presença de KBr. É interessante notar que a razão entre as intensidades $Pt_{(111)}/Pt_{(200)}$ dos difratogramas é de 2,88 para o Pt/C e 1,47 para

o Pt/C 30.70, o que novamente indica que o Pt/C 30.70 tem domínios Pt(100) mais abundantes que o material sem orientação preferencial. Além disso, pode-se ainda verificar que os picos Pt-CFC do catalisador Pt/C são mais largos que o Pt/C 30.70, sugerindo que as nanopartículas do Pt/C são menores do que a do material cúbico. Tais observações estão de acordo com as micrografias mostradas no inserto do gráfico. Para estabelecer o conteúdo de Pt em ambos os materiais, o experimento de termogravimetria foi conduzido em temperatura de até 800 °C. Conforme pode ser observado no inserto da Fig. **21a**, em 500 °C o carbono é completamente queimado, restando apenas o conteúdo referente à platina, o qual foi próximo de 20% em massa para ambos os materiais, em acordo adequado com o teor metálico desejado. Na Fig. **21b** é mostrado o espectro de EDS do material Pt/C 30.70. Pela análise elementar, foram verificados apenas sinais de platina e carbono. Não houve bromo no material, indicando que o brometo utilizado como agente direcionador foi completamente removido da superfície das nanopartículas pelo processo de purificação com água.

Na Fig. **22a** são mostradas as VCs dos catalisadores Pt/C 100, Pt/C 90.10, Pt/C 70.30 e Pt/C 30.70 e Pt/C, no inserto do gráfico, registradas em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. A partir do VC de Pt/C preparado sem KBr é possível verificar que a contribuição Pt(100) em 0,27 V foi menos intensa que a Pt(110) e nenhum sinal notável foi observado entre 0,34 – 0,37 V. Para o material Pt/C 90.10, no qual não foram observadas partículas cúbicas na micrografia correspondente, um padrão de VC similar foi observado. Entretanto, para o Pt/C 70.30 e Pt/C 30.70, com PtNPs cúbicas, as contribuições Pt(100) em 0,27 V se tornaram maiores que a Pt(110) e o domínio de superfície Pt(100) em 0,35 V foi evidente em ambos os casos, confirmando as faces expostas dos cubos. Por outro lado, as contribuições em 0,35 V bem como a dos demais picos foram relativamente menores do que aquelas observadas em nanopartículas não suportadas na literatura [64]. Isso provavelmente ocorreu por conta de uma baixa uniformidade das nanopartículas comparadas às não-suportadas (coloidais) e/ou pelo fato do suporte de carbono afetar diretamente na definição na análise voltamétrica, blindando parte dos sítios ativos da Pt. Vale ainda ressaltar que embora o tamanho e dispersão das PtNPs sejam diferentes nas amostras analisadas, o perfil voltamétrico reflete a estrutura superficial

correspondente, que é sempre a mesma em diferentes aliquotas das amostras dos mesmos materiais. Consequentemente, o perfil voltamétrico pode ser utilizado como uma ferramenta de “impressão digital” da estrutura superficial específica.

Figura 22: VC dos materiais sintetizados com razão Br⁻:Pt de 300 sob diferentes estratégias a) H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ de eletrólito suporte e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e b) teste de estabilidade da ECSA com a ciclagem eletroquímica.

As curvas de polarização e de densidade de potência foram executadas com MEAs contendo Pt/C preparado sem brometo e os Pt/C com KBr, sintetizados em diferentes condições: Pt/C 100, Pt/C 90.10, Pt/C 70.30 e Pt 30.70. Estes materiais foram avaliados como ânodos e Pt/C comercial foi comumente utilizado no lado do cátodo da DEFC. Os desempenhos elétricos foram exibidos na Fig. 23a. Pt/C 100 sintetizado em apenas uma etapa resultou no mais baixo desempenho, com potencial de circuito aberto e máxima densidade de potência de 489 mV e 12 mW cm⁻², seguido por Pt/C 90.10, com 532 e 14,5 mW cm⁻², respectivamente. As mais altas densidades de potência foram providas pelos Pt/C 70.30 (15 mW cm⁻²) e Pt/C 30.70 (18 mW cm⁻², valor quase 40% maior que o Pt/C preparado na ausência de KBr).

O desempenho elétrico das DEFCs é resultado da eletro-oxidação do etanol, formando acetaldeído, ácido acético e CO₂ como produtos reacionais. Aliquotas do efluente anódico foram coletadas na situação de máxima densidade de potência (cerca de 0,1 A cm⁻² para todos os eletrocatalisadores) e analisadas por cromatografia a gás (Fig. 23b). A maior produção de CO₂ foi obtida pelo

eletrocatalisador Pt/C 30.70, evidenciando a habilidade dos sítios Pt(100) em oxidar a molécula de etanol completamente. Esta quantidade foi 72% maior do que a quantidade produzida pelo Pt/C 70.30 e 84% superior ao Pt/C 100. É importante notar que em tais condições de operação o material Pt/C não produziu quantidades detectáveis de CO₂.

Figura 23: a) Curvas de polarização e de densidade de potência dos eletrocatalisadores utilizados como ânodos e Pt/C comercial como cátodos na DEFC e b) seletividade dos produtos da eletro-oxidação de etanol avaliada pela técnica de cromatografia a gás.

Recentemente, Buró-Rogero *et al.* [74] estudaram a eletro-oxidação de etanol em partículas preferencialmente orientadas de Pt(111) e Pt(100) usando técnicas de ATR-FTIR e DEMS e relataram que embora a oxidação tenha sido incompleta em ambos os casos, uma alta atividade para formação de fragmentos C-1 (CO e CH_x adsorvidos) como intermediários foram verificados para o material Pt(100). A eficiência para CO₂ foi maior para o caso das nanopartículas de Pt(100) do que para Pt(111), na qual a formação de CO_{ads} e a quebra da ligação C-C da molécula de etanol foram suprimidas, favorecendo a formação de acetaldeído e ácido acético. Os autores concluíram que esses resultados estiveram de acordo com estudos anteriores utilizando monocristais de Pt. De uma maneira similar, no presente trabalho um aumento da seletividade para CO₂ foi observado usando PtNPs com orientação preferencial Pt(100) depositadas sobre o suporte de carbono como ânodos de DEFC. Estes resultados mostraram a importância da estrutura superficial das PtNPs para a eletro-oxidação de etanol em células a combustível.

Além do etanol, vários combustíveis podem abastecer o ânodo das células a combustível, como hidrogênio, metanol, ácido fórmico, etc. Dentre eles, o gás hidrogênio é o que permite gerar maiores densidades de corrente. Entretanto, o CO presente no gás hidrogênio obtido pelo processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos (principal fonte de H₂) conduz a uma perda significativa no desempenho elétrico das CaC. A contaminação por CO é uma complicação comum enfrentada pelos catalisadores habituais a base de Pt ao utilizar todos os principais combustíveis. Em outras palavras, ele é o problema operacional determinante, sobretudo nas células a combustível de baixa temperatura.

A estrutura da platina tem uma interação muito sensível com CO, de modo que esta molécula tem sido usada como “prova-molecular” para estudos de modificações superficiais no metal [75-77]. Como pode ser visto na Fig. **24a**, o perfil voltamétrico da eletro-oxidação de uma monocamada de CO (técnica de *stripping* de CO) do material preferencialmente cúbico Pt/C 30.70 é diferente daquele do Pt/C sem orientação preferencial. O *stripping* de CO do material sem orientação preferencial apresentou apenas um pico de oxidação, em aproximadamente 0,86 V (potenciais sempre em relação à HRE), padrão comumente encontrado na literatura [76,77]. No caso do Pt/C 30.70, três picos em ~0.75 V (I), ~ 0.79 V (II) and ~ 0.86 V (III) são claramente observados para a mesma reação oxidativa. Conforme já dito, a eletro-oxidação do CO sobre platina é uma reação estruturalmente sensível, assim, mudanças nas características dos sítios superficiais promovem diferentes perfis voltamétricos, usualmente conduzindo em uma divisão de picos, que dependem da maneira como o CO adsorve no metal [78]. Estudos mostraram que a oxidação de CO sobre superfícies planas de Pt ocorrem em menores potenciais, enquanto que nos sítios das bordas e/ou quinas, aparecem em potenciais mais elevados [78]. Na presente tese, a divisão dos picos de oxidação de CO pode estar associada ao aumento das superfícies planas contidas nos cubos preferencialmente formados no material Pt/C 30.70 em contraste com a superfície irregular esférica das PtNPs do Pt/C sem orientação preferencial. De acordo com a literatura, os picos em ~ 0,75 V (I) e ~ 0,79 V são relativos à oxidação do CO em domínios superficiais bi-dimensionais de Pt(100) de longo alcance (alguns angstroms como referência) e de curto alcance, respectivamente. Estes picos foram observados para o caso

do Pt/C 30.70, mas invisíveis para o material sem orientação preferencial. Além disso, um pré-pico (PP) foi observado para o material preferencialmente cúbico, o qual pode ser explicado em termos do CO fracamente adsorvido. Observações semelhantes foram relatadas por Coutanceau et al. [75] para oxidação do CO sobre PtNPs exclusivamente cúbicas (preparadas com agentes estabilizantes). Esse pré-pico é desejável, de modo que reduziria potencialmente a energia necessária para oxidação de CO em combustíveis como metanol, etanol além do próprio hidrogênio contaminado (H_2 -CO – oriundo do processo de reforma) nas células a combustível.

