AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

# Desenvolvimento de sistemas catalíticos não suportados para células a combustível de membrana polimérica de temperatura elevada de operação.

Gustavo Doubek

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

**Orientador:**
**Prof. Dr. Marcelo Linardi**

**São Paulo**
**2013**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

# Desenvolvimento de sistemas catalíticos não suportados para células a combustível de membrana polimérica de temperatura elevada de operação.

**Gustavo Doubek**

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

**Orientador:**
**Prof. Dr. Marcelo Linardi**

**Versão Corrigida**
**Versão Original disponível no IPEN**

**São Paulo**
**2013**

***Dedico a meus pais,***

***Álvaro e Nadir***

"*Our freedom to doubt was born out of a struggle against authority in the early days of science. It was a very deep and strong struggle: permit us to question — to doubt — to not be sure. I think that it is important that we do not forget this struggle and thus perhaps lose what we have gained*."

- R. P. Feynman

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, o Dr. Marcelo Linardi, o qual sempre acreditou em meus objetivos e minha capacidade, me incentivando e apoiando ao longo de todos os anos que se passaram durante minha formação no IPEN. Sua confiança sempre foi um norte para que nunca duvidasse da possibilidade de algum projeto.

À Dr. Elisabeth I. Santiago, por todo o acompanhamento e guia na execução de experimentos e elaboração de ideias. Seu senso crítico foi muitas vezes lembrado em momentos, longe do IPEN, no qual decisões a mim coubessem.

Ao Dr. André D. Taylor, pelas oportunidades, pela confiança e aposta, pelo intenso acompanhamento que sempre me fizeram ir além do que acreditava ser possível, e assim, contemplar um horizonte mais amplo. Caminho frequentemente perigoso aos que se arriscam no erudito considerando o âmbito implacável ao qual a vida opera.

Ao Dr. Estevam Spinacé e ao Dr. Almir Oliveira Neto, pelo constante apoio e auxílio na execução de experimentos e durante a discussão de ideias e conceitos.

Ao Dr. Marcelo do Carmo, pelo exemplo, amizade e apoio durante toda a execução deste trabalho. Agradeço às cobertas cedidas em noites bem abaixo de zero e pelo acolhimento em várias situações.

Aos Dr. Jan Schroers, Dr. Sundeep Mukherjee pelo auxílio na confecção de amostrar e na discussão sobre resultados e experimentais aqui desenvolvidos.

À todos os meus colegas do CCCH, pela convivo, amizade e ensinamentos, das horas do café, que contribuíram e motivaram para a elaboração deste trabalho. Agradeço em especial a meus colegas e amigos, Mauro Dresch e Roberta Izidoro, pela grande amizade durante todos esses anos, e ao meu amigo Julio Nandenha pela grande lição de vida e perseverança.

À todos os colegas do laboratório TMD em Yale, pelo acolhimento, convívio e amizade. Agradeço em especial ao Dr. Ryan Sekol e Forrest Gittleson pelo grande auxílio no desenvolvimento do presente trabalho, o qual não teria sido

possível sem sua colaboração. Pela sincera amizade e por todas as idas ao “Ashley’s” quando tudo o mais parecia perdido.

Ao CNPq, à Capes, à pró-reitoria da USP e ao IPEN pelo apoio financeiro e recursos utilizados durante à execução deste trabalho.

Agradeço, em especial, à meus pais. Pelo apoio, pelo amor incondicional, pela paciência, pelo exemplo, por suportar a ausência, essa mais do que pais gostariam de sentir, pela confiança. Há poucas pessoas verdadeiramente surpreendentes que passam por nossas vidas, agradeço a sorte que tive em nascer em meio à duas.

Agradeço também à meus grades amigos que me auxiliaram por diversas vezes durante todos esses anos, Daniel Izildo, Luana Rochetto, Heitor Cavalieri e Bruno Ruiz e também à meus amigos Dr. Rishidev Chaudhurei, Dr. Jason Merrill, David Kohn, Eli Luberoff, Rafael Kern e Joshua Tan, pela sabedoria e audácia.

Agradeço, carinhosamente à quem sempre esteve ao meu lado, me inspirando sempre à ser uma pessoa melhor: Ligia Lulio.

**Desenvolvimento de sistemas catalíticos não suportados para células a combustível de membrana polimérica de temperatura elevada de operação.**

## Resumo


Células a combustível de membrana polimérica têm cada vez mais se destacado como meio na obtenção de energia, pela sua alta eficiência e potencial para fazê-la de modo sustentável. Entretanto muitos ainda são os desafios para consolidá-la comercialmente. Dentre eles, a aglomeração e a perda de área ativa em catalisadores suportados em carbono recebem um destaque especial, principalmente em células PEM de temperatura elevada de operação.

Eletrocatalisadores não suportados, baseados em nanoarquiteturas de geometria controlada, têm se tornado uma tendência em diversas frentes de pesquisa. Tal fato se deve à alta eficiência e estabilidade atingidas por sistemas nanométricos organizados, além da possibilidade em se criar superfícies funcionais adaptadas a reações específicas.

O trabalho de pesquisa buscou o desenvolvimento de sistemas catalíticos não suportados, de alta área superficial, como alternativa a eletrocatalisadores nanoparticulados suportados em carbono, a fim de se reduzir a perda sobre a área ativa quando submetidos às condições de operação em células a combustível. O trabalho explorou dois conceitos, a confecção de nanotubos de platina e a confecção de nanofios nanoporosos à base de platina vítrea. Para este desenvolvimento foram estudados e caracterizados os efeitos da dissolução seletiva, em escala nanométrica, acoplados à conformabilidade de metais amorfos e à utilização da troca galvânica como ferramenta de síntese de superfícies. Tais estudos foram utilizados como base para o projeto de sistemas catalíticos não suportados.

Os materiais propostos foram avaliados quanto a sua atividade e estabilidade frente a reações comuns em células a combustível. Tais sistemas demonstraram uma alta estabilidade em relação à sua área ativa, em ensaios de durabilidade, assim como uma alta utilização do metal nobre, tornando-os promissores para a tecnologia de células a combustível.

**Development of unsupported catalytic systems for high temperature polymeric fuel cell applications.**

## Abstract

PEM Fuel cells have recently been excelled as energy conversion devices, due to their high efficiency and the potential of performing in a sustainable fashion. However, there are many issues still to be addressed before large scale commercialization. Among them, nanoparticle agglomeration and the loss over the active area in carbon supported catalysts, receive special attention, particularly in high temperature PEM fuel cells.

Unsupported catalysts based on nanoarchitectures of controlled geometry, have became a new trend on several research lines. The reason underneath lies on the high efficiency and stability obtained by organized hierarchical nanostructures, furthermore, they have also the possibility of tailored made surfaces designed for specific reactions.

This research work sought to develop unsupported catalytic systems, with high surface area, as an alternative to carbon supported nanoparticle catalysts, in order to overcome the loss over the active surface area when under the operational environment of fuel cells. The work explored two concepts; the synthesis of platinum nanotubes, and the synthesis of nanoporous nanowires on amorphous platinum alloys. For this development, the effects of selective dissolution, on nanometer scale, coupled with vitreous plastic conformation, were studied and characterized, as well as the employment of galvanic displacement as a tool on tailored made surfaces. Those studies provided a base for the design of unsupported catalytic systems.

The proposed materials were evaluated according to their catalytic activity and stability towards common fuel cell reactions. The unsupported systems presented a high stability regarding its active surface area, on durability studies, as well as high noble metal utilization, making them promising materials for future electrode designs.

# SUMÁRIO


**1 – INTRODUÇÃO ..... 1**

**1.1 - Células a Combustível ..... 2**

**2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 6**

**2.1 – Células a Combustível com membranas de Polibenzimidazol ..... 6**

**2.2 - Corrosão do suporte de carbono ..... 9**

**2.3 - Sistemas catalíticos não suportados – nanotubos de platina ..... 10**

**2.4 – Sistemas catalíticos não suportados – nanofios de metais vítreos ..... 15**

**3 - OBJETIVOS ..... 24**

**4 – METODOLOGIA ..... 25**

**4.1 - Sínteses dos nanofios de prata ..... 25**

**4.1.1 – Purificação dos nanofios de prata ..... 25**

**4.2 - Sínteses dos nanotubos de platina ..... 26**

**4.3 - Formação da liga vítrea a base de platina ..... 27**

**4.3.1 – Obtenção da liga de metal vitrificada. ..... 27**

**4.3.2 - Moldagem dos nanofios de metal vítreo ..... 27**

**4.3.3 - Remoção dos nanofios de metal vítreo da superfície ..... 29**

**4.4 - Caracterizações dos sistemas catalíticos não suportados ..... 29**

**4.4.1 - Análise por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-MS) ..... 30**

**4.4.2 – Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) ..... 30**

**4.4.3 – Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) ..... 31**

**4.4.4 – Análises por Difração de Elétrons de Área Selecionada (SAED).....31**

**4.4.5 - Análises por Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).....32**

**4.4.6 – Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (STEM).....32**

**4.4.7 – Análises de Campo Escuro Angular de Baixos Ângulos (HAADF) ..32**

**4.4.8 - Análises por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS) .....33**

**4.5 - Medidas eletroquímicas.....33**

**4.5.1 – Redução do oxigênio.....34**

**4.5.2 – Análise de Koutecky-Levich e cálculo do número de elétrons na RRO.....34**

**4.6 - Dissolução seletiva .....35**

**4.7 - Ensaios de durabilidade acelerados.....35**

**4.8 - Cálculo da área eletroquimicamente ativa (ECSA).....36**

**4.9 - Reações de substituição superficiais para os nanofios de metal vítreo a base de platina.....37**

**4.9.1 - Reação de troca galvânica para a inserção de rutênio .....37**

**4.9.2 – Eletrodeposição abaixo do potencial de redução para a inserção do rutênio.....37**

**5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....39**

**5.1 - Nanotubos de platina.....39**

**5.1.1 – Síntese e caracterização dos nanotubos de platina .....39**

**5.1.2 - Estabilidade dos nanotubos de platina .....50**

**5.1.3 - Estabilidade para a reação de redução do oxigênio e os nanotubos de platina .....57**

**5.2- Nanofios compostos por metais vítreos a base de platina. .....60**

**5.2.1- Formação dos nanofios de metal vítreo à base de platina. .....61**

**5.2.2 - Modificação da liga e impactos sobre a dissolução seletiva.....65**

**5.2.3 - Dissolução seletiva e a química de superfície. .....70**

**5.2.4 - Estudos sobre a evolução da nanoporosidade induzida. .....74**

**5.2.5 - Experimentos de durabilidade acelerados. .....78**

**5.2.6 - Área ativa para os nanofios de platina vítrea.....80**

**5.2.7 - Durabilidade e seus impactos sobre a RRO.....82**

**5.2.8 - Catalisadores modificados à base de platina vítrea para a oxidação de metanol e impactos sobre a durabilidade. .....86**

**6 – CONCLUSÕES.....93**

**7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....96**

**8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....97**

## ÍNDICE DE FIGURAS

*FIGURA 1 - Esquema simplificado de funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEM. Adaptado da ref. [11] ..... 3*

*FIGURA 2 - Componentes de uma célula a combustível PEM unitária.Imagem elaborada pelo auor. ..... 4*

*FIGURA 3 - Representação do mecanismo para a condutividade protônica em membranas de polibenzimidazol dopadas com ácido fosfórico. Adaptado da ref. [26]. ..... 7*

*FIGURA 4 - Área superficial teórica calculada para os nanotubos de platina em função da espessura da parede, utilizando como referência diâmetro de 200 nm. Imagem elaborada pelo autor. ..... 11*

*FIGURA 5 - Diferença de potencial teórica para a reação de troca galvânica entre a prata e a platina no meio reacional em questão, em função da concentração da prata dissolvida. Linha vermelha tracejada indicando a diferença de potencial padrão. Imagem elaborada pelo autor. ..... 14*

*FIGURA 6 - Comparação entre a formação da fase vítrea para metais e óxidos em função da taxa de resfriamento crítica e a Tg reduzida. Adaptado da ref. [65]..... 17*

*FIGURA 7 - Comportamento mecânico comparando-se metais cristalinos, metais vítreos e termoplásticos poliméricos, quanto a sua dureza e processabilidade em função da temperatura. Adaptado da ref.[60]..... 19*

*FIGURA 8 - Correlação entre a fração molar do elemento nobre presente na liga e a diferença do potencial de redução padrão em relação ao processo de corrosão estabelecido para a liga. Adaptado da ref. [82]. ..... 22*

*FIGURA 9 - Formação de nanoporos em relação à escala do material. Adaptado da ref.[86]. ..... 23*

*FIGURA 10 - Esquema ilustrando a nanolitografia originando os nanofios de metal vítreo a base de platina. Os cilindros azuis representam os poros do molde de AAO vazios e os cilindros vermelhos correspondem ao metal vítreo ocupando o espaço vazio do molde. Adaptado da ref.[59]..... 28*

*FIGURA 11 - Micrografias elucidando a formação dos nanofios de prata. (a) Micrografia por varredura de elétrons. (b) Micrografia por transmissão de elétrons em conjunto com o padrão de difração de elétrons feitos por SAED..... 40*

*FIGURA 12 - Leitura do potencial de circuito aberto durante a reação de troca galvânica entre a platina e a prata (linha contínua preta) e o resultado para a leitura do potencial de circuito aberto entre a solução e um eletrodo de platina pura (linha tracejada em vermelho). ..... 42*

*FIGURA 13 - Micrografias elucidando a formação dos nanotubos de platina de forma irregular pela redeposição da prata durante a reação de troca galvânica (a) Imagem feita por TEM e (b) Imagem feito for HAADF..... 44*

*FIGURA 14 - Mapeamento de elementos por difração de elétrons realizado sobre a estrutura resultante da reação de troca galvânica. (a) Em azul a prata e (b) Em vermelho a platina... 45*

*Figura 15 - Espectro de raio-X obtido para o material sintetizado após a reação de troca galvânica entre os nanofios de prata e a platina. São apresentados os picos associados a Ag, Pt, Cl e O, nos níveis K e L, conforme indicados na figura..... 46*

*FIGURA 16 – (a) e (b) Imagens de TEM para os nanotubos de platina após a reação de troca galvânica. (a) Imagem contendo análise SAED para a estrutura..... 48*

*FIGURA 17 - Perfis voltamétricos obtidos com velocidade de varredura de 50 $mVs^{-1}$ em meio de $H_2SO_4$ 0,5 $molL^{-1}$, comparando os nanotubos de platina com o catalisador comercial suportado, normalizados pela carga de metal nobre. ..... 50*

*FIGURA 18 - Perda da ECSA calculada durante os testes de durabilidade acelerados (a) Experimento realizado a temperatura ambiente (21 ºC) e (b) Experimento realizado a 80 ºC. ..... 52*

*FIGURA 19 - Micrografias de transmissão comparativas para o catalisador comercial suportado (20 % Pt/C BASF) utilizado anterior (a) e posteriormente (b) ao ensaio de durabilidade acelerado, acompanhadas de seus respectivos histogramas de distribuição dos tamanhos de partículas. ..... 54*

*FIGURA 20 - Micrografias de transmissão para os nanotubos de platina anterior (a) e posteriormente (b) ao ensaio de durabilidade acelerado. ..... 56*

*FIGURA 21 - Resultados comparativos obtidos para a reação de redução do oxigênio antes e após os testes de durabilidade acelerados para os nanotubos de platina e o catalisador comercial suportado BASF (20% Pt/C) (a) curvas obtidas por varredura linear de potencial. (b) resultados dos dados ajustados no equacionamento de Koutecky-Levich e o número de elétrons calculados para cada reação. ..... 59*

*FIGURA 22 - Micrografia (SEM) feita na superfície do disco de Pt-BMG após a moldagem ilustrando a formação dos nanofios sobre o disco com diferentes diâmetros médios (a) 15 nm (b) 35 nm (c) 75 nm e (d) 200 nm. ..... 62*

*FIGURA 23 - Micrografia (SEM) feita na superfície do disco de Pt-BMG(42) após a moldagem ilustrando a formação dos nanofios sobre o disco. (a) menor magnificação, (b) nanofios em maior detalhe. ..... 64*

*FIGURA 24 - Micrografia (SEM) feita na superfície do disco de Pt-BMG(42) após o processo de remoção dos nanofios moldados, por banho em ultrassom. (a) menor magnificação, (b) detalhe sobre o local de ruptura/desprendimento dos nanofios. ..... 65*

*FIGURA 25 - Perfis voltamétricos dos primeiros ciclos para ambas as ligas amorfas à base de platina, (a) Pt-BMG(42) e (b) Pt-BMG(57), obtidos em 0,5 M $H_2SO_4$ com velocidade de varredura de 50 $mVs^{-1}$. ..... 67*

*FIGURA 26 – (a) Primeira varredura anódica comparando as duas ligas amorfas Pt-BMG(57) e Pt-BMG(42). (b) Terceira varredura anódica realizando a mesma comparação. Perfis obtidos em 0,5 M $H_2O_4$ e com velocidade de varredura de 50 $mVs^{-1}$..... 69*

*FIGURA 27 - Evolução e taxa de incremento sobre a ECSA comparando as duas diferentes composições de BMG a base de platina estudadas. ..... 70*

*FIGURA 28 - Resultados das análises de XPS referentes aos orbitais Pt 4f 5/2 e Pt 4f 7/2; Cu 2p1/2 e Cu 2p 3/2; O 1s, ilustrados de modo comparativo para a liga metálica vítrea e base de plaina antes e após o processo corrosivo induzido por 1000 ciclos voltamétricos. ..... 72*

*FIGURA 29 - Padrões obtidos para a difração de elétrons por SAED para os nanofios de platina. (a) anterior à ciclagem voltamétrica, e (b) após o processo corrosivo induzido..... 73*

*FIGURA 30 - Evolução dos perfis voltamétricos para um total de 2000 ciclos, ilustrados a cada 200 ciclos. Os perfis 1,2 e 3 correspondem a 200, 1000 e 2000 ciclos, respectivamente, e são associados à imagens HAADF, ilustrando a formação e evolução dos nanoporos sobre os nanofios de Pt-BMG(42). ..... 75*

*FIGURA 31 - Imagens obtidas por TEM e varredura linear de difração de elétrons elucidando a dissolução seletiva do Cu e Ni nos nanofios de platina vítrea. Imagens (a) (c) e (e) correspondem ao catalisador Pt-BMG(42) após 0, 1000 e 2000 ciclos voltamétricos respectivamente. Imagens (b) (d) e (f) correspondem aos espectros referentes a cada elemento do catalisador Pt-BMG(42) Após 0, 1000 e 2000 ciclos voltamétricos, respectivamente. ..... 76*

*FIGURA 32 - Intensidades medidas em relação ao fósforo presente na liga amorfa Pt-BMG(42) para os mesmos 3 pontos apontados nas análises das Figuras 30 e 31..... 77*

*FIGURA 33 - Comportamento da ECSA em função do número de ciclos voltamétricos em ensaio de durabilidade acelerada comparando o catalisador vítreo nanoporoso e o comercial suportado em carbono (20 % Pt/C BASF).(a) 2000 ciclos a temperatura ambiente e (b) 3000 ciclos a 80 ºC. ..... 79*

*FIGURA 34 - Resultados comparativos obtidos para a reação de redução do oxigênio (RRO) antes e após os experimentos de durabilidade acelerados para os nanofios de Pt-BMG(42) e o catalisador comercial suportado BASF (20% Pt/C) (a) Curvas obtidas por varredura linear de potencial. (b) Resultados dos dados ajustados no equacionamento de Koutecky-Levich e o número de elétrons calculados para cada reação..... 83*

*FIGURA 35 - Resultados comparativos obtidos para a reação de redução do oxigênio normalizados pela ECSA calculada, antes e após os experimentos de durabilidade acelerados para os nanofios de Pt-BMG(42) e o catalisador comercial suportado BASF (20 % Pt/C).... 85*

*FIGURA 36 - Voltamogramas ilustrando de forma comparativa a oxidação do metanol entre os eletrocatalisadores não suportados de Pt-BMG(42) anterior e posteriormente a incorporação de rutênio superficial por troca galvânica e por eletrodeposição. O gráfico interno representa, em maior detalhes, a elevação da corrente resultante do início da oxidação do metanol. Voltamogramas obtidos em solução 0.5 M $H_2SO_4$ e 1.0 M metanol gravadas a 50 $mVs^{-1}$. ..... 88*

*FIGURA 37 - Caracterização dos eletrocatalisadores não suportados modificados pela inserção de rutênio à superfície. Resultados na coluna da esquerda para troca galvânica e da direita para o método de eletrodeposição. (a) e (b) mapeamento de elementos. (c) e (d) Intensidade para a platina e rutênio. (e) e (f) Espectros de EDX antes e após a inserção do Ru. ..... 89*

*FIGURA 38 - Voltamogramas obtidos em 0.5 M $H_2SO_4$ e 1.0 M metanol a 50 $mVs^{-1}$, ilustrando de forma comparativa a oxidação do metanol entre os eletrocatalisadores não suportados de Pt-BMG(42) anterior e posteriormente a incorporação de rutênio superficial. (a) Densidade de corrente normalizada por carga de platina. (b) Densidade de corrente normalizada pela ECSA. ..... 91*

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

**AAO** – Óxido de Alumínio Anodizado (*Anodized Aluminum Oxide*)

**ADT** – Ensaios de durabilidade aceleradas (*Acelerated Durability Tests*)

**Ag/AgCl** – Eletrodo de referência a base de prata e cloreto de prata

**BMG** – Metal vítreo (*Bulk Metallic Glass*)

**$C_{02}$** – Concentração do oxigênio em solução

**$C_{Pt}$** – Massa de platina utilizada em um eletrodo

**$D_{02}$** – Difusão do oxigênio em solução

**E** – Potencial de redução

**$E_0$** – Potencial padrão de redução

**ECSA** – Área Eletroquimicamente ativa (*ElectroChemical Surface Area*)

**EDX** – Energia dispersiva de raio-X (*Energy Dispersive X-ray*)

**HAADF** – Campo escuro anular de baixos ângulos (*High Angle Angular Dark Field*)

**ICP–MS** – Espectrômetria de massa por plasma indutivo acoplado (*Induced Coupled Plasma Mass Specrometer*)

**MEA** – Membrane Electrode Assembly

**PBI** – Polibenzimidazol (poli(2,2'-(m-fenileno)5,5' bibenzimidazol))

**PEM** – Membrana polimérica trocadora de prótons (*Polymer Exchange Membrane*)

**PEMFC** – Célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (*Polymer Exchange Membrane Fuel Cell*)

**Pt-BMG** – Metal vítreo a base de platina (*Platinum Bulk Metallic Glass*)

**Pt-BMG(42)** – Metal vítreo contendo 42% de platina

**Pt-BMG(57)** – Metal vítreo contendo 57% de platina

**Pt/C** – Catalisador a base de nanopartículas de platina suportadas em carbono

**PVP** – Polivinilpirrolidona (1-Etenil-2-Pirrolidona homopolímero)

**RHE** – Eletrodo de referência de hidrogênio (*Reference Hydrogen Electrode*)

**ROH** – Reação de Oxidação do Hidrogênio

**RRO** – Reação de Redução do Oxigênio

**SAED** – Difração de elétrons de area selecionada (*Selected Area Electron Diffraction*)

**SEM** – Microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy*)

**STEM** – Microscopia eletrônica de varredura por transmissão (*Scanning Transmission Electron Microscopy*)

**TEM** – Microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

$\mathbf{T_g}$ – Temperatura de transição vítrea

$\mathbf{T_g\alpha}$ – Coeficiente angular

$\mathbf{T_m}$ – Temperatura de fusão

**UPD** - Eletrodeposição a baixo do potencial de redução (*Underpotential Deposition)*

$\vartheta$ – Viscosidade cinemática

$\mathbf{V_{scan}}$ – Velocidade de varredura utilizada em ensaios de voltametria

**XPS** – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (*X-ray Photon Spectroscopy*)

## 1 – INTRODUÇÃO

A obtenção de energia proveniente de fontes renováveis tem sido uma constante tendência ao redor do mundo, com especial destaque à última década. Há um constante movimento pelo abandono à dependência de combustíveis fósseis como principal fonte de energia, impulsionada pela conscientização global sobre as consequências do seu uso intenso [1-3]. As consequências decorrentes dos impactos do seu uso geram inúmeras discussões dentro e fora da comunidade científica, porém há um consenso geral de que alternativas devem ser encontradas [4]. Além dos aspectos ambientais citados, o uso de combustíveis fósseis também possui uma face geopolítica intensa. O fato da maior parte da prospecção do combustível ser geograficamente dependente, faz com que, os países detentores das grandes reservas possuam um poder político inerente ou sejam alvos constantes de conflitos, em alguns casos [5-6].

Dentre as atuais alternativas aos combustíveis fósseis para a geração de energias renováveis, mais viáveis economicamente, estão as fazendas eólicas e as solares [4], dando-se ainda destaque à primeira [3-4]. Entretanto, devido à produção da energia renovável ser geralmente intermitente, não sendo incomum altos picos de produção em momentos de baixo consumo ou uma produção insuficiente em períodos de pico de consumo, a qualidade do suprimento de energia à rede elétrica fica comprometida [4]. Dessa forma, um sistema capaz de armazenar a energia não utilizada em momentos de excesso de geração e/ou fornecer a energia em momentos de pico de consumo, poderia nivelar a entrega da energia e assim a sua qualidade/confiabilidade. Tal conceito citado pode ser melhor entendido sob o prisma de um vetor energético, no qual o combustível não é extraído da natureza, mas sim gerado a partir de uma fonte de energia primária arbitrária, armazenado e após reconvertido em energia quando necessário. Dessa forma haveria ainda a possibilidade da construção de uma rede de geração de energia distribuída [1, 7].

O uso de um vetor energético, além de possibilitar a nivelação da entrega de fontes de energia renováveis ou o simples suprimento de picos de produção,

ainda teria um grande impacto geopolítico. O fato de a conversão final em energia útil ser feita a partir de um vetor energético comum, a tecnologia para esse processo poderia ser unificada, independente da fonte primária de energia escolhida para a geração do combustível. Dessa forma cada país ou comunidade poderia obter o vetor energético de acordo com as suas características específicas, levando assim a uma democratização sobre a utilização da energia [1]. Um sistema capaz de utilizar o conceito de um vetor energético com uma alta eficiência e de modo sustentável são as células a combustível alimentadas com hidrogênio.

### 1.1 - Células a Combustível

Uma das tecnologias que permitem a conversão de forma limpa e com alta eficiência a partir de um vetor energético, ou mesmo combustível primário, são as células a combustível. Tais dispositivos possuem uma alta eficiência energética e a sua capacidade não é atrelada aos seus componentes internos, mas sim à introdução contínua de um combustível externo que é eletroquimicamente convertido em energia elétrica e calor [1, 8]. Desse modo o combustível pode ser produzido por uma vasta gama de métodos e também pode ser transportado para uma produção de energia distribuída.

Dentre as várias classes de células a combustível destacam-se ainda as células a combustível de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC – *Polymer Electrode Membrane Fuel Cell*). Tais dispositivos têm cada vez mais despertado o interesse em aplicações comerciais pelo seu baixo tempo de inicialização/desligamento e pela facilidade de construção, além da alta densidade de potência. Devido principalmente a esta característica é ainda a tecnologia mais promissora em substituição à dependência dos combustíveis fósseis no setor automotivo possibilitando, ainda, ser abastecida com um combustível, de modo análogo aos atuais veículos, e ser compacta [1, 9].

O funcionamento de células PEM ocorre a partir da alimentação externa e contínua de um combustível, usualmente hidrogênio ($H_2$), e um oxidante ($O_2$ ou ar). No ânodo ocorre a reação de oxidação do combustível a prótons e elétrons. Os elétrons são transportados por um circuito externo do ânodo para o cátodo, enquanto

os prótons são transportados até o cátodo através do eletrólito. No cátodo ocorre a reação de redução do oxigênio com o envolvimento dos prótons e elétrons provenientes do ânodo, formando água e gerando energia elétrica e calor residual, conforme o esquema simplificado ilustrado pela Figura 1. Ambas as reações, oxidação do hidrogênio (ROH) e redução do oxigênio (RRO) são reações heterogêneas da interface eletrodo/eletrólito [1, 8-10].

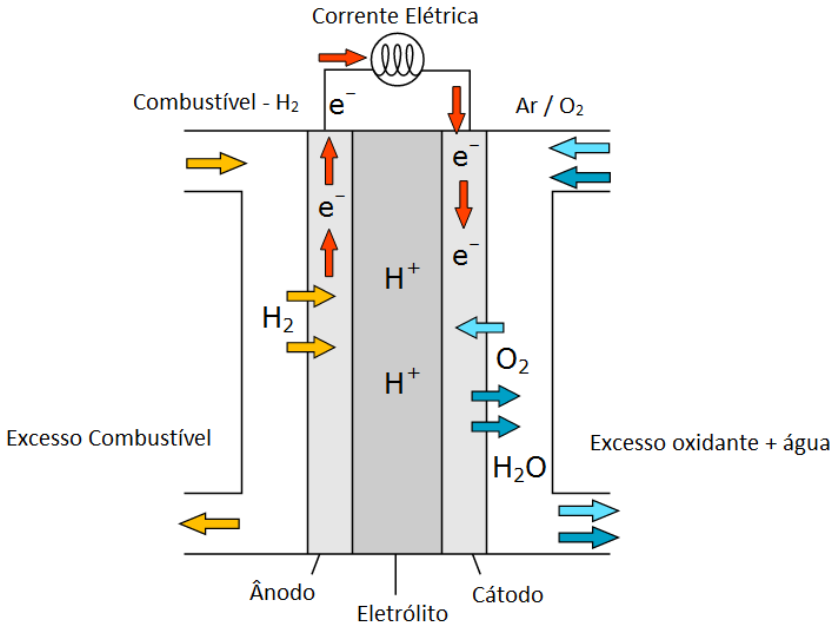



*FIGURA 1 - Esquema simplificado de funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEM. Adaptado da ref. [11]*

O dispositivo principal de uma célula a combustível PEM é o conjunto eletrodos-membrana, conhecido como MEA (do inglês *Membrane Electrode Assembly*), composto por dois eletrodos, ânodo e cátodo, separados por um eletrólito polimérico trocador de prótons, conforme ilustrado pela Figura 2 [1, 8-10]. Além do dispositivo principal descrito, conforme ilustrado pela Figura 2, há também duas camadas difusoras, com a função de distribuir os gases reagentes ao eletrodo e conduzir a corrente, retentores de gás, responsáveis pela vedação do MEA, placas bipolares, nas quais há canais de distribuição para os gases reagentes e a corrente também é conduzida, e por fim, placas de pressão a fim de se manter todas as camadas unificadas.

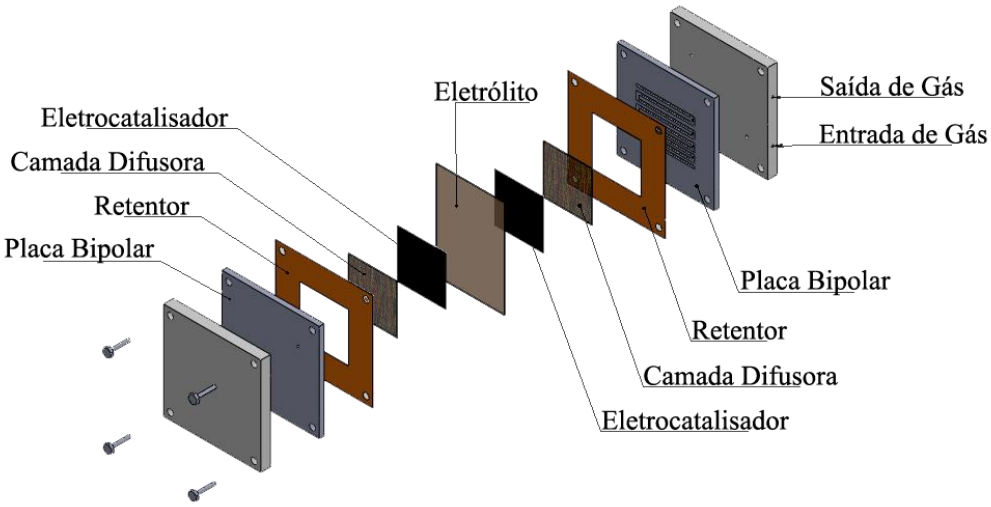



*FIGURA 2 - Componentes de uma célula a combustível PEM unitária. Imagem elaborada pelo autor.*

Os eletrodos são responsáveis pelas reações eletrocatalíticas da célula, cuja escolha dos eletrocatalisadores ocorre em função do tipo de combustível utilizado pela célula, sendo estes materiais normalmente baseados em nanoestruturas de metais nobres, geralmente platina (Pt) e suas ligas em células de baixa temperatura de operação [1, 9-10]. Os eletrodos de células PEM, tradicionalmente, são fisicamente compostos por uma tripla fase reacional, na qual o combustível ou oxidante gasoso, o eletrólito líquido e o sistema catalítico sólido atuam para a conversão do combustível em energia útil[1, 9]. Pelo fato de ser uma interface nanométrica ela possui uma grande sensibilidade em relação à proporção dos seus constituintes. O ionômero, que acaba por envolver parcialmente as partículas de carbono contendo o catalisador nanoestruturado, representa uma barreira difusional aos gases reagentes [12], sendo que este recobrimento é função da afinidade química do eletrólito com a superfície sólida e a barreira é ditada pela solubilidade dos gases no mesmo.

O eletrólito de uma célula PEM atua como condutor iônico (prótons) e como barreira física, sendo a finalidade desta última característica evitar o contato direto entre os gases catódicos e anódicos [1, 8-10]. Dentre os eletrólitos trocadores

de prótons disponíveis, as membranas de Nafion® são as mais utilizadas neste tipo de célula e se destacam por oferecer alta estabilidade química e mecânica na temperatura de operação, além de alta condutividade protônica quando hidratadas [1, 13-14], porém sua necessidade por água líquida impõem sistemas de umidificações auxiliares e limitam a sua temperatura de operação [1, 14].

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Células a Combustível com membranas de Polibenzimidazol

Células PEM com membranas compostas por polibenzimidazol (PBI), dopadas com ácido fosfórico, formam uma nova classe de células PEM, buscando simplificar o sistema [15-17]. Por sua condução protônica não necessitar de água líquida, é possível operar a célula a temperaturas mais elevadas até 200 ºC comparada a temperatura usual de 80 ºC, o que possibilita não só um aumento da velocidade das reações eletródicas, mas também dispensa o sistema de umidificação externo [16-19]. Além disso, nessa temperatura esse tipo de célula é muito mais tolerante ao CO misturado ao hidrogênio proveniente do gás da reforma de combustíveis primários [20-21], veneno para eletrocatalisadores a base de platina. As membranas de PBI, quando comparadas as membranas perfluoradas, ainda possuem uma redução sobre a permeabilidade de alcoóis e dos gases reagentes (*crossover*), tornando-as menos suscetíveis à presença do oxidante no ânodo e do combustível no cátodo [20].

