

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

DEMÉTRIUS WILLIAM LIMA

**ESTUDO DE TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE
CATALISADORES À BASE DE PLATINA PARA EMPREGO EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Porto Alegre, novembro de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

DEMÉTRIUS WILLIAM LIMA

**ESTUDO DE TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE
CATALISADORES À BASE DE PLATINA PARA EMPREGO EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Trabalho de conclusão de curso
submetido ao Instituto de Física da
UFRGS como parte dos pré-requisitos
para a obtenção do grau de Bacharel
em Física: Pesquisa Básica. Realizado
sob a orientação da Profa. Dra. Naira
Maria Balzaretto

Porto Alegre, novembro de 2014

*“O petróleo? O petróleo vai deixar de ser utilizado? Não!
Ele vai ser usado para fazer plástico, para fazer remédios,
para a qualidade de vida! Ele tem suas utilizações nobres.
Ele vai ser deixado de (...) ser queimado.”*

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, principalmente ao Instituto de Física, pela oportunidade de realizar minha graduação, e ao Instituto de Química, por poder realizar a minha iniciação científica nas suas dependências.

Aos meus pais, Geovana e Leandro, pela dedicação, apoio, incentivo, carinho e amor incondicionais que me deram. Sei que vocês muitas vezes abriram mão de muitas coisas para me dar uma educação de qualidade, e me tornar um ser humano melhor. Não há palavras suficientes para agradecer a vocês.

À Professora Dra. Naira Maria Balzaretto, pela orientação, apoio, conselhos e questionamentos perspicazes que me guiaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Roberto Fernando de Souza, *in memoriam*: Os ensinamentos por ele deixados sobre a condução de uma pesquisa científica serão indelévels.

À Professora Dra. Michèle Oberson de Souza, por me acolher no seu laboratório, ainda no meu primeiro dia de faculdade. Obrigado por me introduzir neste mundo que é a pesquisa científica.

À Professora Dra. Emilse Maria Agostini Martini, pela compreensão, quando o projeto de pilhas não andou tanto quanto deveria ter andado.

A todos os professores que, durante a minha educação, de uma forma ou outra, contribuíram para o meu aprendizado, em especial à professora Sílvia Regina Michel, por, desde cedo ter me indicado às maravilhas da ciência.

Aos colegas e professores do Laboratório de Reatividade e Catálise, pelas discussões e apoio. Vocês tornaram o laboratório um ambiente muito especial para se trabalhar.

Às amigas Fernanda F., Letícia T., Letícia Z. e Márcia, pelas discussões, cooperação e auxílio durante todos estes anos no K119.

Aos amigos do curso de física, Vinícius, Lais, Felipe, Mariana, Sabrina, Matheus, Lucas, Eduardo, Rafael, Guilherme e Rui, pela confiança, consideração e amizade. Mesmo nos momentos mais difíceis do curso, vocês estavam lá com as palavras certas de apoio e motivação.

À Amanda Azevedo, pela disposição a escutar e discutir pacientemente sobre assuntos tão distantes do seu com grande cordialidade.

À Jéssica Pletsch, pela amizade e apoio em todos os momentos.

À Fernanda Trombetta da Silva, pelos incontáveis momentos de discussão, auxílio e valiosas contribuições para este trabalho: o meu muito obrigado.

À Alexandra Ritzel, pelo carinho, amor e compreensão.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1. INTRODUÇÃO	10
1.1 A CÉLULA A COMBUSTÍVEL	11
1.2 A CÉLULA A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTON.....	14
1.3 CATALISADORES	15
1.3.1 Reações catalíticas na PEMFC	15
1.3.2 Catalisadores bimetálicos na PEMFC.....	18
1.3.3 Síntese de catalisadores para PEMFC	20
1.3.4 Diagramas de fase binário da Pt-Ni e Pt-Mo.....	22
1.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	24
1.4.1 Difração de raios-X	25
1.4.2 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia.....	28
1.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão	30
2. OBJETIVO	32
3. METODOLOGIA	33
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	34
3.1.1 Difração de raios-x.....	34
3.2.2 Espectroscopia de raios-x por dispersão em energia	37
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE.....	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Pt_100	40
4.2.1 Análise por espectroscopia por dispersão em energia	40

4.2.2	Análise de Difração de Raios-X	41
4.2.3	Análise por microscopia eletrônica de transmissão	42
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Pt-Ni	43
4.3.1	Análise por espectroscopia por dispersão em energia	43
4.3.2	Análise de Difração de Raios-X	46
4.3.3	Análise por microscopia eletrônica de transmissão	50
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Pt-Mo	53
4.4.1	Análise por espectroscopia por dispersão em energia	53
4.4.2	Análise de Difração de Raios-X	55
4.4.3	Análise por microscopia eletrônica de transmissão	58
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

RESUMO

As fontes de energia baseadas na queima de combustíveis fósseis desempenham um papel significativo na matriz energética mundial. Entretanto, a queima de tais combustíveis é a grande responsável pelo aumento da poluição atmosférica. Além disso, estes são recursos não renováveis, e suas reservas estão se esgotando rapidamente. Para reverter tal panorama, busca-se por fontes de energia menos poluentes, renováveis e mais eficientes. As células a combustível com membrana trocadora de prótons utilizam hidrogênio como combustível, geram apenas energia e água, e tem elevada eficiência. Um tema recorrente na pesquisa em células a combustível é a procura por novos catalisadores para este dispositivo, com maior eficiência e menor custo que a platina. A composição química e características morfológicas são muito importantes para o desempenho de um catalisador. Neste trabalho, foram estudados o suporte catalítico, o catalisador comercial de platina, e os catalisadores bimetálicos de Pt-Ni e de Pt-Mo. Estes materiais foram caracterizados através de difração de raios-X, espectroscopia de raios-X por dispersão em energia e microscopia eletrônica de transmissão. O suporte de carbono apresentou características de um material amorfo, similar ao coque, com adição de grupos oxigenados. Foi verificada uma significativa variação entre as concentrações metálicas nominais e medidas dos catalisadores Pt-Ni e Pt-Mo, o que sugere problemas nas sínteses destes materiais. Todos os catalisadores apresentaram partículas metálicas nanométricas e monocristalinas, com estrutura cristalina cúbica de face centrada. Quanto maior a quantidade de Ni inserida na estrutura cristalina do catalisador Pt-Ni, menor é o parâmetro de rede do material. Uma maior concentração de Ni nos catalisadores diminui o tamanho do cristalito. O aumento da quantidade de Mo nos catalisadores Pt-Mo praticamente não altera o parâmetro de rede da estrutura, mas diminui o tamanho do cristalito, e há maior formação de aglomerados de partículas.

ABSTRACT

Energy sources based on fossil fuels play a significant role in the global energetic sources. However, the burning of these fuels is largely responsible for the increase in pollution. Moreover, these are non-renewable resources, and its reserves are being depleted rapidly. To reverse this picture, less polluting, renewable and more efficient sources of energy are sought. Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) using hydrogen as fuel, generate power and water only, and has high efficiency. Looking for new catalysts, with greater efficiency and lower cost than platinum, for this device is a recurring theme in this field. The catalyst support, the commercial platinum catalyst, the Pt-Ni and the Pt-Mo bimetallic catalysts were studied in this work. The physical characteristics of this materials were analyzed through analysis of X-ray diffraction, X-ray energy dispersive spectroscopy and transmission electron microscopy. The carbon support showed characteristics of an amorphous material similar to coke, with the addition of oxygenated groups. There was a significant variation between nominal and measured metallic concentrations in the Pt-Ni and Pt-Mo catalysts, suggesting problems in the synthesis of these materials. All catalysts showed monocrystalline metallic particles with nanometer size and face-centered cubic crystal structure. The greater the amount of Ni inserted into the crystalline structure of Ni-Pt, the smaller the lattice parameter of the material. Furthermore, a higher concentration of Ni in the catalyst decreases the crystallite size and particle diameter. Increasing the amount of Mo in the catalysts Pt-Mo practically does not change the network structure parameter, but decrease the crystallite size, the particle size of the catalyst and a greater formation of agglomerates of particles.

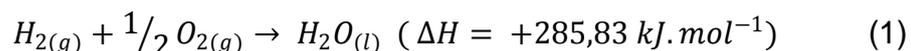
1. INTRODUÇÃO

As fontes de energia desempenham um papel significativo atualmente, pois não só permitem altos níveis de conforto para a sociedade contemporânea, como também o desenvolvimento industrial e econômico elevados desta sociedade. A matriz energética mundial está solidamente baseada no uso de combustíveis fósseis desde a época da revolução industrial, em que o carvão atuou como o motor desta transformação. Atualmente, o setor energético é baseado não só no carvão, mas também em outros combustíveis fósseis, tais como o petróleo e gás natural¹.

Em contrapartida, os combustíveis fósseis são recursos não renováveis e, devido ao crescimento da demanda energética global, as reservas mundiais destes importantes insumos estão diminuindo aceleradamente. Se não ocorrer uma mudança na matriz energética mundial nas próximas décadas, é provável que se desenvolva uma crise econômica e energética sem precedentes. Além disso, o petróleo é um insumo importantíssimo para a indústria, e as reservas mundiais poderiam ser direcionadas para empregos mais nobres, como a produção de plásticos, ao invés de utilizá-lo para produzir energia¹⁻³.

A queima de combustíveis fósseis para a geração energética está diretamente relacionada com o aumento de poluentes e gases estufa na atmosfera, provocando alterações ambientais e ecológicas irreversíveis e de larga escala.

Uma alternativa é o uso de combustíveis com menor teor de carbono, como o biodiesel e o etanol. Outra opção é a busca de fontes renováveis de energia, como energia solar, geotérmica, hidrelétrica e eólica, porém estas fontes dependem intensamente de fatores como a sazonalidade e geografia. Entretanto, o uso do gás hidrogênio (H₂) como combustível se destaca devido ao H₂ ser obtido de diversas formas e a sua queima não produz poluentes¹. A combustão do gás hidrogênio produz unicamente água e energia, conforme a Equação 1⁴:



o que torna o gás hidrogênio um excelente portador de energia.

A transmissão de energia elétrica produzida e conduzida até os centros urbanos é um processo ineficiente, principalmente na transmissão de grandes quantidades de energia através de longas distâncias. Como alternativa, há várias maneiras de se produzir hidrogênio. A produção de hidrogênio de reforma através do craqueamento de petróleo e outras moléculas orgânicas é um dos processos industriais mais comuns para obtenção de hidrogênio, entretanto, produzir H_2 para obtenção de energia limpa a partir de um combustível fóssil é algo um tanto contraditório, e, além disso, o gás produzido neste processo é bastante impuro^{1,3}.

A produção de hidrogênio através da eletrólise da água⁵ é uma opção mais interessante, pois pode ser realizada em microusinas de hidrogênio, bem mais próximas do usuário final do que parques eólicos ou usinas hidrelétricas.

1.1 A CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Uma célula a combustível (CaC) é uma pilha de funcionamento contínuo, em que ocorre a alimentação constante de combustível, no ânodo (eletrodo negativo), e comburente, ou seja, o agente oxidante, no cátodo (eletrodo positivo). Neste tipo de dispositivo, a energia do combustível é diretamente transformada em energia elétrica e calor^{1,3}. Nos eletrodos, ocorrem reações eletroquímicas que produzem corrente no circuito externo, e ocorre o transporte de íons no eletrólito. A Figura 1 representa uma célula a combustível.