Figura 24: Voltamogramas cíclicos. Experimentos de *stripping* de CO realizados a 50 mV s^{-1} em 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 , **a)** 1 mol L^{-1} de metanol em 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 gravados a 50 mV s^{-1} , **b)** 1 mol L^{-1} de etanol em 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 gravados a 50 mV s^{-1} , **c)** Os insertos dos gráficos correspondem à densidade de corrente máxima normalizada por $ECSA_{CO}$ e por massa de Pt.

Considerando as características estruturais desejáveis para oxidação de CO, a atividade eletrocatalítica do Pt/C 30.70 e Pt/C foi avaliada para oxidação de metanol e etanol, mostradas pelas curvas voltamétricas das Figs. **24b-c**,

respectivamente. A eletro-oxidação de metanol começou em torno de 0,4 V com o catalisador Pt/C 30.70, enquanto que para o Pt/C iniciou em 0,51 V, que indica uma maior atividade catalítica do primeiro em relação ao material sem orientação preferencial. Além disso, a máxima densidade de corrente de ida ($I_{(i)}$), normalizada por massa de Pt, foi $1,82 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ para o catalisador preferencialmente cúbico, valor 46% maior do que aquele obtido pelo Pt/C sem orientação preferencial. A $I_{(i)}$ superior do Pt/C 30.70 foi também observada em termos de ECSA_{CO} (adequadamente calculada com base no *stripping* de CO), resultando em $3,26 \text{ mA cm}^{-2}$ comparada com apenas $0,63 \text{ mA cm}^{-2}$ do catalisador Pt/C. Por essa normalização fica evidente que o catalisador preferencialmente cúbico apresentou uma superfície catalítica que é cinco vezes mais ativa que o material Pt/C tradicional. Resultados similares foram relatados por Housmans [79], mostrando que a reatividade de metanol é maior nos domínios Pt(100) em comparação aos outros planos basais e que procede predominantemente via mecanismo incompleto de oxidação por meio de CO adsorvido. A comparação da oxidação de etanol é mostrada na Fig. 24c. O potencial de início da oxidação para o Pt/C 30.70 foi em torno de 0,44 V, que é menor do que aquele para o Pt/C (0,56 V). Ainda, as $I_{(i)}$ máximas foram $1,21 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ e $2,24 \text{ A cm}^{-2}$ (normalizadas por massa de Pt e por ECSA_{CO}), valores 68% e 28% maiores que aqueles obtidos pelo Pt/C. Isso indica que o Pt/C 30.70 tem atividade superior para oxidar tanto metanol como etanol comparado ao Pt/C sem orientação preferencial. As razões $I_{(i)}/I_{(v)}$ medidas para oxidação de metanol foram 1,13 para o Pt/C 30.70 e 0,87 para o Pt/C, e para oxidação de etanol esses valores foram 1,10 e 0,96, respectivamente. Os valores mais baixos do Pt/C sem orientação preferencial em relação ao medido pelo material preferencialmente cúbico sugerem menos intermediários adsorvidos na superfície das PtNPs do Pt/C 30.70 e uma maior quantidade de adsorbatos indesejados nas nanopartículas do Pt/C. Conforme verificado anteriormente para as nanopartículas cúbicas, a oxidação de monóxido de carbono ocorre em menores potenciais em comparação com aqueles observados pelas PtNPs de forma esférica, o que potencialmente contribuiria com o fato da maior atividade catalítica das PtNPs cúbicas do Pt/C 30.70 para as reações de oxidação de metanol e etanol. No caso do etanol, além da oxidação de CO, a quebra da ligação entre carbonos é uma etapa adicional e necessária

para sua completa oxidação a CO_2 , envolvendo 12 elétrons. Na perspectiva estrutural, alguns trabalhos têm mostrado que Pt(100) é a melhor alternativa para quebra ligação C-C, gerando CO adsorvido, que é um processo intermediário obrigatório para formação de CO_2 [44,51]. De fato, a seletividade dos produtos da DEFC utilizando Pt/C 30.70 corrobora com esta afirmação.

Investigando ainda mais sobre a influência do controle da morfologia na atividade catalítica, a Fig. 25a exibe as curvas de polarização (normalizadas por ECSA_{CO} e por área de eletrodo) de uma célula a combustível alimentada com hidrogênio puro e com uma mistura $\text{H}_2\text{-CO}$ a uma temperatura de operação relativamente baixa (80°C), embora prática.

Figura 25: a) Desempenho elétrico em célula a combustível dos catalisadores anódicos Pt/C e Pt/C 30.70 abastecidos com H_2 (quadrados fechados) e $\text{H}_2\text{-CO}$ (1000 ppm – quadrados abertos), normalizados por ECSA_{CO} e, no inserto do gráfico, por área de eletrodo e b) sobrepotencial de CO (η_{CO}) em função da densidade de corrente medida.

Nesse tipo de teste, ambos os catalisadores anódicos Pt/C e Pt/C 30.70 exibiram um potencial de circuito aberto de 0,97 V nas configurações H₂/O₂ ou H₂-CO/O₂. Entretanto, a máxima densidade de corrente específica obtida pelo Pt/C 30.70 foi 7.6 A (m² g_{Pt}⁻¹)⁻¹, que é 48% maior que a obtida pelo Pt/C nos testes abastecidos com H₂/O₂. Ainda mais importante, quando o ânodo da célula foi alimentado com H₂/CO (1000 ppm), o Pt/C 30.70 exibiu um maior desempenho ao normalizar a densidade de corrente por ECSA_{CO}, o que fortemente sugere uma atividade catalítica superior do material preferencialmente cúbico em relação ao sem orientação preferencial para oxidação do CO, tal qual medido pela Fig. **24a**. Essa tolerância ao envenenamento por CO do catalisador de Pt com morfologia controlada é evidenciada ao comparar o sobrepotencial anódico de CO (η_{CO}) da célula a combustível em função de sua densidade de corrente gerada. A Fig. **25** evidencia claramente, como na Fig. **24a**, que o CO é oxidado em valores de potencial mais baixos com Pt/C 30.70 em comparação ao Pt/C. Nessas condições de temperatura (80 °C), a diferença de potencial entre Pt/C 30.70 e Pt/C observada na Fig. **25b** foi aproximadamente 0,180 V, tal qual apresentado pelos experimentos de *stripping* de CO realizados em temperatura ambiente, que sugerem que a diferença na atividade catalítica é primordialmente regida pela natureza de sua estrutura.

5.7 Síntese dos catalisadores suportados de PtSnO₂/C

Como uma nova etapa deste trabalho, desejou-se expandir a composição catalítica para um arranjo além do monoelementar, porém com características morfológicas similares. Ciente da importância da combinação entre Pt e Sn para o desempenho elétrico das DEFCs, decidiu-se preparar materiais a base de PtSn/C, aproveitando a mesma metodologia da síntese dos materiais de Pt/C. Assim, um novo estudo relacionado à síntese controlada de catalisadores binários foi realizado.

Inicialmente foi observada a influência da adição do precursor de Sn em diferentes estágios da síntese na morfologia resultante. Seguindo o método de redução anteriormente descrito para obter cubos < 10 nm, a síntese do PtSnO₂/C 30.70 foi realizada adicionando 30 wt% do precursor de Pt na solução

EG/H₂O contendo o suporte de Carbono Vulcan. A reação prosseguiu por 15 min até a adição do KBr. Depois de 20 min da adição de KBr, foi adicionado rapidamente o 70 wt% suplementar de precursor de Pt. O precursor de Sn foi adicionado em diferentes tempos de síntese (marcados como I, II e III), conforme é mostrado na Fig. 26.

Figura 26: Imagens MET das nanopartículas de PtSnO₂/C 30.70 depositadas sobre carbono ao final de 3 h de síntese. **a)** PtSnO₂/C 30.70 sem KBr **b)** PtSnO₂/C 30.70 com KBr e o precursor de Sn adicionados no início da síntese, **c)** PtSnO₂/C 30.70 com KBr adicionado no início da síntese e precursor de Sn após 90 min e **d)** PtSnO₂/C 30.70 com KBr adicionado no início da síntese e precursor de Sn após 170 min.