A condutividade protônica nas membranas de PBI dá-se via mecanismo de Grotthuss [20]. Em geral, tais membranas são dopadas com compostos ácidos ou básicos, dependendo da aplicação desejada, formando sais poliméricos. Dessa forma, a condução protônica ocorre de uma molécula protonada para a vizinha não protonada. Tanto o ácido como a base podem representar ambos os papéis de doador ou receptor no complexo ácido-base formado, conforme ilustrado na Figura 3 [15, 20-21]. O polímero de PBI, por possuir dois grupos aminas por unidade repetida do monômero, se liga à duas moléculas do ânion dihidrogeno fosfato para a formação do sal polimérico e embora o mecanismo citado para a condução protônica possa ocorrer nesta configuração, estudos mostram que é necessária a saturação do polímero com moléculas do ânion livres entre suas cadeias, a fim de se atingir valores de condutividade próximos à membranas perfluoradas [22]. A literatura revela que um mínimo de cinco a seis moléculas do derivado do ácido por unidade repetida

de PBI são necessários para se atingir os valores de condutividade desejados em células a combustível do tipo PEM [22-24].

De modo geral, as membranas compostas por polibenzimidazol (PBI) dopadas com ácido fosfórico apresentam altos valores de condutividade, da ordem de $3x10^{-1}$ $Scm^{-1}$, bem como maiores temperaturas de transição vítrea, ultrapassando os 200 ºC, associadas a excelentes propriedades mecânicas, tornando-as promissoras no campo de células a combustível do tipo PEM de alta temperatura [14-15, 20, 22-25].

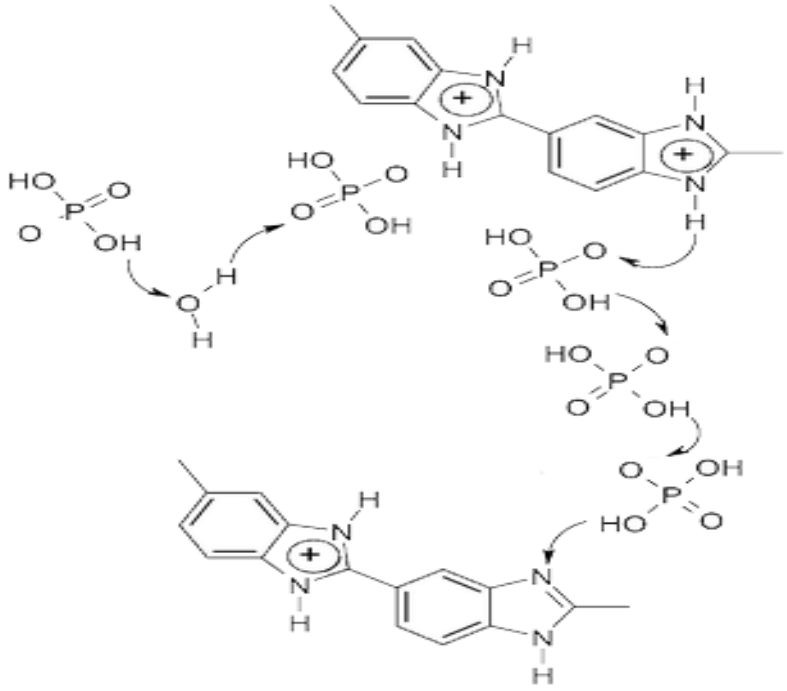


*FIGURA 3 - Representação do mecanismo para a condutividade protônica em membranas de polibenzimidazol dopadas com ácido fosfórico. Adaptado da ref. [26].*

O uso do PBI em células do tipo PEM traz também, como citado, um grande benefício para as células a combustível de metanol ou etanol diretas [20]. Como sua condução protônica ocorre primariamente no estado sólido, não há arraste eletro-osmótico significativo (transporte de $H^+$ hidratado) no interior do polímero. Além disso, a estrutura polimérica da membrana não apresenta, como ocorre no Nafion®, duas regiões distintas (hidrofóbica e hidrofílica) e, consequentemente, não existe a formação de canais em seu interior [13, 20, 27-28]. A combinação dos fatores citados é responsável por uma redução na permeabilidade do etanol ou

metanol através da membrana, mesmo a altas temperaturas, sendo ainda citada como a tecnologia mais promissora para essa finalidade [15, 18, 20, 22, 29].

As membranas de PBI dopadas com ácido foram primeiramente sintetizadas em 1995, utilizando ácido fosfórico como agente dopante [16]. Entretanto, alguns desafios ainda são encontrados na sua utilização. Embora o PBI possua excelentes propriedades mecânicas e alta resistência à temperatura, após a dopagem, etapa necessária para sua alta condutividade protônica, há uma queda no desempenho mecânico, o que compromete a durabilidade da célula [30]. Além disso, a formação de água que ocorre no cátodo apresenta uma tendência para lixiviar o ácido inorgânico (agente dopante), reduzindo a condutividade da membrana ao longo de sua vida útil [18, 25, 31]. Por outro lado, testes de longa duração, mostram a aglomeração da platina, o que resulta em perda de área eletroquimicamente ativa, como sendo o principal fator da perda de desempenho energético, decorrente da operação dessas células a combustível em altas temperaturas [22, 24-25, 30-36] com o tempo. O fato da temperatura de operação ser superior em relação à célula a combustível com membranas perfluoradas, somado ao efeito da polarização na camada catalítica, acelera tal fenômeno.

Por se tratar de uma tecnologia mais recente, muitos esforços são concentrados exclusivamente na solução de questões relacionadas à confecção da membrana, como a síntese do PBI com elevada massa molar ou blendas entre o PBI e outros compostos, tais como o próprio Nafion® ou PEEK (polietercetona) [18, 37-39]. Apesar das vantagens que o sistema PBI/$H_3PO_4$ possui em relação ás células PEM tradicionais, o aumento da temperatura de operação também promove novos desafios na utilização de seus materiais. Dentre eles, a corrosão do suporte de carbono utilizado na composição da camada catalítica tem um destaque especial. Estudos de durabilidade e degradação demonstram que a principal causa sobre a perda do rendimento em células PEM de alta temperatura, baseadas em polibenzimidazol, deve-se a corrosão do suporte do catalisador de carbono e a consequente aglomeração da platina na camada catalítica reduzindo a área ativa [25, 30, 33-35, 40]. Abordagens para reduzir a aglomeração do eletrocatalisador nas condições de operação particulares onde tal célula se insere ainda são pouco

reportadas na literatura. Apenas ligas entre Pt e Zr apresentaram redução significativa nessa tendência [36, 40]. Logo, abordagens mais específicas para a questão são necessárias para uma maturação tecnológica e constituem o principal objetivo do presente trabalho.

## 2.2 - Corrosão do suporte de carbono

O suporte de carbono quando submetido a uma diferença de potencial elétrico, na presença de água, oxida-se a $CO_2$, de acordo com as equações 1 – 4 [21, 25, 35].

Oxidação do carbono superficial: $C_s \rightarrow C_s^+ + e^-$ (1)

Hidrólise: $C_s^+ + 1/2\ H_2O \rightarrow C_sO + H^+$ (2)

Gaseificação para dióxido de carbono: $2C_sO + H_2O \rightarrow C_sO + CO_2 + 2H^+ + 2e^-$ (3)

Reação completa 4: $C + H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$ (4)

$E^0 = 0{,}207$ V

O processo corrosivo descrito pelas equações 1-4 não é de suma relevância para células a combustível de baixa temperatura de operação (80 ºC), devido à cinética lenta das reações descritas. Contudo, tal corrosão apresenta uma relação exponencial com a temperatura [32, 34]. Ao se aumentar a temperatura de 80 ºC para 120 ºC, pode ser observado um aumento de até cinco vezes sobre a cinética destas reações, atingindo uma velocidade crítica a 200 ºC para a reação descrita pelas equações de 1 a 4 [29]. Muitos métodos utilizados para estabilizar a superfície do carbono contra a corrosão são descritos na literatura, dentre eles estão a grafitização, dopagem por boro e fósforo, e a formação de nanotubos e aerogéis [29, 41-43]. Entretanto, tais métodos não previnem a oxidação, mas apenas diminuem a sua taxa.

A oxidação eletroquímica do suporte de carbono cria falhas microestruturais e modificações químicas em sua superfície, o que geralmente leva a perda da área eletroquimicamente ativa do catalisador. Em especial, os mecanismos associados à essa perda de área ativa no cátodo foram discutidos em estudos

recentes [33-35, 44-45] e podem ser resumidos nos seguintes casos: i) perda do contato elétrico entre o suporte de carbono e o eletrocatalisador devido à corrosão do suporte; ii) dissolução e redeposição das partículas de platina (processo Otswald *rippening*); iii) coalescência das nanopartículas de platina devido à minimização da energia livre; iv) dissolução e subsequente migração de espécies de platina solúvel através do eletrólito até sua eventual redução pelo cruzamento de hidrogênio advindo do ânodo. O efeito do primeiro caso pode ser minimizado com o uso de carbono grafitizado ou pelo uso de eletrocatalisadores não suportados [33]. Não há, entretanto uma solução efetiva para se contornar de modo consistente os últimos três casos apresentados acima. É válido mencionar que em sistemas eletródicos complexos, como as células a combustível, na qual há o cruzamento entre os gases reagentes, zonas com maior e menor sobrepotencial devido ao bloqueio da tripla fase reacional, podendo ainda ocorrer de forma simultânea reações de redução e oxidação no mesmo eletrodo, há uma concorrência entre os processo faradaicos no qual uma proteção catódica deixa de ser efetiva.

O processo de dissolução da platina, além de estar associado ao meio (pH, eletrólito, temperatura) também é uma função do tamanho do cristalito e da interação existente entre o metal nobre e o suporte no qual a platina está suportada [33, 41]. A corrosão do suporte também atua sobre a referida interação facilitando a dissolução do metal [29, 46-47]. Já partículas maiores tendem a sofrer menos os efeitos de dissolução, porém diminuem o aproveitamento do metal por apresentarem reduzida área superficial (sítios catalíticos), disponível para a ocorrência das reações eletródicas. A utilização de um suporte cuja interação com o metal nobre seja mais estável em relação ao carbono, ou um sistema catalítico não suportado, seriam possíveis soluções para prevenir a perda da área eletroquimicamente ativa [41], e consequentemente, aumentar a longevidade de células PEM de alta temperatura com PBI.

### 2.3 - Sistemas catalíticos não suportados – nanotubos de platina

Um sistema catalítico não suportado é uma alternativa para a composição de eletrodos em células a combustível PEM de alta temperatura, por não estarem

sujeitos à corrosão do suporte de carbono [44, 48-49]. A composição de tais eletrodos, com uma alta área eletroquimicamente ativa mantendo uma carga de metal aceitável, é uma tarefa complexa e demanda um método capaz de controlar a formação do eletrodo em nível nanométrico.

O emprego de nanotubos de platina e ligas de platina, devido à sua combinação única entre dimensões micrométricas (comprimento) e nanométricas (espessura da parede), podem fornecer grandes áreas superficiais sem a necessidade de suportes [44, 49]. Na Figura 4 é ilustrada de maneira teórica a área superficial em função da espessura das paredes do tubo, exemplificando o argumento exposto. Em comparação com sistemas catalíticos nanoparticulados suportados em carbono, cuja área ativa é usualmente reportada como sendo próximo a $70\ m^2g_{Pt}^{-1}$ [50], pode-se notar o grande potencial de tais estruturas para se maximizar a área ativa em arquiteturas catalíticas não suportadas. É válido ainda mencionar que em sistemas catalíticos suportados em carbono, há frações do metal nobre que se encontram no interior de poros do suporte, e assim inacessíveis ao eletrólito/gases reagentes. Dessa forma, para um sistema contento um eletrólito sólido, a área ativa real poderia ser inferior aos $70\ m^2g_{Pt}^{-1}$ reportados. Já os nanotubos de platina não apresentam regiões cujo efeito espacial impossibilitem o contato com o eletrólito

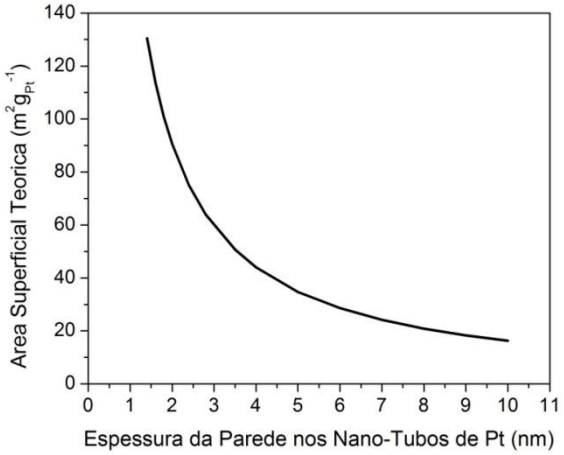



*FIGURA 4 - Área superficial teórica calculada para os nanotubos de platina em função da espessura da parede, utilizando como referência diâmetro de 200 nm. Imagem elaborada pelo autor.*

Outra vantagem no uso dos nanotubos é o seu potencial para eliminar e/ou reduzir os quatro fatores mencionados como responsáveis pela perda de área eletroquimicamente ativa [44, 49], ou seja, a corrosão do carbono é eliminada utilizando catalisadores não suportados e sua dimensão micrométrica torna tais sistemas catalíticos menos vulneráveis à dissolução da platina, tanto pelo mecanismo de Ostwald, como por coalescência durante a operação da célula [44, 51]. Vários trabalhos na literatura abordam a grande estabilidade alcançada por tais estruturas catalíticas, testes de durabilidade acelerados empregando ciclos de potencial em meio ácido ilustram a estabilidade do material frente à perda de sua área eletroquimicamente ativa, quando comparada a um tradicional sistema catalítico suportado em carbono [44, 49, 52-54]. Testes demonstram que, mesmo após 20.000 ciclos o material ainda retém 50 % de sua área eletroquimicamente ativa original, tornando-o catalisador promissor para células a combustível, principalmente para aplicação no cátodo, no qual a presença do oxidante intensifica o ambiente corrosivo quando há uma oscilação de potencial [33, 35, 44]. Além disso, a morfologia anisotrópica desse tipo de material pode facilitar o transporte de massa.

O método citado para a obtenção dos nanotubos de platina foi modificado a partir de estudos desenvolvidos por Yan *et al. [44, 49]*. Nestes trabalhos são descritos métodos para a síntese de nanotubos de metais nobres e liga dos mesmos como, platina, platina-rutênio e platina-paládio utilizando nanofios de prata como substratos [44]. Os métodos utilizam uma rota química, com agentes redutores, tendo como finalidade o recobrimento dos nanofios de prata, e posteriormente, uma etapa de dissolução do substrato por meio de ácido nítrico. Apesar de eficaz, o método descrito não permite um controle mais apurado sobre a espessura da parede formada dos nanotubos, fator crucial para o material desejado. Estudos mais recentes ilustram o emprego da troca galvânica como método na obtenção de estruturas similares em metais nobres, nas quais nanofios de prata também foram empregados como substratos [49]. O método da troca galvânica representa uma simplificação em relação à rota química, além de ser um processo auto-controlado, no qual a reação cessa uma vez que o substrato esteja recoberto pelo metal nobre. Entretanto, a literatura reduzida sobre o método não estabelece uma rota clara para

a síntese nem dados suficientes para a sua otimização. Um estudo mais aprofundado buscando entender os mecanismos envolvidos na formação de tais nanoestruturas de modo a ampliar o conceito, faz-se necessário.

O método proposto para a formação dos nanotubos de platina baseado na troca galvânica possui uma forte dependência sobre a diferença do potencial de redução entre os elementos envolvidos [49, 55-57]. Embora o problema global seja cinético, é possível discutir alguns parâmetros sobre o mecanismo reacional com base nos potenciais termodinâmicos envolvidos. Considerando-se que no meio reacional agitado os gradientes de concentração são reduzidos, o potencial de redução em uma reação de troca galvânica é dada pela equação de Nernst, vista nas equações 5 e 6 [9-10].

$$E = E_o - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[A]^a}{[B]^b}\right) \tag{5}$$

Para uma reação do tipo:

$$aA^{n+} + bB \leftrightarrow aA + bB^{n+} \tag{6}$$

em que $E_0$ é o potencial padrão de redução para o par redox A – B, F a constante de Faraday e n o número de elétrons trocados na reação. Nesta aplicação específica, sendo a platina o elemento reduzido e a prata o oxidado, o potencial E para a troca galvânica terá uma forte influência em relação à concentração de prata dissolvida no meio reacional, uma vez que este valor é próximo à zero no início da reação e logo o potencial real de substituição encontra-se em seu máximo nesse instante. Na medida em que a concentração de prata aumenta e a de platina diminui no meio reacional, o potencial resultante diminui. Para fins ilustrativos, é demonstrada pela Figura 5, a variação do potencial teórico para a troca galvânica desta reação em função da concentração de prata dissolvida no meio reacional, considerando-se a temperatura igual a ambiente e fixa a concentração da platina. A linha vermelha tracejada no

gráfico indica o potencial padrão para a mesma reação. O resultado ilustrado pela Figura 5 foi obtido empregando-se as equações 5 e 6, e utilizando o potencial padrão de redução para a prata e a platina, obtidas da referência [10, 58].

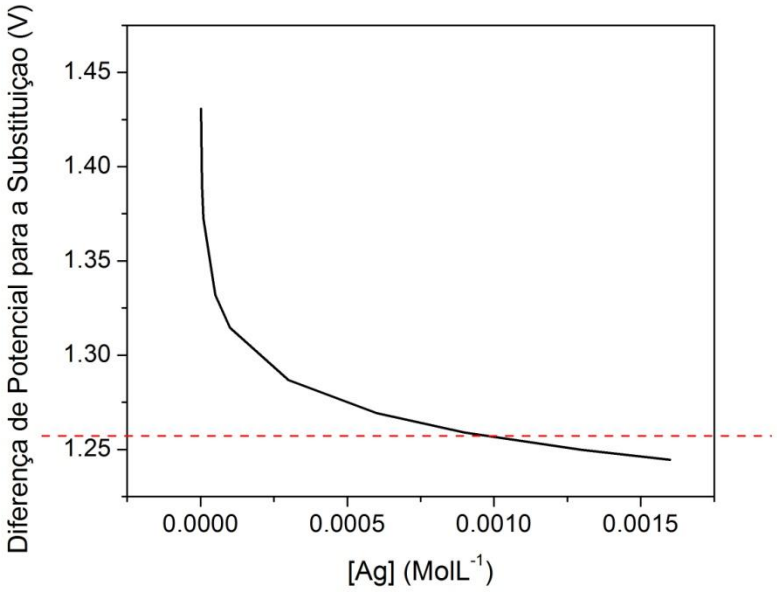



*FIGURA 5 - Diferença de potencial teórica para a reação de troca galvânica entre a prata e a platina no meio reacional em questão, em função da concentração da prata dissolvida. Linha vermelha tracejada indicando a diferença de potencial padrão. Imagem elaborada pelo autor.*

Na Figura 5 é ilustrado o caráter assintótico sobre o potencial de substituição e indica a presença de uma forte força motriz para a reação em seu início, muito embora os valores indicados pela Figura não encontrem uma correlação direta para a reação em questão, apenas oferecendo um guia para a tendência esperada. O cálculo dos potenciais para a reação de substituição no sistema real possui uma maior complexidade, pois deve levar em conta a formação de sais insolúveis, o real aumento sobre a concentração de prata e sobre a diminuição da platina dissolvidas, além de resíduos poliméricos adsorvidos na superfície dos substratos advindos do método de síntese. É importante também mencionar que a superfície da prata deve conter a menor quantidade de óxidos possível. A formação de $AgO_x$ pode criar uma barreira para a reação de substituição com a platina, devendo-se assim evitar o contato da prata com reagentes oxidantes.

Outro ponto de grande relevância na tecnologia de células PEM baseadas em polibenzimidazol é quanto a lixiviação do ácido fosfórico, o que acarreta em um aumento na resistência interna da célula [25, 31]. Estudos demonstram que a lixiviação do ácido é significativamente mais sensível no interior da camada catalítica, do que ao longo da membrana [25]. Tal fato leva ao aumento da resistividade do eletrodo, tornando os sítios de platina, que estão mais afastados da interface, menos efetivos na composição da corrente. Logo, uma camada catalítica mais delgada na qual a área ativa pudesse estar mais concentrada e próxima à membrana apresentaria um efeito benéfico sobre o efeito reportado acima, tornando a camada catalítica menos sensível a lixiviação do ácido.

## 2.4 – Sistemas catalíticos não suportados – nanofios de metais vítreos

Outro sistema catalítico não suportado abordado em desenvolvimentos recentes é o emprego de nanofios compostos por metais vítreos a base de platina. Este material foi inicialmente desenvolvido pelo esforço de dois grupos de pesquisa da Universidade de Yale, nos Estados Unidos, na qual suas propriedades mecânicas, termoplásticas e catalíticas foram exploradas, no qual também se insere o presente trabalho [59-64].

De um modo geral, metais vítreos ou amorfos representam uma gama de materiais metálicos cuja estrutura cristalina não é formada ao serem resfriados do estado líquido para o sólido. Tal comportamento é atingido por meio do constante aumento da viscosidade da fase líquida quando refrigerada, acarretando em uma "falha" no processo de cristalização e um congelamento do mesmo no estado amorfo[65]. Uma refrigeração ultra-rápida é usualmente empregada, podendo atingir valores na ordem de $10^8$ $Ks^{-1}$ em contrapartida a óxidos vítreos tradicionais, como o SiOx, cuja taxa de resfriamento necessária para se atingir o mesmo efeito é notoriamente baixa [65].

As primeiras ligas amorfas foram reportadas para uma liga de ouro e silício, cuja composição molar foi $Au_{75}Si_{25}$. Entretanto, somente após a técnica conhecida como *Melt-spinning* ter sido criada, tornou-se possível a replicação do material macroscopicamente. Atualmente, múltiplas técnicas são utilizadas para a

obtenção do material amorfo, sendo a grande maioria por meio de taxas rápidas de resfriamento. Como exemplo, podem ser citadas: a deposição por vapor [66], Atomização [67], *Sputtering* [68] e *Laser* Pulsante [69]. A última técnica ainda recebe uma especial atenção devido às altas taxas de resfriamento atingidas, da ordem de $10^{14}$ $Ks^{-1}$, resultando em uma fina camada de material depositado (~100 nm). Mesmo em circunstâncias nas quais uma alta taxa de resfriamento não seja necessária, usualmente, um cuidado especial deve ser tomado em relação à limpeza do processo, evitando o contato do líquido com possíveis agentes nucleantes. Nesse sentido, técnicas como encapsulamento da fase líquida, por emulsão ou o resfriamento realizado sem o contato com um recipiente, em queda livre, são particularmente úteis [70-71].

Nem todas as técnicas para a formação de metais vítreos utilizam o conceito do resfriamento rápido. Alguns métodos fazem uso de um conceito mais genérico buscando-se "desestruturar" a estrutura cristalina. Dentre tais métodos destaca-se a irradiação com íons de alta energia, podendo ser através de elétrons ou nêutrons, os quais quebram a estrutura cristalina original na solução sólida [72].

As possíveis composições em ligas que podem ser formadas num estado vítreo dependem, é claro, da técnica utilizada para a sua formação. De modo geral, quanto maior a taxa de resfriamento, maior a gama de possíveis composições. Contudo, essa gama usualmente encontra vários limites e usualmente recai sobre composições similares. Tal comportamento pode ser entendido ao se analisarem os critérios para a formação vítrea. A cristalização normalmente ocorre somente abaixo da temperatura de liquefação ($T_m$), e a formação vítrea é assegurada quando o líquido não cristalizado é refrigerado abaixo da temperatura de transição vítrea ($T_g$). Dessa forma a vitrificação é facilitada quando o intervalo entre $T_m$ e $T_g$ é minimizado[65]. A temperatura de transição vítrea reduzida ($T_g/T_m$) é particularmente útil na prospecção de ligas amorfas. Ainda pelo fato da $T_m$ ser uma forte função da composição e a $T_g$ usualmente não, a formação vítrea é esperada ocorrer próximo a depressões eutéticas da fase líquida. Essencialmente, as composições de vitrificação são aquelas nas quais a fase líquida é relativamente estável comparada à fase cristalina [73-74].

Na Figura 6 é mapeada a região, pela da taxa de resfriamento crítica em função da $T_g$ reduzida, na qual metais vítreos foram obtidos, comparando-os com óxidos vítreos tradicionais. Outro ponto correlacionando pela Figura 6 é a espessura máxima da secção do material dependendo da taxa de resfriamento. Notoriamente, a condução de calor intrínseca do material exerce uma grande influência quando taxas tão altas são necessárias, limitando assim a espessura possível de síntese.

Outro ponto demonstrado pela Figura 6 refere-se à evolução sobre a capacidade de síntese do material, devido em parte à sofisticação das técnicas empregadas, e em parte a identificação de composições, buscando-se aumentar a estabilidade da fase amorfa durante o resfriamento. A região hachurada corresponde a ligas quaternárias a base de paládio, zircônio, magnésio ou lantânio, cuja incorporação de não metais com uma alta variedade de raios atômicos é particularmente eficaz na inibição do processo de cristalização.

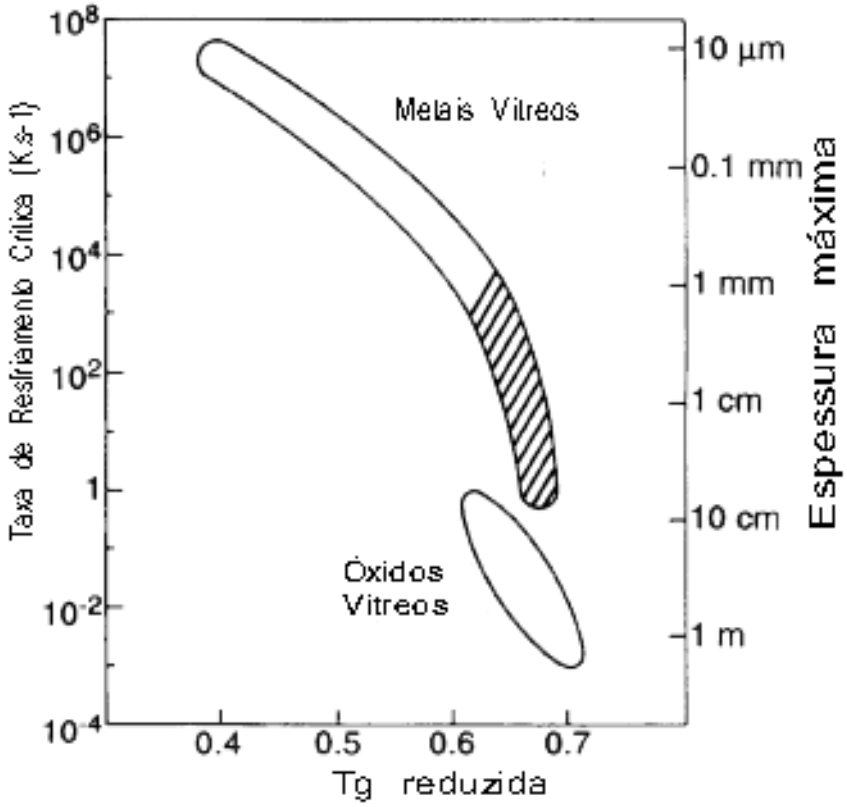



*FIGURA 6 - Comparação entre a formação da fase vítrea para metais e óxidos em função da taxa de resfriamento crítica e a Tg reduzida. Adaptado da ref. [65]*

As ligas metálicas amorfas resultantes apresentam, tipicamente, propriedades mecânicas superiores em relação à mesma composição na fase cristalina, porém a sua principal característica é a presença de uma fase plástica, na qual a liga pode ser moldada de modo similar a um plástico polimérico [63]. Além de suas propriedades particulares no campo da ciência dos materiais, metais vítreos também foram logo reconhecidos por sua vasta gama de potenciais aplicações comerciais e houve um intenso esforço acadêmico e industrial na sua exploração. Entretanto, as altas taxas de resfriamento e a dificuldades quanto à caracterização em nível atômico representaram grandes barreiras ao longo dos anos 70 e 80, quando sua descoberta incentivou a pesquisa intensa dessa classe de materiais. Avanços recentes em microscopia e computação têm novamente despertado o interesse em sua pesquisa. Novos métodos de síntese disponíveis com controles mais precisos possibilitam um novo foco e um entendimento mais profundo e com ele a descoberta de novas aplicações a essa gama de materiais.

O comportamento mecânico típico em um comparativo entre metais cristalinos, amorfos e termoplásticos poliméricos é apresentado pela Figura 7. Como pode ser visto o caráter termoplástico de metais vítreos facilita a sua processabilidade, uma vez que métodos tradicionais como moldagem por sopro ou injeção a baixas temperaturas, podem ser utilizados sem a necessidade de se manipular o metal líquido. Além disso, após resfriados, metais vítreos usualmente possuem propriedades mecânicas superiores aos metais convencionais. Tais características os tornam altamente desejáveis na fabricação de peças mecânicas em geral.

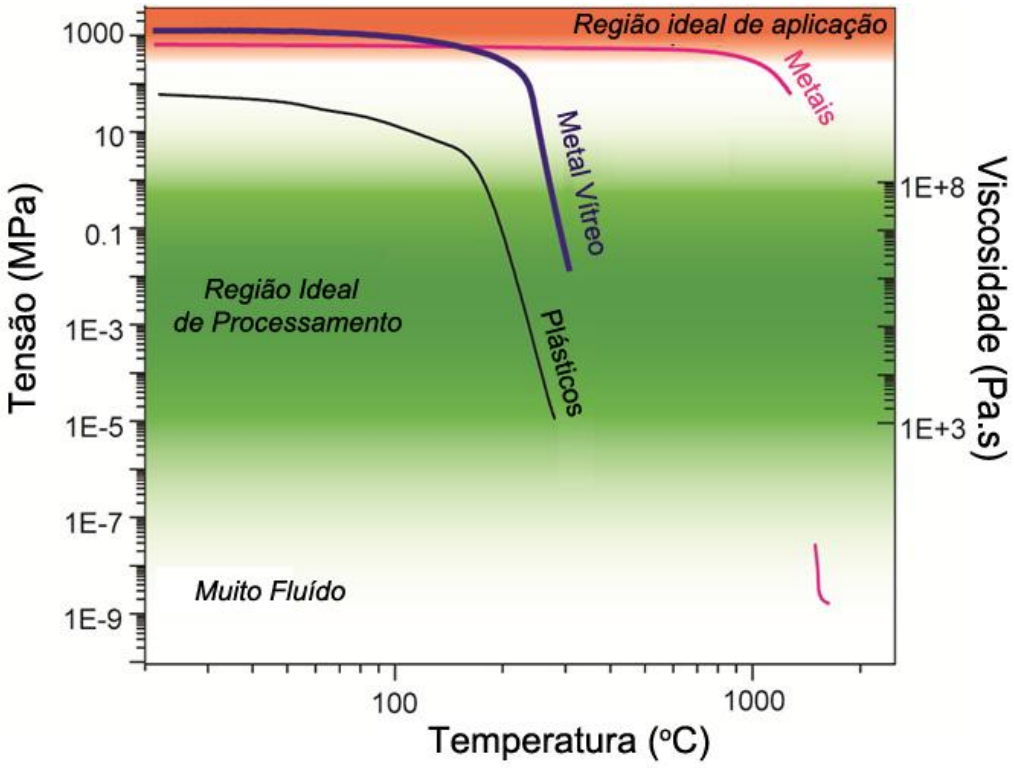



*FIGURA 7 - Comportamento mecânico comparando-se metais cristalinos, metais vítreos e termoplásticos poliméricos, quanto a sua dureza e processabilidade em função da temperatura. Adaptado da ref.[60].*

Um grande esforço tem sido dedicado no desenvolvimento de ligas capazes de manter o regime amorfo por um tempo mais prolongado, diminuindo assim a taxa de resfriamento necessária. Avanços na prospecção de ligas contendo três ou mais elementos têm demonstrado resultados promissores na estabilização da fase líquida promovendo a vitrificação. Tal efeito é reportado como “princípio da confusão”, no qual a presença de múltiplos componentes, preferencialmente com diferentes raios atômicos, podem inibir o processo de cristalização [65].

Inoue *et al*. propuseram um conjunto de regras empíricas para o projeto de ligas metálicas vítreas a fim de se produzirem *clusters* densamente empacotados. A liga deve ser composta de três ou mais elementos, a diferença entre os raios atômicos deve variar segundo um valor específico (> 12 %) e a entalpia de mistura entre os elementos constituintes deve ser negativa [73].

Ligas metálicas complexas, contendo quatro ou mais elementos, sendo um deles usualmente um não metal, a exemplo do fósforo ou berílio, são reportadas

na literatura como capazes de formarem ligas amorfas por meio de taxas de resfriamento mais brandas da ordem de 1 $Ks^{-1}$ [65, 75]. Ligas de zircônio contendo fósforo ou berílio são particularmente promissoras neste aspecto [73-74, 76-77]. Além de não necessitarem de altas taxas de resfriamento, ainda foram obtidas em sistemas sem precauções especiais quanto à contaminação por possíveis agentes nucleantes.

Um dos estudos pioneiros em ligas vítreas quaternárias, buscando-se explorar o regime plástico, foi reportado por Schroers *et al.* [60, 63]. Um estudo sistemático foi apresentado, no qual centenas de composições diferentes foram simultaneamente criadas pelo método de *Co-Sputtering,* utilizando cinco fontes distintas posicionadas ao redor de uma placa de silício. Desse modo, a quantidade de material depositado em cada parte do substrato variou de acordo com a distância de um dado ponto até a fonte do material em questão, de modo a formar um gradiente de deposição ao longo do substrato, distinto para cada material. O filme criado foi então submetido a um tratamento térmico, no qual se verificou o ponto com maior escoamento, correlacionando-o com sua composição. Esse estudo possibilitou a identificação de ligas amorfas complexas à base de metais nobres como a platina e o paládio, com características de conformabilidade em níveis nanométricos.

A alta conformabilidade atingida por tais ligas amorfas à base de metais nobres foi explorada para a criação de um novo método para a confecção de sistemas catalíticos. Em oposição a rotas químicas, nas quais nanopartículas são formadas sobre substratos condutores, a nanolitografia permitiu a obtenção de altas áreas superficiais pela formação de nanofios em uma configuração organizada e não suportada [59]. Dessa forma, a mesma composição e homogeneidade atingida macroscopicamente puderam ser traduzidas para a escala nanométrica, sem a necessidade de rotas químicas e o controle sobre as mesmas na obtenção da liga desejada [59]. O emprego dos nanofios de metais vítreos a base de platina em células a combustível foi primeiramente explorado pelo grupo de pesquisa da escola de engenharia e ciência aplicada da Universidade de Yale, que verificou uma alta estabilidade quanto a sua área eletroquimicamente ativa, quando submetida a testes de durabilidade acelerados [59]. Uma caracterização mais detalhada sobre os

nanofios de platina, formados para o sistema catalítico, revelou uma mudança superficial no material, no qual os elementos menos nobres foram lixiviados, resultando em uma superfície rugosa e uma maior área superficial ativa [59]. Pode também ser citada, como consequência do processo de lixiviação, a formação de defeitos na estrutura cristalina superficial da platina que também poderiam elevar a resposta na corrente resultante de reações eletródicas, não sendo assim somente o resultado do aumento da rugosidade do material. Estudos citam tal fenômeno em ligas de Pt na formação de *Pt-Skin* resultando em uma alta atividade catalítica [78-81].