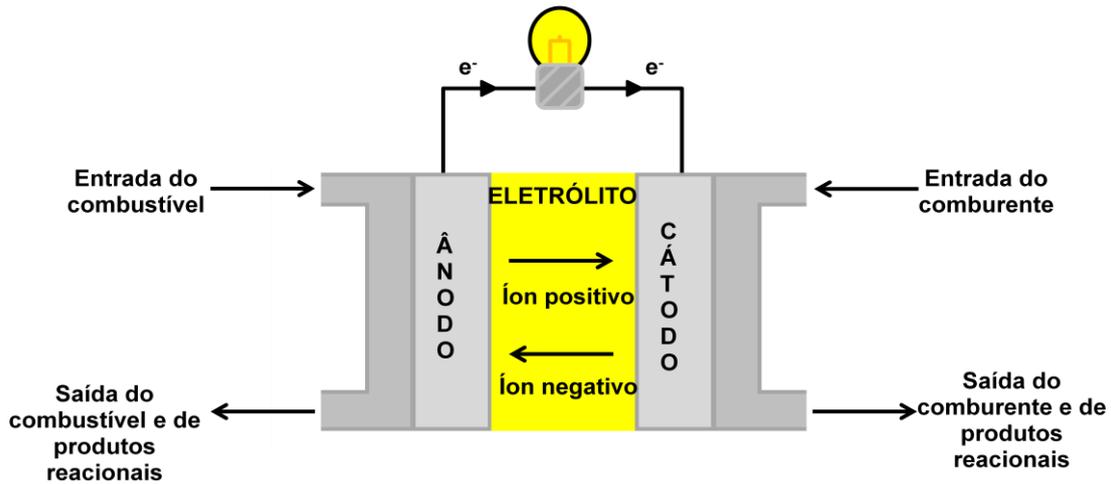


Figura 1– Representação de uma célula a combustível

As CaCs, diferentes de motores e geradores, fornecem energia sem a necessidade de combustão explosiva ou partes móveis, tais como pistões e eixos. As células a combustível fornecem energia enquanto ocorrer a alimentação de combustível e comburente, provindos das fontes externas. A produção de energia elétrica a partir da energia química também gera calor, devido à irreversibilidade da reação química. Mesmo assim, as CaCs apresentam alta eficiência energética, entre 40 e 60%, e o calor ainda pode ser utilizado para cogeração de energia, aumentando a eficiência global¹.

A eficiência de uma célula a combustível não é calculada da mesma maneira que um motor. Para este, a eficiência máxima teórica é limitada pelo Teorema de Carnot, sendo a eficiência máxima de uma máquina dada pela razão entre o trabalho produzido e o calor absorvido no processo⁶.

A eficiência de uma célula a combustível é regida pela eficiência termodinâmica da reação que ocorre na célula. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) da reação equivale ao máximo de trabalho útil disponível, (no caso de uma CaC, ΔG é o trabalho elétrico), e a variação da entalpia da reação (ΔH) é o calor cedido ao sistema^{1,3}. Lembrando que a relação entre ΔG , ΔH e a variação da entropia do sistema (ΔS) é dada pela Equação 2:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2)$$

em que o termo entrópico está relacionado com o calor trocado reversivelmente com a vizinhança, podemos definir a eficiência termodinâmica de uma reação (ϵ_{termod}), e assim a de uma célula a combustível, através da Equação 3:

$$\epsilon_{termod} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (3)$$

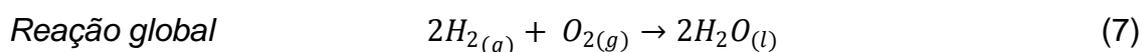
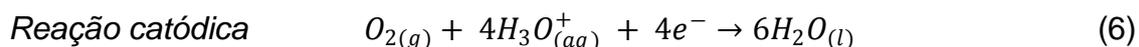
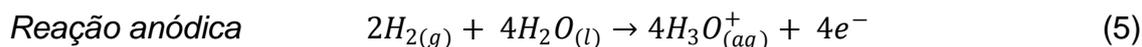
No caso da combustão do hidrogênio, conforme a Equação 1, com a célula operando de forma reversível, com H₂ e O₂ puros e em condições padrão, a variação padrão da entalpia é ΔH° é -285,8 kJ.mol⁻¹ e a variação padrão da energia livre de Gibbs é ΔG° é -237,1 kJ.mol⁻¹, sendo o rendimento termodinâmico (ϵ_{termod}) de aproximadamente 83%, enquanto a eficiência teórica de um motor a combustão interna está entre 15% e 25%¹. Desta forma, o aproveitamento da energia em um sistema de CaC é muito mais eficiente do que em um sistema de motor de combustão interna.

Em contra partida, o hidrogênio é classificado como um vetor energético, isto é, um armazenador de energia, sendo um desafio tecnológico utilizar esta energia de forma eficiente. A primeira célula a combustível foi desenvolvida por Sir William Grove, em 1939, e consistia em uma eletrólise reversa, em que hidrogênio, o combustível, reagia com o oxigênio, o comburente, formando água e corrente elétrica⁷. Durante os séculos XIX e XX, vários outros tipos de CaC foram desenvolvidos, usando diferentes combustíveis e comburentes. Entretanto, foi a partir da necessidade de fontes de energia e água para consumo humano em viagens especiais, que a NASA, durante os projetos Apollo e Gemini, projetaram as CaCs no cenário mundial¹.

As células a combustível são geralmente classificadas segundo o tipo de eletrólito empregado. Os tipos de células a combustível existentes são a célula a combustível alcalina (AFC, do inglês, *alkaline fuel cell*), a célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC, do inglês, *phosphoric acid fuel cell*), a célula a combustível de carbonato fundido (MCFC, do inglês, *molten carbonate fuel cell*)^{1,3,8}, a célula a combustível de ácido sólido (SOFC, do inglês, *solid oxide fuel cell*), e a célula a combustível com membrana trocadora de próton (PEMFC, do inglês, *proton exchange membrane fuel cell*)^{1,3,8}, a qual será apresentada a seguir.

1.2 A CÉLULA A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTON

A PEMFC tem como combustível o gás hidrogênio, e como comburente, o gás oxigênio presente no ar. O hidrogênio entra pelo ânodo, e o ar entra no cátodo. Neste caso, ocorrem as seguintes reações (Equações 5, 6 e 7)³



A PEMFC é composta por placas bipolares, pelos espaçadores, pela camada de difusão gasosa, por eletrodos e pelo eletrólito, que no caso, é a membrana trocadora de prótons. O esquema de uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons está na Figura 2.

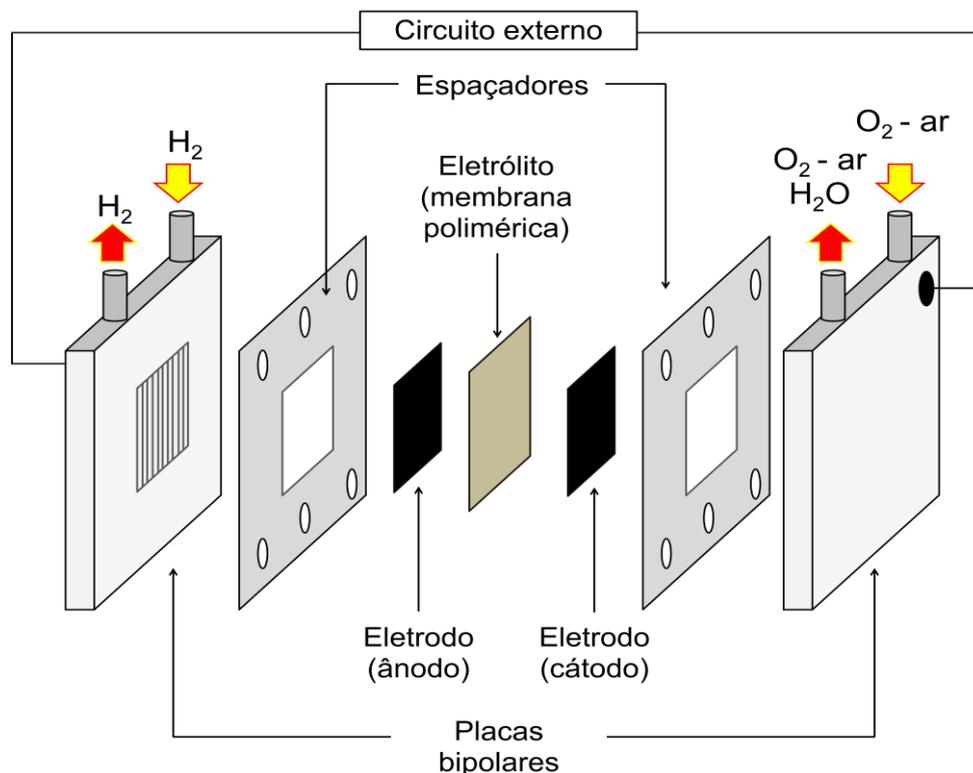


Figura 2 – Célula a combustível com membrana trocadora de prótons expandida

As placas bipolares são feitas de um material condutor, e em seu interior há canais, nos quais ocorre a passagem dos gases até os eletrodos. Os espaçadores são de material isolante, para evitar o contato entre as placas bipolares, o que ocasionaria curto-circuito. Os eletrodos são formados por uma camada de difusão de gás porosa (GDL, do Inglês *gas diffusion layer*), que pode ser papel ou tecido de carbono, e pelo catalisador. O eletrólito é uma membrana polimérica trocadora de prótons, que tem por função transportar os íons H^+ produzidos no ânodo, até o cátodo, completando o circuito elétrico^{1,3,8}.

A montagem do conjunto formado pelos eletrodos e pela membrana, conhecido como MEA (do inglês, *membrane electrode assembly*), é muito importante para o funcionamento da célula. Há uma grande variedade de combinações possíveis, sendo necessária a busca por membranas poliméricas protônicas que possuam menor resistência ao fluxo de H^+ e ao mesmo tempo baixa permeabilidade de gases, assim como a escolha de catalisadores adequados para as reações de oxidação e redução^{1,3}.

1.3 CATALISADORES

Um catalisador, por definição, reduzir a energia de ativação de um processo, aumentando a velocidade em que ela ocorre, sem ser consumido. Para uma PEMFC, os catalisadores geralmente são compostos por nanopartículas metálicas depositadas em um suporte condutor, de carbono, com alta área específica. Portanto, os catalisadores são essenciais para que ocorram as reações de oxidação do H_2 e a redução do O_2 em uma célula a combustível.

1.3.1 Reações catalíticas na PEMFC

As reações catalíticas, em uma célula a combustível, ocorrem na superfície dos catalisadores. Primeiramente, acontece a difusão e adsorção do reagente sobre a superfície ativa do material catalítico. Em seguida, há a

transferência de elétrons, e então, a dessorção dos produtos, e liberação da superfície ativa.

Um bom catalisador possui uma elevada densidade de corrente de troca (i_0), relacionada com os processos de transferência de carga. Em uma reação eletroquímica genérica, (Equação 8),



A velocidade no sentido $Red \rightarrow Ox$ é dada por i_{ox} , enquanto a reação no sentido oposto é definida como i_{Red} . Quando a reação está em equilíbrio, i_{ox} , é igual em valor absoluto à i_{Red} , e este valor comum é chamado densidade de corrente de troca i_0 ⁹.

Além disso, um bom catalisador deve ter um valor médio de entalpia de adsorção. A adsorção de um gás em uma superfície é um processo exotérmico, em que ocorre o aumento da organização molecular, ou seja, produz uma variação negativa da entropia de adsorção (ΔS_{ad}), e isso implica em uma diminuição também na entalpia. Esta variação da entalpia durante a adsorção de um gás é chamada entalpia de adsorção (ΔH_{ad})¹⁰. A curva de Vulcano¹¹ (Figura 3) é um esquema que relaciona o logaritmo da densidade de corrente de troca com a energia livre de Gibbs de adsorção do hidrogênio (ΔG_H), associada a esta entalpia na para diferentes superfícies metálicas.