Para uma proposta comparativa, PtSnO_2/C (Fig. **26a**) foi preparado sem a adição de KBr, por meio de uma injeção única dos precursores de Pt e Sn. Neste caso, o catalisador obtido exibiu partículas esféricas, bem dispersas sobre o suporte de carbono com tamanhos em torno de 3 nm (veja Tab. **2**). A Fig. **26b** mostra a micrografia correspondente ao PtSnO_2/C 30.70 I, no qual 30 wt% de H_2PtCl_6 e a quantidade total de SnCl_2 foram adicionados no início da síntese. Depois de 15 min sob refluxo KBr foi adicionado, seguido da adição da quantidade de 70 wt% complementar do precursor de Pt. A micrografia revelou que as nanopartículas não possuíam geometria cúbica. Além disso, o fenômeno de aglomeração foi observado, sugerindo que o Sn, de alguma maneira, interferiu no mecanismo de formação das nanopartículas nessas condições. Quando o precursor de Sn foi adicionado apenas após os 70 wt% de H_2PtCl_6 e o sistema permaneceu por um tempo longo em refluxo (90 min), partículas em forma de esferas de 6 nm foram observadas (PtSnO_2/C 30.70 II na Fig. **26c**). Partículas cúbicas foram exclusivamente obtidas quando o precursor de Sn foi adicionado no estágio final da síntese (PtSnO_2/C 30.70 III na Fig. **26d**), isto é, se o sistema permaneceu sob refluxo por um período de tempo curto (10 min) após a adição de SnCl_2 . Embora o tamanho médio tenha sido o dobro daquele encontrado para o material preparado sem KBr, as partículas se apresentaram relativamente bem dispersas sobre o suporte de carbono, tal qual observado para o catalisador Pt/C 30.70. Dessa maneira, a partir da análise de MET pode-se notar que a adição do precursor de Sn modificou diretamente tanto a morfologia quanto a dispersão das nanopartículas sobre o suporte. Resultados similares puderam ser observados na análise de DRX. A partir da Tab. **2**, foi possível notar que a razão entre as intensidades dos picos $\text{Pt}_{(111)}/\text{Pt}_{(200)}$ seguiu a ordem PtSnO_2/C 30.70 III > PtSnO_2/C 30.70 II > PtSnO_2/C 30.70 I > PtSnO_2/C . Domínios de superfície $\text{Pt}(100)$ foram mais intensos para os materiais preparados na presença de KBr, especialmente para o PtSnO_2/C 30.70 III, que exibiu uma maior abundância de difração de planos $\text{Pt}(200)$, como resultado da formação dos cubos.

Tabela 2- Caracterizações físico-químicas: tamanho de partícula, domínio de faces cristalográficas e composição atômica dos materiais preparados.

Electrocatalisador	Tamanho de partícula MET (nm)	Intensidade relativa dos picos de DRX $Pt_{(111)}/Pt_{(200)}$	Razão atômica Pt:Sn
PtSnO ₂ /C	3.2 ± 0.6	2.31	71:29
PtSnO ₂ /C 30.70 I	7.7 ± 3.6	1.96	74:26
PtSnO ₂ /C 30.70 II	5.9 ± 0.7	1.70	72:28
PtSnO ₂ /C 30.70 III	7.8 ± 1.6	1.42	72:28

Entretanto, foi possível verificar que a adição do precursor de Sn também influenciou na razão entre as intensidades dos picos $Pt_{(111)}/Pt_{(200)}$. Essa razão aumentou quando o precursor de Sn foi adicionado no início da síntese (PtSnO₂/C 30.70 I) ou se SnCl₂ permaneceu por um longo período no meio reacional (PtSnO₂/C 30.70 II). Este fato sugere que o precursor de Sn pode tanto inibir a formação preferencial dos domínios Pt(100) como conduzir a uma aglomeração entre as partículas (Figs. **21b-c**). A análise de EDS mostrou que todos os materiais obtidos tiveram a razão atômica real próxima do valor nominal, de 3:1, e nenhum traço de bromo foi detectado, indicando a pureza superficial das nanopartículas do agente de direcionador. A escolha pela razão atômica (3:1) foi baseada em um trabalho anterior [4]. Dentre várias formulações, Pt₃(SnO₂)/C apresentou uma maior concentração de produtos formados (em unidades molares), culminando num maior desempenho em DEFC.

Para verificar a evolução da morfologia do PtSnO₂/C 30.70 III ao longo das etapas da síntese, algumas alíquotas foram coletadas durante diferentes estágios. Na Fig. **27** é possível verificar a evolução da morfologia das nanopartículas ao longo do tempo. A primeira micrografia foi realizada 5 min antes de injetar o KBr, ou seja, 10 min após a primeira injeção do precursor de Pt. Nesta fase as nanopartículas apareceram com formato esférico, com 3 nm, bem distribuídas sob o suporte de carbono. Passados 10 min após a injeção de KBr (25 min de síntese) o tamanho das nanopartículas quase dobrou para 5,5 nm, mas a geometria esférica permaneceu. As partículas apenas começaram assumir uma tendência de morfologia cúbica depois da segunda adição do precursor de Pt, isso é, 45 min após a primeira adição. Nesse período verificou-se cubos bem dispersos de 6 - 7 nm. Por meio dessa metodologia de redução é importante dizer que nanocubos

só foram obtidos se íons de Pt (H_2PtCl_6) forem reduzidos sob sementes de Pt pré-reduzidas, na presença de KBr. Levando em consideração os nanocubos obtidos após 45 min de síntese, nós retornamos à Fig. 26c e, observando as partículas esféricas, pode-se afirmar que o precursor de Sn adicionado no nonagésimo minuto foi responsável por degenerar a estrutura cúbica formada em esferas de 6 – 7 nm.

Figura 27: Transformação na morfologia das PtNPs do eletrocatalisador PtSnO_2/C 30.70 (alíquotas coletadas durante diferentes tempos da síntese e analisadas por MET).

As nanopartículas em sua maioria praticamente já estavam na morfologia cúbica 10 min antes de injetar o precursor de Sn. Nesse estágio, os nanocubos cresceram para 8 nm com boa uniformidade sob o suporte de carbono. Finalmente, adicionar o SnCl_2 no final da síntese foi um parâmetro chave para preservação da morfologia desejada com superfície abundante em domínios de

Pt(100). Passados 10 min após a adição do precursor de Sn verificou-se que as nanopartículas mantiveram tamanho, geometria e dispersão sob o suporte de carbono, indicando que a estrutura de platina foi preservada. Isso sugere que Pt e Sn têm fases estruturalmente diferentes, em outras palavras, que o precursor de Sn conduz somente a formação de SnO_2 , fase que coexiste com as PtNPs.

Na Fig. 28 é mostrado o material resultante após 180 min de síntese. A micrografia de baixa magnificação evidencia a formação dos nanocubos uniformes de 8 nm e relativamente bem dispersos sob o suporte de carbono (Fig. 28a), enquanto que a imagem de alta magnificação (Fig. 28b) detalha a sua estrutura, na qual é possível verificar os empilhamentos atômicos. O espaçamento entre os empilhamentos medido foi de 1,95 Å, representando a distância $d_{(200)}$ referente ao padrão de difração de Pt, que se estende até as margens do nanocubo, confirmando assim a orientação preferencial Pt(100).

Figura 28: Nanocubos do PtSnO_2/C 30.70 III obtidos ao final de 180 min de síntese **a)** micrografia de baixa magnificação e **b)** de alta magnificação.

Com base na Fig. 29 foram revelados alguns detalhes sobre a estrutura e composição do catalisador PtSnO_2/C 30.70 III. Na Fig. 29a são mostrados os dados de difração de raios X de PtSnO_2/C e PtSnO_2/C 30.70 III. Ambos os perfis exibiram um pico em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, que representa o suporte de carbono Vulcan. Outros cinco picos em $2\theta \approx 39^\circ, 46^\circ, 67^\circ, 81^\circ$ e 85° ,

relacionados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da Pt-CFC também foram observados.

Figura 29: **a)** DRX (barra na imagem MET corresponde a 10 nm), **b)** espectro elemental de EDS do PtSnO₂/C 30.70 III, **c)** imagem de STEM-DF das PtNPs cúbicas para o material PtSnO₂/C 30.70 III, **d)** mapeamento elemental EDS das nanopartículas do PtSnO₂/C 30.70 III, **e)** e **f)** mapeamento do Pt e Sn de **c)** e **g)** distribuição das partículas do PtSnO₂/C 30.70 III pela técnica de STEM-DF.