Apesar da relevante estabilidade alcançada pelo sistema, o grande déficit na relação entre área ativa e carga de metal nobre empregada ainda permanecem uma importante questão a ser corrigida. No presente trabalho, tais resultados foram utilizados como referência, buscando-se entender e caracterizar o processo corrosivo de modo a amplificar o seu efeito sobre o material não suportado e, desse modo, expor o metal nobre ativo no interior dos nanofios em uma arquitetura nanoporosa através de todo o material.

O processo corrosivo induzido em ligas metálicas e sua correlação com potenciais eletroquímicos foi extensivamente estudado por Pickering *et al* .[82]. Neste trabalho Pickering e colaboradores discutem as diferentes tendências para a dissolução de componentes individuais, exibindo comportamentos únicos em curvas de polarização e discernem entre dois tipos de processos, nos quais existe uma dependência em relação à sua fração molar e à diferença de potenciais padrões de redução ($\Delta E^0$). O primeiro comportamento descrito é um ataque profuso, levando à formação de nanoporos sobre a superfície, caracterizado por um repentino aumento da corrente após se atingir o potencial crítico denominado $E_c$. O potencial $E_c$ corresponde a um sobrepotencial em relação ao potencial de dissolução do elemento menos nobre presente na liga [82]. O segundo comportamento ocorre quando a alta fração molar do elemento mais nobre eleva o valor de $E_c$ a valores, nos quais o elemento nobre também se dissolve e assim a dissolução seletiva deixa de existir. Esta dependência quanto à composição da liga estabelece o limiar para a dissolução seletiva [82-84]. A dependência em relação à composição e os potenciais de redução

padrão sobre a dissolução seletiva em ligas metálicas é ilustrada pela Figura 8. Conforme descrito, em ligas cujo valor de $\Delta E^o$ é mais alto, maiores frações molares do elemento mais nobre podem co-existir com o processo de dissolução seletiva. Entretanto, valores da ordem de 30 a 40 % em fração molar para o elemento mais nobre são tipicamente considerados elevados para que o processo de dissolução seletiva ocorra.

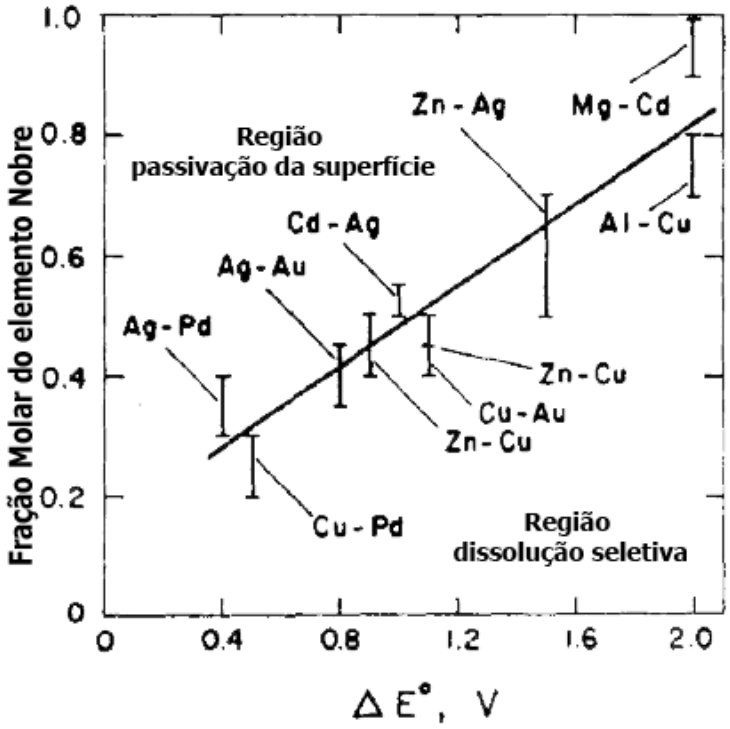



*FIGURA 8 - Correlação entre a fração molar do elemento nobre presente na liga e a diferença do potencial de redução padrão em relação ao processo de corrosão estabelecido para a liga. Adaptado da ref. [82].*

Recentemente foi proposto que a formação da nanoporosidade em ligas metálicas ocorre devido a um processo dinâmico e intrínseco ao material [85]. Os poros são formados devido a tendência do elemento mais nobre em se agregar em *clusters* bidimensionais em um processo de separação de fases (Decomposição Spinodal) [85]. Neste caso, a estabilidade da superfície em relação a um ataque profuso estaria intrinsecamente conectada com o equilíbrio de concentração existente para o elemento mais nobre em solução. Assim, um comportamento

semelhante pode ser esperado para ligas amorfas ou cristalinas, que compartilhem da mesma composição, independentemente de sua morfologia na solução sólida.

Conforme o objetivo desejado, um comportamento diferente de dissolução seletiva para o catalisador não suportado pode ser atingido, preferencialmente, estendendo o processo para toda a estrutura dos nanofios formados, de modo a expor o metal nobre ativo localizado no interior do catalisador que, de outro modo, estaria inacessível nesta configuração. Entretanto, além das correlações discutidas em ligas metálicas para a existência da dissolução seletiva, outro fator ainda deve ser levado em consideração para o processo em escala nanométrica. Estudos recentes apontam uma dependência do processo em relação à escala do material, no qual um limiar foi identificado para a formação de nanoporos [86]. Dessa forma, mesmo para composições em ligas cuja dissolução seletiva leva a formação de nanoporos em estruturas macroscópicas, esse comportamento deixa de existir na escala nanométrica [86]. Um limiar em torno de 30 nm foi identificado, abaixo do qual a energia superficial aumenta, distorcendo o regime para o potencial $E_c$. Nesse caso, a segregação de fase deixa de estabelecer um ataque profuso dando lugar a formação de estruturas do tipo *core-shell,* ainda com núcleos múltiplos ou simples, dependendo do diâmetro das partículas. São ilustrados, pela Figura 9, os diferentes resultados esperados para a dissolução seletiva em uma liga bimetálica composta de um metal nobre e um metal não nobre, a exemplo Pt-Cu, em função da escala do material.

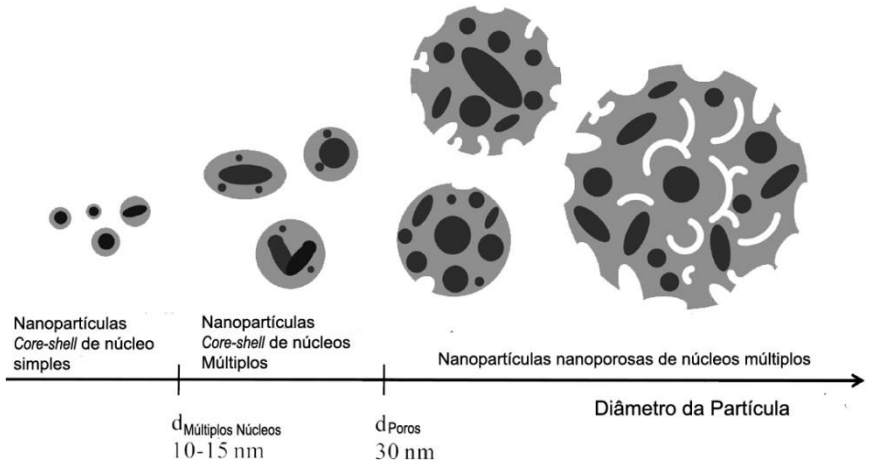



*FIGURA 9 - Formação de nanoporos em relação à escala do material. Adaptado da ref.[86].*

## 3 - OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização de eletrocatalisadores não suportados de alta área superficial, como alternativa a sistemas catalíticos nanoparticulados suportados em carbono, a fim de se reduzir a perda sobre a área eletroquimicamente ativa quando submetidos às condições de operação em células a combustível do tipo PEM de temperatura elevada. O trabalho explora dois conceitos no desenvolvimento de catalisadores não suportados. A confecção de nanotubos de platina e a confecção de nanofios nanoporosos à base de platina.

Os objetivos específicos podem ser listados a seguir:

1. Desenvolvimento de uma rota de síntese para a confecção de nanotubos de platina de paredes delgadas e alta área superficial.
2. Estudar e caracterizar as correlações existentes entre a formação vítrea, conformabilidade e dissolução seletiva em ligas vítreas à base de platina.
3. Estabelecer um contínuo processo de dissolução seletiva incorporado à alta conformabilidade a nível nanométrico, a fim de se compor um sistema catalítico não suportado.
4. Avaliação eletroquímica dos catalisadores não suportados desenvolvidos quanto às suas atividades específicas para as reações comuns em células a combustível.
5. Avaliação comparativa sobre a área eletroquimicamente ativa entre os catalisadores não suportados e suportados em carbono, durante experimentos de durabilidade acelerados.
6. Avaliação comparativa sobre a atividade entre os catalisadores não suportados e suportados em carbono, antes e após experimentos de durabilidade acelerados.

# 4 – METODOLOGIA

## 4.1 - Sínteses dos nanofios de prata

Os substratos de prata (nanofios) para a reação de troca galvânica foram sintetizados via rota química, pelo método poliol [44, 54, 87]. Existem inúmeras rotas para a formação de nanoestruturas de prata unidimensionais. Neste trabalho o método poliol foi escolhido, devido à sua simplicidade e baixo custo. Em uma síntese típica a prata é reduzida, em meio de etileno glicol, a partir de sementes de platina, sendo sua orientação dada pela adição de Polivinilpirrolidona (PVP) ao meio reacional [44].

Em um balão volumétrico de 500 mL equipado com um condensador de bocas, 200 mL de etileno glicol foi previamente aquecido a 160 ºC e sua temperatura estabilizada por uma hora. A seguir, 50 µL de uma solução de ácido cloroplatínico 10 $mMolL^{-1}$ foram adicionados para a formação das sementes nucleantes. Após 10 minutos, 25 mL de uma solução 25 $mMolL^{-1}$ de nitrato de prata foram adicionados simultaneamente à uma solução 100 $mMolL^{-1}$ de polivinilpirrolidoona (PVP). Ambas as soluções foram adicionadas simultaneamente gota a gota ao meio reacional. A reação foi então mantida a 160 ºC por 4 horas e após resfriada à temperatura ambiente.

A fim de se visualizar a morfologia das estruturas desejadas, os nanofios de prata foram separados conforme a descrição apresentada no tópico 4.1.1, e em seguida realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão para a caracterização do material.

### 4.1.1 – Purificação dos nanofios de prata

A purificação ou lavagem dos nanofios de prata sintetizados foi feita através de uma série de etapas de centrifugação e re-suspensão do material, a fim de se remover o polímero e o etileno glicol utilizados. As lavagens foram feitas com acetona por três vezes e, posteriormente, álcool isopropílico por mais duas vezes,

sendo a separação dos nanofios de prata realizada por uma centrífuga entre 3500 e 4000 rpm por 10 minutos para cada etapa.

Após todas as etapas de lavagem, os nanofios de prata foram armazenados em uma suspensão com álcool isopropílico para a preparação de amostras para caracterização e também para a elaboração de eletrodos sobre carbono vítreo.

### 4.2 - Sínteses dos nanotubos de platina

A rota escolhida para a deposição da platina sobre os substratos de prata foi a da troca galvânica. A reação foi feita em meio aquoso a temperatura ambiente em duas etapas. Primeiramente, um estudo cinético, a fim de se determinar o tempo de reação, foi realizado por meio da leitura do potencial de circuito aberto durante a reação de troca, em uma configuração de meia célula com três eletrodos. Após o estudo cinético, a reação de troca foi realizada em uma suspensão em meio aquoso pela adição de ácido cloroplatínico em banho de ultrassom.

O estudo cinético foi realizado em uma configuração de três eletrodos, cujo eletrodo de carbono vítreo que continha os nanofios de prata depositados em sua superfície, foi utilizado como eletrodo de trabalho; uma trama de fios de platina pura foi utilizada como contra eletrodo; e como eletrodo de referência, foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl Pineinst. O eletrólito utilizado foi uma solução de ácido sulfúrico 0,5 $MolL^{-1}$ com o reagente e eletrólito suporte, ácido cloroplatínico 0,8 $mMolL^{-1}$. Após o contato do eletrodo de trabalho com o eletrólito, iniciou-se a leitura do potencial de circuito aberto em função do tempo de reação. Após um patamar ter sido atingido, encerrou-se a medida e o eletrodo de trabalho foi cuidadosamente limpo com água deionizada para a remoção do material nele presente, a fim de transferi-lo ao porta amostra para análises de microscopia de transmissão de elétrons.

A reação de troca galvânica em suspensão foi realizada pela adição de 100 µL de uma solução de ácido cloroplatínico 13,0 $mMolL^{-1}$ a uma suspensão em meio aquoso de 15 mg de nanofios de prata em banho de ultrassom. Reações posteriores também foram conduzidas adicionando-se 1,0 mg de PVP à suspensão

aquosa contendo os nanofios de prata. Tal modificação é abordada em mais detalhes na discussão dos resultados do presente trabalho. A reação foi conduzida nas condições descritas pelo tempo determinado nos estudos cinéticos. Em seguida o material foi separado por centrifugação (4000 rpm por 15 minutos) e re-suspenso em álcool isopropílico para as posteriores etapas de caracterizações.

## 4.3 - Formação da liga vítrea a base de platina

### 4.3.1 – Obtenção da liga de metal vitrificada.

A obtenção da liga amorfa a base de platina (referenciada no presente trabalho como Pt-BMG, do inglês, *Platinum- Bulk Metallic Glass*) foi realizada em tubos de sílica a vácuo com um diâmetro interno de 12 mm refrigerados a água [59-61, 63]. Platina, cobre, níquel e fósforo, com alto grau de pureza (Aldrich grau analítico), foram fundidos em um cadinho de arco-voltáico, sob atmosfera de argônio a uma temperatura de 1000 ºC e em seguida expulsos, devido ao diferencial de pressão, para o tubo de sílica. Os discos de metal vítreo foram obtidos com aproximadamente 0,5 mm em espessura.

### 4.3.2 - Moldagem dos nanofios de metal vítreo

A partir dos discos de metal vítreo confeccionados, os nanofios foram então formados por litografia em um processo de prensagem a quente realizado a 250 ºC e 130 MPa por 15 minutos. Os parâmetros para a conformação termoplástica foram selecionados tendo como base os dados para a viscosidade e e a cristalização das ligas metálicas vítreas. O molde para a impressão dos nanofios foi uma placa de óxido de alumínio anodizado comercial (AAO - *Anodized Aluminum Oxide*), cuja seleção do diâmetro dos poros deu origem a uma variedade de diâmetros para os nanofios moldados. Uma seleção entre 13 a 200 nm foi obtida para os moldes. O comprimento para os nanofios formados foi uma função do tempo de prensagem, da temperatura empregada, do diâmetro do molde e da fluidez dependente da composição do metal amorfo. Muito embora haja uma correlação crescente da fluidez com a temperatura, há um limite para o aumento sobre a temperatura, uma

vez que depois de atingida a transição vítrea, a liga pode cristalizar durante o processo de moldagem. Mesmo para temperaturas próximas a de transição vítrea, caso o material permaneça por um longo período de tempo aquecido, há também o risco de cristalização. Dessa forma houve um limite para a extensão do processo de moldagem refletindo no comprimento dos nanofios formados. O processo de litografia empregado é ilustrado pela Figura 10. As etapas de A a F sintetizam o procedimento acima descrito, para uma melhor visualização do processo.

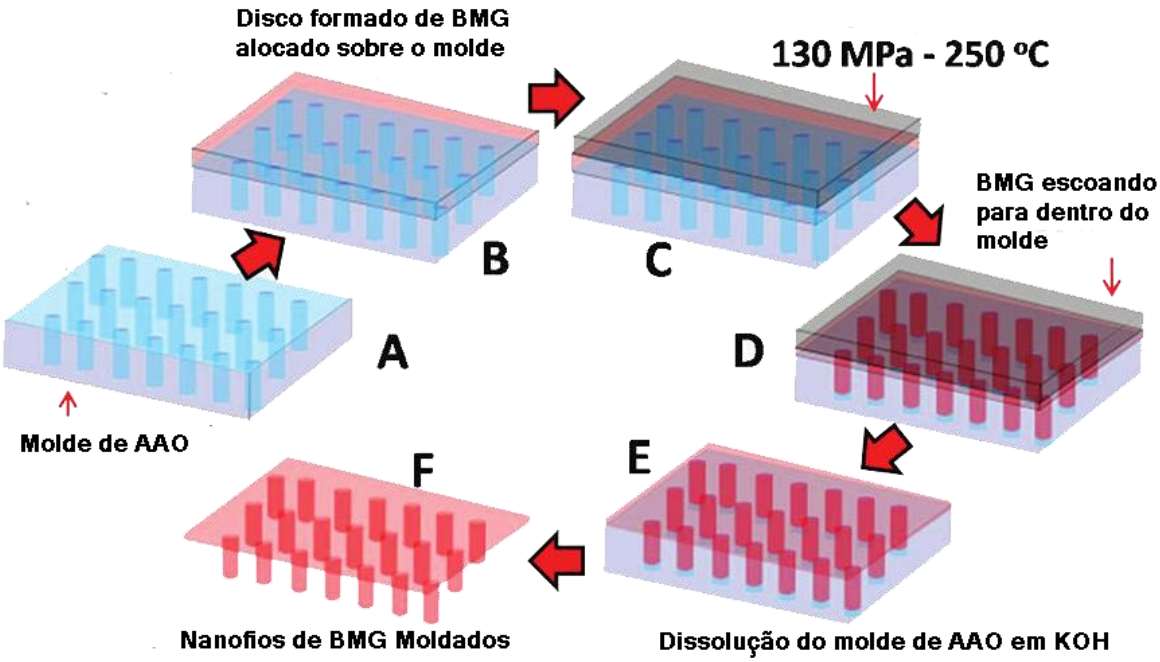



*FIGURA 10 - Esquema ilustrando a nanolitografia originando os nanofios de metal vítreo a base de platina. Os cilindros azuis representam os poros do molde de AAO vazios e os cilindros vermelhos correspondem ao metal vítreo ocupando o espaço vazio do molde. Adaptado da ref.[59]*

Após a etapa de moldagem, os moldes foram dissolvidos em uma solução de hidróxido de potássio 50 % (etapa E na Figura 10). Em seguida os discos contendo os nanofios foram então limpos em água deionizada, secos e acondicionados. Os discos do material contendo os nanofios foram utilizados na obtenção de imagens por microscopia eletrônica de varredura e também como eletrodos de trabalho em alguns experimentos voltamétricos.

### 4.3.3 - Remoção dos nanofios de metal vítreo da superfície

Uma vez moldados os nanofios de metal vítreo a partir da amostra forjada, fez-se necessária a remoção dos mesmos, a fim de se compor o sistema catalítico não suportado e executar as caracterizações apropriadas ao material. A remoção foi feita por meio de ultrassom em uma solução de álcool isopropílico e água, 5:1. O disco do material contento os nanofios em sua superfície foi imerso em 2,0 mL da solução descrita e acondicionado em um banho em ultrassom por aproximadamente 4 horas a 60 ºC.

Após a etapa de ultrassom, o disco foi removido e a suspensão, contendo os nanofios, utilizada como uma tinta, na confecção de eletrodos e na caracterização do material por microscopia de transmissão.

## 4.4 - Caracterizações dos sistemas catalíticos não suportados

A caracterização dos catalisadores não suportados foi conduzida de modo abrangente, buscando a associação de múltiplas técnicas de análises tendo como objetivo a clarificação sobre os mecanismos envolvidos durante a síntese e modificações induzidas aos catalisadores. As análises empregadas na caracterização dos materiais não suportados foram; Espectrometria de Massa por Plasma Indutivo Acoplado (ICP-MS – *Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometer*); Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM – *Scanning Electron Microscopy*); Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*); Difração de Elétrons de Área Selecionada (SAED – *Selected Area Electron Diffraction*); Energia Dispersiva de Raio-X (EDX – *Energy Dispersive X-ray*); Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (STEM – *Scanning Transmission Electron Microscopy*); Campo Escuro Anular de Baixos Ângulos (HAADF – *High Angle Anular Dark Field*) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS – *X-ray photoelectron Spectroscopy*). No texto, as siglas para as técnicas durante o texto foram mantidas de acordo com a sua abreviação inglesa.

### 4.4.1 - Análise por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-MS)

As análises de espectrometria de massa foram feitas com o objetivo de quantificar as cargas dos materiais presentes nos catalisadores não suportados obtidos no presente trabalho. Tanto no caso da síntese dos nanotubos de platina, como na moldagem dos nanofios de metal vítreo a base de platina, não foi possível um controle sobre a quantidade de metal nobre incorporada, sendo assim necessária a sua quantificação após as sínteses.

Uma alíquota definida (10 µL) foi retirada da suspensão contento os catalisadores não suportados e dissolvida em 10,0 mL de uma solução concentrada de ácido sulfúrico 98 % e ácido nítrico 75 %, 1:3. Uma alíquota de 1,0 mL foi então retirada da solução concentrada e redissolvida em 10,0 mL de $HNO_3$ 1,0 $MolL^{-1}$. A última solução foi então alimentada ao espectrômetro previamente calibrado para a detecção dos metais desejados na faixa de concentração estipulada. A calibração do espectrômetro foi feita previamente a cada análise, por meio de soluções padrões, permitindo a calibração simultânea na detecção de Ag, Pt, Ru, Pd, Au, Cu, Ni, Sc, In e Ho, sempre a concentrações dadas em ppb.

A análise foi realizada em triplicata para cada amostra e três amostras distintas de sínteses diferentes foram analisadas para maior confiabilidade dos resultados.

### 4.4.2 – Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens obtidas por SEM foram utilizadas na caracterização dos nanofios de prata sintetizados quanto à sua morfologia, e também para o levantamento sobre a distribuição dos diâmetros e comprimentos dos nanofios obtidos. A análise também foi empregada nos discos de metal vítreo a base de platina, após a etapa de impressão dos nanofios, com o objetivo também de se verificar a formação dos mesmos, assim como a qualidade atingida sobre o processo litográfico. Imagens de varredura para o disco de metal vítreo, antes e após a etapa

de remoção dos nanofios de sua superfície, foram também realizadas, a fim de se verificar a eficácia do método.

As amostras foram preparadas a partir da suspensão contendo os nanofios de prata ou a partir do disco metálico, sobre um porta amostra padrão. O equipamento utilizado nas análises foi o PHILIPS XL30-FEG a 10 kV.

### 4.4.3 – Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As análises de TEM foram feitas em ambos os catalisadores não suportados com o objetivo de se visualizar as morfologias almejadas para os materiais. As análises foram empregadas para a identificação das estruturas tubulares para os nanotubos de platina assim como na determinação da espessura da parede e comprimento obtidos para o mesmo. No caso dos nanofios de metal vítreo a base de platina, a análise foi útil para a visualização da extensão do processo de dissolução seletiva.

Uma alíquota de 5 µL da suspensão contendo os catalisadores não suportados foi depositada sobre um porta amostra composto de uma grade de carbono sobre cobre ou molibdênio, quando as análises demandavam a identificação do cobre na amostra. Antecedendo a análise, as amostras pré-preparadas eram limpas por 60 segundos em uma corrente de plasma, para a remoção de possíveis resíduos orgânicos contaminantes. Um tempo de 15 segundos foi utilizado para as amostras de metal vítreo, a fim de se evitar a cristalização da mesma.

Este procedimento descrito de preparação no presente trabalho, foi repetido nas análises de EDX, STEM, HAADF e SAED, uma vez que todos os ensaios foram executados no mesmo equipamento, FEI Tecnai Osiris 200 KeV, para a mesma amostra.

### 4.4.4 – Análises por Difração de Elétrons de Área Selecionada (SAED)

As análises por SAED foram realizadas para a avaliação da orientação cristalográfica ou da falta da fase cristalina nos catalisadores não suportados sintetizados. A preparação das amostras se deu de modo análogo à realizada para a

análise de TEM. A técnica ainda foi empregada na caracterização dos nanofios de prata sintetizados, a fim de se verificar a estrutura esperada pelo método de síntese proposto.

### 4.4.5 - Análises por Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

As análises de EDX foram feitas para a avaliação da distribuição dos elementos presentes nos catalisadores não suportados. Os espectros gerados também serviram como comparações semi-quantitativas para um mesmo lote de material, antes e após modificações em sua superfície. As medidas foram realizadas em um microscópio de transmissão de elétrons equipado com um analisador de EDX.

### 4.4.6 – Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (STEM)

O mesmo procedimento das análises de transmissão de elétrons foi empregado na preparação das amostras. As imagens de varredura por transmissão foram acopladas a técnica de energia dispersiva de raio-X, permitindo o mapeamento e contagem semi-quantitativa dos elementos presentes nos catalisadores não suportados sintetizados. O mapeamento semi-quantitativo foi utilizado na caracterização dos nanotubos de platina, após a reação de troca galvânica, com o objetivo de se analisarem as camadas formadas no material. De modo similar, a técnica foi empregada nos nanofios de metal vítreo à base de platina com o objetivo de acompanhar a evolução sobre o processo de dissolução seletiva em diferentes pontos escolhidos durante o processo.

### 4.4.7 – Análises de Campo Escuro Angular de Baixos Ângulos (HAADF)

As imagens de campo escuro foram utilizadas em conjunto com as imagens de transmissão, para a caracterização da geometria almejada em ambos os catalisadores não suportados. Devido ao alto contraste, a técnica foi empregada tendo como objetivo a obtenção de uma clara imagem sobre a extensão dos

nanoporos formados pela dissolução seletiva nos nanofios de metal vítreo a base de platina. De modo análogo, a técnica foi utilizada para os nanotubos de platina com o intuito de melhor visualizar os poros formados ao longo das paredes do material.

### 4.4.8 - Análises por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS)

As analises de XPS foram realizadas por meio de um analisador VSW Scientific Instruments (Manchester, England). A fonte de raio-X foi uma AI KR com uma potência de 150 W. O espectro foi obtido com uma energia de passe de 15 eV. Todos os espectros foram conduzidos sob ultra-vácuo (~$10^{-9}$ Torr), utilizando uma bomba iônica. As amostras foram montadas sobre uma base de molibdênio com barras de cerâmica para fixação da amostra. A análise dos picos foi obtida pelo ajuste dos dados ao modelo de pico de Gaussian-Lorentzian. Previamente ao ajuste, o ruído de fundo (Shirley) foi subtraído dos dados por meio do software CASA XPS. A análise quantitativa de cada pico foi obtida pela divisão da área integrada dos picos.

## 4.5 - Medidas eletroquímicas

O perfil eletroquímico e a atividade dos eletrocatalisadores não suportados foram medidos por testes voltamétricos em uma célula de três eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi do tipo Ag/AgCl (Pineinst) e como contra-eletrodo foi utilizada uma tela de platina acoplada a um fio de platina. O eletrodo de trabalho foi preparado por camada ultrafina porosa para os catalisadores suportados em carbono. Para tal uma tinta catalítica foi preparada com 25 mg do catalisador (20 % Pt/C BASF), 5,0 mL de isopropanol e 1,0 mL de uma solução de Nafion® 5 % diluída em isopropanol. Essa solução foi misturada em um ultrassom pontual por 20 minutos, em ciclos de liga-desliga a cada 5 segundos. Uma alíquota de 10 µL dessa solução foi depositada em um eletrodo de carbono vítreo (Pineinst) previamente polido. Para o preparo do eletrodo de trabalho contendo os eletrocatalisadores não suportados, uma alíquota de 10 µL da suspensão contendo o

material foi depositada, da mesma maneira, sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo previamente polido.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de ácido sulfúrico $H_2SO_4$ 0,5 $MolL^{-1}$, na ausência ou presença de metanol (1 $MolL^{-1}$), usualmente com velocidade de varredura de 50 $mVs^{-1}$ no intervalo de potencial de -0,2 a 1,2 V vs. Ag/AgCl, embora outros intervalos tenham sido empregados dependendo da análise. Previamente às medidas, a célula eletroquímica foi purgada com nitrogênio por 30 minutos, a fim de se remover o oxigênio dissolvido no eletrólito. As medidas foram obtidas por meio de um potenciostato/galvanostato de cinco canais (VSP – Biologic).

### 4.5.1 – Redução do oxigênio

Foram realizadas medidas para a determinação da atividade catalítica frente à reação de redução do oxigênio (RRO) por meio de experimentos por varredura linear de redução do $O_2$, com eletrodos de disco rotativos em uma célula de três eletrodos. Os eletrodos foram formados pelo mesmo procedimento descrito na seção 4.5. No experimento, o oxigênio foi purgado na solução de $H_2SO_4$ 0,5 $MolL^{-1}$ por 30 minutos, sendo após ajustado o fluxo de gás e alocando-o um pouco acima da solução do eletrólito, a fim de se manter o fluxo de oxigênio, porém sem perturbar a solução pela presença de bolhas. Após o procedimento descrito, iniciou-se a medida a uma velocidade de varredura de 5,0 $mVs^{-1}$, sendo repetida para diferentes velocidades do eletrodo de disco rotativo (400, 625, 900, 1600 e 2500 rpm).

### 4.5.2 – Análise de Koutecky-Levich e cálculo do número de elétrons na RRO

Os dados obtidos para a reação de redução do oxigênio, por meio do eletrodo de disco rotativo, foram ajustados pelo modelo de Koutecky-Levich [10]. Para o ajuste dos dados, o valor da densidade de corrente foi selecionada no potencial de 0 V vs Ag/AgCl, para cada velocidade de rotação e para cada sistema catalítico estudado. Os dados obtidos foram analisados graficamente em função do inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação versus o inverso da densidade de

corrente. O resultado esperado para a análise da redução do oxigênio é uma reta, Sendo o seu coeficiente angular utilizado no calculo do número de elétrons envolvidos na reação. O calculo para o número de elétrons envolvidos é obtido por meio da resolução da equação 7, proposta por Koutecky e Levich [10].

$$n_e = 1 \Big/ \left(0{,}62 F A D_{O2}^{2/3} C_{02} \upsilon^{-1/6} \omega^{1;2} Tg\alpha\right) \quad (7)$$

na qual, $n_e$ corresponde ao número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday, A a área geométrica do eletrodo, $D_{02}$ o coeficiente de difusão do oxigênio na solução aquosa utilizada, ϑ a viscosidade cinemática, ω a velocidade angular e Tgα o coeficiente angular da reta obtida.

### 4.6 - Dissolução seletiva

O processo de dissolução seletiva para os nanofios de metal vítreo à base de platina foi realizado de acordo a metodologia previamente estabelecida no estudo de outras ligas metálicas vítreas à base de paládio. O processo foi conduzido por meio de voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 50 $mVs^{-1}$ no intervalo de potencial de -0.2 a 1.2 V vs. Ag/AgCl por um total de 2000 ciclos. A preparação do eletrodo de trabalho, bem como a configuração do eletrodo de referência e contra-eletrodo foram os mesmos descritos para as medidas de voltametria cíclicas descritas na seção 4.5 do presente trabalho.

O material foi analisado por TEM, HAADF, STEM e EDX ao início do processo, após 1000 ciclos e posteriormente após 2000 ciclos, com o objetivo de acompanhar a extensão sobre o processo de dissolução seletiva.

### 4.7 - Ensaios de durabilidade acelerados

Os ensaios de durabilidade acelerados utilizados no presente trabalho foram baseados em estudos prévios para a determinação da estabilidade de sistemas catalíticos não suportados. O ensaio também foi realizado por voltametria cíclica em meio de ácido sulfúrico 0,5 $MolL^{-1}$, tanto a temperatura ambiente como a

80 ºC. O teste consistiu em uma rotina composta por 25 ciclos iniciais gravados entre -0,2 e 1,2 V vs. Ag/AgCl, seguidos de mais 4 a 6 etapas alternadas, compostas de 500 ciclos entre 0,4 e 0,9 V vs. Ag/AgCl, seguidos de mais 25 ciclos gravados entre -0,2 e 1,2 V vs. Ag/AgCl. A velocidade de varredura permaneceu constante durante toda a rotina em 50 $mVs^{-1}$.

É importante ressaltar que o procedimento utilizado não traduz de forma completa a estabilidade do material quando utilizado em uma célula a combustível em condições reais de operação, mas apenas estabelece uma forma comum de comparação entre os distintos sistemas catalíticos estudados.

### 4.8 - Cálculo da área eletroquimicamente ativa (ECSA)

O cálculo da área eletroquimicamente ativa foi realizado a partir da integração dos picos do voltamograma associados à dessorção da monocamada de hidrogênio, excluindo-se o carregamento da dupla camada elétrica. Assumindo-se um valor de 220 $\mu Ccm^{-2}_{Pt}$ para a oxidação do hidrogênio atômico adsorvido em uma superfície lisa de platina [44, 59, 88]. Desse modo a equação 8 foi utilizada para o cálculo [49, 59]

$$ECSA = \left( \frac{Area / V_{scan}}{C_{Pt}.220} \right).100 \qquad (8)$$

na qual “A” corresponde a área calculada a partir da integração dos picos do voltamograma associados à dessorção da monocamada de hidrogênio, excluindo-se o carregamento da dupla camada elétrica; $V_{scan}$ corresponde à velocidade de varredura utilizada no voltamograma; $C_{Pt}$ corresponde a carga de platina utilizada, dada em miligramas de platina por centímetro quadrado; 220 $\mu Ccm^{-2}_{Pt}$ conforme descrito, é a carga associada ao processo de dessorção da monocamada de hidrogênio em uma superfície lisa de platina [10].

## 4.9 - Reações de substituição superficiais para os nanofios de metal vítreo a base de platina

As modificações superficiais realizadas nos nanofios de metais vítreos a base de platina objetivaram a inserção do rutênio sobre a superfície. As modificações foram realizadas por dois métodos distintos e tiveram como objetivo, em parte a elaboração de métodos para a inserção de componentes fora da composição de formação vítrea, e em parte à composição de um catalisador não suportado mais adequado à oxidação de metanol.

### 4.9.1 - Reação de troca galvânica para a inserção de rutênio

A reação de troca galvânica foi realizada em banho de ultrassom, mergulhando-se o disco de metal vítreo a base de platina contendo os nanofios moldados sobre sua superfície, em uma solução de tetracloreto de rutênio $HRuCl_4$, 0,8 $mMolL^{-1}$. A reação procedeu nestas condições por aproximadamente 4 horas a temperatura ambiente. Após, o disco de metal vítreo foi removido da solução e, de modo análogo ao procedimento descrito da seção 4.3.3 do presente trabalho, os nanofios modificados se desprenderam do suporte e permaneceram em suspensão. A separação dos catalisadores modificados foi feita por centrifugação a 2000 rpm por 5 minutos, sendo em seguida resuspensos em isopropanol para posterior caracterização.

### 4.9.2 – Eletrodeposição abaixo do potencial de redução para a inserção do rutênio

O procedimento para a inserção do rutênio pelo método da deposição abaixo do potencial de redução foi realizado por cronoamperometria em meia célula com três eletrodos, na mesma configuração utilizada para as medidas eletroquímicas. O eletrólito utilizado foi uma solução de ácido sulfúrico 0,5 $MolL^{-1}$ e tetracloreto de rutênio 0,8 $mMolL^{-1}$. O potencial aplicado para a inserção foi de 0,58 V vs Ag/AgCl por 10 minutos, conforme o procedimento indicado para a reação [89].