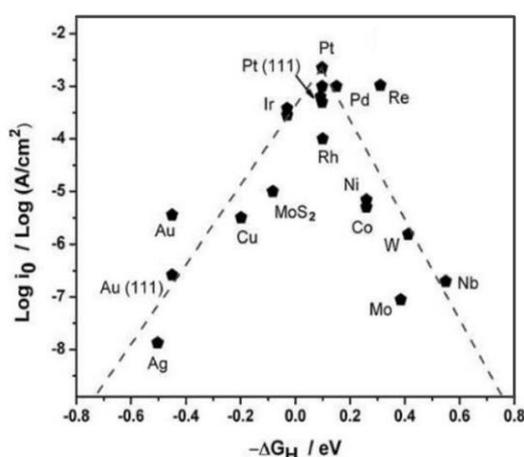


Figura 3 – Curva de Vulcano relacionando o logaritmo da densidade de corrente de troca, i_0 , com a energia livre de Gibbs de adsorção do hidrogênio, (ΔG_H), para diferentes superfícies metálicas¹¹

Analisando a curva de Vulcano, nota-se que a Pt, o Pd, o Ir e o Ru apresentam valores intermediários de entalpia de adsorção do hidrogênio, e elevadas densidades de correntes de troca, podendo ser caracterizados como bons catalisadores. A platina é o principal catalisador utilizado nas células a combustível, e apresenta uma densidade de corrente de troca de $800 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

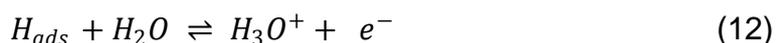
O processo catalítico realizado pela Pt na reação de oxidação do hidrogênio (ROH), que ocorre no ânodo de uma célula a combustível com membrana de troca protônica, segue as seguintes etapas: o H_2 é adsorvido na superfície da partícula metálica de catalisador³, conforme a Equação 9.



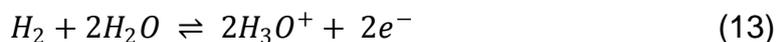
Então, ocorre o rompimento da ligação H-H, conforme os mecanismos de Heyrovsky ou Tafel³, apresentados, respectivamente, nas Equações 10 e 11.



Em seguida, o átomo de hidrogênio adsorvido na superfície (H_{ads}), em presença de água, forma o íon hidrônio (H_3O^+) e libera um e^- , expresso pelo mecanismo de Volmer³, na Equação 12.



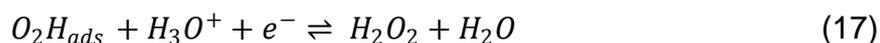
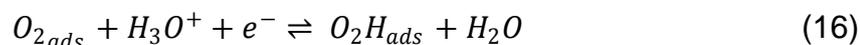
O H_3O^+ é transportado pela membrana até o cátodo, enquanto os elétrons percorrem um circuito externo até lá. Na Equação 13, temos a reação que ocorre no ânodo:



No cátodo, ocorre a reação de redução do oxigênio (RRO), que pode ocorrer segundo dois mecanismos, que se diferenciam devido à quantidade de elétrons envolvida. O mecanismo direto ocorre com a redução de quatro e^- em meio ácido, conforme a Equação 14:



Enquanto no mecanismo indireto ocorre a adsorção (Equação 15) e então seguem três etapas (Equações 16, 17 e 18):



E a reação no cátodo para os dois modelos é representada pela Equação 19:



Apesar disso, a densidade de corrente de troca da Pt para a reação de redução do oxigênio é de $0,5 \mu A \text{ cm}^{-2}$, e este valor é muito inferior comparado com o valor da densidade de corrente de troca para a redução do hidrogênio. Portanto, a RRO é a etapa limitante em uma célula a combustível.

1.3.2 Catalisadores bimetálicos na PEMFC

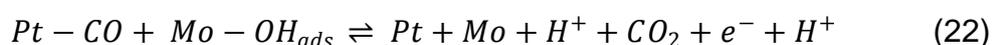
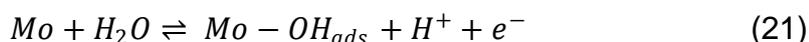
Há dois problemas em usar Pt como catalisador em uma célula a combustível de hidrogênio. Um deles é exatamente a pequena densidade de corrente de troca para a reação de redução do oxigênio. O outro é o envenenamento dos sítios ativos da Pt por monóxido de carbono (CO), presente no hidrogênio de reforma. O hidrogênio proveniente do craqueamento de hidrocarbonetos tem impurezas da ordem de dezenas a centenas de ppm de CO. Este monóxido de carbono adsorve fortemente na superfície da platina, reduzindo a superfície catalítica e a eficiência da CaC.

A busca por soluções para estes dois problemas fomentou a pesquisa por catalisadores bi, tri, o até tetrametálicos. Estes metais adicionados à Pt pertencem aos metais de transição, como Ir, Ru, Fe, Co, Ni, Mo, Sn e W¹²⁻¹⁸.

Estes metais podem ajudar na catálise através de três maneiras: o efeito geométrico, o efeito eletrônico e o mecanismo bifuncional. O efeito geométrico^{19,20} consiste na alteração da distância entre os átomos de Pt, devido à modificação do parâmetro de rede da Pt pela inserção substitucional de átomos de metais com menor diâmetro atômico. O efeito eletrônico^{19,21}, em que ocorre alteração da densidade dos elétrons d na configuração da superfície dos átomos de Pt, assim como uma alteração da energia do centro de banda d da Pt em relação ao nível de Fermi²¹. No mecanismo bifuncional^{19,22}, o gás CO adsorve na superfície catalítica da Pt, enquanto o metal não nobre adsorve espécies oxigenadas. A proximidade entre os sítios de metal nobre e não nobre promove a ligação do CO com as espécies oxigenadas, formando CO₂ e liberando assim os sítios catalíticos. Por questões econômicas, o razoável é procurar por catalisadores bi ou trimetálicos que sejam não só eficientes na catálise, mas também de baixo custo.

Neste contexto, o níquel e o molibdênio utilizados em catalisadores binários à base de Pt tem mostrado resultados animadores. Enquanto o Mo, inserido à estrutura cristalina da Pt, no ânodo, tem se mostrado eficiente quanto a redução do envenenamento dos sítios ativos por CO, o Ni inserido na rede cristalina da Pt auxilia no aumento da atividade catalítica tanto na ROH quanto na RRO.

O Mo facilita a redução do envenenamento da seguinte forma: o CO adsorve na superfície ativa da Pt, (Equação 20) enquanto espécies oxigenadas adsorvem na superfície do Mo (Equação 21). Assim, o CO adsorvido na Pt tem disponibilidade de espécies oxigenadas, e pode formar gás carbônico (CO₂), que se desorve da superfície da Pt, tornando-a novamente cataliticamente ativa (Equação 22). Ou seja, o Mo auxilia a catálise através do mecanismo bifuncional²².



O Ni, entretanto, auxilia a catálise através do efeito geométrico, pois a inserção de átomos de Ni substitucionais na rede cristalina da Pt, reduz o parâmetro de rede da célula unitária, aproximando os átomos de Pt. Como consequência, foi observado um aumento da atividade catalítica do material para a RRO, em meio ácido²². Além disso, outro fator pode contribuir para o aumento dos sítios ativos em catalisadores de Pt-Ni é o deslocamento do centro de banda d no plano (111) dos materiais. Por exemplo, para Pt₃Ni, a banda é -3,10 eV, enquanto que para a Pt no mesmo plano, é de -2,76 eV, ou seja, há uma variação negativa de 0,34 eV do centro da banda d, o que configura a presença do efeito eletrônico^{20,21}.

1.3.3 Síntese de catalisadores para PEMFC

Há diferentes formas de sintetizar catalisadores à base de Pt, e cada uma delas leva a modificações na composição, morfologia, dispersão sobre o suporte e atividade catalítica do material. Geralmente, para a síntese do catalisador, é necessário um precursor metálico, que é dissolvido em água ou álcool, e então ocorre a redução, através da adição de um agente redutor. Para a formação de um catalisador com mais de um metal na composição, basta apenas reduzir os precursores destes metais na síntese.

Esta redução dos precursores metálicos pode ser realizada de forma subsequente ou de forma concomitante. A síntese subsequente consiste na redução de um metal, geralmente não nobre, tal como Ni, Mo ou Co, formando partículas iniciais, que serão o “*core*”, o cerne da partícula. Posteriormente, ocorre redução de outro metal, mais nobre, como Pt ou Pd, que se depositará sobre as partículas, formando uma camada, o “*shell*”, envolvendo o cerne. Este método é interessante, pois reduz a quantidade de Pt utilizada, reduzindo o custo do catalisador²³.

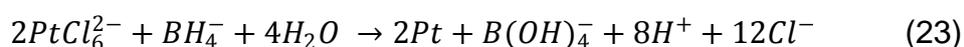
A síntese concomitante é uma forma de obter catalisadores metálicos binários ou ternários, que não formem depósito em camadas, prevalecendo a obtenção de ligas e soluções sólidas. Os precursores metálicos são reduzidos

simultaneamente, e isso leva à formação de defeitos intersticiais e substitucionais, ou seja, os átomos do metal em menor quantidade atômica adentram ou substituem átomos na rede cristalina do metal em maior quantidade atômica²⁴. Há vários métodos possíveis de realizar uma síntese concomitante, a partir de diferentes agentes redutores, tais como álcool^{12,14,25} ou boroidreto de sódio (NaBH₄).

A síntese concomitante requer um suporte em que as partículas venham a se depositar e crescer. Este suporte deve ser condutor, para permitir a passagem de elétrons do catalisador para o circuito externo, e possuir elevada área superficial. Além disso, há tratamentos que podem ser realizados no suporte para facilitar o depósito de material catalítico. O carbono mais utilizado como suporte para catalisadores de CaCs é o carbono Vulcan XC-72R, da CABOT Co., e este se caracteriza por ser amorfo, condutor, com partículas de aproximadamente 2,8 nm de diâmetro, e tem elevada área específica de 240 m² g⁻¹ ^{20,25,26}.

Este suporte passa por um tratamento ácido que tem por objetivo facilitar a dispersão homogênea das nanopartículas sobre a superfície do carbono, através da quebra da ligação C-C, formando espécies oxidadas, tais como carbonilas e carboxilas, aumentando assim o número de sítios ativos no suporte. Este tratamento consiste em manter o carbono em uma suspensão de ácido nítrico, (HNO₃), concentrado, 5 mol L⁻¹, em refluxo por 5 h à 80 °C. Após esta etapa, a suspensão é filtrada e lavada com água deionizada até que o pH do filtrado se torne neutro. O sólido então é seco em estufa por 4h a 80°C, armazenado em atmosfera inerte²⁷.

A síntese de catalisadores via boroidreto de sódio é muito utilizada para obtenção de catalisadores nanométricos baseados em Pt para CaC. Estes são sintetizados a partir da redução dos precursores metálicos, de forma concomitante, pelo boroidreto de sódio²⁸, conforme a Equação 23 abaixo:



Um precursor usual para a Pt é o ácido hexacloroplatínico (IV) hexaidratado (H₂PtCl₆.6H₂O)^{12,14}. Para obtenção do Ni uma opção é o cloreto

de níquel (II) hexaidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)¹². enquanto para o Mo, pode-se utilizar o heptamolibdato de amônio tetraidratado, $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ²⁹. Para a realização da síntese, inicialmente, os precursores metálicos são dissolvidos em uma solução de isopropanol desairado, 50 v/v % água deionizada, em atmosfera inerte. Então é adicionado o carbono tratado, visando a proporção 20 wt.% de carga metálica e 80 wt.% de carbono. A suspensão é colocada em banho de ultrassom durante 5 min, e em seguida o agente redutor NaBH_4 é adicionado na razão NaBH_4 :carga metálica (5:1), dissolvido em 10 mL de solução aquosa de KOH $0,01 \text{ molL}^{-1}$. A reação ocorre durante 30 minutos, a 25 °C, sob agitação constante. Posteriormente, a suspensão é filtrada, e o sólido é seco em estufa por 2h a 80 °C.

Dependendo das concentrações atômicas de Pt e Ni ou Pt e Mo colocadas no meio reacional, diferentes fases poderão ser formadas tendo em vista os diagramas binários correspondentes, apresentados na próxima seção.

1.3.4 Diagramas de fase binário da Pt-Ni e Pt-Mo

Um diagrama de fases é um mapa que relaciona a concentração dos constituintes do sistema com quantidade de fases em função da temperatura e/ou da pressão, fornecendo informações sobre a microestrutura em condições de equilíbrio. Uma liga é, de forma simplificada, uma substância metálica composta por mais de um metal, enquanto uma fase em uma liga é uma porção homogênea deste material, que possui propriedades físicas e químicas uniformes e distintas de outras fases. Em um diagrama de fases binário é possível avaliar se em determinada proporção entre dois metais haverá, ou não, coexistência de fases²⁴. Outro conceito importante em um diagrama de fases é o limite de solubilidade de um componente no outro. Uma solução sólida é formada por no mínimo dois tipos distintos de átomos, em que o tipo minoritário compõe o soluto e pode ocupar posições intersticiais ou substitucionais na estrutura cristalina composta pelos átomos majoritários, o solvente, sem que ocorram modificações significativas na rede. Em uma dada temperatura (pressão) haverá uma concentração máxima de átomos de soluto

que podem ser dissolvidos no solvente antes que ocorra a formação de outra fase, distinta da primeira. Esta concentração máxima é justamente o limite de solubilidade.