Os diferentes alargamentos dos picos de difração da Pt indicam diferentes tamanhos de cristalito. Nesse caso, maiores cristais foram verificados para o PtSnO₂/C 30.70 III (picos mais finos) em comparação ao PtSnO₂/C (picos mais largos), também confirmados pelas imagens MET. Há duas contribuições em $2\theta \approx 33^\circ$ e 52° , que são referentes ao SnO₂ (fase de cassiterita). Estes picos são largos e têm uma intensidade muito baixa, devido à baixa cristalinidade e/ou ao

pequeno tamanho de partícula, já que a análise de EDS anterior confirmou quantidades corretas de Pt e Sn. O inserto do gráfico mostra uma ampliação da imagem, na qual é possível observar a fase de cassiterita correspondente em $2\theta \approx 33^\circ$. Os picos de Pt-CFC não apresentaram deslocamento horizontal para menores valores de 2θ , indicando que não há ligas de Pt-Sn, que corrobora com a afirmação feita anteriormente pelas observações das imagens MET.

Na Fig. **29b** é exibido o espectro de EDS do PtSnO₂/C 30.70 III, que confirma a não contaminação por bromo, no caso, íons brometo na composição elementar do catalisador. A partir da Fig. **29c** pode-se observar no centro da imagem duas nanopartículas cúbicas, de tamanho em torno de 8 nm. Pelo mapeamento por EDS (Fig. **29d**), verificou-se que a superfície dessas nanopartículas apresenta sinais tanto de platina (pontos vermelhos) como estanho (verdes). As contagens de Pt L α 1 e Sn L α 1 foram evidenciadas na região escolhida e foram representadas pelas mesmas cores. Uma contagem concentrada referente à platina foi encontrada exatamente na posição das nanopartículas cúbicas (Fig. **29e**). Entretanto, o sinal de estanho apareceu espalhado sobre toda a região analisada, inclusive onde estiveram os nanocubos de Pt, indicados pelas setas (Fig. **29f**). Isso significa que os nanocubos são compostos principalmente de Pt, enquanto que o SnO₂ está distribuído sobre a superfície de todo o material. O brilho é uma função do número atômico na técnica de STEM-DF (imagem com contraste definido por Z). Áreas mais brilhantes representam números atômicos maiores (referentes à Pt ou Sn). Nanopartículas cúbicas destacadas com contraste mais claro foram observadas na imagem de microscopia eletrônica de transmissão de campo escuro (STEM-DF), as quais representam as partículas de Pt (Fig. **29g**). No entanto, nenhuma nanopartícula de SnO₂ foi verificada nas proximidades dos nanocubos ou depositadas sobre o carbono. Este fato está de acordo com as observações feitas por DRX, demonstrando que o SnO₂ está em um nível submicroscópico. Todos os sítios superficiais de platina devem estar em contato com o SnO₂ homogeneamente disperso pelo suporte de carbono, contudo estudos adicionais são necessários para confirmar essa hipótese.

Na Fig. **30a** são mostrados os perfis voltamétricos do PtSnO₂/C 30.70 III e PtSnO₂/C em 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico a 50 mV s⁻¹. No perfil voltamétrico do

PtSnO₂/C não foi possível observar a região de adsorção/dessorção de hidrogênio bem definida, se comparado aos materiais Pt/C. Resultados similares foram verificados para catalisadores sem orientação preferencial a base de Pt-Sn [80,81]. Todavia, os três picos referentes ao processo de dessorção de hidrogênio sobre a Pt anteriormente citados foram identificados, provavelmente devido à sua maior cristalinidade superficial. Além disso, a contribuição de Pt(100) em 0,27 V foi maior do que a de Pt(110) (em 0,125 V), característica que está de acordo com aquela observada para o material Pt/C 30.70. Ausente no perfil voltamétrico do PtSnO₂/C, a contribuição referente à degrau/superfície de Pt(100) em 0,34 - 0,37 V está evidente para o PtSnO₂/C 30.70 III, confirmando novamente sua exposição cristalográfica preferencial.

Figura 30: a) Voltamogramas cíclicos com 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ de eletrólito suporte e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, b) experimentos de *stripping* de CO realizados a 50 mV s⁻¹ em 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e c) 1 mol L⁻¹ de etanol em 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ gravados a 50 mV s⁻¹ (I_(i) máximas normalizadas por carga de Pt e por ECSA_{CO} no inserto).

Na Fig. **30b** são mostrados os perfis de eletro-oxidação de uma monocamada adsorvida de CO (*stripping* de CO) sobre PtSnO₂/C e PtSnO₂/C 30.70 III. Em relação ao *stripping* de CO realizado com o Pt/C preparado sem adição de KBr, notou-se que o potencial de oxidação inicial foi em torno de 0,84 V (Fig. **24a**), enquanto que para o material Pt/C 30.70, o valor foi cerca de 0,45 V. Avaliando o material preparado com co-catalisador e na ausência de brometo, esse potencial foi reduzido para 0,36 V, indicando a capacidade do SnO₂ em promover espécies oxigenadas para platina oxidar o CO mais facilmente. Perfis similares foram obtidos com materiais policristalinos a base de Pt-SnO₂/C por Binniger *et al.* [82] Tanto PtSnO₂/C quanto PtSnO₂/C 3070 III apresentaram potenciais semelhantes de início de oxidação, porém um discreto pré-pico (PP) foi observado para o material cúbico, assim como observado no material Pt/C 30.70. Diferentemente do Pt/C 30.70, esta contribuição foi menos notável, possivelmente pelo fato do SnO₂ contribuir com a oxidação do CO já em baixos potenciais, dificultando sua visualização. Entretanto, perfis muito parecidos entre os catalisadores cúbicos foram observados, com o pico II em 0,79 V, relativo ao domínio Pt(100), em evidência.

Os perfis voltamétricos da eletro-oxidação de etanol são mostrados na Fig. **30c**. O potencial de início de reação com o material cúbico PtSnO₂/C 30.70 III foi menor (0,36 V) do que com o PtSnO₂/C (0,42 V). Esses valores mostram o efeito do SnO₂ na oxidação de etanol comparados ao da Pt/C (0,56 V), reduzindo a energia necessária para reação. A máxima densidade de corrente de ida fornecida pelo material cúbico foi maior do que para o catalisador sem orientação preferencial preparado com SnO₂. Normalizada por ECSA_{CO}, o PtSnO₂/C 30.70 III apresentou uma $I_{(i)}$ máxima de 7,67 mA cm⁻² (valor quase 12 vezes superior ao Pt/C - Fig. **24c**), enquanto PtSnO₂/C exibiu 4,31 mA cm⁻². O mesmo foi verificado com a $I_{(i)}$ máxima normalizada por carga de Pt nos dois casos, 19,01 e 13,73 A g_{Pt}⁻¹, respectivamente.

Comparando as $I_{(i)}/I_{(v)}$, o catalisador PtSnO₂/C 30.70 III apresentou uma razão de 1,12, ao passo que o PtSnO₂/C teve um valor bem próximo de 1. Isso reitera o fato de uma maior tolerância do material de morfologia cúbica, possivelmente com uma menor quantidade de espécies indesejáveis adsorvidas nos sítios preferenciais Pt(100), igualmente observado no caso do Pt/C 30.70.

Esses resultados revelam a importância da morfologia na atividade da EOR. Todavia, é fundamental que essas propriedades promissoras sejam reproduzidas em condições reais de operação da DEFC.

O desempenho dos materiais PtSnO_2/C e PtSnO_2/C 30.70 III em DEFC é mostrado por curvas de polarização e de densidade de potência na Fig. 31a. Como pode ser observado, o potenciais de circuito aberto do catalisador PtSnO_2/C 30.70 III (800 mV) foi bem próximo daquele do PtSnO_2/C (772 mV). Em termos de corrente gerada, as máximas densidades de corrente foram 0,28 do material cúbico contra 0,26 A cm^{-2} do sem orientação preferencial. O desempenho elétrico inferior do PtSnO_2/C gerou 47 mW cm^{-2} , enquanto que o PtSnO_2/C 30.70 III forneceu um valor de densidade de potência 20% superior, cerca de 58 mW cm^{-2} . Os maiores potencial de circuito aberto e de densidades de corrente em maiores potenciais do PtSnO_2/C 30.70 III poderiam ser atribuídos às características superficiais adequadas do Pt(100) para romper a ligação C-C em tais condições de operação, envolvendo a oxidação do CO adsorvido. Resultados similares foram expostos por Figueiredo *et al.* [44].

Figura 31: **a)** Curvas de polarização e de densidade de potência dos eletrocatalisadores anódicos PtSnO_2/C e PtSnO_2/C 30.70 III micrografia de baixa magnificação e **b)** análise cromatográfica dos produtos da eletro-oxidação de etanol.