Além do procedimento descrito, um estudo prévio foi realizado, por voltametria cíclica, empregando uma velocidade de varredura de 5 $mVs^{-1}$, com o objetivo de se identificarem os picos associados à redução do rutênio sobre o material e assim determinar diferentes valores de potencial a serem utilizados na deposição cronoamperométrica. Os valores de 0,4; 0,6 e 0,7 V vs. Ag/AgCl, foram utilizados para a inserção do rutênio. Após o procedimento, o eletrodo de trabalho, contendo o catalisador modificado foi limpo, empregando-se 50 ciclos voltamétricos em solução de ácido sulfúrico 0,5 $MolL^{-1}$ entre -0,2 e 1,0 V vs. Ag/AgCl, a fim de se removerem resquícios de rutênio não reduzidos. Em seguida, o material foi avaliado quanto à sua atividade para a reação de oxidação do metanol, conforme descrito na seção 4.5 do presente trabalho.

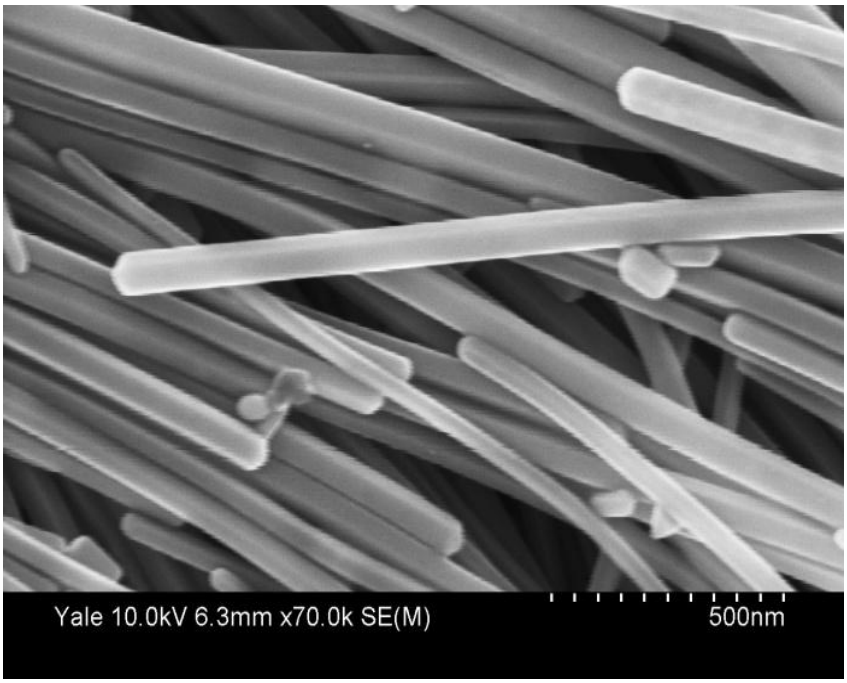
# 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 5.1 - Nanotubos de platina

### 5.1.1 – Síntese e caracterização dos nanotubos de platina

O primeiro sistema catalítico não suportado desenvolvido no presente trabalho foram os nanotubos de platina, cuja síntese foi fragmentada em duas etapas, a saber, a formação de nanofios de prata como substrato e o posterior recobrimento superficial pela platina. Ambas as nanoestruturas foram caracterizadas morfologicamente e suas dimensões verificadas por meio de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Análises de difração de elétrons também foram empregadas a fim de se examinar a estrutura cristalina dos materiais formados. Esta última análise é de grande importância para os nanofios de prata, cuja estrutura cristalina esperada deve ser a de um mono-cristal, devido ao método selecionado para a sua formação [44]. A mesma análise foi também conduzida para os nanotubos de platina a fim de se visualizar se a estrutura monocristalina dos substratos de prata repercutiria na estrutura da platina durante a redução. Imagens obtidas por HAADF e STEM utilizadas no mapeamento de elementos, também forneceram importantes parâmetros para o desenvolvimento da metodologia final. Assim, os nanofios de prata foram caracterizados quanto à sua formação. São apresentadas pela Figura 11 duas micrografias, uma de varredura (Fig. 11a) e outra de transmissão de elétrons (Fig. 11b), demonstrando a formação dos nanofios de prata, pelo método poliol, conforme descrito nas seções 4.1 e 4.2 da metodologia. É observada a formação de estruturas em forma de filamentos ou fios com diâmetros entre 40 a 90 nm, porém o diâmetro nas diversas sínteses realizadas variou entre 20 e 200 nm. Na Figura 11 ainda é apresentado o resultado para a análise de difração de elétrons, na qual pode ser visto um padrão típico para uma estrutura monocristalina, condizendo com o método de síntese e também com o reportado pela literatura[44, 54].

11ª




11b

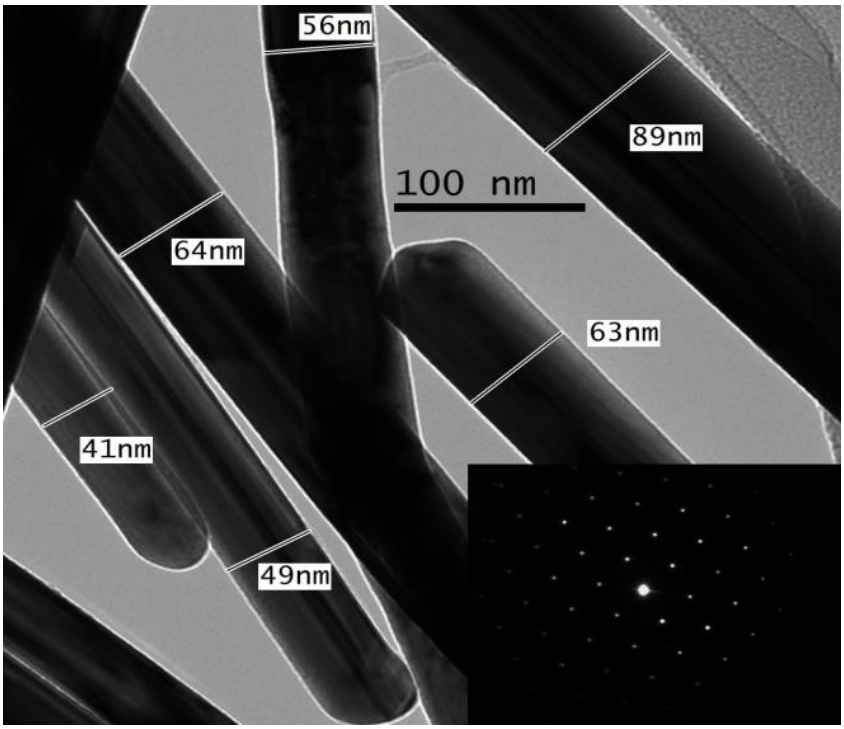



*FIGURA 11 - Micrografias elucidando a formação dos nanofios de prata. (a) Micrografia por varredura de elétrons. (b) Micrografia por transmissão de elétrons em conjunto com o padrão de difração de elétrons feitos por SAED.*

Como já mencionado, os nanofios de prata foram utilizados como substratos para a redução da platina sobre a sua superfície, formando assim os nanotubos de platina, sendo que a reação escolhida foi a de troca galvânica. Durante esta reação há a dissolução da prata superficial ao mesmo tempo em que a platina é reduzida sobre a superfície do substrato. Nela, o controle sobre a espessura do nanotubo formado e sobre a quantidade final de metal nobre reduzido difere intrinsecamente de um método de redução tradicional, uma vez que a quantidade inicial do sal precursor para o metal nobre não exerce, necessariamente, influência sobre a carga final do mesmo material reduzido, sendo um maior limitante da reação a área disponível para a redução do composto desejado.

A fim de se obter informações empíricas sobre o sistema reacional, um estudo para a cinética de substituição foi realizado através da leitura do potencial existente entre um eletrodo formado pelos nanofios de prata depositados sobre um eletrodo de carbono vítreo e o meio reacional, em função do tempo de reação. Os detalhes referentes ao procedimento são descritos na metodologia do presente trabalho. A leitura do potencial de circuito aberto em função do tempo para a reação de troca galvânica feita em meia célula com o eletrodo descrito é ilustrado pela Figura 12. O contínuo aumento do potencial indica a redução da platina à superfície dos nanofios de prata, enobrecendo a superfície até um patamar ser estabelecido. Caso os nanofios de prata sejam completamente recobertos pelo metal nobre, o potencial estabelecido pelo patamar deveria corresponder ao potencial de circuito aberto entre um eletrodo de platina e a solução contendo os íons de platina do meio reacional. Como o potencial resultante é uma função das atividades de todos os íons presentes no sistema, sua estimativa torna-se complexa. Foi possível correlacionar de modo empírico o potencial medido com o potencial resultante para a reação de substituição por meio de um eletrodo de platina pura inserido ao meio e gravada a leitura sobre o potencial de circuito aberto estabelecido. O resultado dessa análise também se encontra na Figura 12 e ilustra um valor próximo de potencial para o patamar resultante e o obtido com o eletrodo de platina pura.

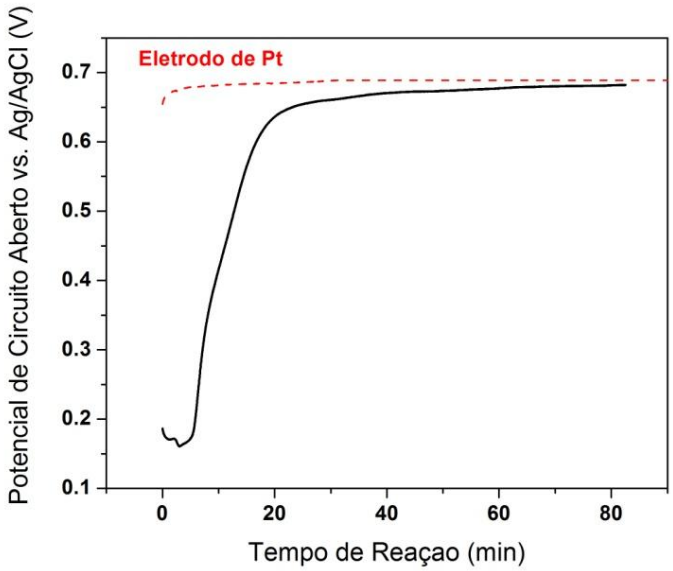


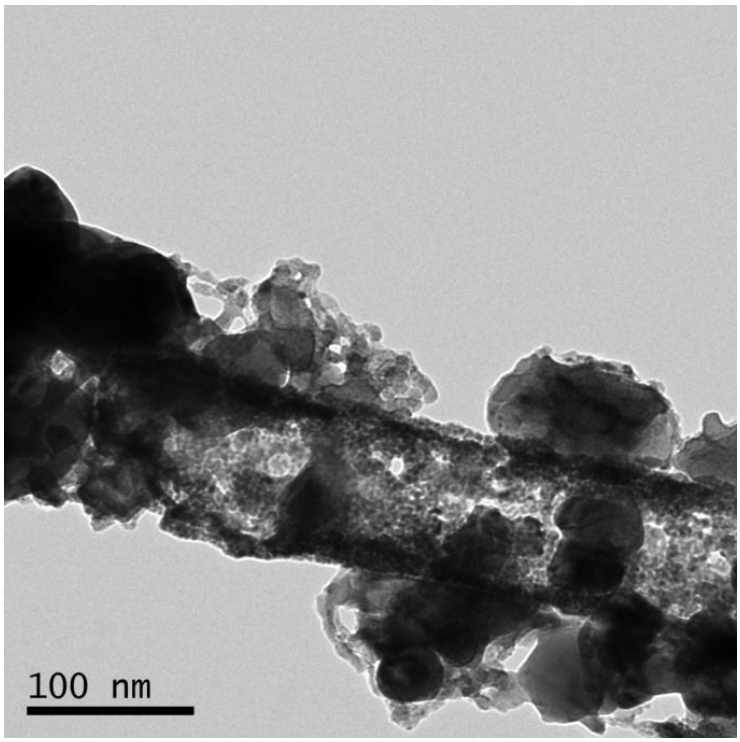

*FIGURA 12 - Leitura do potencial de circuito aberto durante a reação de troca galvânica entre a platina e a prata (linha contínua preta) e o resultado para a leitura do potencial de circuito aberto entre a solução e um eletrodo de platina pura (linha tracejada em vermelho).*

Utilizando-se como base o estudo cinético para a reação de substituição, a primeira batelada em suspensão foi produzida conforme descrito pela metodologia. O tempo de reação utilizando foi de 45 minutos, muito embora não tenham sido observadas mudanças na coloração do meio após os primeiros 5 minutos. O produto da reação foi então separado por centrifugação, como detalhado na seção experimental, e após analisado quanto à formação dos nanotubos. Os resultados da análise feita por transmissão de elétrons e por campo escuro anular, para melhor contraste e visualização da estrutura, são apresentados pela Figura 13. É possível visualizar duas importantes consequências do método anteriormente utilizado. A primeira diz respeito à formação de uma superfície irregular, que parecem ser partículas sobre a superfície dos filamentos, e a outra demonstra a formação de uma estrutura cilíndrica não maciça. Apesar do resultado não ser o almejado, com paredes espessas e irregulares, é interessante observar que uma estrutura oca foi produzida sem a necessidade de uma etapa posterior de lavagem com ácido nítrico, indicando que a prata localizada ao interior da estrutura tenha sido dissolvida durante a reação de troca galvânica. Tal resultado não esperado pode ser explicado pelo fato

de a platina possuir dois estados de oxidação estáveis, a saber, $Pt^{2+}$ e $Pt^{4+}$. Considerando-se que a valência inicial da platina para a reação foi a $4^+$, é plausível assumir que uma porcentagem da platina dissolvida presente tenha-se reduzido parcialmente de $4^+$ para $2^+$ na medida em que a prata foi oxidada de Ag para $Ag^+$ [49].

A fim de se analisar mais a fundo o resultado obtido, foi empregado o mapeamento de elementos para os compostos de interesse por difração de elétrons, buscando-se identificar a localização da platina e a da prata na nanoestrutura. O resultado da análise é apresentado pela Figura 14. Tal resultado provou ser de grande valia, uma vez que revelou o fato de que a superfície irregular vista nas análises de campo escuro e de transmissão de elétrons não era advinda da redução de platina, mas sim pela presença da prata, que como o resultado indica, redepositou sobre a platina. Tal redeposição poderia ser advinda da redução da prata presente no meio reacional. Devido à dissolução completa dos nanofios de prata, a concentração em solução tornou-se elevada, tornando o meio reacional mais saturado em $Ag^+$, ainda mais pelo fato da superfície do metal nobre reduzido não estar protegida por algum agente bloqueador durante a reação de troca, e assim, livre para catalisar a cristalização de outros elementos [51]. Alternativamente, a presença do cloreto poderia levar a formação de cloreto de prata, pouco solúvel, que poderia ser incorporado à estrutura durante a reação de troca galvânica. A fim de se determinar a composição da estrutura formada, uma análise por raio-X revelou a presença do cloro na estrutura, conforme pode ser visto pelo espectro apresentado pela figura 15, apontando assim para a formação do cloreto de prata. Na figura são indicados os picos associados às energias de emissão de raio-X nos níveis K e L para a prata a platina o cloro e o oxigênio. Nem todos os níveis são mostrados devido à limitações no espectro de energia medido.

13ª




13b

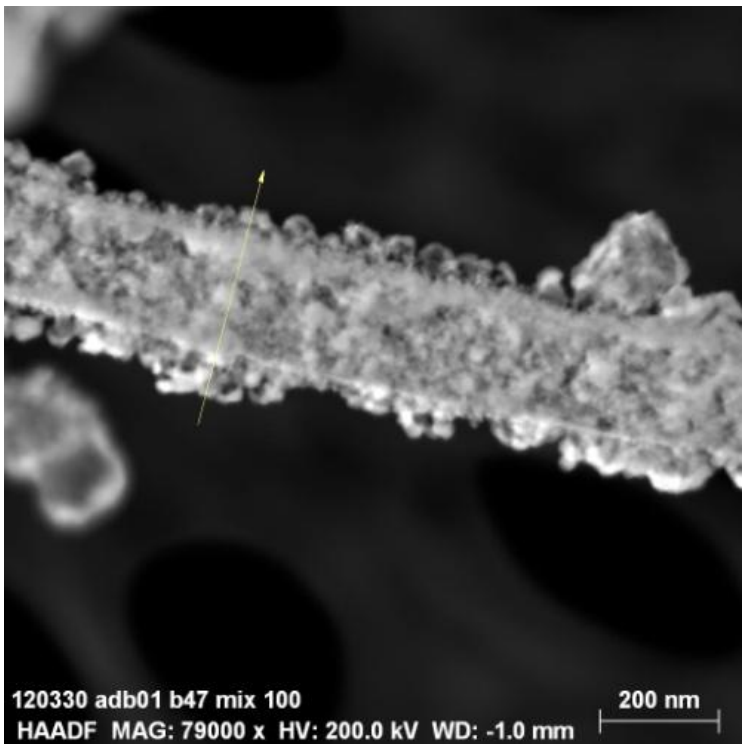
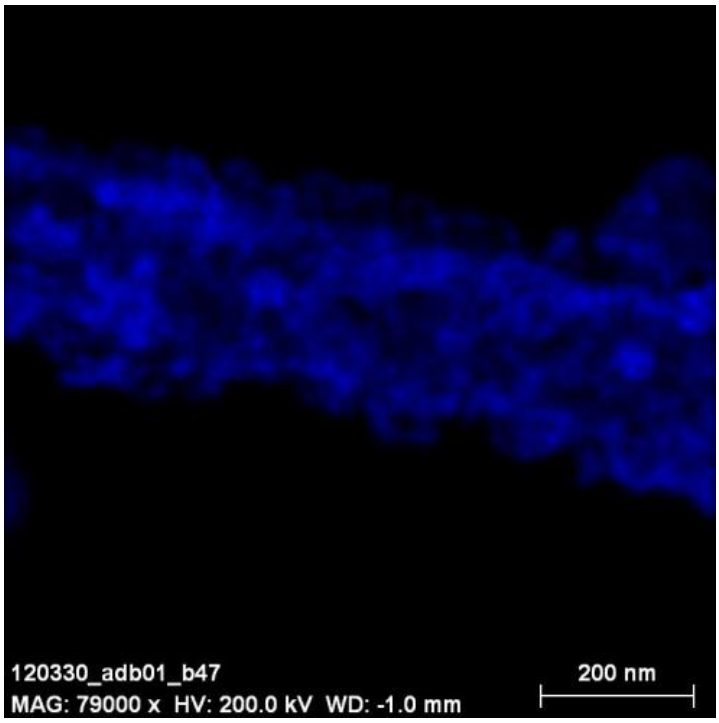



*FIGURA 13 - Micrografias elucidando a formação dos nanotubos de platina de forma irregular pela redeposição da prata durante a reação de troca galvânica (a) Imagem feita por TEM e (b) Imagem feito for HAADF.*

14a




14b

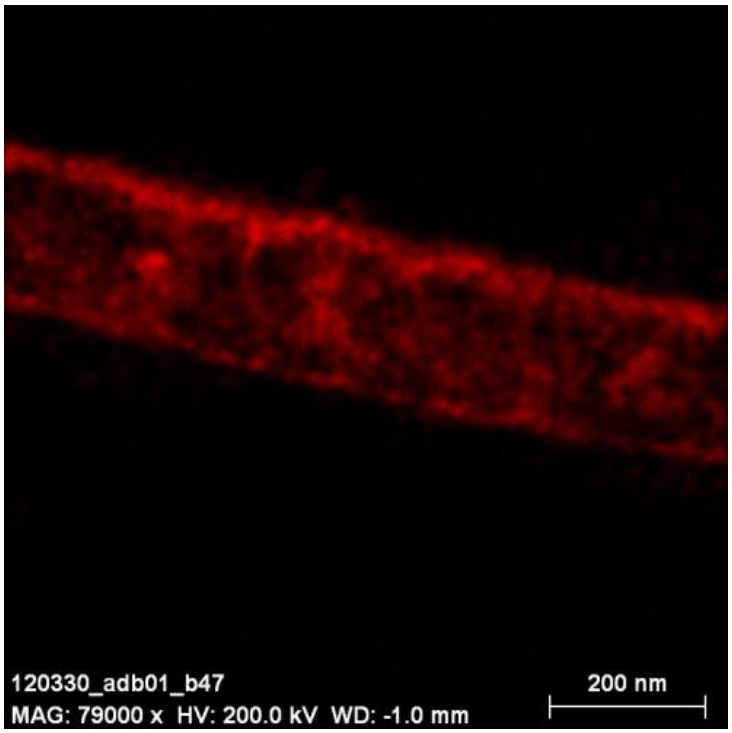



*FIGURA 14 - Mapeamento de elementos por difração de elétrons realizado sobre a estrutura resultante da reação de troca galvânica. (a) Em azul a prata e (b) Em vermelho a platina.*

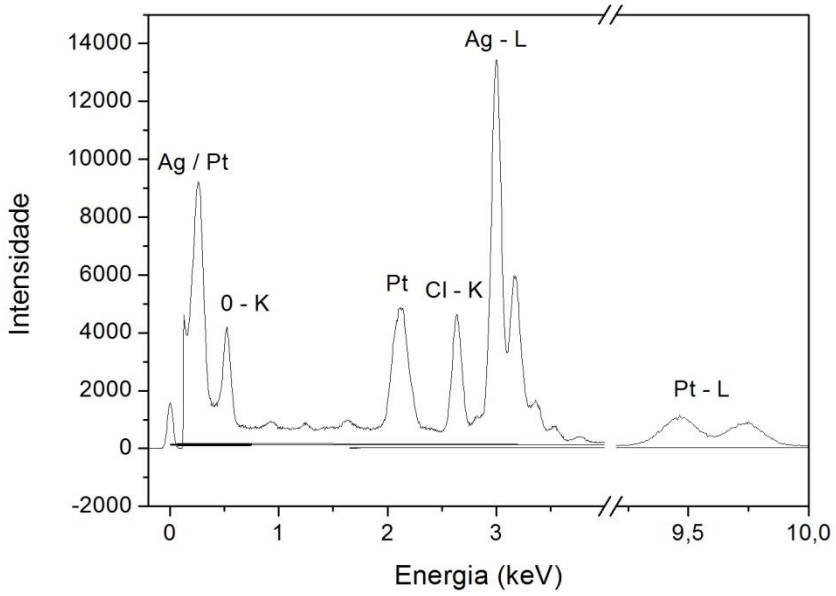



*Figura 15 - Espectro de raio-X obtido para o material sintetizado após a reação de troca galvânica entre os nanofios de prata e a platina. São apresentados os picos associados a Ag, Pt, Cl e O, nos níveis K e L, conforme indicados na figura.*

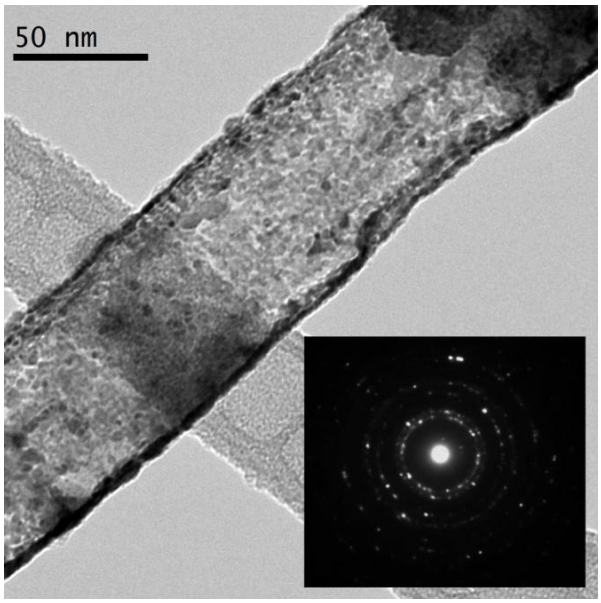
Ainda sobre o resultado das análises, é possível visualizar na Figura 14b a formação de um tubo de platina, no qual o metal nobre é apenas encontrado numa camada delgada ao redor da estrutura e cuja espessura de parede encontrou-se, significativamente, inferior ao visualizado pelas imagens de campo escuro e transmissão de elétrons mostradas pelas Figuras 13a e 13b. Desse modo, o método empregado levou a uma nanoestrutura dentro do que inicialmente era almejado para o catalisador não suportado. Porém, o resultado do mapeamento de elementos apontou a possibilidade de se modificar o meio reacional para reduzir o efeito da redeposição do cloreto prata e assim obter o catalisador não suportado em uma única etapa.

Além do resultado discutido, também foi observada a formação de agregados para o substrato de prata durante a reação de troca galvânica em solução, o que em muitas vezes levou a não exposição de toda a superfície dos nanofios e uma difícil dispersão do substrato para a síntese do catalisador não suportado. A solução encontrada para se resolver ou minimizar ambos os problemas

foi a adição de PVP ao meio reacional durante a troca galvânica. O polímero, possuindo uma forte afinidade com a prata reduzida, melhorou significativamente a dispersão dos nanofios, além de interagir com possíveis partículas de prata reduzidas que, de outro modo, poderiam ser integradas aos nanotubos, assim como indicado pelas Figuras 13 e 14.

Após a modificação do método, novas sínteses foram conduzidas e os produtos novamente analisados por transmissão de elétrons. É válido notar que apesar da interação do polímero com a superfície da prata, a mesma não foi bloqueada para a reação de troca galvânica, como demonstram os resultados experimentais. São apresentadas, pela Figura 16, duas micrografias de transmissão, em conjunto com a análise SAED para os nanotubos de platina formados utilizando-se o novo método proposto. É possível visualizar a formação da estrutura oca tubular esperada para a platina, e diferentemente do resultado anterior, a estrutura não apresentou vestígios de redepósitos de prata sobre a sua superfície, muito embora tenham sido encontradas partículas sólidas entre os nanotubos formados. Os nanotubos de platina apresentaram dimensões compatíveis com os respectivos substratos, e uma espessura de parede de apenas 5 nm. Entretanto, em contraste com a orientação de seu substrato, apresentaram uma estrutura policristalina. Além disso, a imagem da análise de transmissão permite visualizar a presença de poros na parede do nanotubo de platina em questão, o que em conjunto com as paredes delgadas, proporcionam uma alta área exposta do metal, assim como o almejado para o material.

16a




16b

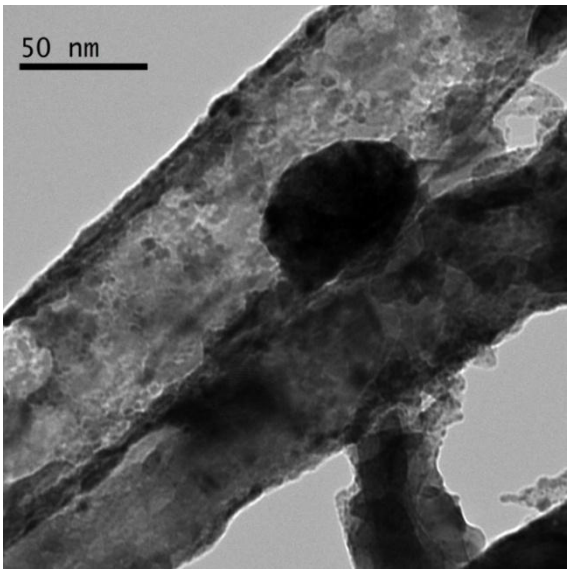



*FIGURA 16 – (a) e (b) Imagens de TEM para os nanotubos de platina após a reação de troca galvânica. (a) Imagem contendo análise SAED para a estrutura.*

A fim de se caracterizar eletroquimicamente as estruturas tubulares, o material sintetizado foi disperso em álcool isopropílico e assim formada uma tinta catalítica, sendo ela aplicada a um eletrodo de carbono vítreo para a formação do eletrodo final a ser estudado. A caracterização eletroquímica, cujo procedimento é detalhado na seção 4.5 do presente trabalho, foi feita pela comparação do perfil voltamétrico do material sintetizado com o típico perfil encontrado para a platina sob

as mesmas condições [90]. Ainda no que se refere à caracterização eletroquímica, foi realizada uma comparação entre os nanotubos sintetizados e um catalisador comercial suportado em carbono (20 % Pt/C BASF) com relação a atividade de cada amostra. O perfil voltamétrico de ambos os sistemas catalíticos normalizados pela quantidade de metal nobre envolvido são ilustrados pela Figura 17. A obtenção da carga de metal contida nos nanotubos, para cada reação, foi determinada por espectrometria de massa, seguindo o procedimento descrito na seção 4.4.1. Os resultados para as análises de ICP-MS são apresentados pela tabela 1 de forma comparativa entre diferentes sínteses realizadas em suspensão, com e sem a adição do PVP ao meio. Conforme ilustra a tabela 1, a adição do PVP possibilitou um aumento sobre a carga de platina incorporada, possivelmente devido a uma melhor dispersão da prata durante a reação de troca, expondo a superfície do substrato de modo mais efetivo.

*TABELA 1: resultados para a concentração da platina determinada por ICP-MS comparando diferentes sínteses realizadas, com e sem a adição de PVP.*

| Amostra | Concentração de Pt ($\mu gL^{-1}$) | wt Pt/ eletrodo ($\mu gcm^{-2}$) |
|---|---|---|
| Pt NT (Suspensão com PVP) | 86,1 | 17.6 |
| Pt NT (Suspensão com PVP) | 70,9 | 18,1 |
| Pt NT (Suspensão sem PVP) | 17,5 | 3,6 |

Os perfis voltamétricos ilustrados pela Figura 17 apresentam os picos característicos ao processo de adsorção e dessorção do hidrogênio sobre a superfície da platina, correspondendo à faixa de potenciais de -0,2 a 0,2 V vs Ag/AgCl. As regiões na faixa de potenciais de 0,2 a 0,6 V vs Ag/AgCl, na varredura anódica, e na faixa entre 0,2 e 0,4 V vs Ag/AgCl, na varredura catódica, consistem de processos não faradáicos em que o eletrodo se encontra idealmente polarizado. O discreto pico presente em 0,4 V no voltamograma para o catalisador suportado pode ser associado a um carregamento elétrico da superfície do suporte de carbono. A região que ocorre no intervalo entre 0,6 e 1,2 V vs Ag/AgCl, relaciona-se ao denominado sistema $Pt/O_2$. Nesta região, as correntes observadas na varredura anódica originam-se dos processos de oxidação superficial do eletrodo, inicialmente relacionados com a adsorção de $OH^-$ formado pela oxidação da água, e

posteriormente, em potenciais superiores, com a formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados [91].

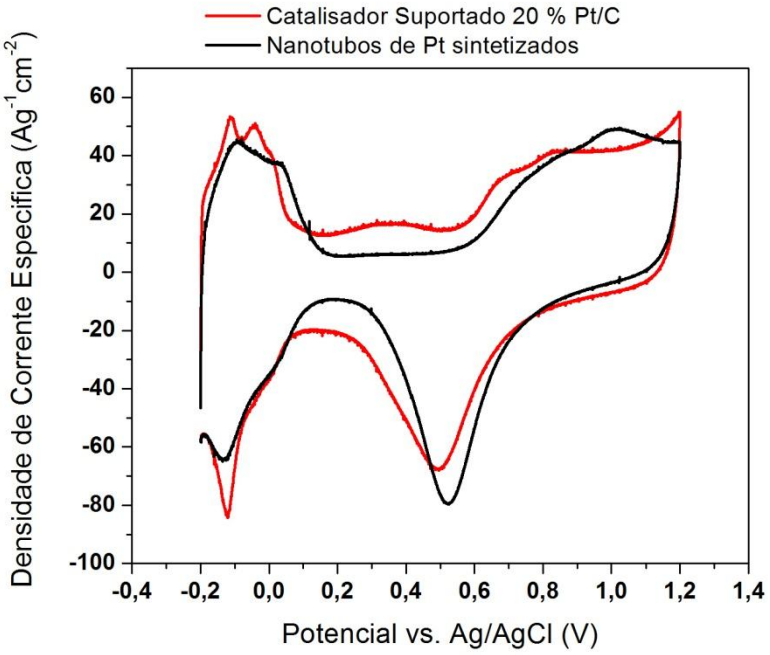



*FIGURA 17 - Perfis voltamétricos obtidos com velocidade de varredura de 50 $mVs^{-1}$ em meio de $H_2SO_4$ 0,5 $molL^{-1}$, comparando os nanotubos de platina com o catalisador comercial suportado, normalizados pela carga de metal nobre.*

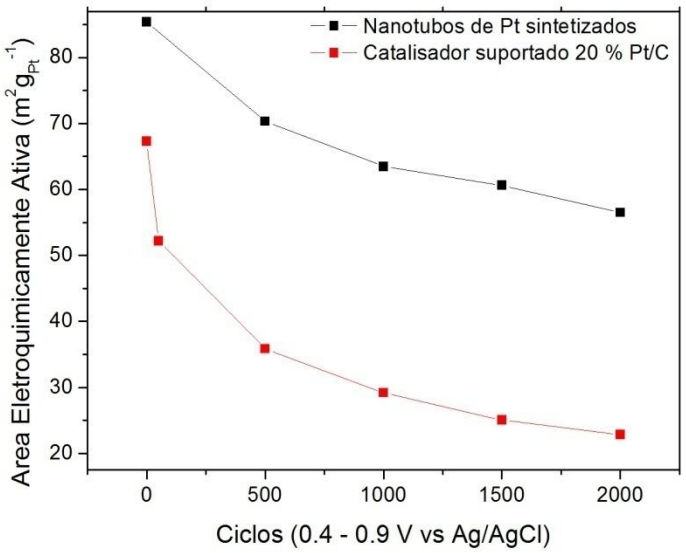
### 5.1.2 - Estabilidade dos nanotubos de platina

A fim de se medir a estabilidade almejada para a estrutura tubular, foram realizados testes de durabilidade acelerada (ADT) em meia célula, conforme descrito nos materiais e métodos e descritos pela literatura [44, 49, 59, 92]. A área eletroquimicamente ativa (ECSA) foi computada pela integração dos picos de dessorção do hidrogênio, excluindo-se o carregamento da dupla camada elétrica e normalizados pela carga de metal presente [44, 59]. O mesmo experimento foi realizado para o catalisador comercial suportado (20 % Pt/C BASF) para fins comparativos. É ilustrado pela Figura 18 o comportamento de cada sistema para diferentes temperaturas, aonde a ECSA é apresentada em função do número de ciclos empregados. Como já mencionado, devido à aplicação desejada para o catalisador atuar em células a combustível poliméricas de alta temperatura, o teste de ciclagem comparativo realizado a temperaturas mais altas promove um

importante resultado. É válido mencionar que um teste semelhante em uma solução 50 % $H_3PO_4$ foi também realizado. Entretanto, a fim de se manter uma base comparativa com os dados obtidos a temperatura ambiente, manteve-se a solução padrão de ácido sulfúrico para fins comparativos em relação ao mecanismo de perda de área ativa envolvido.