O diagrama de fases platina-molibdênio (Figura 5) indica que o limite de solubilidade do Mo na Pt, cujos raios atômicos são respectivamente 140 pm e 139 pm⁴, é em torno de 20 at.%, na estrutura cúbica de face centrada (FCC) abaixo dos 800 °C³⁰.

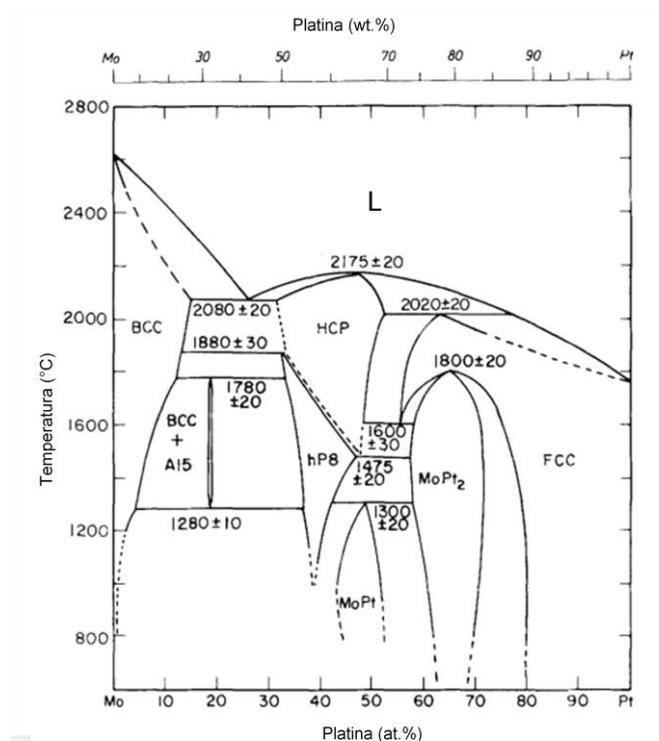


Figura 5 – Diagrama de fase platina-molibdênio³⁰

O Diagrama de fases platina-níquel (Figura 6) indica que, em altas temperaturas, haverá formação de uma solução sólida de Pt-Ni (Ni,Pt) com estrutura cúbica de face centrada (FCC)^{31,32}, lembrando que o Ni tem raio atômico de 126 pm⁴. Entretanto, para baixas temperaturas, há estreitas faixas de concentração em que há a formação de ligas com composição química bem definida, e estrutura cúbica simples, nas regiões indicadas por Pt₃Ni, e Pt₃Ni e tetragonal na região indicada por PtNi. Nas regiões entre estas ligas com composição bem definida, ocorre coexistência de fases. Em temperaturas baixas, o coeficiente de solubilidade do Ni na Pt é da ordem de 1%. Para

concentrações de Ni entre 1 e 23%, ocorre a coexistência das fases (Ni,Pt) e NiPt₃.

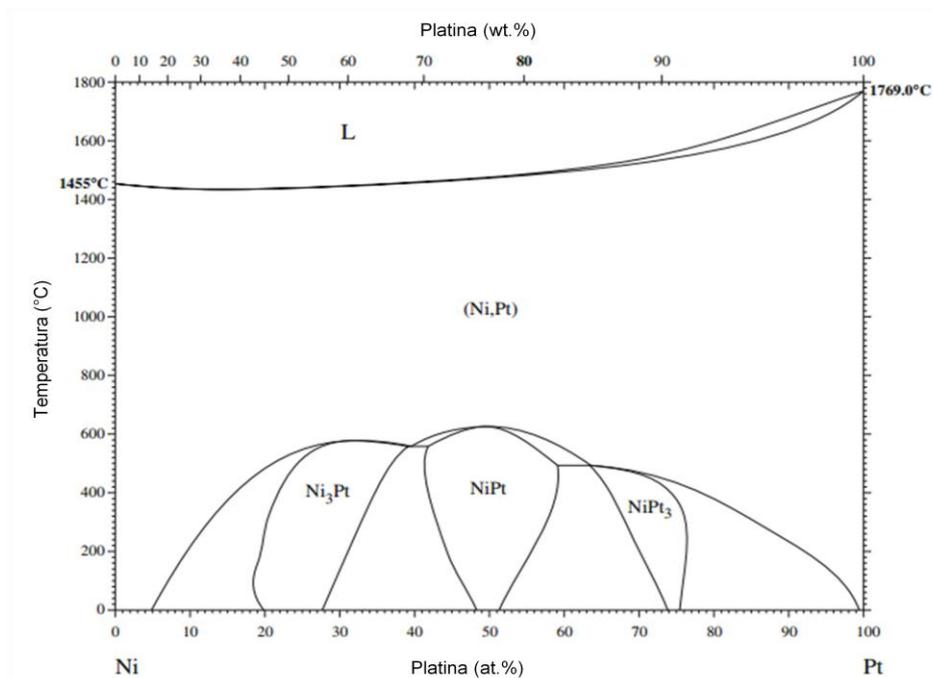


Figura 6 – Diagrama de fases platina-níquel³¹

1.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores tem seu desempenho afetado principalmente pela sua composição química, pois a capacidade catalítica é uma função intrínseca do material^{3,10}. Outro fator importante é a superfície e estrutura cristalina do catalisador, pois a catálise é um efeito de superfície. Em CaCs, geralmente são utilizados catalisadores nanoestruturados de Pt, suportados sobre carbono. A Pt tem um diâmetro ótimo definido pela atividade, entre 2 e 5 nm. O volume de uma esfera cresce com o cubo do raio, enquanto a superfície com o raio elevado ao quadrado. Assim, supondo partículas esféricas de Pt, quanto maior o diâmetro da partícula, maior a fração de átomos de Pt no interior da partícula, e menor a fração de átomos de Pt na superfície, que são os átomos responsáveis pela catálise. De fato, partículas com 2 a 5 nm tem em torno de 30% dos seus átomos na superfície, e acima de 5 nm, há perda de área ativa, e conseqüentemente, diminuição da atividade catalítica por massa de

catalisador. Já partículas inferiores a 2 nm tendem a se aglomerar, e novamente há a redução da área ativa³.

Tendo em vista essa relevância tão grande da composição e nanoestrutura do catalisador na eficiência de uma CaC, a caracterização desses materiais é de suma importância. As técnicas mais utilizadas na caracterização destes catalisadores são a difração de raios-X (DRX), a espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

1.4.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica extremamente versátil para o estudo de materiais, pois é possível determinar, por exemplo, as distâncias interplanares, a rede cristalina de um material e as fases que o compõe. Além disso, esta técnica permite a estimativa do tamanho dos cristalitos que compõe a amostra, e a sua composição, quando esta se trata de uma liga bimetálica.

O ângulo de incidência desta radiação a partir do plano é θ , a distância interplanar é d , e o comprimento de onda é λ , conforme a Figura 7.

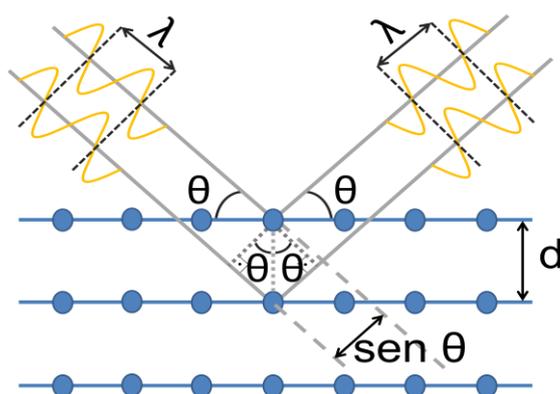


Figura 7 – Difração de raios-X em um cristal

A Lei de Bragg relaciona a distância entre os planos cristalinos infinitos, d , com a diferença de caminho ótico, $2d \text{ sen}\theta$, entre os feixes refletidos por dois planos adjacentes. A interferência construtiva ocorre quando a diferença de

caminho ótico for um múltiplo, n , do comprimento de onda, λ , conforme a Equação 24.

$$2d \cdot \text{sen}\theta = n\lambda \quad (24)$$

Apenas para alguns valores de θ , haverá reflexões suficientes provindas de todos planos cristalinos, para formar um feixe refletido intenso³³⁻³⁵.

Um dos métodos utilizados para a análise de DRX é o método do pó, que consiste em incidir raios-X monocromáticos sobre a amostra finamente pulverizada. Através deste método, os cristalitos adquirem orientação aleatória, em relação ao plano do feixe. Apenas as orientações cristalográficas perpendiculares ao plano do feixe incidente contribuem para a análise de DRX, mas como a amostra está em forma de pó, estatisticamente, todas as orientações cristalinas ficam disponíveis para a difração^{34,35}.

A Pt pura, segundo a carta 04-0802 do ICDD, apresenta máximos de difração referentes ao plano (111) em $39,7634^\circ$ (2θ), ao plano (200) em $46,2427^\circ$ (2θ), ao plano (220) em $67,4541^\circ$ (2θ), ao plano (311) em $81,2861^\circ$ (2θ) e ao plano (222) em $85,7121^\circ$ (2θ). O difratograma da Pt está apresentado na Figura 8:

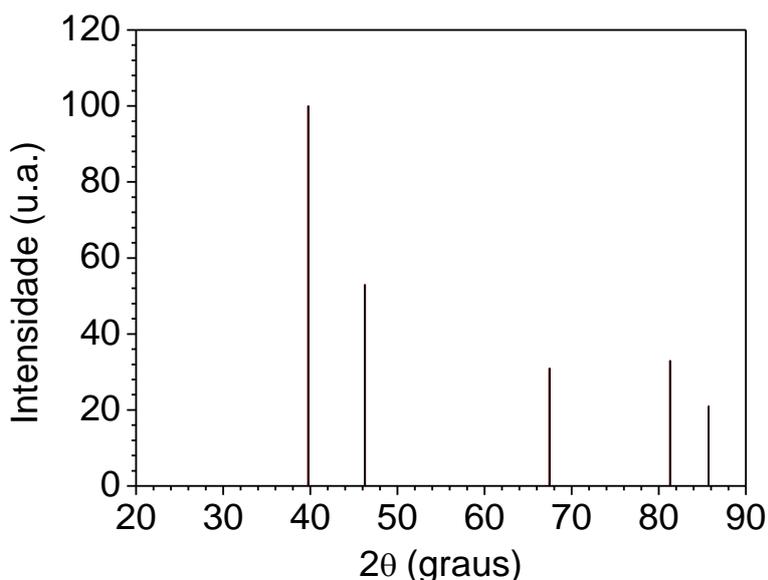


Figura 8 – Difratograma da Pt (carta 04-0802 do ICDD)

O parâmetro de rede para uma estrutura cristalina cúbica, a_c , representa a aresta deste cubo unitário, e pode ser calculado a partir dos índices de Miller (h k l) de um conjunto de planos, e da distância interplanar $d(hkl)$ entre dois planos adjacentes, obtida através da Lei de Bragg. O parâmetro de rede é calculado a partir da Equação 24:

$$a_c = d(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

A composição de uma solução sólida metálica em que há átomos do metal soluto ocupando posição substitucional aleatória na estrutura cristalina do solvente pode ser acompanhada com o aumento ou diminuição parâmetro de rede, dependendo se o átomo substitucional é maior ou menor que o átomo do solvente. A relação em que o parâmetro de rede é diretamente proporcional ao percentual atômico de soluto no solvente é conhecida como Lei de Vegard, mas esta não é sempre válida para ligas metálicas. A liga de Pt-Ni segue esta relação, exposta na Equação 25^{12,20,35,36}.

$$M\% = \left(\frac{a_{c_0} - a_c}{a_{c_0} - a_{c_0}^{Ni}} \right) x_{c_0}^{Ni} \cdot 100 \quad (25)$$

Em que a_{c_0} é o parâmetro de rede do catalisador Pt₁₀₀; a_c é o parâmetro de rede obtido na amostra em questão e $a_{c_0}^{Ni}$ é igual a 0,382 nm para um catalisador Pt-Ni com fração molar $x_{c_0}^{Ni}$ igual a 0,25.¹²

Outra informação importante que pode ser obtida a partir da análise de DRX é uma estimativa do tamanho do cristalito, através da equação de Scherrer. Esta equação, apresentada por Paul Scherrer em 1918, relaciona o comprimento de onda da radiação incidente, λ , dividida pelo inverso do tamanho do cristalito, t , e pelo cosseno da metade do valor da posição 2θ em radianos, com a largura à meia altura do pico de difração, β , em radianos, e K é uma constante relacionada à fatores com a estrutura, forma de crescimento e formato da partícula^{33,35,37}, conforme a Equação 25:

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{t \cdot \cos \theta} \quad (25)$$

que pode ser invertida, obtendo assim uma relação para o tamanho do cristalito a partir de λ , β e θ . (Equação 26)

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (26)$$

Quando o cristalito de um material tem dimensões inferiores a 100 nm, ocorre um alargamento do pico, pois com estas dimensões, o plano cristalino torna-se finito em relação ao comprimento de onda da radiação. Para uma partícula destas dimensões não há uma quantidade suficiente de planos para que ocorra o cancelamento total dos fótons espalhados, nem a interferência totalmente construtiva, o que acaba por causar o alargamento dos picos^{35,38}.