Além do efeito morfológico, esses resultados de densidade de potência mostram a importância da composição Pt-SnO₂ para a catálise anódica do etanol. Para o material Pt/C, preparado sem a adição de SnCl₂, a máxima densidade de

potência foi 13 mW cm^{-2} , valor quase 4,5 vezes inferior. Estes números claramente demonstram a melhoria no desempenho geral da DEFC pela combinação Pt-SnO₂.

Pela análise por CG dos produtos, foram identificados CO₂, acetaldeído, ácido acético e acetato de etila, sendo este último convertido em acetaldeído e ácido acético para quantificação. Na Fig. 31b é mostrada a distribuição dos produtos coletados do ânodo da célula operando na densidade de corrente máxima, condição a qual há maior concentração dos produtos. Baseado na soma do etanol que não reagiu com todos os produtos formados, o balanço de massa calculado foi acima de 96% da solução inicial, que são valores aceitáveis, considerando a possibilidade de *cross-over* do combustível do ânodo para o lado do cátodo.

Figura 32: a) estabilidade do potencial da DEFC com o tempo em 0,5 A e b) análise dos produtos por CG.

Como pode ser observado na Fig. 31b, (concentrações de CO₂, acetaldeído [AAL] e ácido acético [AA]) correspondem a uma pequena quantidade da solução inicial de combustível (cerca de 5%) nesta condição de operação.

Quantidades indetectáveis de CO_2 foram exibidas para o material Pt/C (Fig. **23b**). Este fato sugere que tais sítios ativos do Pt/C são sensíveis ao envenenamento por CO, de modo a prevenir a formação de dióxido de carbono, comprometendo assim o *turn-over* catalítico. Em relação à Pt, o SnO_2 facilita a ativação de espécies $-\text{OH}$ necessárias para oxidação de CO (e outros fragmentos envenenadores, como $-\text{CH}_x$) a CO_2 , de modo que o efeito bifuncional da combinação Pt- SnO_2 resultou no aumento do desempenho elétrico da DEFC. A mais alta densidade de potência gerada pelo Pt SnO_2 /C 30.70 III pode ser entendida pela maior quantidade de produtos formados, que foi em unidade de mol L^{-1} , 30% superior ao Pt SnO_2 /C e 64% ao Pt/C. Embora CO_2 tenha sido produzido em baixas quantidades, sua concentração fornecida pelo Pt SnO_2 /C 30.70 III foi quase o dobro daquela do Pt SnO_2 /C, reforçando a capacidade dos sítios Pt(100) oxidar a molécula de etanol completamente. Em ambos os casos, acetaldeído foi produzido em maiores quantidades, 60,8 mmol L^{-1} com o Pt SnO_2 /C 30.70 III e 36,1 mmol L^{-1} com o Pt SnO_2 /C, enquanto ácido acético foi formado com 11,8 e 20,2 mmol L^{-1} , respectivamente. Diferentes concentrações dos produtos foram atribuídas às modificações nas suas estruturas superficiais, podendo assim aumentar o desempenho elétrico da DEFC.

A estabilidade do potencial da DEFC à uma densidade de corrente constante (0,5 A, valor próximo ao referente de densidade de potência máxima) foi monitorado abastecendo continuamente com combustível ao longo de 90 min (Fig. **32a**). Para ambos os materiais, pode-se notar dois tipos de queda do potencial com o tempo, um rápido e notável durante os primeiros 15 min de operação da DEFC, e após esse período, outro com menor decaimento até o final do teste. A queda do potencial com o tempo da célula atingiu um estado “pseudo-estacionário”. Tal comportamento é semelhante a uma curva de cronoamperometria. A queda de potencial na primeira situação pode ser atribuída ao acúmulo de CO e outras espécies (intermediários da eletro-oxidação de etanol) que blindam os sítios ativos de Pt. Nesse estágio, a concentração dessas espécies aumenta, bloqueando parte da adsorção de etanol nas PtNPs. O estado “pseudo-estacionário” toma lugar quando o acúmulo de CO (e das outras espécies intermediárias) atinge um limite. Nesse segundo estágio, o potencial da

DEFC continua a cair, mas de uma maneira muito mais lenta, o que sugere que tais intermediários ainda adsorvem nos sítios ativos da fase ativa dos materiais.

Uma regressão linear foi utilizada para estimar a taxa de decaimento temporal do potencial na região pseudo-estacionária. Ambos os materiais não desativaram completamente durante o período de teste, mas o PtSnO₂/C exibiu uma menor estabilidade durante os 90 min com uma perda de potencial de -1,3 mV min⁻¹, enquanto que o PtSnO₂/C 30.70 III mostrou não apenas um maior desempenho elétrico como também uma maior estabilidade, de -0,6 mV min⁻¹. As três concentrações dos produtos foram monitoradas durante o teste e foi possível verificar uma distribuição dos produtos similar comparada àquela coletada na condição de máxima corrente (Fig. **32b**). Porém, nenhum decréscimo notável de concentração dos produtos analisados foi observado. As quantidades de acetaldeído e CO₂ foram aproximadamente o dobro para PtSnO₂/C 30.70 III, enquanto que o PtSnO₂/C produziu mais ácido acético. Em um trabalho anterior [4] foi mostrado que o material PtSnO₂/C conduzia a uma maior seletividade de ácido acético do que o Pt/C nas mesmas condições de operação. Aqui, novamente notou-se maiores quantidades de ácido acético para o PtSnO₂/C, mas no caso do PtSnO₂/C 30.70 III, grandes quantidades de acetaldeído e CO₂ foram obtidas. É importante ressaltar que ácido acético é praticamente incapaz de ser eletro-oxidado nas condições de operação da DEFC, mas acetaldeído pode ainda originar ácido acético ou CO₂, liberando mais elétrons para sistema elétrico [4].

Este trabalho revelou a importância da morfologia das PtNPs e da composição dos materiais utilizados como ânodos no desempenho elétrico de uma DEFC. Como um próximo avanço estamos dedicando esforços para obter partículas de Pt(100) menores que 5 nm diretamente suportadas em carbono pelo mesmo processo de redução, visando aumentar a taxa de superfície ativa por volume. Posteriormente gostaríamos de expandir a síntese controlada para outros metais bem como adicionar co-catalisadores para melhora da atividade da reação de eletro-oxidação de álcoois.

6. CONCLUSÕES

A utilização de íons haletos (Cl^- , Br^- e I^-) foi fundamental para obtenção de nanopartículas de platina anisotrópicas ao estabelecer um controle de Pt^0/Pt iônica durante o processo de síntese pelo método de redução por álcool. Uma metodologia simples para preparação de nanopartículas com morfologia predominantemente cúbica e orientação preferencial $\text{Pt}(100)$, diretamente suportadas em carbono, sem o uso de estabilizantes orgânicos foi desenvolvida com sucesso. Brometo de potássio foi utilizado como agente direcionador de superfície e a razão molar $\text{Br}^-:\text{Pt}$ definiu a morfologia das nanopartículas de platina. A obtenção de nanocubos de Pt suportados ocorreu exclusivamente ao variar as condições de síntese, como ordem de adição do KBr e do precursor de Pt à solução etileno glicol/água contendo o suporte de carbono disperso.

Os nanocubos de Pt apresentaram tamanho médio de 8 nm e proveram maiores atividades catalíticas para eletro-oxidação da mistura $\text{H}_2\text{-CO}$, de metanol e de etanol além de gerarem maiores densidade de potência e seletividade para CO_2 em DEFC comparadas ao catalisador Pt/C contendo nanopartículas de Pt sem orientação preferencial de 3 - 4 nm. Estas nanopartículas preferencialmente orientadas se mostraram menos afetadas pelos intermediários indesejados das reações de eletro-oxidação de metanol e etanol e foram mais tolerantes ao envenenamento por CO.

Na preparação dos catalisadores de PtSnO_2/C , o processo de adição do precursor (SnCl_2) do SnO_2 influenciou fortemente o tamanho e a morfologia das nanopartículas de Pt. A presença de nanocubos de Pt coexistindo com a fase SnO_2 foi exclusivamente observada ao adicionar o precursor de SnO_2 somente após as nanopartículas de $\text{Pt}(100)$ já estarem formadas e depositadas sobre o carbono. O catalisador PtSnO_2/C contendo nanopartículas de Pt com orientação preferencial $\text{Pt}(100)$ exibiu melhor desempenho elétrico em DEFC e maior seletividade para completa oxidação de etanol a CO_2 em relação ao catalisador PtSnO_2/C sem orientação preferencial.

7. ANEXO A

8. ANEXO B

Condições operacionais cromatográficas:

Coluna cromatográfica: HP/PlotU (30 m de comprimento de 0,56 mm de diâmetro); Detector de Condutividade Térmica (TCD); vazão do gás de arraste (H_2) de 45 mL min^{-1} ; divisão da amostra no injetor (*SPLIT Mode*) de 1/20; volume de amostra injetada $1 \mu\text{L}$; temperaturas do injetor de 180°C , do detector, 220°C e da coluna, início em 60°C por 2 min, seguida de rampa de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir 160°C .