Os resultados elucidados pela Figura 18 demonstram duas características importantes sobre o material. A primeira refere-se à área ativa inicial de cada sistema catalítico, aonde se pode ver que a estrutura tubular possui uma maior superfície efetivamente exposta do metal para as reações eletródicas, computando 83 $m^2g_{Pt}^{-1}$ contra 67 $m^2g_{Pt}^{-1}$ proveniente do catalisador comercial suportado. Estudos semelhantes na literatura demonstram valores entre 55 e 65 $m^2g_{Pt}^{-1}$, para catalisadores suportados semelhantes ao selecionado neste trabalho [50, 93]. Embora o valor encontrado esteja um pouco acima da faixa indicada, ainda está em coerência com a literatura. A segunda característica diz respeito a maior estabilidade do sistema catalítico composto pelos nanotubos quando submetidos ao teste de durabilidade acelerada proposto. Percentualmente, o catalisador comercial demonstrou uma redução em 66 % de sua área ativa inicial ao passo que para o catalisador sintetizado a redução foi de 32 % (Figura 18a). Tal efeito torna-se ainda mais evidente no experimento realizado a 80 ºC (Figura 18b). Nele a perda sobre a área eletroquimicamente ativa computada para os nanotubos de platina foi de 78 %, após 3000 ciclos, e a perda computada para o catalisador suportado pôde apenas ser acompanhada até 1500 ciclos. Após esta marca, nenhum pico referende à dessorção da monocamada de hidrogênio pôde ser visualizado. Tal resultado também evidencia o aumento exponencial em relação ao processo de aglomeração/dissolução das nanopartículas de platina.

18a




18b

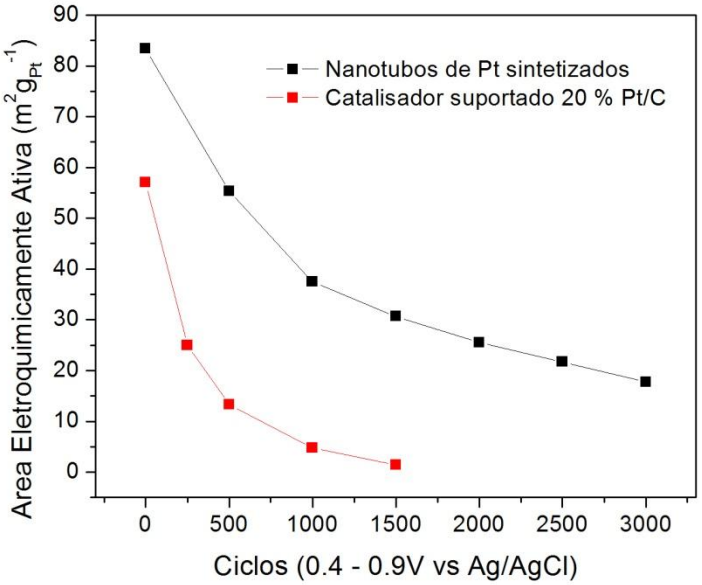



*FIGURA 18 - Perda da ECSA calculada durante os testes de durabilidade acelerados (a) Experimento realizado a temperatura ambiente (21 ºC) e (b) Experimento realizado a 80 ºC.*

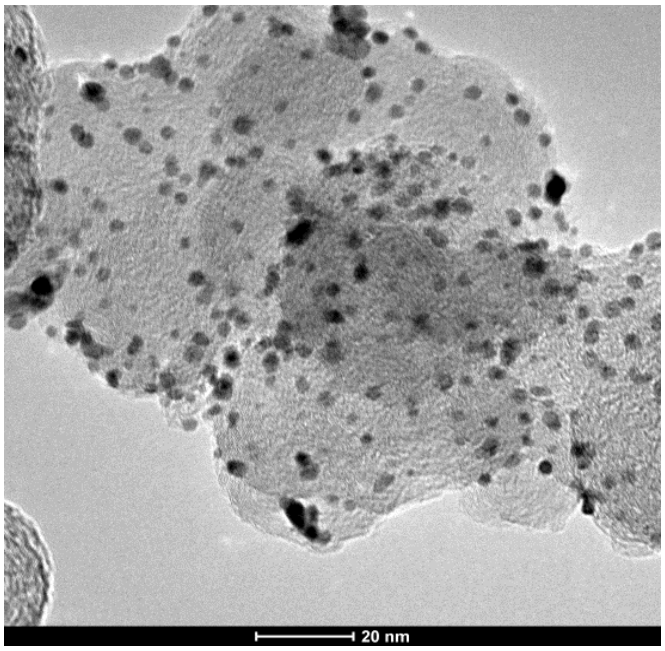
O segundo experimento realizado a 80 ºC acarretou numa maior perda da área ativa advinda das condições mais severas do segundo teste proposto em ambas as arquiteturas. Pode-se ver que após 1500 ciclos não houve mais picos correspondentes aos processos de adsorção/dessorção do $H_2$ para o catalisador suportado, motivo pelo qual o cômputo da ECSA não é mostrado após 1500 ciclos. Em comparação, o catalisador não suportado registrou uma perda de 79 % atingindo um valor de 17,7 $m^2 g_{pt}^{-1}$. Embora tenha havido uma grande perda em sua área ativa, muito provavelmente devido à lixiviação do metal, quando comparado ao sistema catalítico suportado a sua estabilidade mantém-se superior.

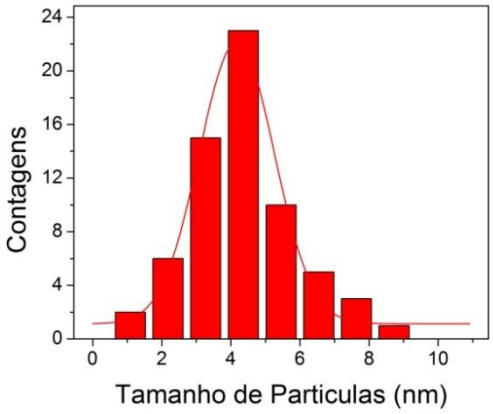
É válido, entretanto, traçar uma perspectiva sobre os valores encontrados, embora os resultados apontem uma significativa melhora do sistema catalítico composto pelos nanotubos de platina. O fato de a área ativa estar disposta em uma configuração densa e interconectada, a difusão dos gases reagentes pode representar um novo desafio a esse tipo de configuração catalítica caso seja aplicada a um eletrodo difusor de gás. Apenas a inserção de uma nova arquitetura em um sistema desenvolvido para catalisadores suportados poderá não ser compatível, necessitando uma otimização e formulação de técnicas para a confecção de eletrodos efetivos.

A fim de se identificar a principal causa da perda de área ativa, as amostras foram analisadas por transmissão de elétrons, cujo resultado é apresentado pelas Figuras 19a (anterior ao teste) e 19b (após). Como pode ser visto pela comparação entre ambas, houve um aumento significativo no tamanho das partículas metálicas. Nas Figuras 19a e 19b são também ilustradas a distribuição do tamanho de partículas computadas a partir das micrografias de transmissão em diferentes regiões da amostra.

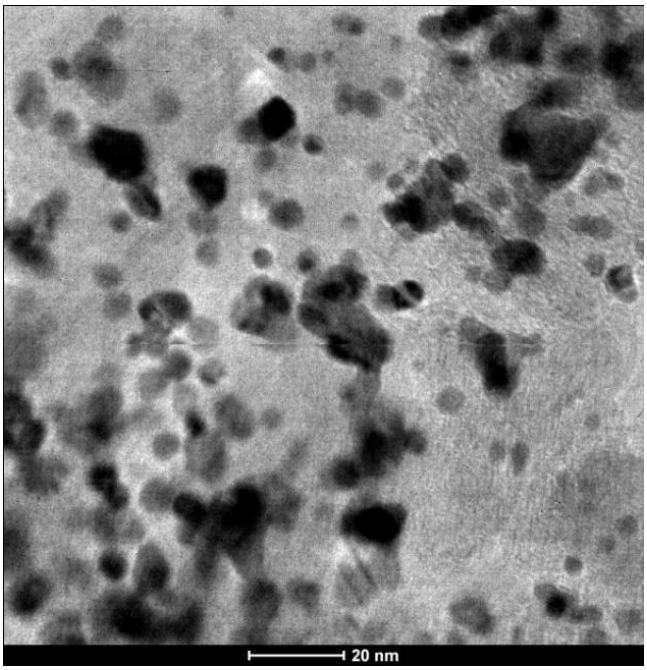
O tamanho das partículas metálicas presentes no catalisador suportado após os testes de durabilidade acelerados variou entre 4 e 15 nm, variação esta significativamente superior ao tipicamente encontrado para o catalisador em questão, anterior aos testes, cujo diâmetro de partícula encontra-se entre 2 e 8 nm, demonstrando assim a aglomeração do catalisador suportado BASF após os testes de durabilidade acelerados.

19a




19b



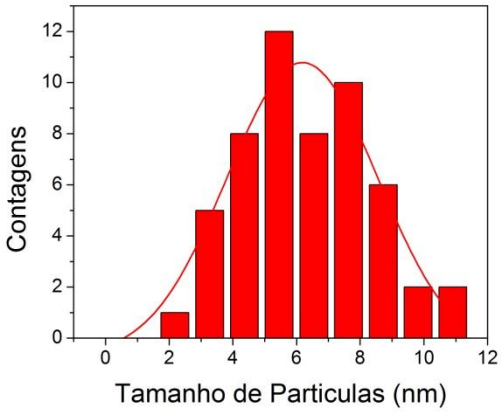
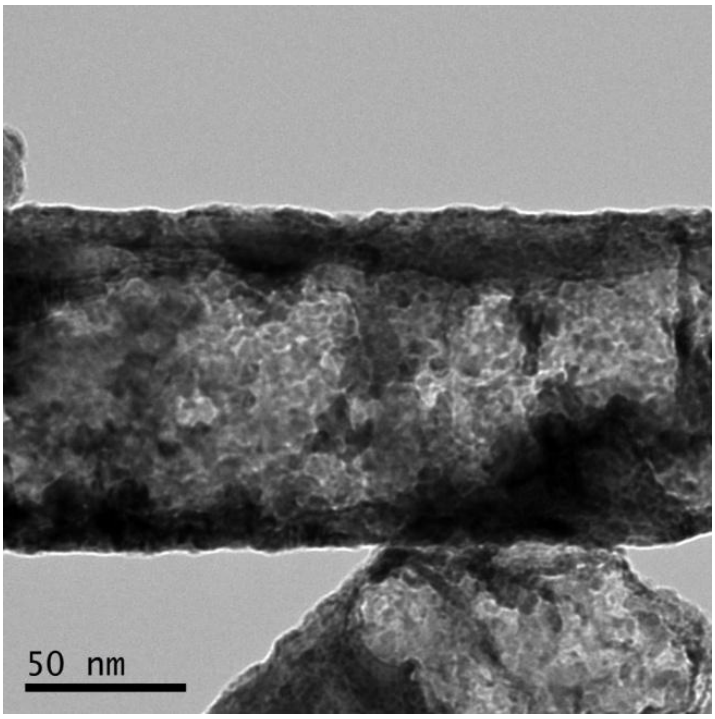




*FIGURA 19 - Micrografias de transmissão comparativas para o catalisador comercial suportado (20 % Pt/C BASF) utilizado anterior (a) e posteriormente (b) ao ensaio de durabilidade acelerado, acompanhadas de seus respectivos histogramas de distribuição dos tamanhos de partículas.*

Como pode ser visto pelas imagens de transmissão e pela distribuição apresentada pela Figura 19, as nanopartículas de platina presentes no catalisador comercial possuíram um diâmetro variando entre 2 e 12 nm, sendo que a maioria das partículas encontrou-se entre 6 e 7 nm, valores esses significativamente acima dos 2 a 5 nm encontrados para o catalisador antes dos testes de durabilidade acelerados. Tal resultado era esperado e de acordo com o reportado pela literatura em testes de durabilidade acelerado semelhantes, tanto realizados em baixa como em alta temperatura [31, 33-34, 44, 47, 94]. Um efeito semelhante também é visto em testes de longa duração realizados em célula, em que após 500 horas de operação a aglomeração do catalisador também é apontada como uma das principais causas de perda de rendimento do sistema [31].

A mesma técnica foi empregada para os nanotubos de platina, comparando-se as micrografias do material anterior e posteriormente ao experimento de durabilidade acelerada. Na Figura 20 são apresentadas as micrografias de transmissão do catalisador não suportado nos pontos mencionados. Como se pode ver, não houve uma mudança significativa em relação à conformação inicial do material, muito embora seja difícil uma avaliação mais objetiva apenas olhando-se para micrografias em uma estrutura complexa, onde é difícil visualizar mudanças estruturais, a menos que drásticas. Contudo, o resultado para a morfologia dos nanotubos de platina, após experimentos de durabilidade acelerados, vão de encontro com o computado para a variação da sua área ativa.

20ª




20b

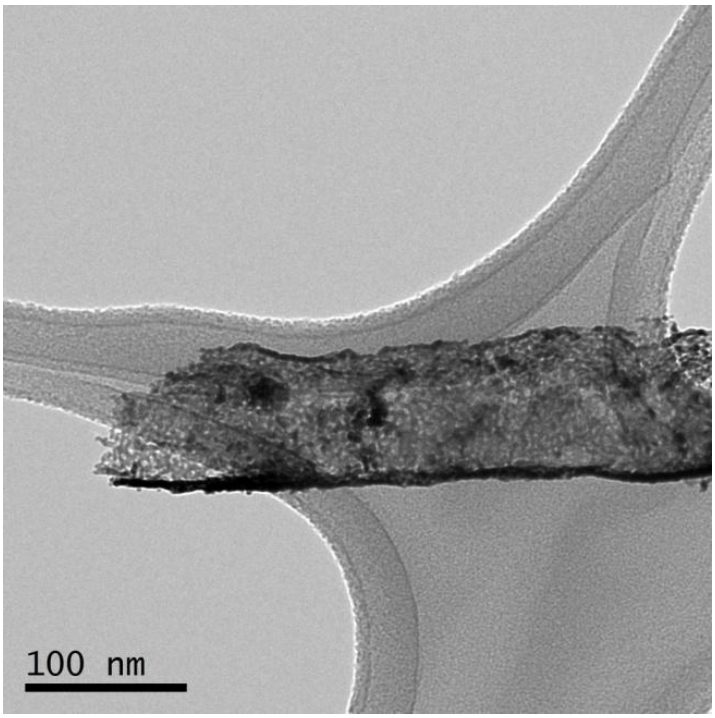



*FIGURA 20 - Micrografias de transmissão para os nanotubos de platina anterior (a) e posteriormente (b) ao ensaio de durabilidade acelerado.*

### 5.1.3 - Estabilidade para a reação de redução do oxigênio e os nanotubos de platina

Na literatura, em relação às células a combustível, há uma constante busca por eletrocatalisadores capazes de conduzirem a reação de redução do oxigênio de forma mais eficiente, uma vez que ela é a etapa limitante da reação global representando a maior fonte de sobrepotenciais em células de hidrogênio [1, 95-96]. Além de uma alta atividade desejável ao catalisador, ele também deve ser capaz de mantê-la durante centenas de horas de operação [1, 78]. A estabilidade de sistemas catalíticos para a RRO é usualmente reportada na literatura como um fator crítico para a maioria dos materiais empregados [78]. Tal fato não é inesperado uma vez que a presença do oxidante em condições de baixo pH e temperatura elevada são favoráveis à formação de óxidos na superfície dos catalisadores, o que acarreta em perda de atividade para a maioria dos materiais empregados [96]. Desse modo é imperativo na caracterização de um eletrocatalisador empregado para a reação de redução do oxigênio, não só a determinação da sua atividade, mas também a sua estabilidade.

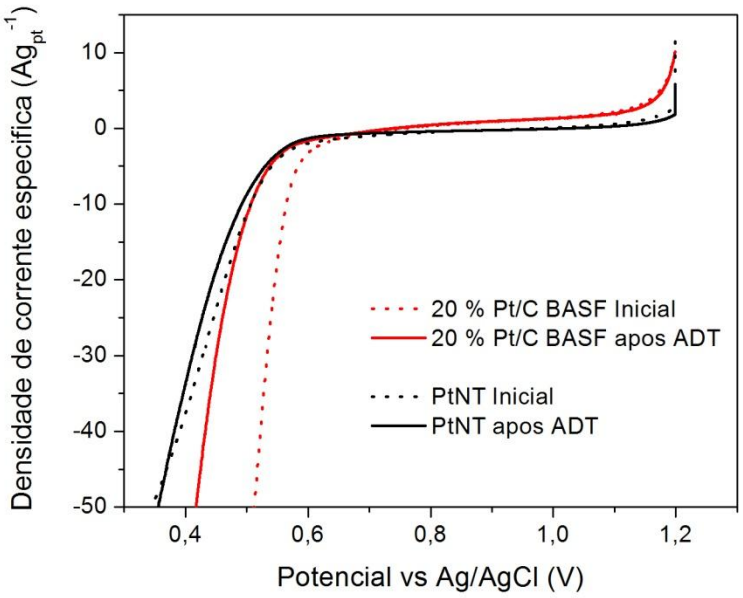
Os nanotubos de platina foram estudados em relação a sua atividade para a redução do oxigênio, seguindo a metodologia descrita para a reação. A fim de se também analisar a estabilidade do material frente à reação, o experimento de durabilidade acelerada empregando 2000 ciclos, foi novamente empregado, e em seguida, reavaliada a atividade para a redução do oxigênio. Os resultados obtidos para os experimentos descritos são ilustrados pela Figura 21 comparando-se os dados para o eletrocatalisador vítreo e o eletrocatalisador suportado em carbono. As varreduras de potencial para a redução do oxigênio foram normalizadas pela carga de metal nobre empregada, a fim de se estabelecer uma comparação quanto a atividade da platina em cada configuração.

Como pode ser visto pela Figura 21a, o catalisador suportado sofreu um deslocamento de potencial em cerca de 50 mV para menores valores após o teste de durabilidade acelerada, indicando um maior sobrepotencial para a reação após o experimento. Já o deslocamento registrado para o catalisador não suportado foi

desprezível, elucidando a estabilidade de sua arquitetura no meio reacional. O ajuste dos dados no equacionamento de Koutecky-Levich feito para ambos os sistemas catalíticos, indicando como 3,89 o número de elétrons envolvidos na redução do oxigênio para o catalisador suportado recém-preparado. Valor este de acordo com a literatura para a platina [91, 97-99]. Após o teste de durabilidade, um valor similar, de 3,78, foi obtido. Já o valor calculado para o catalisador não suportado foi de 5,72 e 5,68 elétrons para o eletrodo recém-preparado e após o ensaio de durabilidade, respectivamente. Tal valor excede os 4 elétrons usualmente reportados pela literatura para a rota direta de redução do oxigênio [95, 100-101] e pode indicar a presença de reações paralelas, como a influência da própria prata dissolvida no meio advinda da superfície do catalisador e removida durante os primeiros ciclos voltamétricos.

Erros experimentais e limitações em relação à análise do eletrodo de disco rotativo impedem apreciações mais aprofundadas sobre os mecanismos envolvidos na redução do oxigênio [100] e também fogem aos objetivos deste trabalho. Dessa forma os resultados ilustrados pela Figura 21b encontram uma validade primariamente comparativa. Os decréscimos em relação à inclinação dos dados ajustados na Figura 20b também foram análogos para os catalisadores suportados e os nanotubos de platina, indicando que a influência do experimento na atividade catalítica foi similar em ambos os casos.

21a




21b

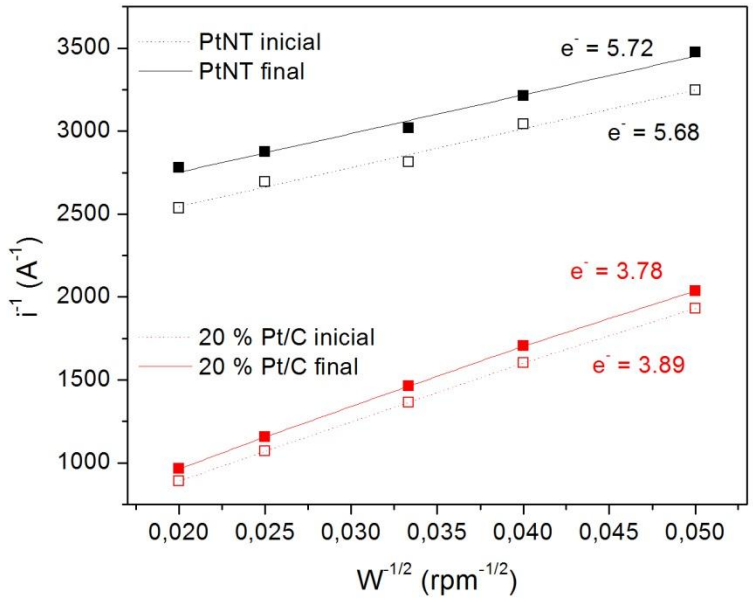



*FIGURA 21 - Resultados comparativos obtidos para a reação de redução do oxigênio antes e após os testes de durabilidade acelerados para os nanotubos de platina e o catalisador comercial suportado BASF (20% Pt/C) (a) curvas obtidas por varredura linear de potencial. (b) resultados dos dados ajustados no equacionamento de Koutecky-Levich e o número de elétrons calculados para cada reação.*

## 5.2- Nanofios compostos por metais vítreos a base de platina.

Outra estratégia para a elaboração de eletrocatalisadores não suportados de alta área superficial, desenvolvida no presente trabalho, foi à confecção de catalisadores nanoestruturados à base de metais vítreos contendo platina (Pt-BMG: *Platinum - Bulk Metallic Glass*). Diferentemente da rota química empregada na obtenção dos nanotubos de platina, o processo mecânico de nanoimpressão foi empregado fazendo uso das propriedades termoplásticas intrínsecas de ligas amorfas ou vítreas, conforme discutido na introdução e descrito na seção experimental. Essa abordagem é semelhante às práticas de confecção em larga escala de dispositivos eletrônicos comuns à indústria de semi-condutores, permitindo o controle sobre a formação da liga de modo macroscópico anteriormente à formação das nanoestruturas [59-60, 102].

Em um trabalho realizado previamente pelo grupo de pesquisa em Yale, já havia sido revelado o potencial de tais nanoestruturas como eletrocatalisadores para células a combustível, podendo contornar a perda de rendimento associada à aglomeração em eletrocatalisadores suportados [59]. Porém, apesar do caráter inovador no que diz respeito ao processo de formação dos nanofios, a área superficial ativa disponibilizada por tais nanoestruturas não foi capaz de compor um sistema catalítico que pudesse atingir as demandas em relação à carga de metal nobre necessária, uma vez que o metal nobre localizado no interior dos nanofios formados encontrava-se inacessível aos reagentes. A fim de se compor um sistema catalítico que pudesse expor o metal nobre localizado no interior das nanoestruturas formadas, a composição da liga amorfa foi modificada de modo a promover a dissolução seletiva de elementos presentes na liga, a fim de se criar uma arquitetura porosa através de toda a estrutura dos nanofios confeccionados, e assim aumentar a área ativa às reações eletródicas, conforme discutido na introdução.

Os resultados referentes à formação e caracterização dos nanofios compostos por metais vítreos à base de platina, bem como a discussão sobre o processo de dissolução seletiva em função da composição das ligas amorfas e os

respectivos impactos sobre o desempenho dos eletrocatalisadores, são discutidos nas próximas seções.

### 5.2.1- Formação dos nanofios de metal vítreo à base de platina.

Os nanofios de metal vítreo foram obtidos por um processo de moldagem a partir da liga de platina amorfa ou vítrea, como já descrito na seção experimental. Durante a execução do trabalho também foram exploradas as extensões permitidas por tal processo de moldagem. Isto é, quais diâmetros e comprimentos seriam possíveis para a formação dos nanofios, variando-se o tempo, pressão e a temperatura de moldagem. Nanofios com diâmetros reduzidos e maior comprimento foram priorizados, a fim de se maximizar a relação área superficial/carga de metal nobre empregado e assim reduzir a quantidade de material necessária para um posterior sistema catalítico.

Como esperado, a dificuldade no processo de moldagem aumentou de forma significativa com a diminuição dos poros, resultando em uma metodologia pouco reprodutível para os menores diâmetros testados, com cerca de 15 nm. Apesar da dificuldade do processo, foi possível a formação das nanoestruturas com uma variedade de diâmetros. A obtenção de maiores comprimentos foi atingida prioritariamente pelo aumento do tempo de moldagem. É válido mencionar que o aumento na temperatura não demonstrou ser um meio eficaz para melhorar o processo de moldagem devido à forte tendência de cristalização da liga a temperaturas mais elevadas, cessando o escoamento [60, 65, 103]. Na Figura 22 são ilustradas, por meio de micrografias, algumas variações das nanoestruturas formadas para a liga amorfa Pt-BMG.

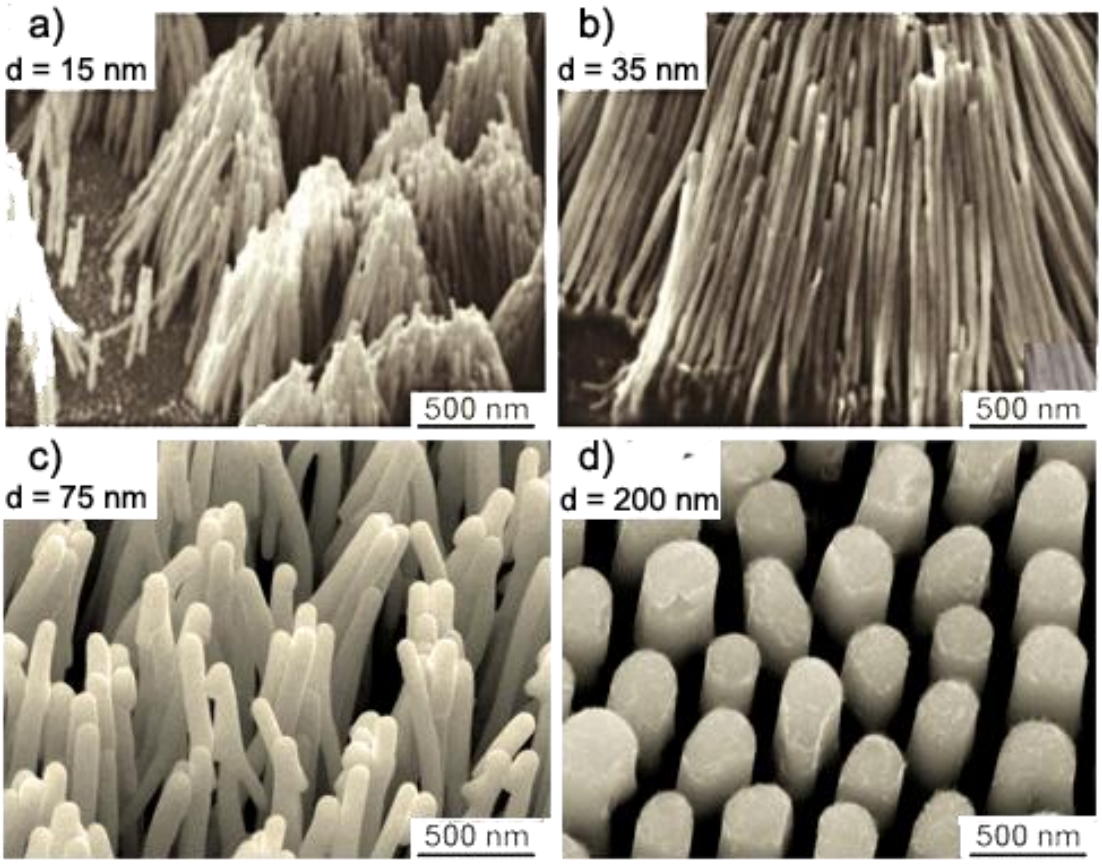



*FIGURA 22 - Micrografia (SEM) feita na superfície do disco de Pt-BMG após a moldagem ilustrando a formação dos nanofios sobre o disco com diferentes diâmetros médios (a) 15 nm (b) 35 nm (c) 75 nm e (d) 200 nm.*

Apesar de a melhor conformabilidade ter sido identificada para a liga amorfa cuja composição foi $Pt_{57,5}Cu_{14,7}Ni_{5,3}P_{22,5}$ denominada Pt-BMG(57), tal liga não apresentou um mecanismo de dissolução seletiva de forma contínua, cuja extensão pudesse permitir a exposição do metal nobre do interior da estrutura, como será melhor discutido adiante durante a caracterização do processo corrosivo. Desse modo, evidenciou-se a necessidade de uma composição distinta para a liga amorfa, a fim de se obter a formação de nanoporos através de sua estrutura, e desse modo atingir uma área ativa superior ao que seria possível, apenas por meio da otimização entre diâmetro e comprimento dos nanofios.

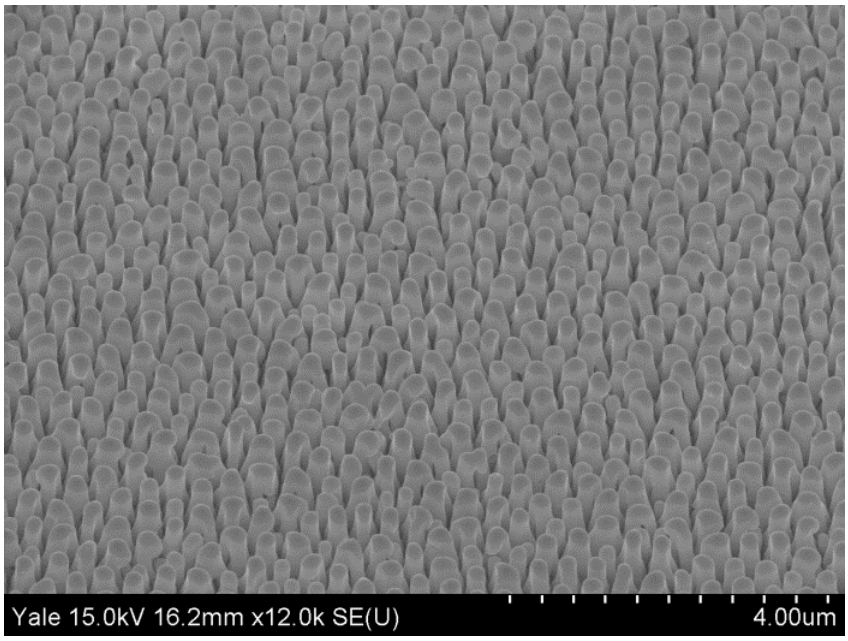
Conforme discutido na introdução do presente trabalho, a composição da liga de platina amorfa foi modificada a fim de se encontrar um possível equilíbrio entre formação vítrea, conformabilidade adequada da liga para a aplicação desejada

e a formação de nanoporos através de sua estrutura. A discussão sobre a ação combinada de tais propriedades e como a liga foi modificada é abordada de modo mais completo na seção subsequente.

O mesmo estudo para a conformabilidade em relação à segunda composição proposta para a liga amorfa de platina ($Pt_{42.5}Cu_{27}Ni_{9.5}P_{21}$) como esperado, demonstrou ser menos flexível quanto aos possíveis diâmetros para o processo de moldagem. É válido mencionar que, conforme discutido na introdução, diâmetros menores do que aproximadamente 30 nm têm o potencial de barrar o processo de formação dos nanoporos, desse modo é desejável que os nanofios formados tenham um limite em relação à busca por diâmetros reduzidos. O processo de moldagem para a liga contento 42,5 % de platina, entretanto, não necessitou de uma preocupação com o fato acima discutido uma vez que o menor diâmetro moldado de forma reprodutível foi em torno de 100 a 150 nm. As imagens de microscopia eletrônica de varredura feitas no disco do material após a moldagem e dissolução do molde de alumínio anodizado, mostradas pela Figura 23, ilustram a formação das nanoestruturas alinhadas na superfície.

Após a formação dos nanofios, o disco moldado foi submetido a um banho em ultrassom para remoção dos mesmos, conforme descrito pela metodologia do presente trabalho. Na Figura 24 é ilustrado o desprendimento dos nanofios por meio de duas micrografias feitas na superfície do disco após o processo. Como pode ser visualizado, houve a ruptura próxima à base dos nanofios e ao plano do disco, o que resultou no desprendimento dos mesmos. Entretanto, nem todas as nanoestruturas foram removidas ou se partiram no mesmo ponto, necessitando assim de uma etapa posterior de polimento do disco de metal vítreo para que o mesmo pudesse ser remoldado em uma nova batelada de nanofios.

23a




23b

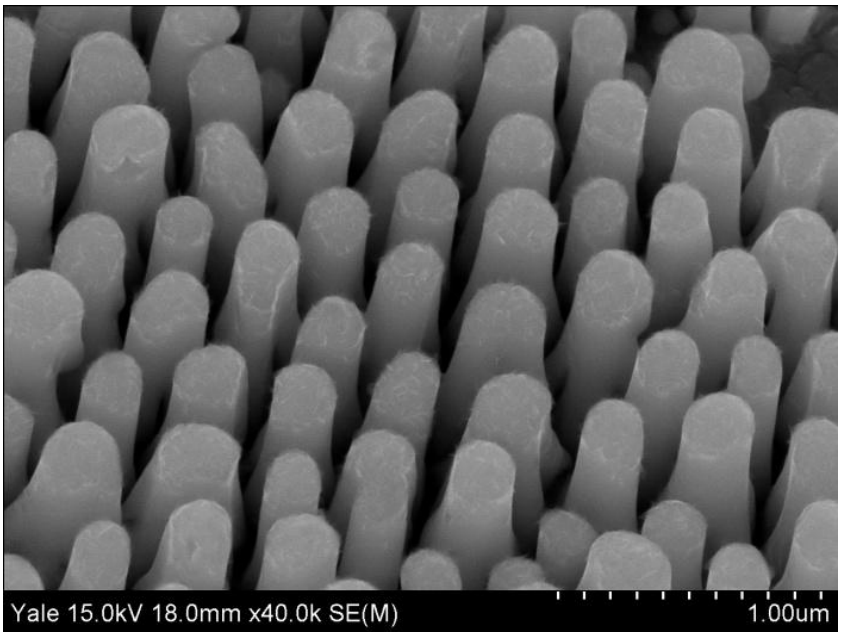
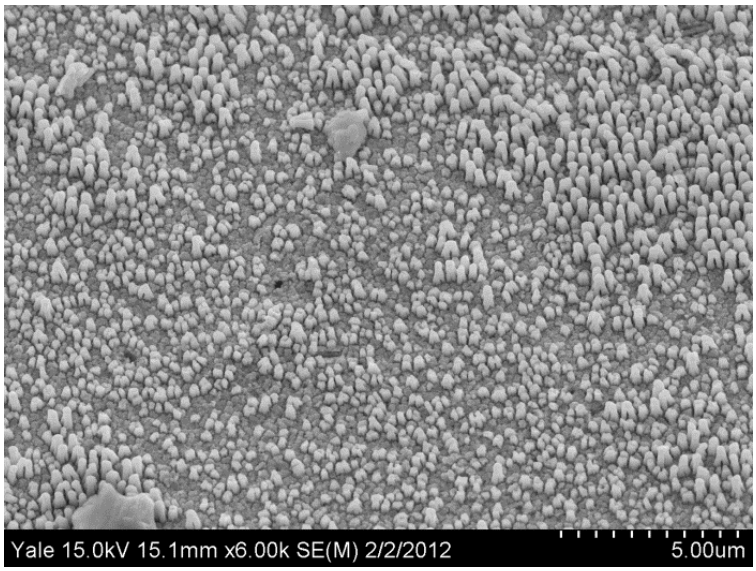



*FIGURA 23 - Micrografia (SEM) feita na superfície do disco de Pt-BMG(42) após a moldagem ilustrando a formação dos nanofios sobre o disco. (a) menor magnificação, (b) nanofios em maior detalhe.*

24a




24b

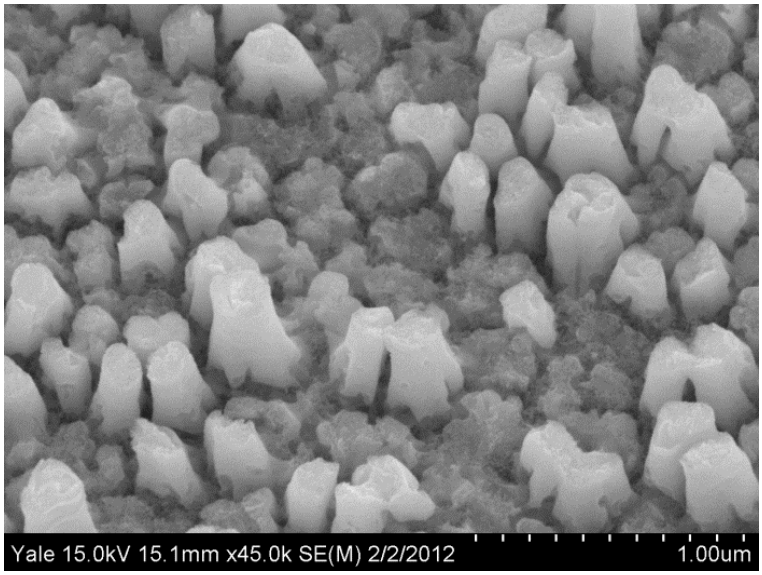



*FIGURA 24 - Micrografia (SEM) feita na superfície do disco de Pt-BMG(42) após o processo de remoção dos nanofios moldados, por banho em ultrassom. (a) menor magnificação, (b) detalhe sobre o local de ruptura/desprendimento dos nanofios.*

### 5.2.2 - Modificação da liga e impactos sobre a dissolução seletiva.

Conforme já discutido na introdução sobre os tipos de processos corrosivos, baixas frações molares de metais nobres e amplas diferenças entre os potenciais padrões de redução facilitam a dissolução seletiva e a formação de nanoporos ao invés da passivação da superfície [61, 83, 86]. A fim de se propor uma

liga cujo processo de corrosão levasse a formação de nanoporos através de toda a sua estrutura, procurou-se sintetizar uma liga contento uma quantidade reduzida de platina, mas que ainda fosse um formador vítreo e apresentasse um alto grau de conformabilidade, permitindo o emprego das técnicas de moldagem desenvolvidas. Tal equilíbrio foi atingido em uma liga contendo 42.5 % Pt, 27 % Cu, 9.5 % Ni e 21 % P, denominada Pt-BMG(42).