Todo pico de difração tem uma largura à meia altura, mesmo para cristalitos maiores que 100nm, entretanto, a largura à meia altura devida ao tamanho do cristalito é um alargamento adicional à largura do pico, e esta deixa de ser observada para cristalitos maiores que 100 nm. Na equação de Scherrer a largura à meia altura utilizada é a que depende do tamanho do cristalito, e, para os cálculos, deve ser efetuada uma correção para excluir a largura à meia altura instrumental, assim como o alargamento provocado por microtensão^{35,39}, que não se devem ao tamanho do cristalito.

A equação de Scherrer é muito utilizada em catálise, pois torna possível uma estimativa do tamanho da partícula de catalisador sem a necessidade de análise de microscopia eletrônica de transmissão. Entretanto, na literatura, não há consenso sobre o valor adotado para a constante de forma K. Segundo *Cullity*, o valor de K pode estar entre 0,9 e 1, dependendo do formato dos cristalitos, já *Nagarajan et al.* afirmam que K está entre 0,89 e 1,39. O valor de K igual a 0,9 é bastante utilizado^{15,18,40,41}, entretanto o valor 0,94 é indicado para cristalitos esféricos e regulares^{33,42}. O pico geralmente utilizado para aplicação da equação de Scherrer em catalisadores baseados em Pt é o (220)^{15,25,41,43}, entretanto *Correa et al.* utilizaram o pico (200) para determinação do tamanho de partícula.

1.4.2 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

A espectroscopia de raios-X por dispersão de energia é uma técnica que permite estimar a composição elementar de um material, a partir da irradiação

focalizada de elétrons com energia da ordem de dezenas de keV na superfície deste material, e a captação e contagem dos raios-X característicos de cada elemento⁴⁴.

Quando uma amostra é irradiada com elétrons com energias suficientemente altas para ionizar as suas camadas eletrônicas mais internas, ou seja, arrancar elétrons da camada K, por exemplo, imediatamente elétrons de uma camada mais externa, e mais energética, decaem para ocupar a vacância no nível menos energético, e a diferença de energia entre os dois níveis é emitida na forma de um fóton de raio-X característico daquela transição para aquele elemento. O esquema deste processo está na Figura 9.

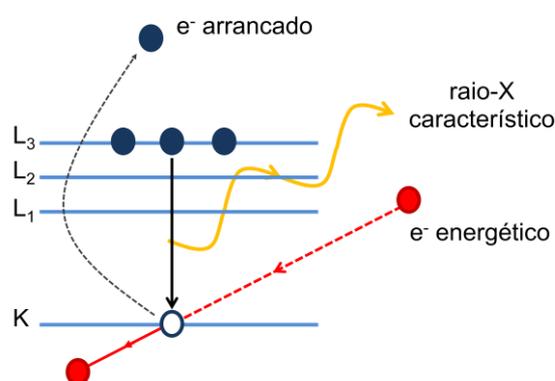


Figura 9 – Esquema da emissão de raios-X característicos.

O elemento emissor do raio-X característico pode ser determinado a partir da Lei de Moseley, que relaciona o número atômico, Z , de um elemento e a energia com a raiz quadrada da frequência do raio-X característico da transição, ν , conforme a Equação 27.

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma) \quad (27)$$

Em que C e σ são constantes dependentes dos orbitais e camadas em que esta transição está acontecendo, e que a energia da transição é dada pela frequência vezes a constante de Planck³⁵.

Um espectrômetro EDS (do inglês, Energy Dispersive Spectrometer) conta fótons que chegam ao detector durante um intervalo de tempo, e identifica a energia destes, se utilizando da lei de Moseley para identificação elementar. Como resultado, há um espectro, em cujo eixo das abscissas está a

energia dos fótons em keV, e na ordenada, está a intensidade da contagem. A resolução da medida do EDS é da ordem de 130 eV, o que pode vir a atrapalhar a identificação elementar, pois pode ocorrer interferência espectral de energias provenientes de elementos distintos. Esta análise de EDS é utilizada frequentemente para analisar a razão metálica de catalisadores binários e ternários baseados em Pt^{15,17,20,22,26,36,45-49}.

1.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica utilizada para avaliar a morfologia, dispersão, organização e estrutura de amostras. A técnica consiste em acelerar elétrons até altas energias, da ordem de centenas de keV, formar um feixe colimado com eles, incidir este feixe sobre uma amostra extremamente fina, com espessura da ordem de dezenas a centenas de nanômetros, e realizar micrografias com os elétrons que atravessaram a amostra⁵⁰.

Quando o feixe eletrônico incide na amostra, acontecem diferentes tipos de interação elétron-amostra. Alguns elétrons são retroespalhados de forma incoerente por colisões elásticas, outros acabam gerando elétrons secundários de baixa energia. Outros elétrons simplesmente atravessam a amostra, não interagindo com a matéria, enquanto outros são espalhados de forma incoerente de forma elástica e inelástica, e outros ainda são espalhados de forma inelástica e coerente, conforme a Figura 10. Estes últimos carregam importantes informações sobre a natureza da amostra, e são utilizados para a formação das micrografias.

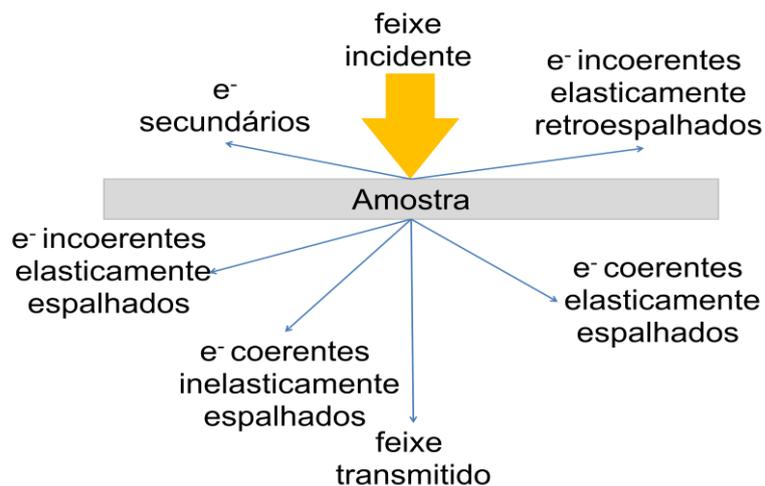


Figura 10 – Processos de espalhamento gerados na interação feixe-amostra durante a MET.

Na microscopia eletrônica de transmissão, devido às colisões elásticas e inelásticas dos elétrons com os átomos da amostra, três tipos de contraste podem ser observados: o contraste de difração, o contraste de Fresnel, e o contraste de massa-espessura. Este último se deve ao espalhamento inelástico dos elétrons, e se torna mais evidente com o aumento do número atômico Z , da densidade e da espessura da amostra. A imagem apresentará regiões claras, referentes a regiões da amostra em que ocorreu elevada transmissão de elétrons, e regiões escuras, em que, seja por ser uma região formada por átomos mais pesados, ou por ser mais espessa, a transmissão de elétrons foi menor. Apenas os elétrons espalhados inelasticamente de forma coerente são utilizados na composição da micrografia. Os elétrons incoerentes formados por colisões inelásticas são descartados por um anteparo localizado abaixo da amostra⁵⁰.

A técnica de MET é amplamente utilizada na análise de catalisadores para a determinação da morfologia, diâmetro e dispersão sobre o suporte das partículas de catalisador^{15,36,41–43,47,49}.

2. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar catalisadores de Pt-Ni/C e Pt-Mo/C, para uso em células a combustível, através das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de dispersão de raios-x em energia e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos com estas técnicas serão analisados em conjunto para verificar o efeito de diferentes concentrações de Ni e Mo na microestrutura dos catalisadores à base de Pt.

Os objetivos específicos são:

- Determinar, por difração de raios-X, a estrutura cristalina, o parâmetro de rede, o percentual de inserção de Mo e Ni na rede de Pt e o tamanho de cristalito (através da equação de Scherrer) para diferentes concentrações de Mo e Ni na Pt.
- Avaliar, por espectroscopia de dispersão de raios-X em energia, a carga metálica no suporte de carbono e o percentual de Ni e Mo no catalisador em relação à quantidade atômica de Pt.
- Analisar a dispersão do catalisador sobre o suporte e o diâmetro médio das nanopartículas através de microscopia eletrônica de transmissão.
- Comparar o diâmetro médio das nanopartículas obtido via microscopia eletrônica de transmissão com o tamanho de cristalito obtido via equação de Scherrer.
- Comparar o percentual de inserção de Mo e Ni na rede de Pt, obtido via difração de raios-x com o resultante da análise de espectroscopia de dispersão de raios-x em energia, com o percentual de Ni e Mo no catalisador.

3. METODOLOGIA

Os catalisadores estudados neste trabalho foram previamente fornecidos pelo Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC), do Instituto de Química da UFRGS, e foram sintetizados por pesquisadores deste laboratório a partir do método do boroidreto, e suportados sobre carbono comercial, após tratamento ácido. Esse método consiste basicamente da redução de sais dos precursores metálicos, utilizando o boroidreto de sódio como agente redutor. Os catalisadores, com tamanho de partícula nanométrico, foram preparados com diferentes percentuais atômicos iniciais, ou seja, valores nominais, de Ni/Pt e Mo/Pt, conforme a Tabela 1, abaixo. O suporte de carbono e o catalisador de Pt, produzido pela ETEK (Pt_100), o qual servirá como referência, também serão analisados. A nomenclatura adotada será Pt-M_x, em que M pode ser Ni ou Mo, dependendo da composição do catalisador, e x é o percentual atômico inicial de Pt na amostra.

TABELA 1 – Percentual atômico inicial das amostras

Catalisador	Percentual atômico nominal (at.%)		
	Pt _{nominal}	Ni _{nominal}	Mo _{nominal}
Pt_100*	100	-	-
Pt-Ni_85	85	15	-
Pt-Ni_82	82	18	-
Pt-Ni_50	50	50	-
Pt-Ni_38	38	62	-
Pt-Mo_88	87	-	13
Pt-Mo_50	50	-	50
Pt-Mo_33	33	-	67

* composição fornecida pela ETEK

A comparação dos catalisadores sintetizados no LRC com o Pt_100 deve ser feita com algumas restrições, já que o último é um catalisador comercial, do qual não se sabem detalhes sobre o método e tempo de síntese, por exemplo.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores foi realizada através das técnicas de difração de raios-x (DRX), espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Através de tais análises, foram avaliados o parâmetro de rede, o tamanho de partícula, a composição e a dispersão dos catalisadores sobre o suporte.