Foram preparadas soluções padrão para identificação dos tempos cromatográficos e para quantificação da concentração dos compostos exauridos da DEFC. As curvas de calibração são mostradas abaixo:

Contribuições científicas durante o período do doutorado (2013-2017)

- The effect of acetaldehyde and acetic acid on the direct ethanol fuel cell performance using PtSnO₂/C electrocatalysts. **Antoniassi, R.M.**, Oliveira Neto, A., Linardi, M., Spinacé, E.V. International Journal of Hydrogen Energy. (Fator de impacto – 3,58).
- Acid-treated PtSn/C and PtSnCu/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. Crisafulli, R., **Antoniassi, R.M.**, Oliveira Neto, A., Spinacé, E.V. International Journal of Hydrogen Energy. (Fator de impacto – 3,58).
- Synthesis of Pt nanoparticles with preferential (1 0 0) orientation directly on the carbon support for Direct Ethanol Fuel Cell. **Antoniassi, R.M.**, Otubo, L., Vaz, J.M., Oliveira Neto, A., Spinacé, E.V. Journal of Catalysis. (Fator de impacto – 6,84).
- Synthesis of Pt+SnO₂/C electrocatalysts containing Pt nanoparticles with preferential (100) orientation for Direct Ethanol Fuel Cell. **R.M. Antoniassi**, J.C.M. Silva, A. Oliveira Neto, E.V. Spinacé. Applied Catalysis B: Environmental. (Fator de impacto – 9,44).
- **ANTONIASSI, R. M.**; Spinacé, E.V.; OLIVEIRA NETO, A. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SUPORTADAS EM CARBONO PARA APLICAÇÃO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANAS TROCADORAS DE PRÓTONS. 2016, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020160275865. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depositante (s): **Rodolfo Molina Antoniassi**; OLIVEIRA NETO, A.; Estevam Vitorio Spinacé (IPEN-CNEN/SP, São Paulo, Brazil), depósito: 24/11/2016.

- Carbon-supported Pt nanoparticles with (100) preferential orientation with enhanced eletrocatalytic properties for carbon monoxide, methanol and ethanol oxidation. **R. M. Antoniassi**,; J. C. M. Silva,; T. Lopes,; A. Oliveira Neto,; E. V. Spinacé. International Journal of Hydrogen Energy. (Fator de impacto – 3,58).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Inteligência para crescer sem destruir. **Revista WEG**. n. 70, Ano XIII, p. 4-9, Jul 2012.
- ² LINARDI, M. **Introdução a Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. 1. ed. São Paulo, S.P.: Editora Artliber, 2010.
- ³ KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 13, p. 2430-2440, 2009.
- ⁴ ANTONIASSI, R. M. **Desempenho elétrico e distribuição dos produtos da célula a combustível com etanol direto utilizando Pt/C, PtSn/C_(liga) e PtSnO₂/C como eletrocatalisadores anódicos**. 2012. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo - SP.
- ⁵ LIU, J. H.; JEON, M. K.; WOO, S. I. High-Throughput Screening Of Binary Catalysts For Oxygen Electroreduction. **Appl. Surf. Sci.** v. 252, n. 7, p. 2580-2587, 2006.
- ⁶ LIM, D.H.; LEE, W.D.; CHOI, D.H.; KWON, H.H.; LEE, H.I. The Effect Of Cerium Oxide Nanoparticles On A Pt/C Electrocatalyst Synthesized By A Continuous Two-Step Process For Low-Temperature Fuel Cell. **Electrochem. Commun.** v. 10, n. 4, p. 592-596, 2008.
- ⁷ SONG, S. Q.; ZHOU, W. J.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Direct Ethanol Pem Fuel Cells: The Case Of Platinum Based Anodes. **Int. J. Hydrogen Energy**. v. 30, n. 9, p. 995-1001, 2005.
- ⁸ PARK, K. W.; SUNG, Y. E.; HAN, S.; YUN, Y.; HYEON, T. Origin of the Enhanced Catalytic Activity of Carbon Nanocoil-Supported PtRu Alloy Electrocatalysts. **J. Phys. Chem. B**. v. 108, p. 939-944, 2004.
- ⁹ ZHANG, F.; JIANG, J.; ZHOU, Y.; XU, J.; HUANG, Q.; ZOU, Z.; FANG, J.; YANG, H. A Neat Methanol Fed Passive DMFC with a New Anode Structure. **Fuel Cells**. v. 17, n. 3, p. 315-320, 2017.
- ¹⁰ OSTROVSKII, D. I.; BRODIN, A. M.; TORELL, L. M. Raman study of water in Nafion-117 membranes. **Solid State Ionics**. v. 85, p. 323-327, 1996.
- ¹¹ HAUFÉ, S.; STIMMING, U. Proton conducting membranes based on electrolyte filled microporous matrices. **J. Membrane Sci.** v. 185, p. 95-103, 2001.
- ¹² WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Fuel cell technology. **Química Nova**. v. 23, p. 538-546, 2000.

- ¹³ XU, C.; SHEN, P. K. Electrochemical Oxidation Of Ethanol On Pt-CeO₂/C Catalysts. **J. Power Sources**. v. 142, n. 1-2, p. 27-29, 2005.
- ¹⁴ RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-Supported Ternary PtSnIr Catalysts For Direct Ethanol Fuel Cell. **Electrochimica Acta**. v. 52, n. 24, p. 6997-7006, 2007.
- ¹⁵ COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol Oxidation On A Carbon-Supported Pt 75Sn 25 Electrocatalyst Prepared By Reduction With Formic Acid: Effect Of Thermal Treatment. **Appl. Catal. B: Environmental**. v. 73, n. 1-2, p. 106-115, 2007.
- ¹⁶ CAMARA, G. A.; DE LIMA, R. B.; IWASITA, T. The Influence Of PtRu Atomic Composition On The Yields Of Ethanol Oxidation: A Study By In Situ FTIR Spectroscopy. **J. Electroanal. Chem**. v. 585, n. 1, p. 128-131, 2005.
- ¹⁷ PACHECO SANTOS, V.; DEL COLLE, V.; DE LIMA, R. B.; TREMILIOSI-FILHO, G. In Situ FTIR Studies Of The Catalytic Oxidation Of Ethanol On Pt(1 1 1) Modified By Bi-Dimensional Osmium Nanoislands. **Electrochimica Acta**. v. 52, n. 7, p. 2376-2385, 2007.
- ¹⁸ GARCÍA, G.; TSIIOUVARAS, N.; PASTOR, E.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. Ethanol Oxidation On PtRu/C Catalysts: In Situ FTIR Spectroscopy And DEMS Studies. **Int. J. Hydrogen Energy**. v. 37, n. 8, p. 7131-7140, 2012.
- ¹⁹ ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.-M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical Performances And Reaction Products Distribution Under Operating Conditions With Different Platinum-Based Anodes. **J. Power Sources**. v. 158, p. 18-24, 2006.
- ²⁰ PURGATO, F. L. S.; PRONIER, S.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R.; LÉGER, J. M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K. B. Direct Ethanol Fuel Cell: electrochemical performance at 90 °C on Pt and PtSn/c electrocatalysts. **J. Power Sources**. v. 198, p. 95-99, 2012.
- ²¹ LIU, B.; CHIA, Z. W.; LEE, Z. Y.; CHENG, C. H.; LEE, J. Y.; LIU, Z. L. A General protocol for the synthesis of Pt-Sn/C Catalysts For the ethanol electrooxidation reaction. **Fuel Cells**. v. 12, n. 4, p. 670-676, 2012.
- ²² GUO, S.; WANG, E. Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors. **Nano Today**. v. 6, p. 240-264, 2011.
- ²³ WILEY, B. J. IM, S. H. LI, Z.-Y.; MCLELLAN, J. SIEKKINEN, A. XIA, Y. Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape Controlled Synthesis. **J. Phys. Chem. B**. v. 110, p. 15666-15675, 2006.