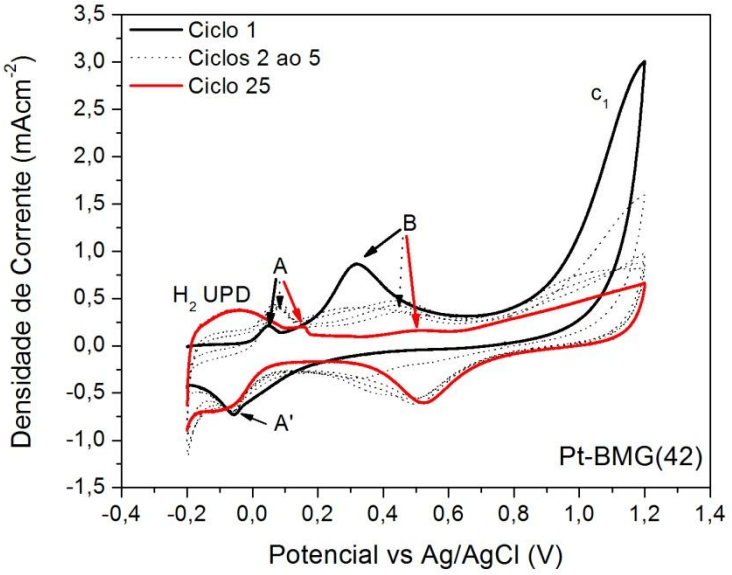
Como previamente discutido, a correlação existente entre o valor de $E_c$ e a composição da liga, foi analisada na tentativa de se revelarem as diferenças existentes sobre o processo de corrosão e a dissolução parcial para ambas as ligas de metal vítreo a base de platina estudadas. São apresentados, pela Figura 25, os perfis voltamétricos dos primeiros ciclos para as duas composições estudadas, Pt-BMG(42) e Pt-BMG(57), de acordo com o procedimento experimental descrito. E em maior detalhe pela Figura 26, ilustrando os resultados para: a) a primeira varredura anódica e b) a terceira varredura anódica, realizada na superfície dos discos de metal vítreo contendo os nanofios.

Pode ser visto pelas Figuras 25 e 26, que houve um comportamento distinto no processo corrosivo para cada composição estudada. O metal vítreo Pt-BMG(42) apresentou um processo de corrosão mais complexo em relação ao Pt-BMG(57), com 2 picos extras, A e B apontados pela Figura 25a e de forma mais detalhada na Figura 26. O pico intitulado como A nas fig. 25a e 26, pode ser atribuído à oxidação/dissolução do cobre e B pode ser correlacionado com a dissolução seletiva do cobre e assim representando um sobrepotencial de dissolução $E_c$, como apontado pela literatura, em ligas de Pt-Cu [83, 104]. As elevações na densidade de corrente ao fim dos voltamogramas, identificadas como $C_1$ e $C_2$ nas Figuras 25 e 26 estão abaixo do potencial de dissolução da platina, porém no mesmo intervalo da formação de espécies oxigenadas de platina [10, 91]. Entretanto, o caráter exponencial dos mesmos indica também um sobrepotencial de dissolução agregado.

Os ciclos subsequentes mostrados pela Figura 25, do segundo ao quinto, e, comparativamente, o vigésimo quinto ciclo para ambas as ligas, ilustram a rápida mudança ocorrida sobre os perfis voltamétricos. É possível visualizar a aproximação dos mesmos com o típico perfil para platina policristalina e o aparecimento dos picos

associados à dessorção da monocamada de hidrogênio. Em particular, esse último efeito foi mais pronunciado para a liga com a maior fração molar de platina, o que indicou que sua superfície encontrou-se mais enriquecida pelo metal nobre.

25a




25b

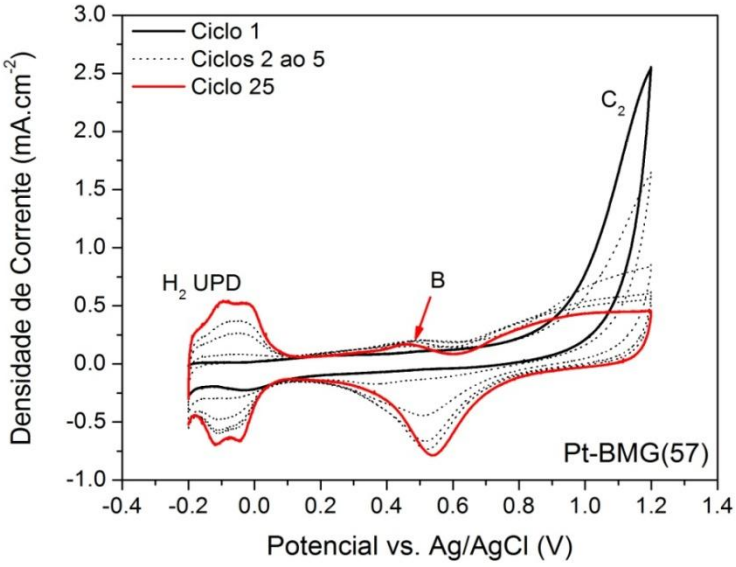



*FIGURA 25 - Perfis voltamétricos dos primeiros ciclos para ambas as ligas amorfas à base de platina, (a) Pt-BMG(42) e (b) Pt-BMG(57), obtidos em 0,5 M $H_2SO_4$ com velocidade de varredura de 50 $mVs^{-1}$.*

As mudanças ocorridas sobre os potenciais associados aos picos A e B para a liga Pt-BMG(42) são ainda reveladas pela Figura 25a. Ambos os picos mudaram de forma constante para maiores valores de potenciais, o que indicou um aumento sobre o sobrepotencial associado. Entretanto, apesar da constante diminuição na intensidade de ambos os picos eles ainda encontraram-se presentes, mesmo após 25 ciclos. Em contraste, para a liga com maior fração do metal nobre, ambos os picos acima discutidos não foram encontrados para o primeiro ciclo, conforme ilustrado pela Figura 25b. Entretanto, nos ciclos subsequentes, é possível notar o surgimento de um pequeno pico localizado na mesma região de potencial no qual o pico intitulado como B foi localizado para a liga Pt-BMG(42). O surgimento deste pico pode também estar associado a um sobrepotencial para dissolução seletiva do cobre.

O primeiro ciclo voltamétrico em ambas as ligas, ainda revelou outra característica importante, vista pela Figura 25a. A existência do pico aqui denominado A' visualizado na varredura catódica, pode indicar um processo de redução do cobre dissolvido [104]. Tal conclusão também suportaria o aumento de intensidade sobre o pico A nos ciclos subsequentes da fig. 24a, correspondendo a um *stripping* do Cu reduzido superficialmente [80-81, 104-105]. Para os ciclos subsequentes torna-se difícil alguma discussão, uma vez que os processos associados à adsorção de hidrogênio poderiam mascarar os picos de redução do cobre. Entretanto, a constante diminuição sobre a intensidade do pico A' na Figura 25a, indicou que o processo de redução superficial do cobre não foi perene.

De modo análogo, na Figura 26 são apresentados em detalhe os picos A e B já discutidos na varredura anódica, de modo comparativo entre ambas as ligas amorfas. É possível notar, já na terceira varredura, o surgimento do pico intitulado como B para a liga Pt-BMG(57), assim como torna-se mais evidente o crescimento sobre o pico A para a liga Pt-BMG(42), como já discutido, sendo este último ainda não visível para a liga amorfa Pt-BMG(57). Já os picos B e os sobrepotenciais $C_1$ e $C_2$ diminuíram em intensidade, provavelmente pelo enriquecimento da superfície do catalisador em platina.

26a 26b

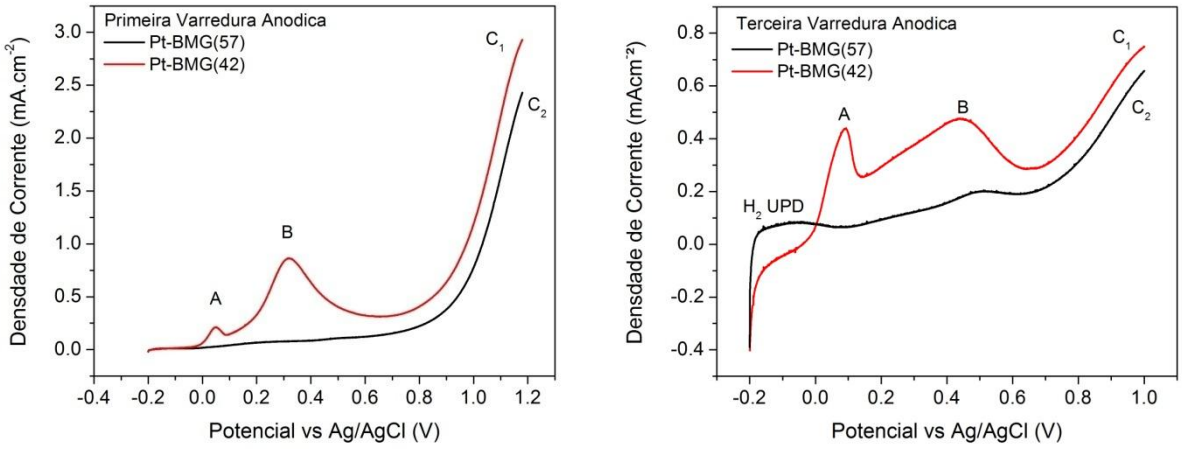



*FIGURA 26 – (a) Primeira varredura anódica comparando as duas ligas amorfas Pt-BMG(57) e Pt-BMG(42). (b) Terceira varredura anódica realizando a mesma comparação. Perfis obtidos em 0,5 M $H_2O_4$ e com velocidade de varredura de 50 $mVs^{-1}$.*

Apesar das evidências providas pelos perfis voltamétricos no que diz respeito às diferenças associadas ao processo de oxidação anódica, elas apenas promovem uma análise qualitativa a respeito das características almejadas para o eletrocatalisador. Com o objetivo de compreender a extensão do processo corrosivo e comparar a liga proposta, Pt-BMG(42), com o metal vítreo de maior conformabilidade, Pt-BMG(57), ambos as ligas amorfas foram submetidas a um processo corrosivo, como descrito na seção experimental.

O gráfico mostrado na Figura 27 ilustra o comportamento de ambos os metais vítreos quanto à evolução da área eletroquimicamente ativa (ECSA), obtida pela integração dos picos de dessorção do hidrogênio. O gráfico também ilustra a taxa de evolução da ECSA em função do número de ciclos. Para a amostra com maior teor de platina a ECSA calculada apresentou um valor estável após 200 ciclos e sua taxa decresceu para quase zero, correspondendo a uma passivação da superfície. Em contraste a nova liga proposta, Pt-BMG(42), apresentou um comportamento nitidamente distinto, aumentando de modo continuo a área ativa,

mesmo após 2000 ciclos, e assim comparativamente, atingindo valores muito superiores em relação à área ativa exposta para as reações eletródicas.

A taxa de mudança sobre a área ativa, além de ser superior para a liga com menor teor de platina, também apresentou um comportamento não linear diferenciado da liga amorfa Pt-BMG(57). Tal comportamento pode ser explicado por limitações difusionais das espécies dissolvidas dentro dos nanoporos formados, levando a um aumento local sobre a concentração iônica e assim aumentando o potencial necessário para a dissolução, o que afetaria sua taxa [106].

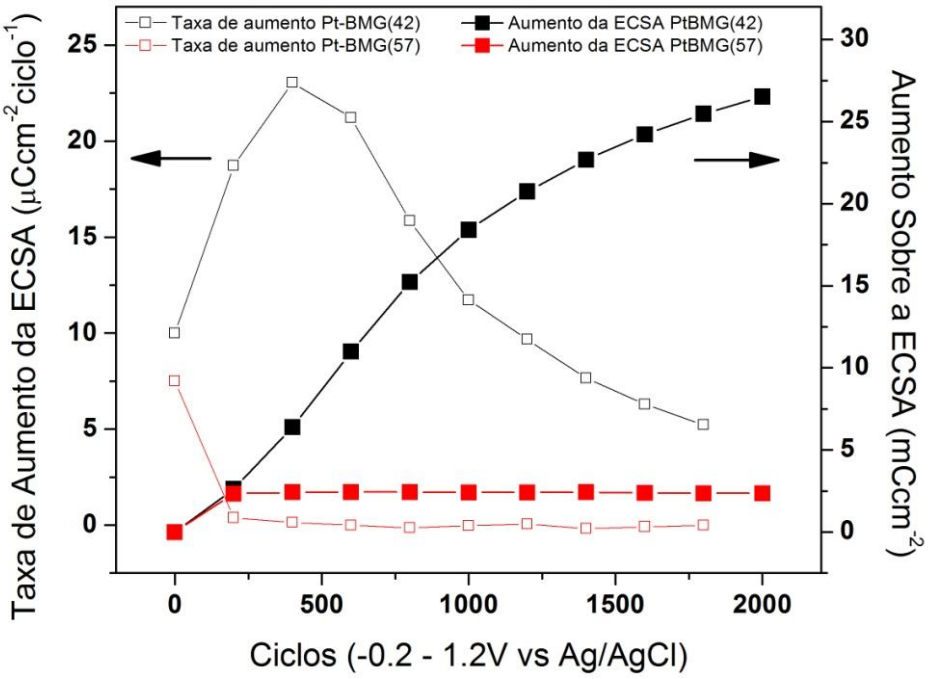



*FIGURA 27 - Evolução e taxa de incremento sobre a ECSA comparando as duas diferentes composições de BMG a base de platina estudadas.*

### 5.2.3 - Dissolução seletiva e a química de superfície.

A remoção parcial de elementos da liga provoca a modificação de sua superfície, mesmo que tal dissolução ocorra apenas nas primeiras camadas do material e deixe de existir conforme a superfície se torne passivada [59, 85]. Além da mudança na composição, outro ponto de grande relevância para ambos os metais vítreos, foi a formação de uma estrutura cristalina após a indução dos processos

corrosivos feitos por voltametria cíclica. Conforme descrito na introdução, a formação de nanoporos dá-se pelo rearranjo da platina em clusters sobre a superfície em um processo de separação de fases (Decomposição Spinodal). É provável que tal rearranjo superficial ocorra pela formação de cristais, em oposição à fase amorfa, devido a sua menor energia. A análise de tal fenômeno é reportada a seguir pelos resultados de XPS e análises de SAED.

O rearranjo dos elementos presentes na superfície podem ainda resultar na compactação/relaxamento nas distâncias interatômicas da rede cristalina formada, devido à presença dos elementos da liga vítrea propositalmente escolhidos em função dos diferentes raios atômicos [63, 73]. Todas essas modificações superficiais podem impactar diretamente na atividade catalítica do material frente às reações desejadas, como revela a literatura [78]. Desse modo a caracterização e discussão das mudanças ocorridas na superfície após a dissolução seletiva são cruciais para se compreender os resultados obtidos para a atividade do eletrocatalisador.

Conforme descrito na seção experimental, análises de XPS foram empregadas, a fim de se caracterizar as mudanças na química de superfície decorrentes do processo corrosivo induzido. Uma comparação para a mesma liga amorfa, antes e após 1000 ciclos voltamétricos, é ilustrada pela Figura 28. A análise revela que para a região Pt 4f do espectro da platina, os picos duplos característicos (~71 e ~74 eV) são consistentes com a platina metálica e não há indicação de um segundo par duplo (~72 e ~75 eV), característico para a platina oxidada [90, 107-108]. A migração dos picos Pt 4f para valores mais negativos de energia após o processo corrosivo são uma indicação da transferência de elétrons dos átomos de cobre e/ou níquel para os átomos de platina vizinhos mais eletronegativos [108]. A redução da área calculada a partir dos picos Cu 2p1/2 e Cu 2p3/2 indicam uma redução do cobre na superfície do material e as razões entre as áreas dos picos do cobre e platina revelam um enriquecimento superficial para o metal nobre.

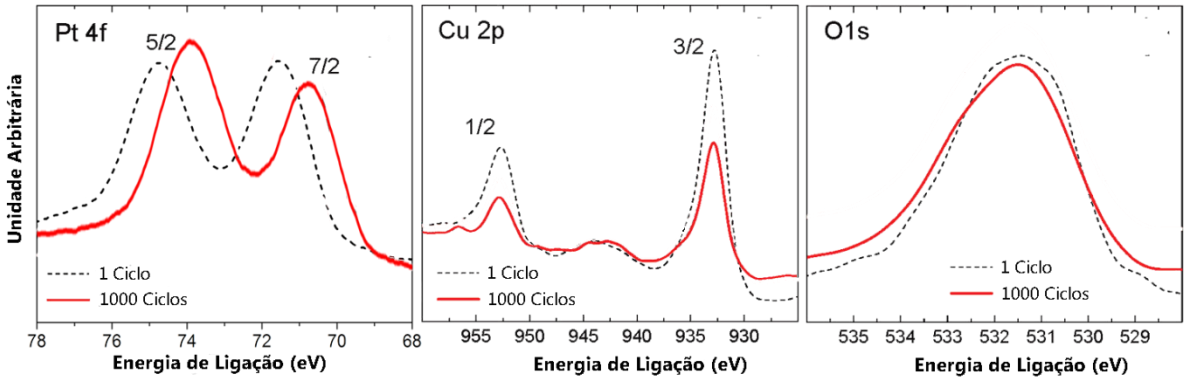



*FIGURA 28 - Resultados das análises de XPS referentes aos orbitais Pt 4f 5/2 e Pt 4f 7/2; Cu 2p1/2 e Cu 2p 3/2; O 1s, ilustrados de modo comparativo para a liga metálica vítrea e base de plaina antes e após o processo corrosivo induzido por 1000 ciclos voltamétricos.*

A tabela 1 ilustra os valores obtidos pelas análises de XPS, exibidos pelo gráfico da Figura 28, ilustrando as energias associadas às interações dos orbitais analisados e os valores para a integração dos picos. Nota-se um desvio sobre os orbitais 4f da platina para a liga vítrea após os 1000 ciclos voltamétricos realizados. Tal resultado é um indicativo de um efeito eletrônico causado pelo cobre e níquel presentes.

*TABELA 1: Energias de ligação medidas por XPS e área dos picos referentes aos orbitais 4f da platina, 2p do cobre e 1s do oxigênio em um comparativo antes e após o processo corrosivo induzido por ciclagem voltamétrica.*

| **Pt-BMG** | **Energia de ligação (eV)** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Pt 4f 7/2 | Pt 4f 5/2 | Cu 2p 3/2 | O 1s |
| Anterior a ciclagem voltamétrica | 71,52 | 74,45 | 932,25 | 530,87 |
| Área dos picos | **2920** | | **982** | **1265** |
| Após ciclagem voltamétrica (1000 ciclos) | 70,90 | 73,70 | 932,78 | 531,3 |
| Área dos picos | **4456** | | **643** | **1053** |

Além das mudanças associadas às energias dos orbitais, pode-se contabilizar, a partir da razão entre as áreas dos picos analisados, a razão estequiométrica entre os elementos presentes na superfície do material. A tabela 2 apresenta os resultados para a estequiometria de superfície inferida pela análise de XPS.

*TABELA 2 – Razões estequiométricas superficiais calculadas a partir da integração dos picos obtidos por XPS.*

| | Anterior a ciclagem voltamétrica | Após a ciclagem Voltamétrica |
|---|---|---|
| **Pt:Cu** | 2,30 | 5,77 |
| **Pt:O** | 0,260 | 0,480 |
| **Cu:O** | 0,110 | 0,090 |

Conforme predito, os resultados reportados na tabela 2 indicam que há um enriquecimento na fração molar da platina na medida em que os elementos menos nobres são dissolvidos.

Análises de difração de elétrons mostradas pela Figura 29, antes e após os estudos voltamétricos aos nanofios vítreos, revelam a natureza amorfa do material anteriormente à dissolução seletiva, e a formação de padrões de difração característicos de um material policristalino posterior à corrosão induzida.

29a 29b

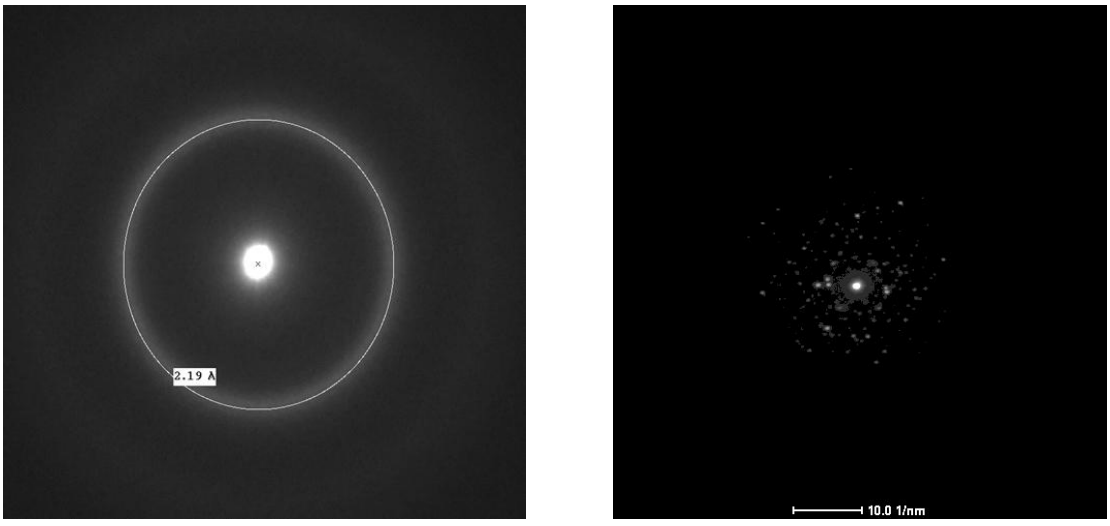



*FIGURA 29 - Padrões obtidos para a difração de elétrons por SAED para os nanofios de platina. (a) anterior à ciclagem voltamétrica, e (b) após o processo corrosivo induzido.*

Os resultados apresentados pela figura 29 sustentam ainda o mecanismo da decomposição spinodal, reportada por Erlebacher *et al.* Para a evolução da nanoporosidade durante a dissolução seletiva [85]. Assumindo o mecanismo para a dissolução/redeposição dos átomos superficiais em clusters sobre a superfície, é esperado que tal formação ocorra para a menor energia de formação, correspondendo ao estado cristalino para o metal.

### 5.2.4 - Estudos sobre a evolução da nanoporosidade induzida.

Apontar a dissolução seletiva como o principal mecanismo responsável pelo aumento da área ativa em ligas com alto teor de metais nobres (superior a 25-30 %) é um assunto controverso, especialmente quando a técnica empregada para tal é a voltametria cíclica [82]. É plausível que quantidades de platina sejam dissolvidas na varredura anódica e redepositadas sobre a superfície do material durante a varredura catódica, o que também levaria a um aumento sobre a ECSA. Esse comportamento foi reportado para ligas amorfas de paládio contendo 20 % do metal nobre [61], o que resultou na formação de dendritos sobre a superfície. Entretanto, o distinto comportamento sobre a evolução da ECSA, visualizado pela Figura 27 entre ambas as ligas amorfas de platina quando submetidos ao mesmo procedimento, suportam o mecanismo da dissolução seletiva como o principal responsável.

A fim de se caracterizar mais a fundo o comportamento do material proposto frente a sua dinâmica de dissolução e revelar como a área ativa foi criada, imagens por TEM, STEM e HAADF podem elucidar as mudanças sobre a arquitetura original dos nanofios do metal vítreo. É possível visualizar através da Figura 30 uma casca nanoporosa, tipicamente obtida em processos de corrosão seletiva, sendo formada ao redor dos nanofios em coerência com os respectivos perfis voltamétricos, obtidos durante o mecanismo de dissolução e de acordo, tanto com os indícios providos pelas análises das varreduras anódicas (Fig. 25), como pela evolução da área ativa, como mostrados nas Figuras 27 e 30.

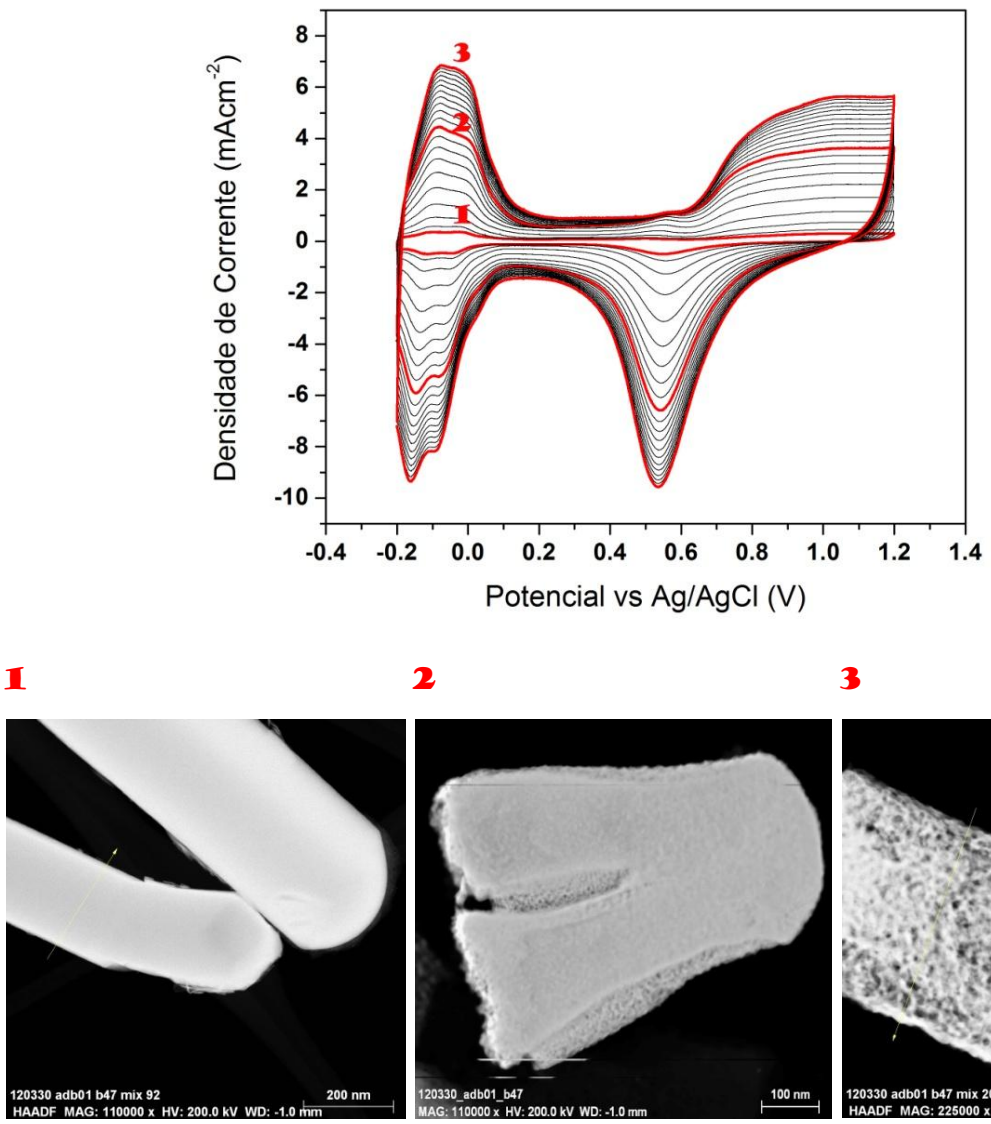
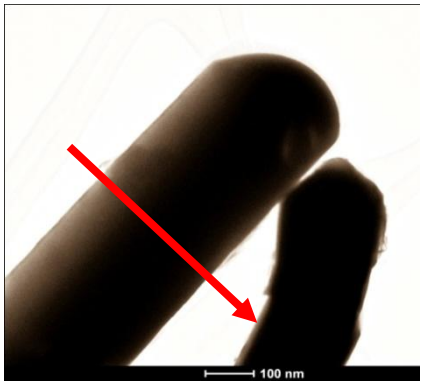


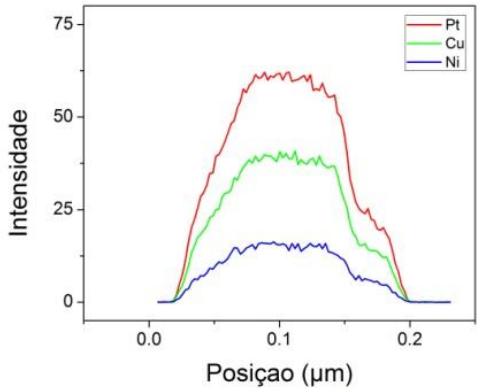

*FIGURA 30 - Evolução dos perfis voltamétricos para um total de 2000 ciclos, ilustrados a cada 200 ciclos. Os perfis 1,2 e 3 correspondem a 200, 1000 e 2000 ciclos, respectivamente, e são associados à imagens HAADF, ilustrando a formação e evolução dos nanoporos sobre os nanofios de Pt-BMG(42).*

Ainda, para melhor visualização quanto à dissolução seletiva do Cu e do Ni, a composição através da estrutura do eletrocatalisador foi analisada por varredura de transmissão. É apresentada na Figura 31 a intensidade referente a cada elemento presente na liga demonstrando o decréscimo ocorrido nos sinais advindos do Cu e do Ni associadas às imagens obtidas por TEM.

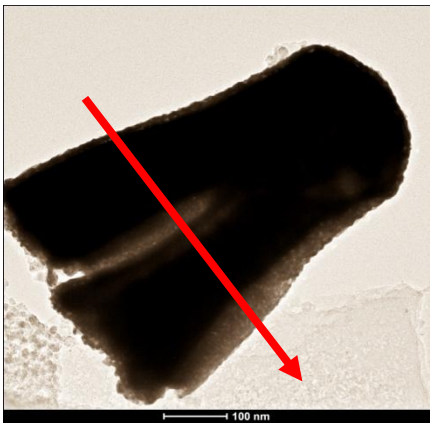
31a



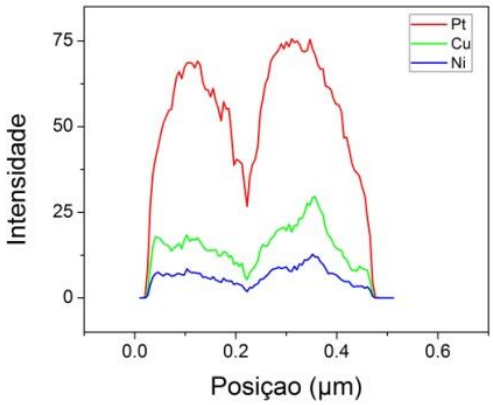

31b



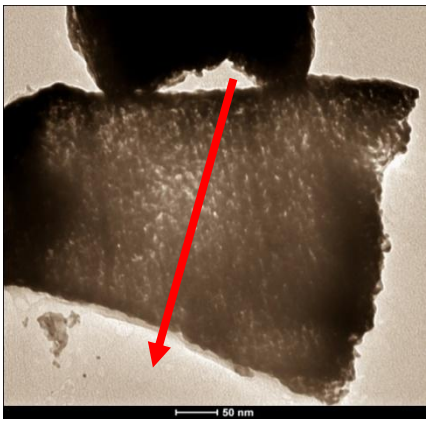

31c




31d




31e




31f

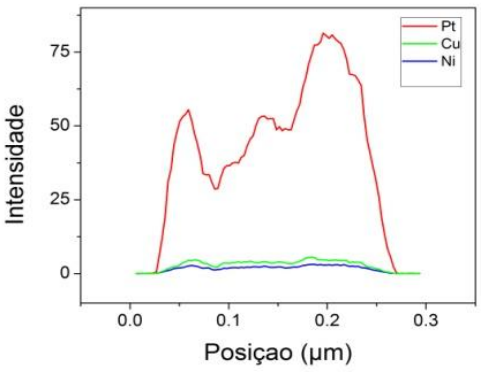



*FIGURA 31 - Imagens obtidas por TEM e varredura linear de difração de elétrons elucidando a dissolução seletiva do Cu e Ni nos nanofios de platina vítrea. Imagens (a) (c) e (e) correspondem ao catalisador Pt-BMG(42) após 0, 1000 e 2000 ciclos voltamétricos respectivamente. Imagens (b) (d) e (f) correspondem aos espectros referentes a cada elemento do catalisador Pt-BMG(42) Após 0, 1000 e 2000 ciclos voltamétricos, respectivamente.*

Os resultados ilustrados pela Figura 31, em conjunto com as análises feitas por HAADF e o computo comparativo da ECSA para as duas composições de metais vítreos nanoestruturados, revelam a atuação do processo de dissolução seletiva contínua como o principal ator na exposição de um número crescente de sítios ativos do metal nobre à interface eletrocatalisador/eletrólito.