3.1.1 Difração de raios-x

Os materiais sintetizados foram analisados via difração de raios-X (DRX) em um difratômetro D500 RIGAKU, da SIEMENS, cuja fonte de raios-X CuK_α tem comprimento de onda característico de 1,54056 Å. A análise do suporte foi realizada entre 5° e 40° de 2θ , e as análises dos catalisadores foram realizadas entre 20° e 90° de 2θ com velocidade de varredura de 0,05° s⁻¹ utilizando a técnica de difratometria de pó. A técnica de DRX permitiu avaliar a estrutura cristalina, os parâmetros de rede e realizar uma estimativa do diâmetro médio dos cristalitos.

Para as análises de posição e determinação de altura à meia altura dos picos dos difratogramas foi utilizado o *software* XRDA X31. Inicialmente, em um difratograma de uma amostra padrão de hexaboreto de lantânio (LaB_6) (Figura 11), foram ajustadas Gaussianas e Lorentzianas sobre cada pico, com *background* linear e quadrático, para verificar a condição que melhor ajustava os resultados experimentais. Os melhores ajustes foram obtidos com o perfil de picos Gaussiano com correção do *background* linear. Em cada pico foram realizadas 10 medidas de posição e largura à meia altura, β_p , em 2θ , para avaliar a reprodutibilidade do processo de fitting na determinação da largura à meia altura. Este procedimento serviu para determinar a largura de linha instrumental.

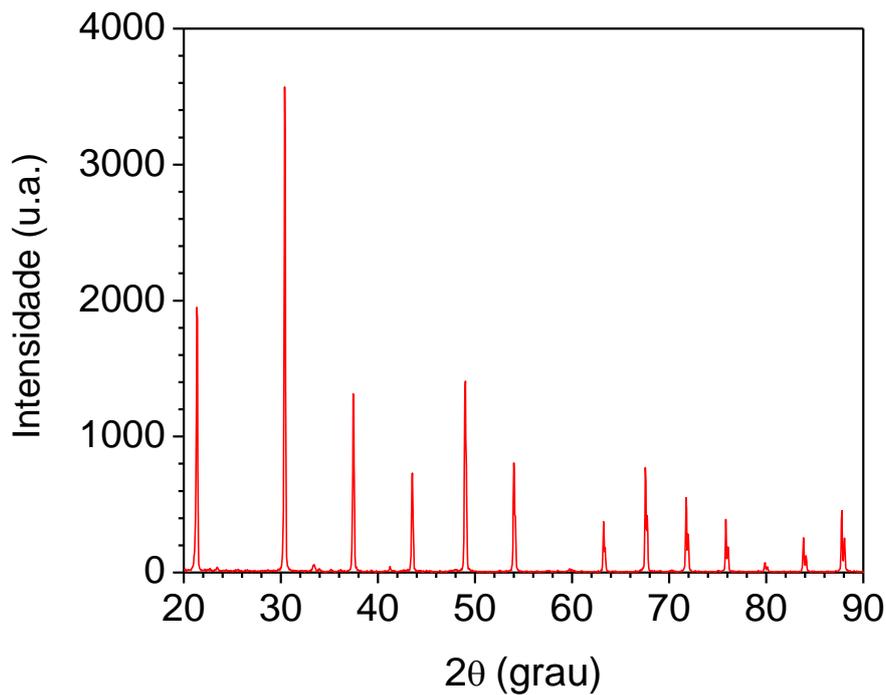


Figura 11 – Difratograma de uma amostra padrão utilizada para determinação da largura à meia altura, instrumental, do equipamento, β_p .

Nos difratogramas medidos para todas as amostras foi avaliado se o perfil dos picos era Gaussiano ou Lorentziano, bem como se o *background* era linear ou quadrático.

A determinação da rede de Bravais de cada amostra foi realizada a partir da avaliação da posição dos picos no difratograma e comparação com valores encontrados em bancos de dados, permitindo identificar os planos (hkl) correspondentes aos picos encontrados.

As distâncias interplanares, d , para cada família de planos (hkl) foram calculadas através da Lei de Bragg³⁵ (Equação 28):

$$2d * \text{sen}\theta = n\lambda \quad (28)$$

onde θ corresponde à metade da posição do pico em 2θ , n é a ordem de difração, assumida como igual à unidade, e λ é o comprimento de onda característico da fonte de raios-X, neste caso, 1,54056 Å.

Considerando redes cúbicas, é possível calcular o parâmetro de rede a_c a partir dos índices h , k e l correspondentes às famílias de planos com distância interplanar^{33,35} d (Equação 29) :

$$a_c = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (29)$$

A partir dos valores de a_c encontrados para cada medida foi calculado um valor médio de parâmetro de rede para cada amostra.

O percentual M% de Ni ou Mo inseridos na rede cristalina da Pt foi obtido através da Equação 30¹²:

$$M\% = \left(\frac{a_{c_0} - a_c}{a_{c_0} - a_{c_0}^M} \right) x_{c_0}^M \cdot 100 \quad (30)$$

onde a_{c_0} é o parâmetro de rede da amostra Pt/C; a_c é o parâmetro de rede obtido na amostra em questão e $a_{c_0}^M$ é o parâmetro de rede de um catalisador referência Pt-M, obtido na literatura, em que se sabe a fração molar $x_{c_0}^M$ com boa precisão. Para amostras do tipo Pt-Ni, $a_{c_0}^{Ni}$ é igual à 0,382 nm para um catalisador Pt-Ni com fração molar $x_{c_0}^{Ni}$ igual a 0,25²⁰.

A largura à meia altura devida à contribuição da amostra, β , foi calculada descontando o valor da largura à meia altura experimental, β_e , da largura instrumental β_p , obtida a partir dos picos do difratograma da amostra padrão (Equação 31)^{33,35}:

$$\beta = \beta_e - \beta_p \quad (31)$$

considerando o pico com perfil Lorentziano e *background* com perfil quadrático.

A estimativa do diâmetro médio do cristalito, t , foi obtida a partir da Equação 32, conhecida como equação de Scherrer^{33,35,37}:

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (32)$$

em que K é uma constante conhecida como coeficiente de forma, e, conforme a literatura, é assumida como igual a $K = 0,94$ para cristalitos cuboctaédricos^{33,42}, λ é o comprimento de onda do raio-X incidente,

$\lambda_{CuK\alpha} = 0,154056 \text{ nm}$, β é a largura à meia altura em radianos corrigida pela largura instrumental, e θ é a metade do valor de posição do pico de difração 2θ , em graus. Os valores de posição de pico e respectivas larguras à meia altura corrigidas, β , foram aplicados à equação de Scherrer para calcular o valor médio do diâmetro de cristalito para cada pico dos difratogramas de todas as amostras.

3.2.2 Espectroscopia de raios-x por dispersão em energia

Os catalisadores foram analisados através da técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX) para a obtenção da carga metálica no carbono, ou seja, o percentual de Pt-Mo ou Pt-Ni em relação ao C em massa (wt.%), e o percentual de níquel ou molibdênio em relação à platina, em percentual atômico (at.%).

O preparo das amostras foi realizado da seguinte forma: as amostras foram depositadas, com leve fricção, sobre os porta-amostras (*stubs*) cilíndricos, de alumínio, e foram analisadas em conjunto para evitar variações nas condições de análise. As análises de EDX foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo JMS 5800 da JEOL, com sonda de EDX acoplada e com intensidade do feixe de elétrons de 20 kV, no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS,. Em cada amostra foram realizadas 3 medidas de regiões retangulares com aumento de 10 mil vezes, e uma medida com aumento de 3 mil vezes. Além disso, nesta última magnificação, foi realizada medida de mapeamento de Ni ou Mo, e Pt, durante 3 minutos, para verificar a dispersão destes metais no material.

O *software* utilizado na aquisição dos dados e para a análise do espectro de EDX foi o NORAM SYSTEM SIX. Este *software* realiza a deconvolução do espectro e a identificação dos picos de radiação característicos de cada elemento.

As contagens obtidas para cada amostra foram transformadas pelo *software* em concentrações, e foi calculado um valor médio de carga metálica

no carbono, em massa (wt. %), e o percentual de níquel ou molibdênio em relação à platina, em percentual atômico (at.%).

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O tamanho de partícula e a dispersão dos catalisadores sobre o suporte de carbono foram estudados através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

O preparo das amostras para microscopia consistiu em dispersar uma pequena quantidade do material em 10 mL de isopropanol e a suspensão foi mantida em banho ultrassônico por 10 min. Então, uma gota desta suspensão foi depositada sobre um porta-amostra Cu-200NH, da PACIFIC GRID-TECH. Este consistia em um disco de cobre, com grade de 200 *mesh* e de 3,05 mm de diâmetro, recoberto por um filme fino de carbono com aproximadamente 15 nm de espessura, e com buracos entre 0,2 e 8 μm . Após a evaporação do solvente, o porta-amostra com o material depositado era cuidadosamente guardado em dessecador por 12 h.

As imagens de MET foram obtidas através de um microscópio JEM 1200 EXII, operando a 80 kV, no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME). Foram realizadas imagens com número suficiente de nanopartículas para validar contagem estatística, em magnificações de 500 mil vezes. Nestas imagens, foi possível analisar a dispersão das partículas de catalisador sobre o suporte de carbono.

Para obtenção do tamanho médio de partícula, as imagens de microscopia de cada amostra foram analisadas através do software SIGMASCAN PRO 5, em que foram mensurados os diâmetros máximos de pelo menos 250 partículas. Foi realizado o estudo estatístico destes valores, e encontrado um valor médio para o tamanho de partícula.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O suporte de carbono e os catalisadores à base de Pt se apresentaram na forma de um pó negro extremamente fino. O primeiro foi caracterizado através de DRX, enquanto os demais foram caracterizados através de EDS, DRX e TEM.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE

A caracterização do suporte de carbono foi realizada através de DRX. Este difratograma, apresentado na Figura 12, indica fortemente a natureza amorfa do suporte, com uma curva pouco intensa e bastante larga³⁵.

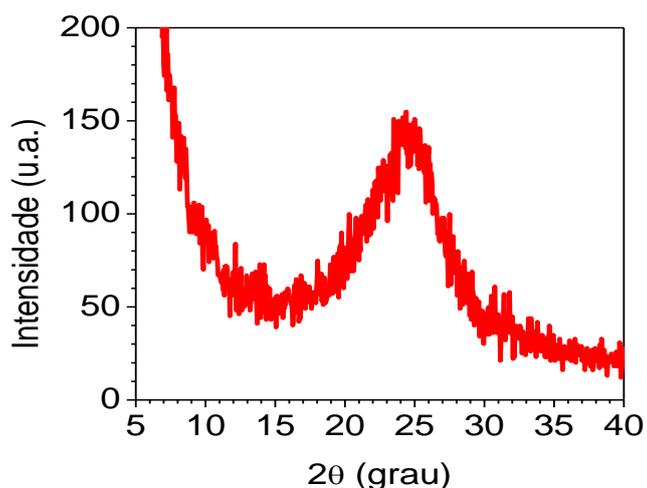


Figura 12 – Difratograma do suporte de carbono amorfo.

O máximo em torno de $24,3^\circ$ de 2θ refere-se ao plano (002) da estrutura hexagonal⁴² do carbono Vulcan XC72R⁵¹, o que indica que o suporte tratado é similar ao coque²⁷, com a incorporação de grupos oxigenados, tais como epóxidos, carbonilas e hidroxilas, provenientes do tratamento ácido do suporte^{27,52}.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Pt_100

4.2.1 Análise por espectroscopia por dispersão em energia

A amostra para EDS de Pt_100 foi preparada sobre um porta-amostra de alumínio, conforme a Figura 13.



Figura 13 – Amostra de Pt_100 para análise de EDS.

O espectro gerado na análise de EDS no catalisador Pt_100 indicou a presença de Pt e de C, que compõem o catalisador e Al, correspondente ao material do porta-amostra, e nenhum outro pico característico indicando a presença de mais elementos, conforme a Figura 14.