- ²⁴ KUO, C.-H. YANG, Y.-C. GWO, S. HUANG, M. H. Facet-Dependent and Au Nanocrystal-Enhanced Electrical and Photocatalytic Properties of Au–Cu₂O Core–Shell Heterostructures. **J. Am. Chem. Soc.** v. 133, p. 1052–1057, 2011.
- ²⁵ CHEN, J. DONG, A. G. CAI, J. YE, X. C. KANG, Y. J. KIKKAWA, J. M. MURRAY, C. B. Collective Dipolar Interactions in SelfAssembled Magnetic Binary Nanocrystal Superlattice Membranes. **Nano Lett.** v. 10, p. 5103–5108, 2010.
- ²⁶ SAU, T. K. ROGACH, A. L. Nonspherical Noble Metal Nanoparticles: Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control. **Adv. Mater.** v. 22, p. 1781–1804, 2010.
- ²⁷ HAN, S.-B.; SONG, Y.-J.; LEE, J.-M.; KIM, J.-Y.; Park, K.-W. Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. **Electrochem. Commun.** v. 10, p. 1044–1047, 2008.
- ²⁸ ZHANG, J.; YAO, W.; LIU, M.; XU, Q.; WU, Q.; ZENG, T. Shape controlled synthesis of platinum nanocrystals with high catalytic activities for methanol electrooxidation. **Catal. Lett.** v. 143, p. 1030–1034, 2013.
- ²⁹ AHMADI, T. S.; WANG, Z. L.; HENGLEIN, A.; EL-SAYED, M. A. “Cubic” Colloidal Platinum Nanoparticles. **Chem. Mater.** v. 8, p. 1161–1163, 1996.
- ³⁰ NAPOLSKII, K. S.; BARCZUK, P. J. ; VASSILIEV, S. Y.; VERESOV, A. G.; TSIRLINA, G. A.; KULESZA, P. J. Templating of electrodeposited platinum group metals as a tool to control catalytic activity. **Electrochimica Acta.** v. 52, p. 7910–7919, 2007.
- ³¹ MIYABAYASHI, K.; NAKAMURA, S.; MIYAKE, M. Synthesis of Small Platinum Cube with Less Than 3 nm by the Control of Growth Kinetics. **Cryst. Growth Des.** v. 11, p. 4292–4295, 2011.
- ³² GONG, X.; YANG, Y.; ZHANG, L.; ZOU, C.; CAI, P.; CHEN, G.; HUANG, S. Controlled synthesis of Pt nanoparticles via seeding growth and their shape-dependent catalytic activity. **J. Colloid Interface Sci.** v. 352, n. 2, p. 379–385, 2010.
- ³³ XIA, Y.; XIA, X.; PENG, H. C. Shape-Controlled Synthesis Of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic Versus Kinetic Products. **J. Am. Chem. Soc.** v.135, p. 7947–7966, 2015.
- ³⁴ TIAN, N.; ZHOU, Z. Y.; SUN, S. G. Platinum Metal Catalysts Of High-Index Surfaces: From Single-Crystal Planes To Electrochemically Shape-Controlled Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C.** v. 112, n. 50, p. 19801–19817, 2008.
- ³⁵ LIM, B.; XIA, Y. Metal Nanocrystals With Highly Branched Morphologies. **Angewandte Chemie.** v. 50, n. 1, p. 76–85, 2011.

- ³⁶ ORTIZ, N.; SKRABALAK, S. E. On The Dual Roles Of Ligands In The Synthesis Of Colloidal Metal Nanostructures. **Langmuir**. v. 30, n. 23, p. 6649-6659, 2014.
- ³⁷ ZHANG, W.; YANG, J.; LU, X. Tailoring Galvanic Replacement Reaction for the Preparation of Pt/Ag Bimetallic Hollow Nanostructures With Controlled Number Of Voids. **ACS Nano**. v. 6, n. 8, p. 7397-7405, 2012.
- ³⁸ TSUJI, M.; NISHIZAWA, Y.; MATSUMOTO, K.; MIYAMAE, N.; TSUJI, T.; ZHANG, X. Rapid Synthesis Of Silver Nanostructures By Using Microwave-Polyol Method With The Assistance Of Pt Seeds And Polyvinylpyrrolidone. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 293, p. 185-194, 2007.
- ³⁹ MA, Y.; KUANG, Q.; JIANG, Z.; XIE, Z.; HUANG, R.; ZHENG, L. Synthesis Of Trisoctahedral Gold Nanocrystals With Exposed High-Index Facets By A Facile Chemical Method. **Angewandte Chemie**. v. 47, n. 3, p. 8901-8904, 2008.
- ⁴⁰ HUANG, M. H.; CHIU, C-A. Achieving Polyhedral Nanocrystal Growth With Systematic Shape Control. **J. Mater. Chem. A**. v. 98, n. 1, p. 8081-8092, 2013.
- ⁴¹ NARESH, N.; WASIM, F. G. S.; LADEWIG, B. P.; NEERGAT, M. Removal Of Surfactant And Capping Agent From Pd Nanocubes (Pd-Ncs) Using Tert-Butylamine: Its Effect On Electrochemical Characteristics. **J. Mater. Chem. A**. v. 30, n. 1, p. 8553-8559, 2013.
- ⁴² MICHEL, J. A.; MORRIS, W. H.; LUKEHART, C. M. Synthesis Of Shaped Pt Nanoparticles Using Common Anions Or Small Molecules As Shape-Directing Agents: Observation Of A Strong Halide Or Pseudo-Halide Effect. **J. Mater. Chem. A**. v. 5, n. 3, p. 2012-2018, 2015.
- ⁴³ KIM, C.; KIM, S. S.; YANG, S.; HAN, J. W.; LEE, H. In situ shaping of Pt nanoparticles directly overgrown on carbon supports. **Chem. Commun.** v. 48, p. 6396–6398, 2012.
- ⁴⁴ FIGUEIREDO, M. C.; SOLLA-GULLÓN, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; NISULA, M.; FELIU, J. M.; KALLIO, T. Carbon-supported shape-controlled Pt nanoparticle electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. **Electrochem. Commun.** v. 55, p. 47-50, 2015.
- ⁴⁵ MARTINEZ-RODRÍGUEZ, R. A.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLLA-GULLON, J.; CABRERA, C.R.; FELIU, J. M. Synthesis of Pt Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsion: Effect of HCl on Their Surface Structure. **J. Am. Chem. Soc.** v. 136, p. 1280-1283, 2014.
- ⁴⁶ VIDAL-IGLESIAS, F. J.; MONTIEL, V.; SOLLA-GULLÓN, J. Influence of the metal loading on the electrocatalytic activity of carbon-supported (100) Pt nanoparticles. **J. Solid State Electrochem.** v. 20, p. 1107–1118, 2016.

- ⁴⁷ HAN, S.-B.; SONG, Y.-J.; LEE, J.-M.; KIM, J.-Y.; PARK, K.-W. Platinum nanocubes catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. **Electrochem. Commun.** v. 10, p. 1044-1047, 2008.
- ⁴⁸ MARKOVIC, N.; GASTEIGER, H.; ROSS, P.N. Kinetics of Oxygen Reduction on Pt(hkl) Electrodes: Implications For The Crystallite Size Effect With Supported Pt Electrocatalysts. **J. Electrochem. Soc.** v. 144, n. 5, p. 1591-1597, 1997.
- ⁴⁹ BANDARENKA, A. S.; HANSEN H. A.; ROSSMEISL, J.; STEPHENS, I. E. L. Elucidating the activity of stepped Pt single crystals for oxygen reduction. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 16, p. 13625-13629, 2014.
- ⁵⁰ VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLLA-GULLÓN, J.; MONTIEL, V.; FELIU, J. M.; ALDAZ A. Ammonia Selective Oxidation on Pt(100) Sites in an Alkaline Medium. **J. Phys. Chem. B.** v. 109, n. 26, p. 12914–12919, 2005.
- ⁵¹ BUSÓ-ROGERO, C.; GROZOVSKI, V.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Surface structure and anion effects in the oxidation of ethanol on platinum nanoparticles. **J. Mater. Chem. A.** v. 1, p. 7068-7076, 2013.
- ⁵² ZHANG, J.; LANGILLE, J. R.; PERSONICK, M. L.; ZHANG, K.; LI, S.; MIRKIN, C. A. Concave Cubic Gold Nanocrystals with High-Index Facets. **J. Am. Chem. Soc.** v. 132, p. 14012-14014, 2010.
- ⁵³ SI, S.; LEDUC, C.; DELVILLE, M.-H.; LOUNIS, B. Short Gold Nanorod Growth Revisited: The Critical Role of the Bromide Counterion. **Chem Phys Chem.** v. 13, p. 193-202, 2012.
- ⁵⁴ BIACCHI, A. J.; SCHAAK, R. E. Ligand-Induced Fate of Embryonic Species in the Shape-Controlled Synthesis of Rhodium Nanoparticles. **ACS Nano.** v. 9, n. 2, p. 1707-1720, 2015.
- ⁵⁵ ZHU, C.; ZENG, J.; LU, P.; LIU, J.; GU, Z.; XIA, Y. Aqueous-Phase Synthesis of Single-Crystal Pd Seeds 3 nm in Diameter and Their Use for the Growth of Pd Nanocrystals with Different Shapes. **Chem. European Journal.** v. 19, p. 5127-5133, 2013.
- ⁵⁶ LANGILLE, M. R.; PERSONICK, M. L.; ZHANGAND, J.; MIRKIN, C. A. Defining Rules for the Shape Evolution of Gold Nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.** v. 134, p. 14542-14554, 2012.
- ⁵⁷ CHEN, M.; XING, Y. Polymer-Mediated Synthesis Of Highly Dispersed Pt Nanoparticles On Carbon Black. **Langmuir**, v. 21, n. 20, p. 9334-9338, 2005.
- ⁵⁸ YIN, J.; WANG, J.; LI, M.; JIN, C.; ZHANG, T. Iodine Ions Mediated Formation Of Monomorphic Single-Crystalline Platinum Nanoflowers. **Chem. Mater.** v. 24, p. 2645-2654, 2012.