Além dos resultados elucidando a lixiviação do cobre e do níquel do interior dos nanofios de platina vítrea, também foram realizadas análises referentes ao conteúdo do fósforo presente na nanoestrutura. De modo análogo, as análises foram feitas por espectroscopia de elétrons. Os resultados não foram expostos em conjunto, como na Figura 31, uma vez que o mesmo processo de dissolução seletiva não foi identificado. Os resultados para a intensidade do espectro medido para o fósforo, sobre os mesmos intervalos selecionados na Figura 27, são ilustrados na Figura 32. É possível visualizar que não houve alterações visíveis para a quantidade de fósforo presente na liga durante o processo. As implicações deste fato podem ser traduzidas em possíveis alterações nas propriedades catalíticas usuais da platina devido a deformações da sua rede cristalina. Tais deslocamentos podem modificar os orbitais d da platina usualmente associados a propriedades catalíticas [78]. Ainda mais se levando em conta a considerável diferença existente entre os raios atômicos de ambos os elementos.

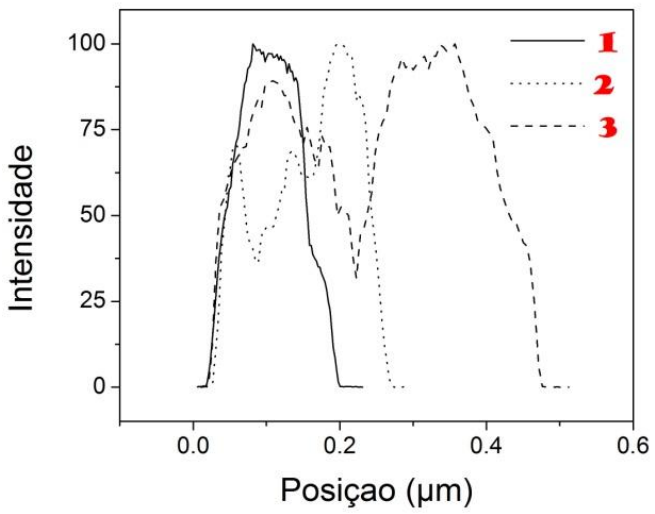



*FIGURA 32 - Intensidades medidas em relação ao fósforo presente na liga amorfa Pt-BMG(42) para os mesmos 3 pontos apontados nas análises das Figuras 30 e 31.*

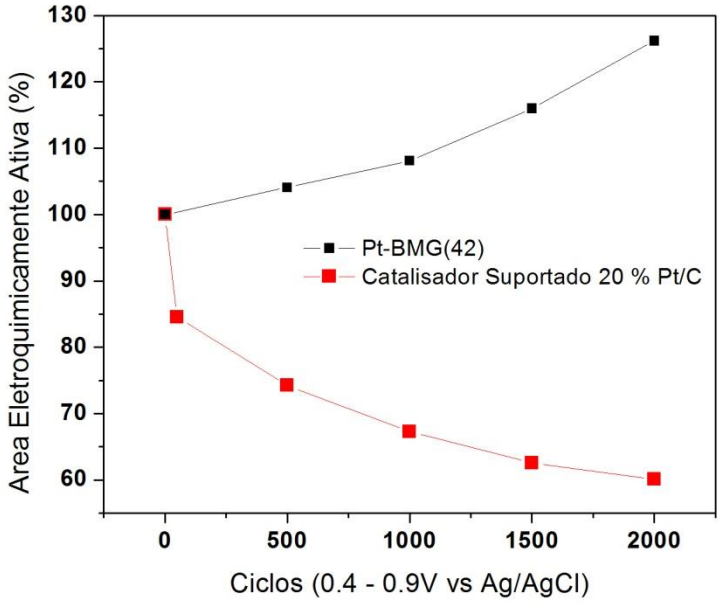
A caracterização de possíveis impactos à rede cristalina de platina formada durante a dissolução seletiva do cobre e níquel e a associação de seus efeitos sobre a atividade catalítica do material encontraram-se fora do escopo principal deste projeto de pesquisa. Entretanto, sua caracterização e um entendimento mais aprofundado sobre a natureza de sua atividade são de suma importância no desenvolvimento do catalisador e permanecem atualmente como sugestões de pesquisa futura.

### 5.2.5 - Experimentos de durabilidade acelerados.

De modo análogo aos catalisadores compostos pelos nanotubos de platina, a fim de se medir a estabilidade almejada, foram realizados experimentos de durabilidade acelerada em meia célula, conforme descrito na seção experimental. A área eletroquimicamente ativa foi computada pela integração dos picos de dessorção do hidrogênio, excluindo-se o carregamento da dupla camada elétrica e normalizados pela carga de metal presente. O mesmo experimento foi realizado para o catalisador comercial suportado (20 % Pt/C BASF) para fins comparativos. O comportamento de cada sistema é ilustrado pela Figura 33, aonde a ECSA é apresentada em função do número de ciclos. É válido mencionar que o catalisador utilizado para este experimento já se encontrava na forma não suportada, ou seja, os nanofios removidos do disco originalmente utilizado para a moldagem.

As mudanças frente à área ativa ilustrada pela Figura 33 são representadas em relação à sua porcentagem inicial para ambos os catalisadores. Como pode ser visto, a estabilidade dos nanofios de metal vítreo nanoporosos é nitidamente superior ao catalisador comercial. Para a primeira condição estudada, o eletrocatalisador não apenas apresentou nenhuma redução sobre sua área ativa inicial, mas demonstrou um comportamento oposto ao catalisador comercial, aumentando sua área ativa de modo contínuo, mesmo após 2000 ciclos. Tal comportamento é condizente com o mecanismo de dissolução seletiva apontado pelo presente trabalho para a composição da liga e geometria propostas, muito embora o catalisador não suportado tivesse sido previamente submetido a 1000 ciclos anteriormente a sua remoção do disco moldado.

33ª




33b

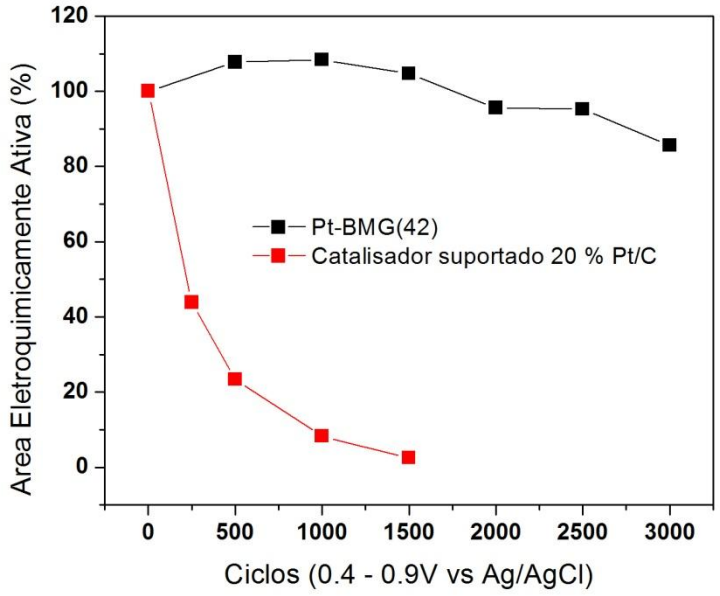



*FIGURA 33 - Comportamento da ECSA em função do número de ciclos voltamétricos em ensaio de durabilidade acelerada comparando o catalisador vítreo nanoporoso e o comercial suportado em carbono (20 % Pt/C BASF).(a) 2000 ciclos a temperatura ambiente e (b) 3000 ciclos a 80 ºC.*

Em contrapartida, os experimentos efetuados a temperaturas mais altas (80 ºC) empregando um número maior de ciclos, demonstraram que o eletrocatalisador proposto atinge um valor de saturação, sua área ativa para de evoluir e lentamente passa a degradar, conforme ilustrado pela Figura 33b. Apesar de este segundo procedimento apresentar um resultado diferenciado, ele não representa um resultado inesperado, uma vez que um ponto de saturação e início de degradação poderia ser esperado para o sistema em questão. A alta temperatura atuou de forma a apenas acelerar o ciclo de vida a que o material está sujeito.

Ainda sobre o resultado apresentado pela Figura 33b, é importante ressaltar que, sob as mesmas condições, o catalisador comercial suportado foi completamente degradado após 1500 ciclos, correspondendo ao ponto do término em que os dados são mostrados pela Figura 33b. Por outro lado, o catalisador não suportado apresentou uma redução de 15 % em sua área ativa inicial após 3000 ciclos sob o mesmo regime.

### 5.2.6 - Área ativa para os nanofios de platina vítrea

Com o intuito de estabelecer um comparativo entre os diferentes materiais analisados e o impacto sobre a extensão dos processos de corrosão e dissolução seletiva nas diferentes composições para os nanofios de platina vítrea, a ECSA foi calculada em cada caso, antes e após os experimentos de durabilidade acelerados. A fim de se contabilizar a carga de metal nobre empregada nos eletrodos e assim calcular a área eletroquimicamente ativa específica, foram empregadas análises por espectrometria de massa ICP-MS ao catalisador vítreo, conforme detalhado na seção experimental. Os resultados da análise são apresentados pela tabela 3.

*TABELA 3: Área eletroquimicamente ativa normalizada pela carga de metal nobre, comparando os diferentes sistemas catalíticos vítreos a base de platina e o catalisador comercial BASF 20 % Pt/C.*

| | **ECSA inicial ($m^2g^{-1}_{Pt}$)** | **ECSA após ADT ($m^2g^{-1}_{Pt}$)** |
|---|---|---|
| **Pt-BMG(42) 200 nm** | 0,31 | 38,08 |
| **Pt-BMG(57) 100 nm** | 0,49 | 3,51 |
| **Pt-BMG(57) 15 nm** | 2,29 | 6,34 |
| **20 % Pt/C** | 67,03 | 23,53 |

Apesar do maior diâmetro dos nanofios formados para a liga Pt-BMG(42) e assim uma menor área ativa inicialmente exposta, fica evidenciada a importância sobre a extensão do processo de dissolução seletiva. Muito embora todas as ligas vítreas de platina tenham apresentado um aumento em relação à área ativa inicial, a liga com menor teor de metal nobre resultou em um crescimento expressivamente maior, mesmo quando comparada aos nanofios com apenas 15 nm de diâmetro, chegando inclusive a ultrapassar o calculado para o catalisador suportado após os experimentos de durabilidade.

Apesar da menor área ativa específica atingida pelos nanofios nanoporosos de Pt-BMG(42), quando comparados ao catalisador comercial em seu valor inicial, a carga final necessária a um dispositivo deve ser levada em conta e compensar as perdas em atividade ou área ativa decorrentes do uso, assegurando assim o desempenho do dispositivo, mesmo após várias centenas de horas de operação. Desse modo, o catalisador proposto apresenta um potencial para se reduzir a carga de metal necessária, impactando também sobre a confiabilidade de todo o sistema.

É válido mencionar que uma análise feita apenas em termos da área ativa calculada é insuficiente para se determinar a eficácia de um sistema catalítico ou concluir sobre a quantidade de material necessária a um dispositivo. Muito além das propriedades restritas ao domínio dos materiais que integram um dispositivo, vários outros parâmetros de confecção sobre os eletrodos, de modo a adequar a distribuição dos gases reagentes e garantir um contato efetivo entre os sítios catalíticos e o eletrólito, devem ser desenvolvidos e estudados, a fim de se compor uma célula a combustível que possa atuar de modo eficiente, caracterizando um dispositivo não suportado confiável. Os dados obtidos pelos experimentos de durabilidade acelerada em meia célula, meramente forneceram indícios sobre as propriedades inerentes ao material, entretanto, de suma importância no processo de seleção e desenvolvimento novos materiais a serem empregados como eletrocatalisadores.

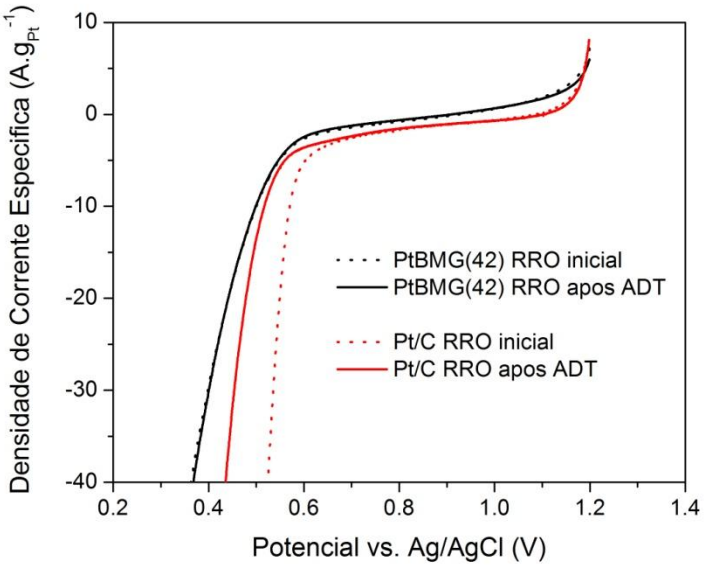
### 5.2.7 - Durabilidade e seus impactos sobre a RRO.

Para os metais vítreos, de modo análogo ao procedimento realizado para os nanotubos de platina, a caracterização não apenas da atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio, mas também a caracterização quanto à manutenção desta atividade por longos períodos é de suma importância para um eletrocatalisador a ser aplicado em eletrodos de células a combustível [95].

O eletrocatalisador nanoporoso não suportado, Pt-BMG(42), foi estudado em relação a sua atividade para a redução do oxigênio seguindo a metodologia descrita para a reação. O material também foi submetido ao experimento de durabilidade acelerado por 2000 ciclos, como já descrito anteriormente, e após, reavaliada a sua atividade para a redução do oxigênio. Na Figura 34 são ilustrados os resultados obtidos em conjunto com os dados do mesmo experimento realizado com o eletrocatalisador comercial suportado. Os resultados de varredura de potencial para a redução do oxigênio foram normalizados pela carga de metal nobre empregada, a fim de se estabelecer uma comparação quanto a atividade da platina em cada configuração..

Como pode ser visto pela Figura 34a, o catalisador suportado sofreu um deslocamento de potencial em 63 mV para menores valores após o experimento de durabilidade acelerada. Já o deslocamento registrado para o catalisador não suportado foi praticamente nulo, elucidando a estabilidade de sua arquitetura no meio reacional. O ajuste dos dados no equacionamento de Koutecky-Levich, visualizados pela figura 34b, feito para ambos os sistemas catalíticos, indicaram como 4 o número de elétrons envolvidos na redução do oxigênio para o caso do catalisador suportado recém preparado, e de acordo com a literatura para a platina [97, 100]. Após o experimento de durabilidade, um valor similar, de 3,82, foi calculado, Já o valor calculado para o catalisador não suportado foi de 3,26 e 3,41 para o eletrodo recém-preparado e após o ensaio de durabilidade, respectivamente. Muito embora os resultados apontem para uma redução direta, similar a platina pura, há também uma possível influência da formação de sulfato sobre o níquel e o cobre superficial presente na liga [109].

34a




34b

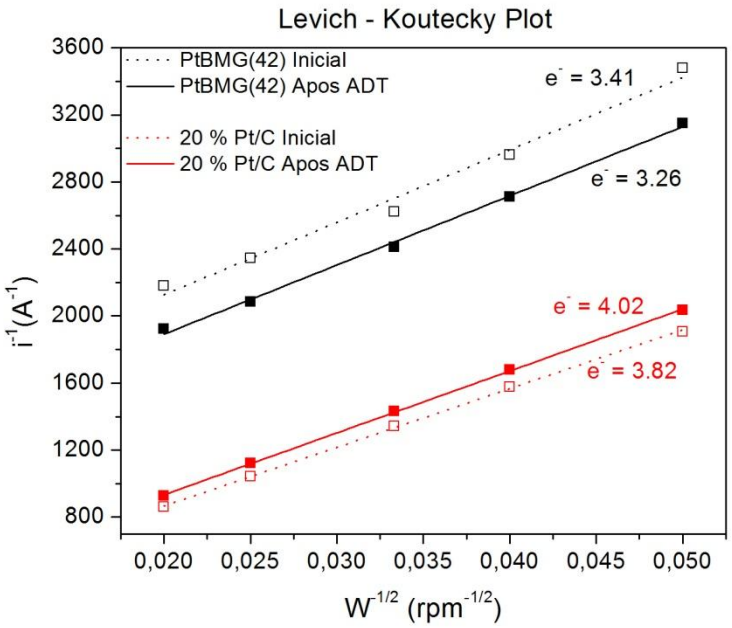



*FIGURA 34 - Resultados comparativos obtidos para a reação de redução do oxigênio (RRO) antes e após os experimentos de durabilidade acelerados para os nanofios de Pt-BMG(42) e o catalisador comercial suportado BASF (20% Pt/C) (a) Curvas obtidas por varredura linear de potencial. (b) Resultados dos dados ajustados no equacionamento de Koutecky-Levich e o número de elétrons calculados para cada reação.*

É também plausível assumir que os elementos presentes na liga influenciem o mecanismo de reação comumente reportado para a platina pura, podendo haver diferentes contribuições entre as rotas envolvendo 2 ou 4 elétrons para a redução do oxigênio, desviando assim o valor calculado em relação ao catalisador não suportado. Após o experimento de durabilidade, o número de elétrons calculado para a Pt-BMG(42) aproximou mais do valor de 4 elétrons, usualmente reportado para a platina pura pela literatura. Fato este que vai de encontro com o argumento anterior, na medida em que a dissolução seletiva procede, e com ela a redução dos elementos menos nobres, o comportamento reacional do catalisador nanoporoso aproxima-se mais em relação ao esperado para a platina pura. Entretanto, como já mencionado, a acuidade em relação ao valor encontrado não estabelece uma base sólida para uma discussão mais detalhada sobre o fato observado.

Em virtude do sistema catalítico não suportado analisado ser composto de uma liga multicomponente, cuja composição retém alguns de seus elementos após um extensivo processo de dissolução seletiva, como já demonstrado, é plausível que o material apresente um comportamento distinto em relação à platina pura quanto à sua atividade na redução do oxigênio. A literatura ainda aponta que ligas de platina e cobre, platina e níquel têm a habilidade de favorecerem a cinética da reação [94, 104, 107, 110]. A fim de se melhor visualizar a atividade catalítica de modo independente à carga ou área ativa de cada sistema, os resultados de varredura de potencial para a RRO foram normalizados pela ECSA calculada de cada material, levando-se em conta as mudanças ocorridas antes e após os experimentos de durabilidade acelerados empregados. Os resultados desta análise são apresentados pela Figura 35.

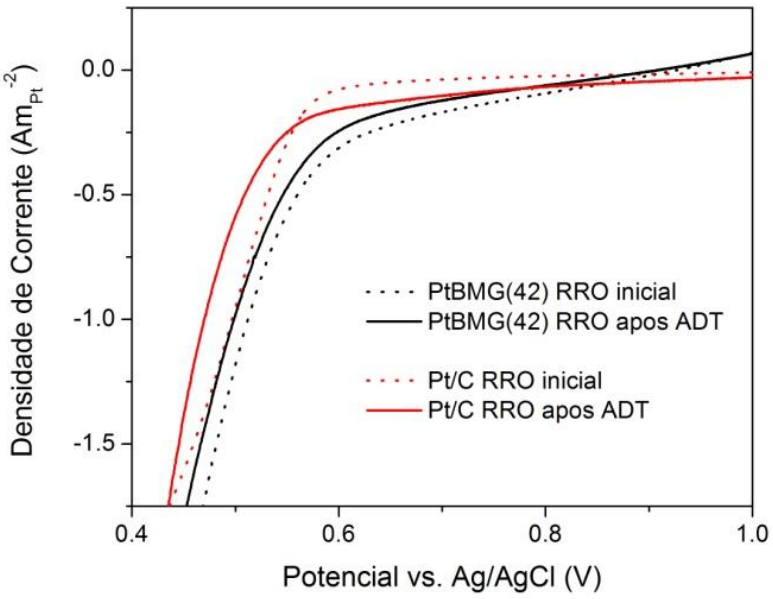



*FIGURA 35 - Resultados comparativos obtidos para a reação de redução do oxigênio normalizados pela ECSA calculada, antes e após os experimentos de durabilidade acelerados para os nanofios de Pt-BMG(42) e o catalisador comercial suportado BASF (20 % Pt/C).*

A análise ilustrada pela Figura 35 permite identificar uma tendência para os nanofios nanoporosos de Pt-BMG(42) em apresentarem menores sobrepotenciais para a RRO em relação ao catalisador suportado. Apesar dos erros inerentes à normalização dos dados, como variações no valor da carga selecionada para a dessorção da monocamada de $H_2$, principalmente para um sistema multicomponente, a validade comparativa da análise fornece indícios em relação a uma diferenciação na atividade de cada sistema frente à RRO, indicando uma maior atividade para a liga Pt-BMG(42). Como citado anteriormente, a presença do fósforo contido na liga após o processo de dissolução seletivo poderia acarretar em deslocamentos na estrutura cristalina formada, e assim impactando sobre a atividade do material frente à RRO. Ainda sobre o processo de dissolução seletiva, alguns trabalhos citam a formação de *Pt-Skin* durante o processo de dissolução seletiva, o que também levaria à um aumento da atividade catalítica frente a RRO [79-81].

### 5.2.8 - Catalisadores modificados à base de platina vítrea para a oxidação de metanol e impactos sobre a durabilidade.

Ligas vítreas ou amorfas, tendo em sua matriz uma variedade de elementos com diferentes potenciais de redução, permitem a inserção ou troca entre elementos de sua superfície dando origem a uma ampla gama de opções sobre a química de superfície possíveis de serem sintetizadas, e assim podendo-se modificá-la visando uma reação específica. Assim como descrito na revisão bibliográfica, técnicas como troca galvânica e eletrodeposição permitem realizar tais modificações sobre a superfície de modo eficaz, incorporando elementos que estejam fora do regime de formação vítrea e que não poderiam, de outra forma, usufruir do processo de nanomoldagem para a formação de nanoestruturas com um alto grau de organização.

Com o objetivo de estudar a eficácia de tais substituições, a incorporação de rutênio sobre os nanofios de Pt-BMG(42) resultou em um eletrocatalisador modificado para a oxidação do metanol. O sistema catalítico Pt-Ru é largamente reportado na literatura como capaz de prover espécies oxigenadas a potenciais mais baixos do que o reportado para platina pura, e assim facilitar a oxidação de espécies intermediárias formadas durante a oxidação do metanol [89, 108, 111-112].

A inserção do rutênio foi realizada por dois métodos distintos. O primeiro empregou a troca galvânica, utilizando-se os nanofios não suportados de Pt-BMG(42) anteriormente a etapa de dissolução seletiva, uma vez que o cobre e o níquel superficiais foram os alvos para a reação de substituição. O segundo método empregado foi a da eletrodeposição do rutênio sobre a superfície nanoporosa, após a dissolução seletiva, dos nanofios de Pt-BMG(42). Com o intuito de formar uma monocamada de Ru sobre a Pt exposta, a eletrodeposição foi conduzida abaixo do potencial de redução do rutênio, conforme reportado pela literatura para eletrodos modificados de platina [89]. Ambos os sistemas catalíticos modificados foram avaliados quanto à atividade para a oxidação do metanol, segundo a metodologia descrita. É válido ressaltar que, no caso do eletrocatalisador modificado pelo método

da troca galvânica, uma posterior etapa de dissolução seletiva foi empregada de modo a induzir a formação dos nanoporos ao longo de sua estrutura.

A atividade de ambos os eletrocatalisadores modificados para a oxidação de metanol são ilustradas de forma comparativa pela Figura 36, anteriormente (curvas em preto) e posteriormente (curvas em vermelho) à incorporação do rutênio. É possível visualizar que em ambos os materiais houve um deslocamento de potencial para valores mais baixos em cerca de 50 mV, indicando um menor sobrepotencial para a reação, de acordo com o reportado pela literatura [89, 108, 113]. As diferenças observadas em relação à densidade de corrente atingida em cada sistema catalítico, deve-se, provavelmente, às diferentes áreas ativas atingidas devido às variações sobre a extensão dos nanoporos formados. Outro ponto importante ilustrado pela Figura 36 diz respeito à independência em relação ao método de incorporação de rutênio sobre o deslocamento de potencial observado para a oxidação do metanol. É possível visualizar que, apesar das diferentes densidades de corrente atingidas, ambos os sistemas catalíticos possuem um ponto muito próximo em relação o potencial de início para a reação de oxidação do metanol, conforme ilustrado em mais detalhes pelo gráfico inserido na Figura 36.

Tal resultado pode ser esperado, uma vez que ambas as modificações propostas tiveram por objetivo a formação do sistema Pt-Ru superficial. Desse modo, apesar de possíveis diferenças na morfologia final adquirida pelo eletrocatalisador não suportado, a semelhança sobre o potencial encontrado para a reação em estudo elucida tal semelhança em relação à química de superfície. Análises posteriores para o mapeamento dos elementos presentes ao eletrocatalisador não suportado foram realisadas.

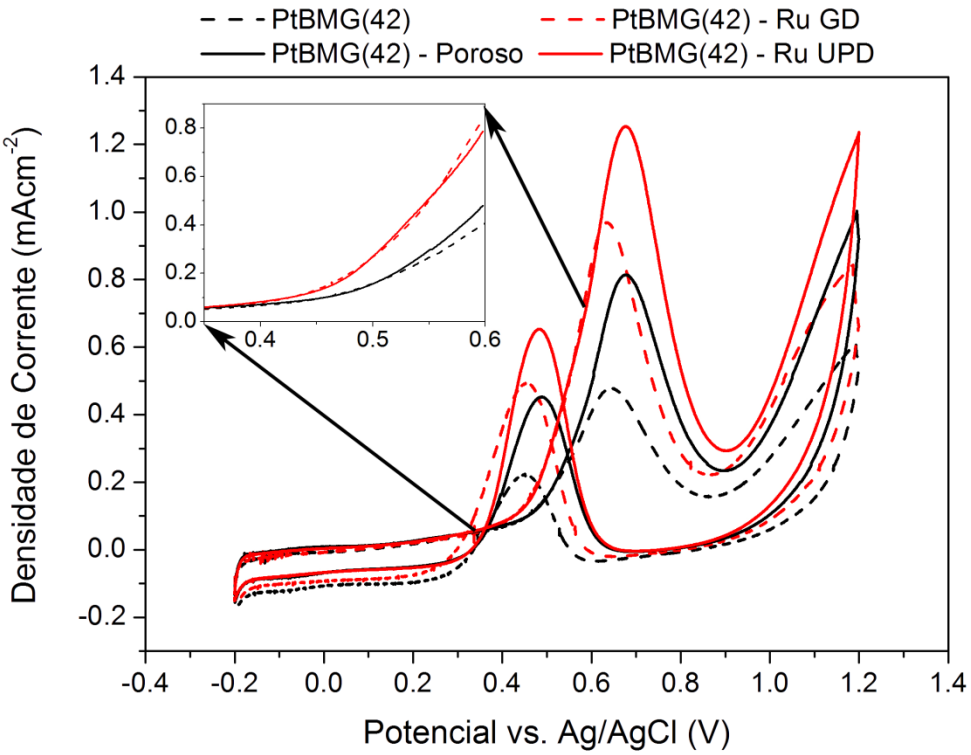
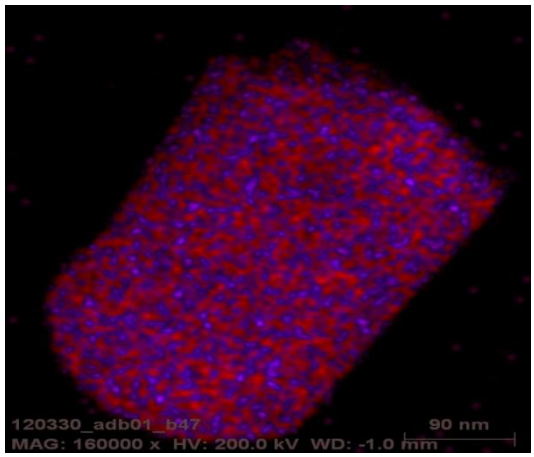


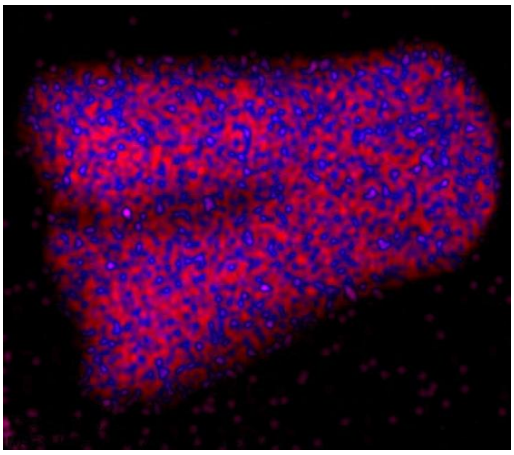

*FIGURA 36 - Voltamogramas ilustrando de forma comparativa a oxidação do metanol entre os eletrocatalisadores não suportados de Pt-BMG(42) anterior e posteriormente a incorporação de rutênio superficial por troca galvânica e por eletrodeposição. O gráfico interno representa, em maior detalhes, a elevação da corrente resultante do início da oxidação do metanol. Voltamogramas obtidos em solução 0.5 M $H_2SO_4$ e 1.0 M metanol gravadas a 50 $mVs^{-1}$.*

A fim de se visualizar a distribuição do rutênio sobre as superfícies dos eletrocatalisadores não suportados modificados, análises para o mapeamento de elementos por difração de raio-X de alta resolução, podem permitir a visualização da distribuição do rutênio sobre a superfície do eletrocatalisador, como pode ser visto pelas Figuras 37a e 37b. Ambos os materiais apresentaram uma distribuição semelhante, na qual não foi identificado o acúmulo pontual de rutênio. As varreduras lineares ilustradas nas Figuras 37c e 37d, demonstram a intensidade referente aos elementos de interesse, Pt e Ru, por toda a estrutura do material. O espectro obtido para ambas as estruturas são mostradas pelas Figuras 37e e 37f, nas quais é possível visualizar um aumento em relação ao sinal associado ao Ru.

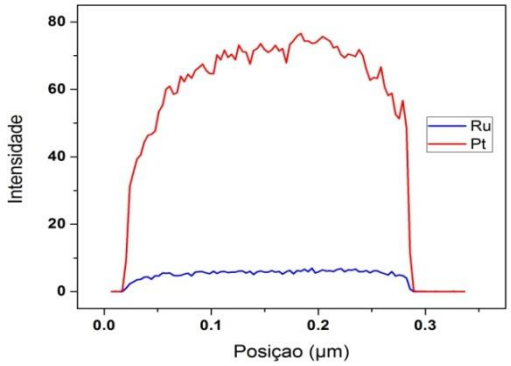
37a



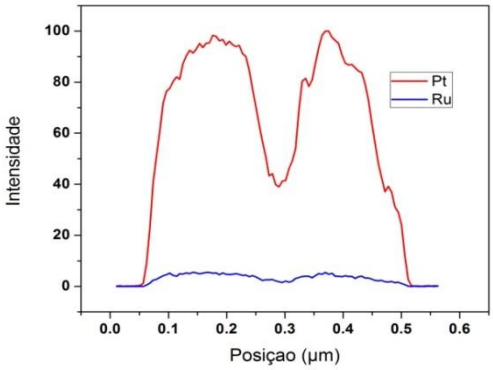

37b



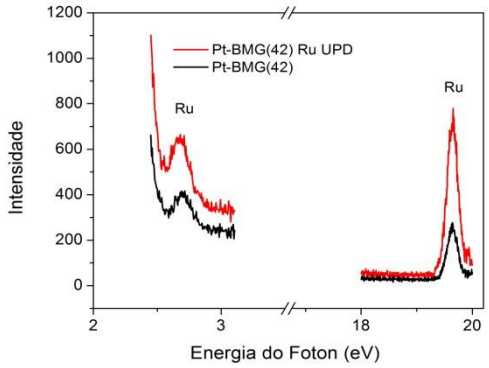
37c




37d




37e




37f

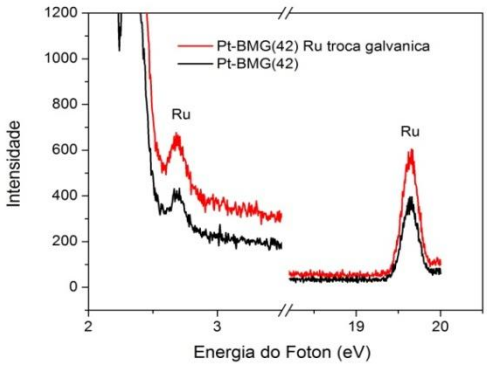


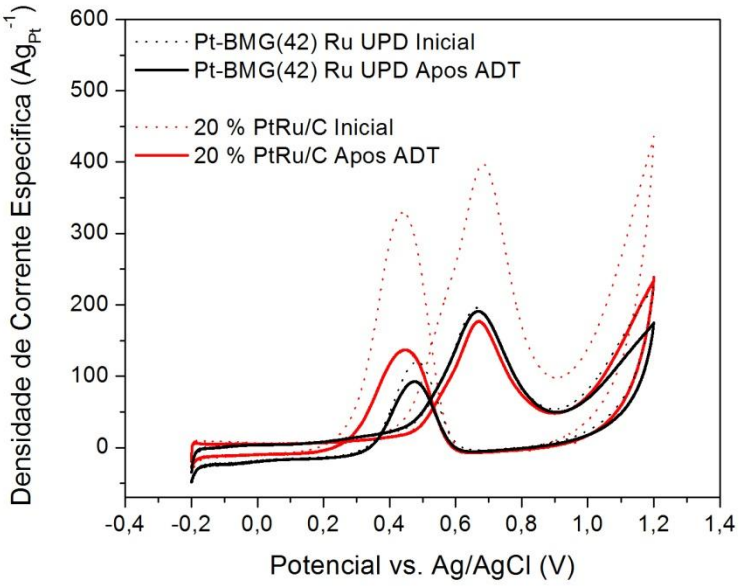

*FIGURA 37 - Caracterização dos eletrocatalisadores não suportados modificados pela inserção de rutênio à superfície. Resultados na coluna da esquerda para troca galvânica e da direita para o método de eletrodeposição. (a) e (b) mapeamento de elementos. (c) e (d) Intensidade para a platina e rutênio. (e) e (f) Espectros de EDX antes e após a inserção do Ru.*

Os espectros ilustrados pelas Figuras 37e e 37f demonstram de forma comparativa o aumento em relação à concentração de rutênio através da estrutura dos eletrocatalisadores, após as modificações feitas para a sua inserção. Muito embora a correlação existente entre a intensidade do sinal e a quantificação do material não ser precisa, os dados semi-quantitativos aqui obtidos devem ser interpretados em conjunto com os voltamogramas para a oxidação do metanol da Figura 36, indicando que a mudança sobre a atividade medida e o aumento de intensidade para o Ru, muito provavelmente estão interligados.

Apesar das semelhanças em desempenho de ambos os eletrocatalisadores modificados, o material sintetizado pela troca galvânica não foi capaz de atingir a mesma densidade de corrente para a uma dada carga de material nobre empregado. Fato provavelmente atrelado a uma barreira extra criada pelo rutênio na cinética de dissolução seletiva. Desse modo, para os experimentos subsequentes, o eletrocatalisador modificado pelo método da eletrodeposição a baixos potenciais foi selecionado como o catalisador padrão para os experimentos de durabilidade acelerados.