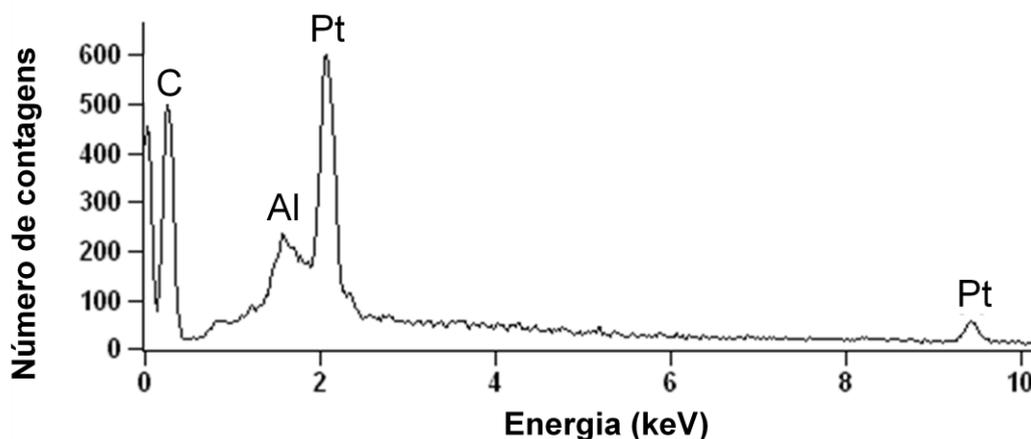


Figura 14 – Espectro da amostra Pt_100, obtido através EDS.

O mapeamento por EDS mostra que a Pt está, na ampliação de 10000 vezes, dispersa de forma homogênea sobre o suporte, não ocorrendo regiões com acúmulo de metal, como é possível observar na Figura 15.

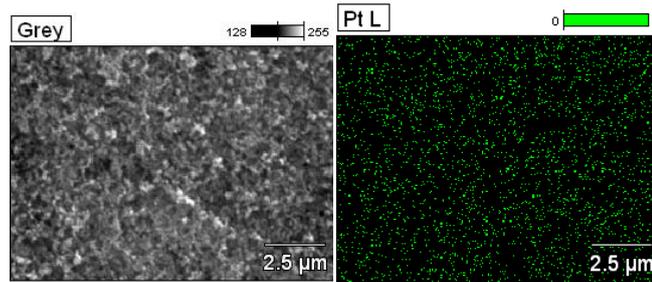


Figura 15 – Mapeamento por EDS da amostra Pt_100.

4.2.2 Análise de Difração de Raios-X

No difratograma da amostra Pt_100, além do pico largo característico do suporte de carbono amorfo em aproximadamente 25° , foram observados outros picos largos, indicando a existência de cristaltos nanométricos³⁵, com perfil Lorentziano e background quadrático, cujas posições foram $39,6^\circ$, $46,0^\circ$, $67,5^\circ$ e $81,3^\circ$, correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) da estrutura cúbica de face centrada da Pt^{17,27,36,43,53}, com um leve deslocamento para valores menores de 2θ , como pode ser observado na Figura 16.

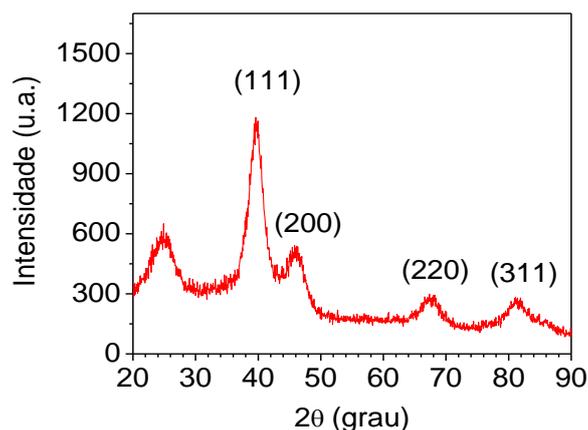


Figura 16 – Difratograma da amostra Pt_100.

O parâmetro de rede a_c calculado para a amostra Pt_100 foi de $(0,3927 \pm 0,0008)$ nm, que confere com o anteriormente descrito sobre este catalisador

comercial⁴⁰, bem como apresentando resultado próximo do valor indicado pelo parâmetro de rede padrão⁵³, 0,3923 nm.

A estimativa do tamanho de cristalito, obtido através da equação de Scherrer, foi de $(2,8 \pm 0,2)$ nm, concordando também com os valores encontrados na literatura^{25,40}.

4.2.3 Análise por microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias obtidas através de MET indicam que o catalisador Pt_100 é formado por partículas metálicas escuras dispersas de forma homogênea sobre o suporte de carbono, mais claro na imagem, como é possível observar na Figura 17.

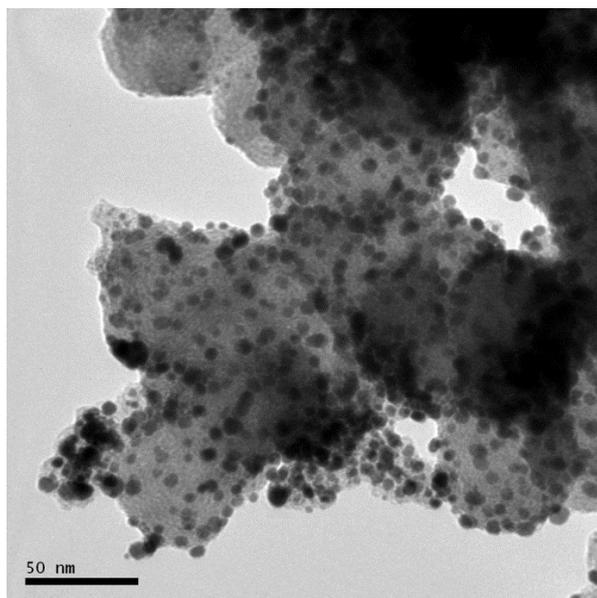


Figura 17 – Micrografia obtida através de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Pt_100.

Além disso, a dispersão de diâmetro máximo de partícula foi estreita, com diâmetro médio de partícula de $(3,6 \pm 1,4)$ nm, conforme o histograma, em que foram mensuradas 252 partículas, apresentado na Figura 18:

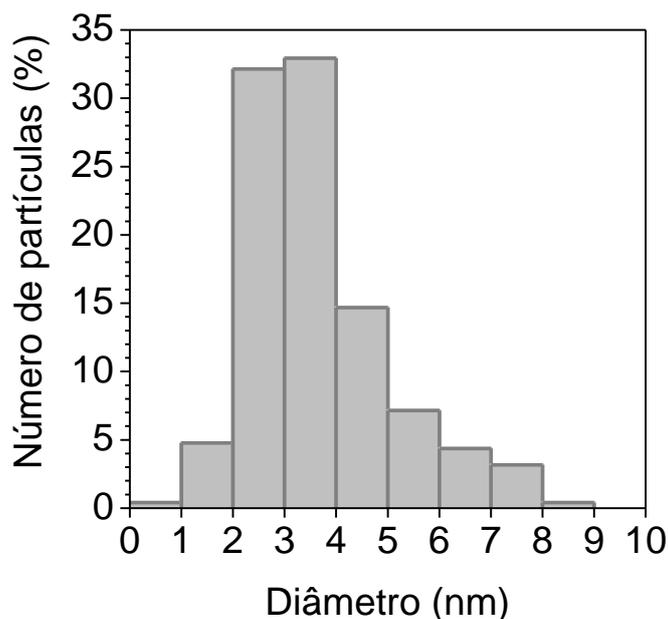


Figura 18 – Histograma dos diâmetros das partículas de Pt_100

O diâmetro médio da partícula de catalisador Pt_100 está dentro da faixa de diâmetro ótimo para a catálise, em que 30% dos átomos estão na superfície do material³. Além disso, a estimativa do tamanho do cristalito, obtida através da equação de Scherrer, para este catalisador é $(2,8 \pm 0,2)$ nm, e é suficientemente próxima do diâmetro médio de partícula para supor que as partículas são monocristalinas, e não aglomerados de cristalitos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Pt-Ni

4.3.1 Análise por espectroscopia por dispersão em energia

As amostras para caracterização através de EDS das amostras Pt-Ni foram preparadas sobre porta-amostras de alumínio, conforme a Figura 19.

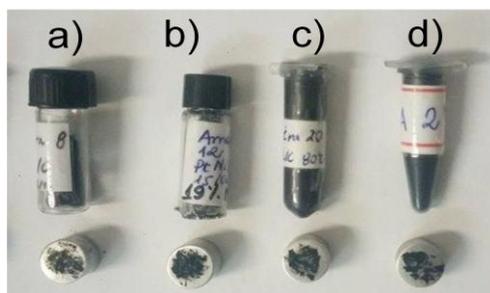


Figura 19 – Amostras de Pt-Ni_82 (a), Pt-Ni_50 (b), Pt-Ni_85 (c) e Pt-Ni_38 (d) para análise de EDS

Os espectros obtidos nas análises de EDS nos catalisadores Pt-Ni indicaram a presença de Pt e Ni, que compõe os catalisadores, de C, que compõe o suporte catalítico e Al, correspondente ao material do porta-amostra, e nenhum outro pico característico indicando a presença de mais elementos, conforme a Figura 20, em que está o espectro da amostra Pt-Ni_50. As demais amostras Pt-Ni apresentaram espectro similar.

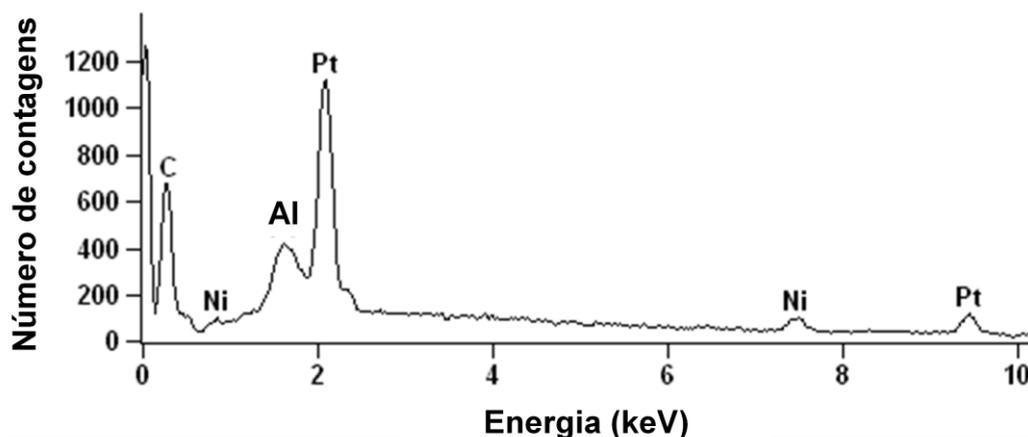


Figura 20 – Espectro da amostra Pt-Ni_50, obtidos através de EDS.

O mapeamento por EDS nas amostras Pt-Ni mostrou que ambos elementos estão dispersos, na ampliação de 10000 vezes, de forma homogênea sobre o suporte, não ocorrendo regiões com acúmulo de Pt, Ni ou ambos, como é possível observar no mapeamento da amostra Pt-Ni_38 na Figura 21. As demais amostras Pt-Ni analisadas apresentaram imagens de mapeamento por EDS bastante similares com esta.

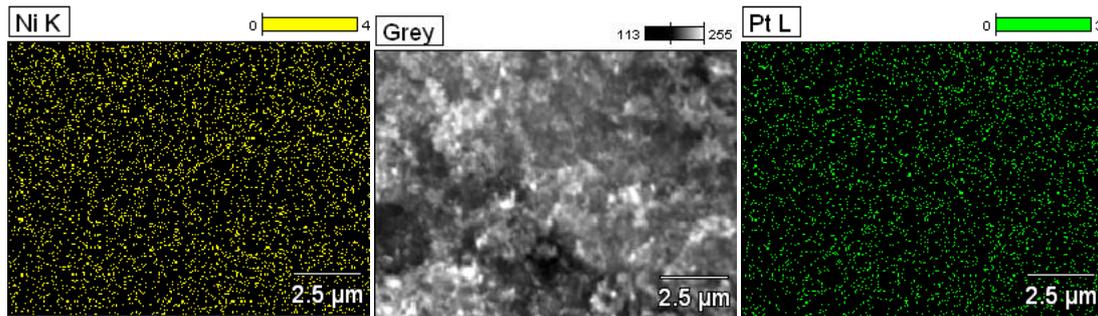


Figura 21 – Mapeamento por EDS da amostra Pt-Ni_38.