- ⁵⁹ JIN, M.; ZHANG, H.; XIE, Z.; XIA, Y. Palladium Concave Nanocubes With High-Index Facets And Their Enhanced Catalytic Properties. **Angewandte Chemie**. v. 50, p. 7850-7854, 2011.
- ⁶⁰ MA, Y.; LI, Y.; CHO, E. C.; LI, Z.; YU, T.; ZENG, J.; XIE, Z.; XIA, Y. Au@AgCoreShell Nanocubes With Finely Tuned Andwell-Controlled Sizes, Shell Thicknesses, And Optical Properties. **ACS Nano**. v. 4, n. 11, p. 6725-6734, 2010.
- ⁶¹ SAJANLAL, P. R.; SREEPRASAD, T. S.; SREEKUMARAN-NAIR, A.; PRADEEP, T. Wires, Plates, Flowers, Needles, and Core-Shells: Diverse Nanostructures of Gold Using Polyaniline Templates. **Langmuir**. v. 24, n. 9, p. 4607-4614, 2008.
- ⁶² GLEBOV, E. M.; ALEKSANDR, V.; KOLOMEETS, I. P.; POZDNYAKOV, V. F.; PLYUSNIN, V. P.; GRIVIN, N. V.; TKACHENKO and H. Redox Processes In Photochemistry Of Pt(IV) Hexahaloid Complexes. **RSC Advances**. v. 13, n. 2, p. 5768-5778, 2012.
- ⁶³ HAIMEI ZHENG, H.; SMITH, R. K.; JUN, Y-W.; KISIELOWSKI, C.; DAHMEN, U.; ALIVISATOS, A. P. Observation Of Single Colloidal Platinum Nanocrystal Growth Trajectories. **Science**. v. 324, p. 1309-1312, 2009.
- ⁶⁴ VIDAL-IGLESIAS, F. J.; ARÁN-AIS, R. M.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Electrochemical Characterization Of Shape-Controlled Pt Nanoparticles In Different Supporting Electrolytes. **ACS Catal**. v. 2, n. 5, p. 901-910, 2012.
- ⁶⁵ DEVIVARAPRASAD, R.; RAMESH, R.; NARESH, N.; KAR, T.; SINGH, R. K.; NEERGAT, M. Oxygen Reduction Reaction And Peroxide Generation On Shape-Controlled And Polycrystalline Platinum Nanoparticles In Acidic And Alkaline Electrolytes. **Langmuir**. v. 30, n. 29, p. 8995-9006, 2014.
- ⁶⁶ DOS SANTOS, V. P.; TREMILIOSI FILHO, G. Correlação Entre A Estrutura Atômica Superficial E O Processo De Adsorção-Dessorção Reversível De Hidrogênio Em Eletrodos Monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova**. v. 24, n. 6, p. 856-863, 2001.
- ⁶⁷ TSUNG, C.-K.; KUHN, J. N.; HUANG, W.; ALIAGA, C.; HUNG, L.-I.; SOMORJAI, G. A.; YANG, P. Sub-10 nm Platinum Nanocrystals with Size and Shape Control: Catalytic Study for Ethylene and Pyrrole Hydrogenation. **J. Am. Chem. Soc**. v. 131, p.5816–5822, 2009.
- ⁶⁸ BAI, Y.; LONG, R.; WANG, C.; GONG, M.; LI, Y.; HUANG, H.; XU, H.; LI, Z.; DENG, M.; XIONG, Y. Activation of specific sites on cubic nanocrystals: a new pathway for controlled epitaxial growth towards catalytic applications. **J. Mater. Chem. A**. v. 1, p. 4228-4235, 2013.
- ⁶⁹ FASHEDEMI, O. O.; OZOEMENA, K. I.; Comparative electrocatalytic oxidation of ethanol, ethylene glycol and glycerol in alkaline medium at Pd-decorated

FeCo@Fe/C core-shell nanocatalysts. **Electrochimica Acta**. v. 128, p. 279-286, 2014.

⁷⁰ LIU, Z.; HONG, L. Electrochemical characterization of the electrooxidation of methanol, ethanol and formic acid on Pt/C and PtRu/C electrodes. **J. Appl. Electrochem.** v. 37, p. 505-510, 2007.

⁷¹ CAI, J.; ZENG, Y.; GUO, Y. Copper@palladium–copper core–shell nanospheres as a highly effective electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media. **J. Power Sources**. v. 270, p. 257-261, 2014.

⁷² YANG, G.; ZHOU, Y.; PAN, H.-B.; ZHU, C.; FU, S.; WAI, C. M.; DU, D.; ZHU, J.-J.; LIN, Y. Ultrasonic-assisted synthesis of Pd–Pt/carbon nanotubes nanocomposites for enhanced electro-oxidation of ethanol and methanol in alkaline medium. **Ultrasonics Sonochem.** v. 28, p. 192-198, 2016.

⁷³ HAN, S.-B.; SONG, Y.-J.; LEE, J.-M.; KIM, J.-Y.; PARK, K.-W. Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. **Electrochem. Commun.** v. 10, p. 1044-1047, 2008.

⁷⁴ BUSÓ-ROGERO, C.; BRIMAUD, S.; SOLLA-GULLON, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; HERRERO, E.; BEHM, R. J.; FELIU, J. M. Ethanol oxidation on shape-controlled platinum nanoparticles at different pHs: A combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry study. **J. Electroanal. Chem.** v. 763, p. 116–124, 2016.

⁷⁵ COUTANCEAU, C.; URCHAGA, P.; BARANTON, S. Diffusion of adsorbed CO on platinum (100) and (111) oriented nanosurfaces. **Electrochem. Commun.** v. 22, p. 109-112, 2012.

⁷⁶ URCHAGA, P.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Changes in CO_{chem} oxidative stripping activity induced by reconstruction of Pt (111) and (100) surface nanodomains. **Electrochimica Acta**. v. 92, p. 438-445, 2013.

⁷⁷ CHEN, Y.; SHI, J.; CHEN, S. Small-Molecule (CO, H₂) Electro-Oxidation as an Electrochemical Tool for Characterization of Ni@Pt/C with Different Pt Coverages. **J. Phys. Chem. C**. v. 119, p. 7138-7145, 2015.

⁷⁸ YE, Y.; JOO, J.; LEE, S.; LEE, J. A direct one-step synthetic route to Pd–Pt nanostructures with controllable shape, size, and composition for electrocatalytic applications. **J. Mater. Chem. A**. v. 2, p. 19239-19246, 2014.

⁷⁹ HOUSMANS, T. H. M.; WONDERS, A. H.; KOPER, M. T. M. Structure Sensitivity of Methanol Electrooxidation Pathways on Platinum: An On-Line Electrochemical Mass Spectrometry Study. **J. Phys. Chem. B**. v. 110, p. 10021-10031, 2006.

⁸⁰ CALIMAN, C. C.; PALMA, L. M.; RIBEIRO, J. Evaluation of Ni and Ti Addition in PtSn/C Catalysts for Ethanol and Glycerol Electrooxidation. **J. Electrochem. Soc.** v. 160, p. 853-858, 2013.

- ⁸¹ WANG, D.; WANG, J.; LU, S.; JIANG, S. P. Facile synthesis of sub-monolayer Sn, Ru, and RuSn decorated Pt/C nanoparticles for formaldehyde electrooxidation. **J. Electroanal. Chem.** v. 172, p. 55-61, 2014.
- ⁸² BINNINGER, T.; FABBRI, E.; KOTZ, R.; SCHMIDT, T. J. Determination of the Electrochemically Active Surface Area of Metal-Oxide Supported Platinum Catalyst. **J. Electrochem. Soc.** v. 161, n. 3, 2014, p. 121-128.
- ⁸³ SUN, Y. Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. **Chem Soc. Rev.** v. 42, p. 2497-2511, 2013.
- ⁸⁴ WANG, F.; RICHARDS, V. N.; SHIELDS, S. P.; BUHRO, W. E. Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth. **Chem Mater.** v. 26, p. 5-21, 2014.