Assim como os demais sistemas catalíticos estudados no presente trabalho, o eletrocatalisador composto por Pt-BMG(42) modificado pela inserção de Ru, foi testado em relação a sua estabilidade no meio reacional, seguindo a mesma metodologia utilizada como padrão durante todo o estudo. Para fins comparativos, o catalisador suportado 20 % PtRu/C (Premetek), cuja relação molar entre os metais foi de 50:50, foi submetido ao mesmo experimento. A fim de se estabelecer uma discussão mais completa acerca da estabilidade de ambos os materiais, são ilustrados, pela Figura 38, os resultados obtidos normalizados tanto por área ativa (Figura 38a), como por carga de platina (Figura 38b).

38a




38b

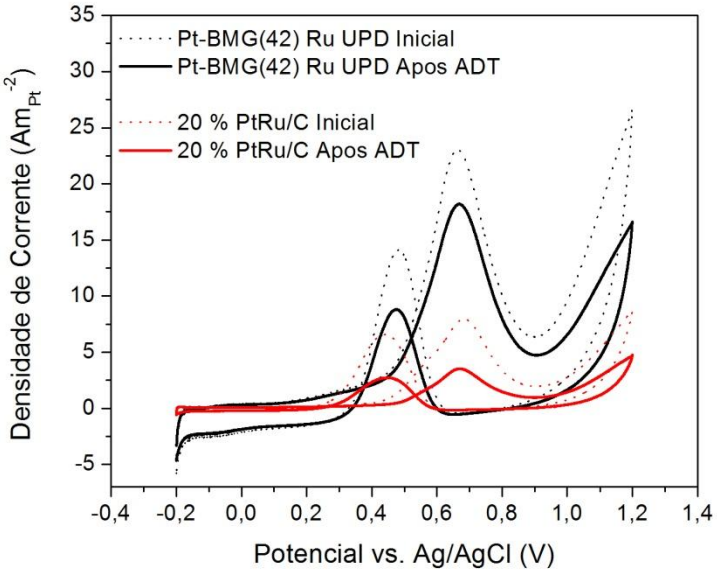



*FIGURA 38 - Voltamogramas obtidos em 0.5 M $H_2SO_4$ e 1.0 M metanol a 50 $mVs^{-1}$, ilustrando de forma comparativa a oxidação do metanol entre os eletrocatalisadores não suportados de Pt-BMG(42) anterior e posteriormente a incorporação de rutênio superficial. (a) Densidade de corrente normalizada por carga de platina. (b) Densidade de corrente normalizada pela ECSA.*

Os resultados mostrados na Figura 38a ilustram a maior estabilidade do catalisador não suportado frente ao catalisador suportado em carbono, quando submetidos aos experimentos de durabilidade acelerados. Apesar da menor atividade específica inicial, os nanofios foram capazes de manter uma atividade gravimétrica semelhante ou levemente superior ao catalisador nanoparticulado após os experimentos de ADT. Os resultados ilustrados pela Figura 38b, permitem uma análise quanto à atividade normalizada pela ECSA, calculada para cada eletrodo. É interessante notar o aumento em relação à atividade para a oxidação do metanol por sítio ativo em comparação ao catalisador suportado. Tal aumento também vai de encontro com os resultados para a RRO, no sentido de que, alterações sobre a rede cristalina formada na superfície dos nanofios tenham uma repercussão positiva para a atividade catalítica. No caso específico da oxidação do metanol, além do ponto mencionado, ainda deve-se levar em conta as diferenças estruturas entre os dois sistemas. A inserção do Ru feita ao catalisador não suportado leva a uma camada delgada do material, tornando-o mais suscetível a efeitos eletrônicos, em comparação ao sistema nanoparticulado suportado, no qual tais efeitos são reportados como sendo limitados [108, 111].

## 6 – CONCLUSÕES

Catalisadores não suportados foram preparados com sucesso utilizando a síntese de nanotubos de platina e de nanofios nanoporosos de metal vítreo à base de platina por processos contendo inovação, para aplicações potenciais em eletrodos de células a combustível. As amostras preparadas apresentaram alta estabilidade quanto à sua área superficial eletroquimicamente ativa estimada, quando comparados a sistemas catalíticos suportados em carbono tradicionais. A estabilidade comparativa medida foi ainda mais pronunciada a temperaturas mais elevadas. Ambos os sistemas catalíticos não suportados foram caracterizados por múltiplas técnicas, permitindo o levantamento de dados em relação à nanoestrutura e composição dos materiais. A análise das medidas em conjunto permitiu avançar o desenvolvimento de técnicas sobre a formação de nanotubos de platina e permitiu o entendimento sobre os processos de dissolução envolvidos na formação da nanoporosidade em metais vítreos à base de platina nanoestruturados.

Foram desenvolvidas técnicas de síntese que permitiram a obtenção de nanotubos de platina com paredes delgadas e porosas feitos em suspensão em um processo auto-regulado por meio da troca galvânica entre a platina e a prata. A síntese desenvolvida também permitiu a obtenção dos nanotubos de platina em uma única etapa, sem a necessidade de um posterior tratamento por ácido nítrico. Os nanotubos sintetizados apresentaram uma área eletroquimicamente ativa estimada 30 % superior ao catalisador suportado em carbono comercial, utilizado no trabalho para fins comparativos. A atividade catalítica medida para os nanotubos de platina na reação de redução do oxigênio foram coerentes com o reportado para o material e também em concordância com a área ativa estimada.

Diferentes composições em metais vítreos a base de platina foram obtidas, estabelecendo-se um contínuo processo de dissolução seletiva e compondo um sistema catalítico não suportado. Desse modo, uma alta conformabilidade em nível nanométrico foi incorporado, permitido pelo material vítreo, com a alta área superficial, resultante do processo corrosivo. O desafio para esse objetivo consistiu num equilíbrio entre manter a conformabilidade vítrea, estabelecer um processo de

dissolução seletiva contínua e encontrar uma dimensão adequada aos nanofios de modo a permitir ambos. O material vítreo nanoporoso a base de platina confeccionado é ainda inédito na literatura, elucidando o caráter inovador do projeto.

O entendimento sobre as restrições envolvidas em processos de dissolução seletiva em nível nanométrico permitiu o desenvolvimento de composições em ligas metálicas vítreas à base de platina capazes de exibir um comportamento contrário ao reportado pela literatura para sistemas catalíticos nanoestruturados. O processo corrosivo induzido aos nanofios vítreos, pelos experimentos de durabilidade acelerados, permitiu um aumento em relação à área eletroquimicamente ativa medida, em oposição à aglomeração de nanopartículas de platina suportadas em carbono. As análises de microscopia empregadas demonstraram que o principal mecanismo responsável pelo comportamento descrito foi a exposição do metal nobre do interior dos nanofios, na medida em que os componentes menos nobres foram lixiviados de toda a estrutura, resultando em uma nanoestrutura nanoporosa não suportada. Apesar do diâmetro empregados de 200 nm na moldagem dos nanofios, em comparação à partículas de 3 nm suportadas em carbono, a área ativa estimada para o catalisador não suportado ultrapassou o estimado para o catalisador suportado, após os experimentos de durabilidade acelerados.

A influência dos elementos presentes nas ligas de platina vítrea sobre a atividade catalítica do material foi avaliada do ponto de vista da química de superfície. As analises de XPS revelaram um enriquecimento da superfície em relação à platina e uma diminuição em relação à presença do cobre, entretanto, ambos os elementos fizeram-se presentes mesmo após o término dos experimentos de durabilidade acelerados. Somando-se a este fato, análises de EDX revelaram que a fração de fósforo presente na liga, permaneceu praticamente inalterada durante os processos de dissolução seletiva. Tal fato é um indicativo de que efeitos eletrônicos e/ou deslocamento da rede cristalina formada após a dissolução possam exercer uma influência em relação à atividade catalítica medida. Entretanto, o completo entendimento sobre as interações existentes entre a química de superfície e a

atividade catalítica para o material encontram-se fora do escopo do presente trabalho.

Resumindo, foram obtidos dois sistemas de eletrocatalisadores não suportados para possível aplicação em células a combustível, a saber: nanotubos de platina e nanofios nanoporosos de platina vítrea, com as devidas caracterizações, como alternativa ao catalisador suportado, que buscou o aumento sobre a estabilidade da área ativa em eletrocatalisadores para células a combustível polimérica de alta temperatura, com resultados bastante promissores, objetivo principal deste trabalho.

## 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apesar dos avanços sobre a confecção de sistemas catalíticos não suportados de alta área superficial cuja estabilidade e atividade estão em conformidade com os requeridos em células a combustível do tipo PEM de alta temperatura de operação, o seu emprego em células unitárias ainda requer estudos de otimização posteriores de modo a desenvolver eletrodos capazes de traduzirem as abordagens desenvolvidas no presente trabalho na composição de sistemas catalíticos efetivos. Assim sendo, são sugeridos como trabalhos futuros neste tema a confecção de eletrodos delgados, compostos por nanotubos de platina, por métodos como *layer-by-layer* ou jato de tinta. Métodos para a orientação dos nanotubos em eletrodos, podem também trazer impactos significativos sobre a difusão dos gases reagentes e o transporte de massa de modo geral. A mesma abordagem pode também ser utilizada para os nanofios nanoporosos. Além disso, a flexibilidade quanto à forma permitida pelo material possibilita a criação de eletrodos nanoporosos em diversas configurações utilizando-se como base os estudos aqui apresentados sobre as composições e possíveis precisões sobre a conformabilidade atingida.

Além de estudos para a otimização e construção de eletrodos mais efetivos, questões referentes a alterações das propriedades catalíticas causadas por possíveis deslocamentos da rede cristalina no metal vítreo estudado, e sua modificação em função da dissolução seletiva, ainda permanecem como questões não esclarecidas e um estudo mais aprofundado traria uma importante contribuição sobre a apreciação das mudanças ocorridas na atividade catalítica e estabilidade do material durante os processos corrosivos.

## 8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


[1] LINARDI, M. 2010. *Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível,* São Paulo, Artliber LTDA.

[2] BERRY, D. 2002. The market for tradable renewable energy credits. *Ecological Economics,* 42**,** 369-379.

[3] CALVERT, K., PEARCE, J. M. & MABEE, W. E. 2013. Toward renewable energy geo-information infrastructures: Applications of GIScience and remote sensing that build institutional capacity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 18**,** 416-429.

[4] SHAAHID, S. M. 2011. Review of research on autonomous wind farms and solar parks and their feasibility for commercial loads in hot regions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 15**,** 3877-3887.

[5] TAHMASSEBI, H. 1986. The impact of the Iran-Iraq war on the world oil market. *Energy,* 11**,** 409-411.

[6] WILLIAMS, P. A. 2006. Projections for the geopolitical economy of oil after war in Iraq. *Futures,* 38**,** 1074-1088.

[7] ALVARENGA, C. A., COSTA, D. & LOBO, A. R. 1996. Renewable sources for decentralized energy supply. *Renewable Energy,* 9**,** 1152-1155.

[8] GIDASPOW, D. 1969. Handbook of fuel cell technology, Carl Berger, Editor, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1968). 607 pages. *AIChE Journal,* 15**,** 3-3.

[9] APPLEBY, A. J. 1989. *Fuel cell handbook / A.J. Appleby, F.R. Foulkes,* New York :, Van Nostrand Reinhold.

[10] BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Jonh Wiley & Sons, Inc.

[11] I, S. 2007. Solid oxide fuel cell protonic.

[12] CARMO, M., ROEPKE, T., ROTH, C., DOS SANTOS, A. M., POCO, J. G. R. & LINARDI, M. 2009. A novel electrocatalyst support with proton conductive properties for polymer electrolyte membrane fuel cell applications. *Journal of Power Sources,* 191**,** 330-337.

[13] GIERKE, T. D., MUNN, G. E. & WILSON, F. C. 1981. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition,* 19**,** 1687-1704.

[14] MAURITZ, K. A. & MOORE, R. B. 2004. State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews,* 104**,** 4535-4586.

[15] LI, Q., JENSEN, J. O., SAVINELL, R. F. & BJERRUM, N. J. 2009. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Progress in Polymer Science,* 34**,** 449-477.

[16] WANG, J. T., SAVINELL, R. F., WAINRIGHT, J., LITT, M. & YU, H. 1996. A $H_2O_2$ fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. *Electrochimica Acta,* 41**,** 193-197.

[17] LOBATO, J., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M. A. & LINARES, J. J. 2007. PBI-based polymer electrolyte membranes fuel cells: Temperature effects on cell performance and catalyst stability. *Electrochimica Acta,* 52**,** 3910-3920.
[18] SELAND, F., BERNING, T., BØRRESEN, B. & TUNOLD, R. 2006. Improving the performance of high-temperature PEM fuel cells based on PBI electrolyte. *Journal of Power Sources,* 160**,** 27-36.
[19] DOUBEK, G., ROBALINHO, E., CUNHA, E. F., CEKINSKI, E. & LINARDI, M. 2011. Application of CFD Techniques in the Modelling and Simulation of PBI PEMFC. *Fuel Cells***,** n/a-n/a.
[20] KREUER, K. D. 2001. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science,* 185**,** 29-39.
[21] WANG, C.-P., CHU, H.-S., YAN, Y.-Y. & HSUEH, K.-L. 2007. Transient evolution of carbon monoxide poisoning effect of PBI membrane fuel cells. *Journal of Power Sources,* 170**,** 235-241.
[22] LOBATO, J., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M. A., LINARES, J. J. & AGUILAR, J. A. 2007. Improved polybenzimidazole films for $H_3PO_4$-doped PBI-based high temperature PEMFC. *Journal of Membrane Science,* 306**,** 47-55.
[23] LOBATO, J., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M. A., LINARES, J. J. & PINAR, F. J. 2010. Study of the influence of the amount of PBI–$H_3PO_4$ in the catalytic layer of a high temperature PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy,* 35**,** 1347-1355.
[24] LOBATO, J., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M. A., LINARES, J. J., ÚBEDA, D. & PINAR, F. J. 2010. Study of the Catalytic Layer in Polybenzimidazole-based High Temperature PEMFC: Effect of Platinum Content on the Carbon Support. *Fuel Cells,* 10**,** 312-319.
[25] ZHAI, Y., ZHANG, H., LIU, G., HU, J. & YI, B. 2007. Degradation Study on MEA in H3PO4/PBI High-Temperature PEMFC Life Test. *Journal of The Electrochemical Society,* 154**,** B72-B76.
[26] ASENSIO, J. A., SANCHEZ, E. M. & GOMEZ-ROMERO, P. 2010. Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest. *Chemical Society Reviews,* 39**,** 3210-3239.
[27] SENA, D. R., TICIANELLI, E. A., PAGANIN, V. A. & GONZALEZ, E. R. 1999. Effect of water transport in a PEFC at low temperatures operating with dry hydrogen. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 477**,** 164-170.
[28] YANG, H., YANG, Y. & ZOU, S. 2007. In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Studies of CO Adsorption and Methanol Oxidation on Ru-Modified Pt Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C,* 111**,** 19058-19065.
[29] HOBSON, L. J., NAKANO, Y., OZU, H. & HAYASE, S. 2002. Targeting improved DMFC performance. *Journal of Power Sources,* 104**,** 79-84.
[30] ZHAI, Y., ZHANG, H., XING, D. & SHAO, Z.-G. 2007. The stability of Pt/C catalyst in $H_3PO_4$/PBI PEMFC during high temperature life test. *Journal of Power Sources,* 164**,** 126-133.

[31] HU, J., ZHANG, H., ZHAI, Y., LIU, G. & YI, B. 2006. 500 h Continuous aging life test on PBI/$H_3PO_4$ high-temperature PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy,* 31**,** 1855-1862.

[32] MODESTOV, A. D., TARASEVICH, M. R., FILIMONOV, V. Y. & ZAGUDAEVA, N. M. 2009. Degradation of high temperature MEA with PBI-$H_3PO_4$ membrane in a life test. *Electrochimica Acta,* 54**,** 7121-7127.

[33] FERREIRA, P. J., LA O', G. J., SHAO-HORN, Y., MORGAN, D., MAKHARIA, R., KOCHA, S. & GASTEIGER, H. A. 2005. Instability of Pt⁄C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Mechanistic Investigation. *Journal of The Electrochemical Society,* 152**,** A2256-A2271.

[34] COLÓN-MERCADO, H. R. & POPOV, B. N. 2006. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources,* 155**,** 253-263.

[35] BALL, S. C., HUDSON, S. L., THOMPSETT, D. & THEOBALD, B. 2007. An investigation into factors affecting the stability of carbons and carbon supported platinum and platinum/cobalt alloy catalysts during 1.2 - 0 V potentiostatic hold regimes at a range of temperatures. *Journal of Power Sources,* 171**,** 18-25.

[36] LIU, G., ZHANG, H., ZHAI, Y., ZHANG, Y., XU, D. & SHAO, Z.-G. 2007. $Pt_4ZrO_2$/C cathode catalyst for improved durability in high temperature PEMFC based on $H_3PO_4$ doped PBI. *Electrochemistry Communications,* 9**,** 135-141.

[37] ZHAI, Y., ZHANG, H., ZHANG, Y. & XING, D. 2007. A novel $H_3PO_4$/Nafion–PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources,* 169**,** 259-264.

[38] ZHANG, H., LI, X., ZHAO, C., FU, T., SHI, Y. & NA, H. 2008. Composite membranes based on highly sulfonated PEEK and PBI: Morphology characteristics and performance. *Journal of Membrane Science,* 308**,** 66-74.

[39] HASANI-SADRABADI, M. M., DORRI, N. M., GHAFFARIAN, S. R., DASHTIMOGHADAM, E., SARIKHANI, K. & MAJEDI, F. S. 2010. Effects of organically modified nanoclay on the transport properties and electrochemical performance of acid-doped polybenzimidazole membranes. *Journal of Applied Polymer Science,* 117**,** 1227-1233.

[40] SHAO, Y., LIU, J., WANG, Y. & LIN, Y. 2009. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry,* 19**,** 46-59.

[41] CHHINA, H., CAMPBELL, S. & KESLER, O. 2006. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources,* 161**,** 893-900.

[42] TAYLOR, A. D., SEKOL, R. C., KIZUKA, J. M., D'CUNHA, S. & COMISAR, C. M. 2008. Fuel cell performance and characterization of 1-D carbon-supported platinum nanocomposites synthesized in supercritical fluids. *Journal of Catalysis,* 259**,** 5-16.

[43] MARIE, J., BERTHON-FABRY, S., ACHARD, P., CHATENET, M., PRADOURAT, A. & CHAINET, E. 2004. Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 350**,** 88-96.

[44] CHEN, Z., WAJE, M., LI, W. & YAN, Y. 2007. Supportless Pt and PtPd Nanotubes as Electrocatalysts for Oxygen-Reduction Reactions. *Angewandte Chemie,* 119**,** 4138-4141.
[45] XIE, J., WOOD , D. L., WAYNE, D. M., ZAWODZINSKI, T. A., ATANASSOV, P. & BORUP, R. L. 2005. Durability of PEFCs at High Humidity Conditions. *Journal of The Electrochemical Society,* 152**,** A104-A113.
[46] LI, X., PARK, S. & POPOV, B. N. 2010. Highly stable Pt and PtPd hybrid catalysts supported on a nitrogen-modified carbon composite for fuel cell application. *Journal of Power Sources,* 195**,** 445-452.
[47] HUANG, S.-Y., GANESAN, P. & POPOV, B. N. 2011. Titania supported platinum catalyst with high electrocatalytic activity and stability for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental,* 102**,** 71-77.
[48] CHEN, R. S., CHANG, H. M., HUANG, Y. S., TSAI, D. S., CHATTOPADHYAY, S. & CHEN, K. H. 2004. Growth and characterization of vertically aligned self-assembled IrO2 nanotubes on oxide substrates. *Journal of Crystal Growth,* 271**,** 105-112.
[49] ALIA, S. M., ZHANG, G., KISAILUS, D., LI, D. S., GU, S., JENSEN, K. & YAN, Y. S. 2010. Porous Platinum Nanotubes for Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions. *Advanced Functional Materials,* 20**,** 3742-3746.
[50] LI, W. & LANE, A. M. 2011. Resolving the HUPD and HOPD by DEMS to determine the ECSA of Pt electrodes in PEM fuel cells. *Electrochemistry Communications,* 13**,** 913-916.
[51] BI, Y. & LU, G. 2009. Control growth of uniform platinum nanotubes and their catalytic properties for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications,* 11**,** 45-49.
[52] MAFAKHERI, E., SALIMI, A., HALLAJ, R., RAMAZANI, A. & KASHI, M. A. 2011. Synthesis of Iridium Oxide Nanotubes by Electrodeposition into Polycarbonate Template: Fabrication of Chromium(III) and Arsenic(III) Electrochemical Sensor. *Electroanalysis***,** n/a-n/a.
[53] CHEN, R.-S., HUANG, Y.-S., TSAI, D.-S., CHATTOPADHYAY, S., WU, C.-T., LAN, Z.-H. & CHEN, K.-H. 2004. Growth of Well Aligned $IrO_2$ Nanotubes on $LiTaO_3$(012) Substrate. *Chemistry of Materials,* 16**,** 2457-2462.
[54] GU, X., NIE, C., LAI, Y. & LIN, C. 2006. Synthesis of silver nanorods and nanowires by tartrate-reduced route in aqueous solutions. *Materials Chemistry and Physics,* 96**,** 217-222.
[55] SEKOL, R. C., LI, X., COHEN, P., DOUBEK, G., CARMO, M. & TAYLOR, A. D. 2013. Silver palladium core–shell electrocatalyst supported on MWNTs for ORR in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental,* 138–139**,** 285-293.
[56] PARK, D. Y., JUNG, H. S., RHEEM, Y., HANGARTER, C. M., LEE, Y.-I., KO, J. M., CHOA, Y. H. & MYUNG, N. V. 2010. Morphology controlled 1D Pt nanostructures synthesized by galvanic displacement of Cu nanowires in chloroplatinic acid. *Electrochimica Acta,* 55**,** 4212-4216.
[57] PODLOVCHENKO, B. I., KRIVCHENKO, V. A., MAKSIMOV, Y. M., GLADYSHEVA, T. D., YASHINA, L. V., EVLASHIN, S. A. & PILEVSKY, A. A. 2012. Specific features of the formation of Pt(Cu) catalysts by galvanic

displacement with carbon nanowalls used as support. *Electrochimica Acta,* 76**,** 137-144.
[58] ZOSKI, C. G. 2007. *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier.
[59] CARMO, M., SEKOL, R. C., DING, S., KUMAR, G., SCHROERS, J. & TAYLOR, A. D. 2011. Bulk Metallic Glass Nanowire Architecture for Electrochemical Applications. *ACS Nano,* 5**,** 2979-2983.
[60] KUMAR, G., TANG, H. X. & SCHROERS, J. 2009. Nanomoulding with amorphous metals. *Nature,* 457**,** 868-872.
[61] MUKHERJEE, S., CARMO, M., KUMAR, G., SEKOL, R. C., TAYLOR, A. D. & SCHROERS, J. 2012. Palladium nanostructures from multi-component metallic glass. *Electrochimica Acta,* 74**,** 145-150.
[62] MUKHERJEE, S., SEKOL, R. C., CARMO, M., ALTMAN, E. I., TAYLOR, A. D. & SCHROERS, J. 2013. Tunable Hierarchical Metallic-Glass Nanostructures. *Advanced Functional Materials***,** n/a-n/a.
[63] SCHROERS, J. 2010. Processing of Bulk Metallic Glass. *Advanced Materials,* 22**,** 1566-1597.
[64] SEKOL, R. C., KUMAR, G., CARMO, M., GITTLESON, F., HARDESTY-DYCK, N., MUKHERJEE, S., SCHROERS, J. & TAYLOR, A. D. 2012. Bulk Metallic Glass Micro Fuel Cell. *Small***,** n/a-n/a.
[65] GREER, A. L. 1995. Metallic Glasses. *Science,* 267**,** 1947-1953.
[66] 1977. Columnar microstructure in vapor-deposited thin films. *Thin Solid Films,* 47**,** 219.
[67] UMANTSEV, A. 1997. Adiabatic phase transformations in confinement. *The Journal of Chemical Physics,* 107**,** 1600-1616.
[68] 1979. On the nature of perpendicular anisotropy in sputtered GdCo thin films. *Journal of Applied Physics,* 50**,** 1645.
[69] BIRNBAUM, A. J., CHUNG, U.-J., HUANG, X., IM, J. S., RAMIREZ, A. G. & YAO, Y. L. 2009. Substrate temperature effects on laser crystallized NiTi thin films. *Journal of Applied Physics,* 105**,** 073502-10.
[70] FRANSAER, J., WAGNER, A. V. & SPAEPEN, F. 2000. Solidification of Ga--Mg--Zn in a gas-filled drop tube: Experiments and modeling. *Journal of Applied Physics,* 87**,** 1801-1818.
[71] FECHT, H. J., PEREPEZKO, J. H., LEE, M. C. & JOHNSON, W. L. 1990. Thermodynamic properties and crystallization kinetics of glass-forming undercooled liquid Au-Pb-Sb alloys. *Journal of Applied Physics,* 68**,** 4494-4502.
[72] WANG, S. X., WANG, L. M., EWING, R. C. & DOREMUS, R. H. 1997. Ion irradiation-induced amorphization in the $Al_2O_3$--$SiO_2$ system: A comparison with glass formation. *Journal of Applied Physics,* 81**,** 587-593.
[73] INOUE, A., KOSHIBA, H., ZHANG, T. & MAKINO, A. 1998. Wide supercooled liquid region and soft magnetic properties of $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{0--10}Nb$ (or $Ta)_{0--10}B_{20}$ amorphous alloys. *Journal of Applied Physics,* 83**,** 1967-1974.
[74] ZHANG, Q. S., ZHANG, H. F., QIU, K. Q., WANG, A. M., DING, B. Z. & HU, Z. Q. 2001. Crystallization of mechanically alloyed amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloy. *Journal of Materials Science Letters,* 20**,** 1113-1115.

[75] INOUE, A., SHEN, B. & TAKEUCHI, A. 2006. Fabrication, properties and applications of bulk glassy alloys in late transition metal-based systems. *Materials Science and Engineering: A,* 441**,** 18-25.
[76] BUSCH, R., SCHNEIDER, S., PEKER, A. & JOHNSON, W. L. 1995. Decomposition and primary crystallization in undercooled Zr[sub 41.2]Ti[sub 13.8]Cu[sub 12.5]Ni[sub 10.0]Be[sub 22.5] melts. *Applied Physics Letters,* 67**,** 1544-1546.
[77] YU, J. S., ZENG, Y. Q., FUJITA, T., HASHIZUME, T., INOUE, A., SAKURAI, T. & CHEN, M. W. 2010. On the effect of impurities in metallic glass formation. *Applied Physics Letters,* 96**,** 141901-3.
[78] STRASSER, P., KOH, S., ANNIYEV, T., GREELEY, J., MORE, K., YU, C., LIU, Z., KAYA, S., NORDLUND, D., OGASAWARA, H., TONEY, M. F. & NILSSON, A. 2010. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts. *Nat Chem,* 2**,** 454-460.
[79] MAILLARD, F., DUBAU, L., DURST, J., CHATENET, M., ANDRÉ, J. & ROSSINOT, E. 2010. Durability of Pt3Co/C nanoparticles in a proton-exchange membrane fuel cell: Direct evidence of bulk Co segregation to the surface. *Electrochemistry Communications,* 12**,** 1161-1164.
[80] HOSHI, Y., YOSHIDA, T., NISHIKATA, A. & TSURU, T. 2011. Dissolution of Pt–M (M: Cu, Co, Ni, Fe) binary alloys in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta,* 56**,** 5302-5309.
[81] HOSHI, Y., TADA, E., NISHIKATA, A. & TSURU, T. 2012. Effect of potential cycling on dissolution of equimolar Pt–M (M: Co, Ni, Fe) alloys in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta,* 85**,** 268-272.
[82] PICKERING, H. W. 1983. Characteristic features of alloy polarization curves. *Corrosion Science,* 23**,** 1107-1120.
[83] PUGH, D. V., DURSUN, A. & CORCORAN, S. G. 2003. Formation of nanoporous platinum by selective dissolution of Cu from Cu0.75Pt0.25. *Journal of Materials Research,* 18**,** 216-221.
[84] SIMMONDS, M. C., KHEYRANDISH, H., COLLIGON, J. S., HITCHMAN, M. L., CADE, N. & IREDALE, J. 1998. The observation of a threshold in the de-alloying of sputter-deposited PtxAl1−x alloy thin films. *Corrosion Science,* 40**,** 43-48.
[85] ERLEBACHER, J., AZIZ, M. J., KARMA, A., DIMITROV, N. & SIERADZKI, K. 2001. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature,* 410**,** 450-453.
[86] OEZASLAN, M., HEGGEN, M. & STRASSER, P. 2011. Size-Dependent Morphology of Dealloyed Bimetallic Catalysts: Linking the Nano to the Macro Scale. *Journal of the American Chemical Society,* 134**,** 514-524.
[87] LI, Z. C., GU, A. J., GUAN, M. Y., ZHOU, Q. F. & SHANG, T. M. 2010. Large-scale synthesis of silver nanowires and platinum nanotubes. *Colloid and Polymer Science,* 288**,** 1185-1191.
[88] HAMANN, C. H., HAMNETT, A. & VIELSTICH, W. 1998. *Electrochemistry*, Wiley-VCH.
[89] WEI, Z. D., LI, L. L., LUO, Y. H., YAN, C., SUN, C. X., YIN, G. Z. & SHEN, P. K. 2006. Electrooxidation of Methanol on upd-Ru and upd-Sn Modified Pt Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B,* 110**,** 26055-26061.

[90] RHEAUME, J. M., MÜLLER, B. & SCHULZE, M. 1998. XPS analysis of carbon-supported platinum electrodes and characterization of CO oxidation on PEM fuel cell anodes by electrochemical half cell methods. *Journal of Power Sources,* 76**,** 60-68.
[91] EDSON A TICIANELLI, E. R. G. 2005. *Eletroquímica,* São Paulo, Edusp.
[92] ACHARYA, C. K., LI, W., LIU, Z., KWON, G., HEATH TURNER, C., LANE, A. M., NIKLES, D., KLEIN, T. & WEAVER, M. 2009. Effect of boron doping in the carbon support on platinum nanoparticles and carbon corrosion. *Journal of Power Sources,* 192**,** 324-329.
[93] PAULUS, U. A., SCHMIDT, T. J., GASTEIGER, H. A. & BEHM, R. J. 2001. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 495**,** 134-145.
[94] COLÓN-MERCADO, H. R., KIM, H. & POPOV, B. N. 2004. Durability study of Pt3Ni1 catalysts as cathode in PEM fuel cells. *Electrochemistry Communications,* 6**,** 795-799.
[95] SNYDER, J., FUJITA, T., CHEN, M. W. & ERLEBACHER, J. 2010. Oxygen reduction in nanoporous metal–ionic liquid composite electrocatalysts. *Nat Mater,* 9**,** 904-907.
[96] HOSTER, H. E., JANIK, M. J., NEUROCK, M. & BEHM, R. J. 2010. Pt promotion and spill-over processes during deposition and desorption of upd-Had and OHad on PtxRu1-x/Ru(0001) surface alloys. *Physical Chemistry Chemical Physics,* 12**,** 10388-10397.
[97] SEPA, D. B., VOJNOVIC, M. V. & DAMJANOVIC, A. 1981. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum electrodes. *Electrochimica Acta,* 26**,** 781-793.
[98] LIU, H., LI, J., XU, X., WANG, F., LIU, J., LI, Z. & JI, J. 2013. Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Electrochimica Acta,* 93**,** 25-31.
[99] GNANAMUTHU, D. S. & PETROCELLI, J. V. 1967. A Generalized Expression for the Tafel Slope and the Kinetics of Oxygen Reduction on Noble Metals and Alloys. *Journal of The Electrochemical Society,* 114**,** 1036-1041.
[100] MUSTAIN, W. E. & PRAKASH, J. 2007. Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt–palladium electrocatalysts in acid media. *Journal of Power Sources,* 170**,** 28-37.
[101] VINAYAN, B. P., JAFRI, R. I., NAGAR, R., RAJALAKSHMI, N., SETHUPATHI, K. & RAMAPRABHU, S. 2012. Catalytic activity of platinum–cobalt alloy nanoparticles decorated functionalized multiwalled carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy,* 37**,** 412-421.
[102] KARLINSEY, J. M. 2012. Sample introduction techniques for microchip electrophoresis: A review. *Analytica Chimica Acta,* 725**,** 1-13.
[103] CHEN, H. S. 1980. Glassy metals. *Reports on Progress in Physics,* 43**,** 353.

[104] MANI, P., SRIVASTAVA, R. & STRASSER, P. 2008. Dealloyed Pt−Cu Core−Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C,* 112**,** 2770-2778.

[105] HSIEH, Y.-F., HSIEH, Y.-C., TSENG, Y.-C., WU, P.-W., CHAO, C. G., LIN, P. & LEE, J.-F. 2013. Structural characterizations of Cu3Pt electrocatalyst featuring Pt-rich surface layers synthesized via mechanical alloying and selective dissolution routes. *Journal of Alloys and Compounds,* 552**,** 329-335.

[106] ABURADA, T., FITZ-GERALD, J. M. & SCULLY, J. R. 2011. Synthesis of nanoporous copper by dealloying of Al-Cu-Mg amorphous alloys in acidic solution: The effect of nickel. *Corrosion Science,* 53**,** 1627-1632.

[107] MANI, P., SRIVASTAVA, R. & STRASSER, P. 2011. Dealloyed binary PtM3 (M = Cu, Co, Ni) and ternary PtNi3M (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources,* 196**,** 666-673.

[108] LIU, F., LEE, J. Y. & ZHOU, W. J. 2006. Segmented Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/RuNi Nanorods as Model Bifunctional Catalysts for Methanol Oxidation. *Small,* 2**,** 121-128.

[109] MACIEL, J. M., JAIMES, R. F. V. V., CORIO, P., RUBIM, J. C., VOLPE, P. L., NETO, A. A. & AGOSTINHO, S. M. L. 2008. The characterisation of the protective film formed by benzotriazole on the 90/10 copper–nickel alloy surface in $H_2SO_4$ media. *Corrosion Science,* 50**,** 879-886.

[110] ZHANG, Y., DUAN, Z., XIAO, C. & WANG, G. 2011. Density functional theory calculation of platinum surface segregation energy in $Pt_3Ni$ (111) surface doped with a third transition metal. *Surface Science,* 605**,** 1577-1582.

[111] GASTEIGER, H. A., MARKOVIĆ, N., ROSS JR, P. N. & CAIRNS, E. J. 1994. Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt珡Ru alloys. *Electrochimica Acta,* 39**,** 1825-1832.

[112] DU, Y. & WANG, C. 2009. Preparation Ru, Bi monolayer modified Pt nanoparticles as the anode catalyst for methanol oxidation. *Materials Chemistry and Physics,* 113**,** 927-932.

[113] NETO, A. O., WATANABE, A. Y., BRANDALISE, M., TUSI, M. M., DE S. RODRIGUES, R. M., LINARDI, M., SPINACÉ, E. V. & FORBICINI, C. A. L. G. O. 2009. Preparation and characterization of Pt–Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation. *Journal of Alloys and Compounds,* 476**,** 288-291.