A análise de EDS possibilita também uma estimativa das razões atômicas de Pt e Ni que foram depositadas sobre o suporte na síntese dos materiais. Os resultados da análise semiquantitativa da razão Pt:Ni obtida via EDS para as amostras Pt-Ni está apresentado na Tabela 2. Como já mencionado, os catalisadores são compostos por 20 wt.% de metis, a carga metálica, e 80 wt.% de carbono, o suporte catalítico. Os catalisadores Pt-Ni apresentaram percentuais atômicos de Ni na carga metálica entre 6% e 43% aproximadamente.

Tabela 2 – Comparação do percentual de Ni nominal ($Ni_{nominal}$) e medido por EDS (Ni_{EDS}) na carga metálica dos catalisadores Pt-Ni

Catalisador	$Ni_{nominal}$ (at.%)	Ni_{EDS} (at.%)
Pt-Ni_85	15	$6,3 \pm 1,2$
Pt-Ni_82	18	$16,3 \pm 0,6$
Pt-Ni_50	50	$22,8 \pm 1,3$
Pt-Ni_38	62	$42,9 \pm 2,3$

A diferença entre o percentual de Ni obtido por EDS e o percentual de Ni nominal que deveria estar presente na carga metálica, varia entre aproximadamente 2% e 27%, e indica que o método de síntese não foi totalmente eficaz para todos os catalisadores, sendo necessário maior controle das condições de síntese do material. Esta diferença também pode estar

relacionada com a etapa de lavagem, em que algum material com maior concentração de Ni acabou sendo arrastado pela água.

4.3.2 Análise de Difração de Raios-X

Nos difratogramas dos catalisadores Pt-Ni, foram observados apenas o pico largo característico do suporte de carbono, e os picos característicos da estrutura cúbica de face centrada da Pt, não ocorrendo picos característicos do Ni metálico ou de seus óxidos. Entretanto, a posição dos picos de difração destes catalisadores em relação à posição dos picos da Pt₁₀₀ estão deslocados para valores maiores de 2θ , indicando uma modificação nas distâncias interplanares, como pode ser visualizado na Figura 22.

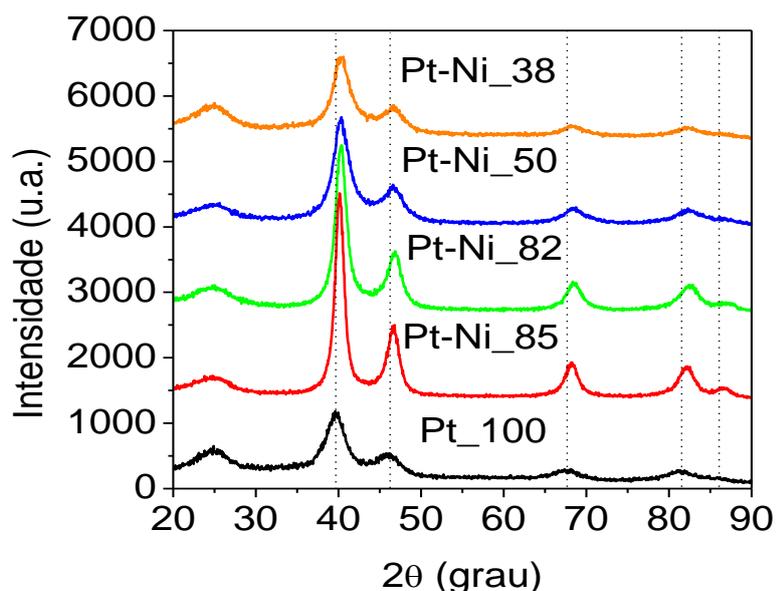


Figura 22 – Difratogramas dos catalisadores Pt-Ni comparados com o Pt₁₀₀.

A redução nas distâncias interplanares observada é atribuída à inserção de átomos de Ni de forma substitucional na rede cristalina cúbica de face centrada da Pt (Pt-FCC), pois o raio atômico do Ni (125 pm) é menor que o raio atômico da Pt (139 pm)⁴. A questão reside em quanto Ni é inserido na estrutura cristalina FCC da Pt em relação à concentração nominal utilizada na síntese. A

comparação entre os valores de parâmetro de rede para os diferentes catalisadores Pt-Ni e a quantidade de Ni presente na carga metálica dos catalisadores obtida por EDS está apresentada na Tabela 3:

Tabela 3 – Variação do parâmetro de rede (a_c) em relação ao percentual de Ni na carga metálica (Ni_{EDS}) dos catalisadores Pt-Ni

CATALISADOR	a_c (nm)	Ni_{EDS} (at.%)
Pt-Ni_85	$0,3889 \pm 0,0003$	$6,3 \pm 1,2$
Pt-Ni_82	$0,3875 \pm 0,0005$	$16,3 \pm 0,6$
Pt-Ni_50	$0,387 \pm 0,001$	$22,8 \pm 1,3$
Pt-Ni_38	$0,388 \pm 0,001$	$42,9 \pm 2,3$

Não é possível encontrar relação linear entre o parâmetro de rede e o percentual de Ni na carga metálica dos catalisadores obtida através de análise de EDS, e tal fato se torna ainda mais evidente quando exposto através de um gráfico, como exposto na Figura 23:

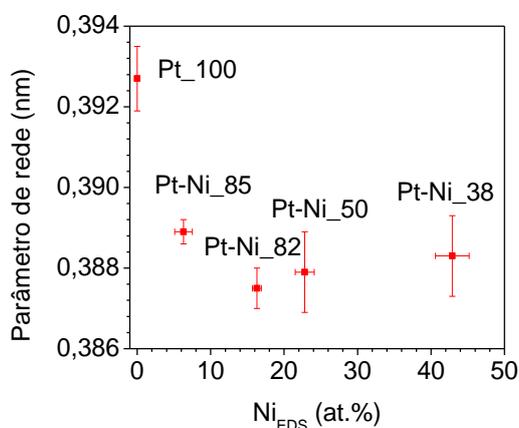


Figura 23 – Parâmetro de rede dos catalisadores Pt-Ni *versus* o percentual de Ni na carga metálica obtido através de EDS.

Para as ligas de Pt-Ni, foi observada uma relação linear entre a concentração de Ni inserida na estrutura FCC da Pt e o parâmetro de rede¹², obedecendo a lei de Vegard³⁵, conforme pode ser visualizado na Figura 24. O fato de não ser observado tal linearidade entre o parâmetro de rede e a concentração obtida através de EDS indica que nem todo Ni presente na amostra está inserido na

estrutura FCC da Pt, e, como não há presença de picos de Ni ou óxidos nos difratogramas, provavelmente este Ni não inserido está presente em fase amorfa no catalisador.

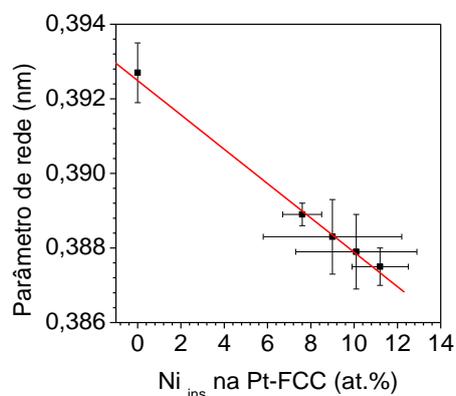


Figura 24 – Parâmetro de rede dos catalisadores Pt-Ni em relação ao percentual de Ni inserido na estrutura cristalina da Pt

As concentrações de Ni inseridos na estrutura FCC da Pt, obtidas através da Lei de Vegard a partir dos parâmetros de rede medidos, estão apresentadas também na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetro de rede (a_c) dos catalisadores Pt-Ni e o percentual atômico de Ni inserido (Ni_{ins}) na estrutura cristalina da Pt, via lei de Vegard.

CATALISADOR	a_c (nm)	Ni_{ins} (at.%)
Pt-Ni_85	$0,3889 \pm 0,0003$	$7,6 \pm 0,9$
Pt-Ni_82	$0,3875 \pm 0,0005$	$11,2 \pm 1,3$
Pt-Ni_50	$0,387 \pm 0,001$	$10,1 \pm 2,8$
Pt-Ni_38	$0,388 \pm 0,001$	$9,0 \pm 3,2$

Pode-se notar que a quantidade de Ni inserido para todos catalisadores Pt-Ni varia entre 7,6% e 11,2%, mesmo que a quantidade de Ni em relação à quantidade metálica total do catalisador varie entre 6,3% e 42,9%, o que

possivelmente indica a existência de um limite de solubilidade de Ni na Pt, o que está de acordo com a Figura 6 do Capítulo 1.

A equação da reta da Figura 24 é:

$$a_c = A + B \cdot Ni_{ins} \quad (33)$$

em que a_c é o parâmetro de rede medido, Ni_{ins} é a concentração de Ni inserido na estrutura FCC da Pt, $A = (0,39264 \pm 1,334 \times 10^{-4})$ nm e $B = (-4,7187 \times 10^{-4} \pm 1,5591 \times 10^{-5})$ nm.%⁻¹. O coeficiente de determinação R^2 deste modelo foi de 0,992.

Este fator da redução do parâmetro de rede com o aumento da quantidade de Ni inserida na Pt-FCC influencia positivamente no processo catalítico através do efeito geométrico, pois os átomos de Pt tornam-se mais próximos, o que aumenta a atividade catalítica²².

A estimativa do tamanho de partícula obtida através da equação de Scherrer para os catalisadores Pt-Ni está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Percentual de Ni na carga metálica (Ni_{EDS}), percentual de Ni inserido na Pt-FCC (Ni_{ins}) e tamanho de cristalito (t).

CATALISADOR	Ni_{EDS} (at.%)	Ni_{ins} (at.%)	t (nm)
Pt-Ni_85	6,3 ± 1,2	7,6 ± 0,9	5,9 ± 0,4
Pt-Ni_82	16,3 ± 0,6	11,2 ± 1,3	4,6 ± 0,2
Pt-Ni_50	22,8 ± 1,3	10,1 ± 2,8	3,2 ± 0,5
Pt-Ni_38	42,9 ± 2,3	9,0 ± 3,2	3,2 ± 0,2

Nesta tabela podemos verificar que, para os catalisadores Pt-Ni_85, 82 e 50, conforme aumenta a quantidade de Ni presente na carga metálica, o tamanho do cristalito diminui. Quando há ainda mais Ni, que é o caso do catalisador Pt-Ni_38, o tamanho do cristalito não é mais alterado. Entretanto, quando comparado o tamanho do cristalito em relação à quantidade de Ni

inserido na estrutura cristalina, calculado pela Lei de Vegard, não é evidente uma correlação entre estes parâmetros, como apresentado na Figura 25.

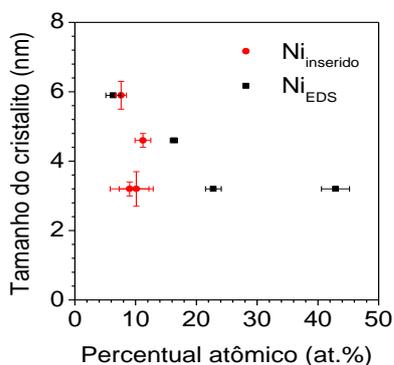


Figura 25 - Tamanho do cristalito (t), relacionado com o percentual de Ni (Ni_{EDS}) medido via EDS e percentual de Ni (Ni_{ins}) inserido na Pt-FCC, seguindo a Lei de Vegard.

4.3.3 Análise por microscopia eletrônica de transmissão

Foram analisadas através de microscopia eletrônica de transmissão os catalisadores Pt-Ni₈₅ e Pt-Ni₃₈, e as micrografias destes materiais, apresentadas na Figura 26, evidenciaram partículas metálicas escuras dispersas sobre o suporte de carbono.

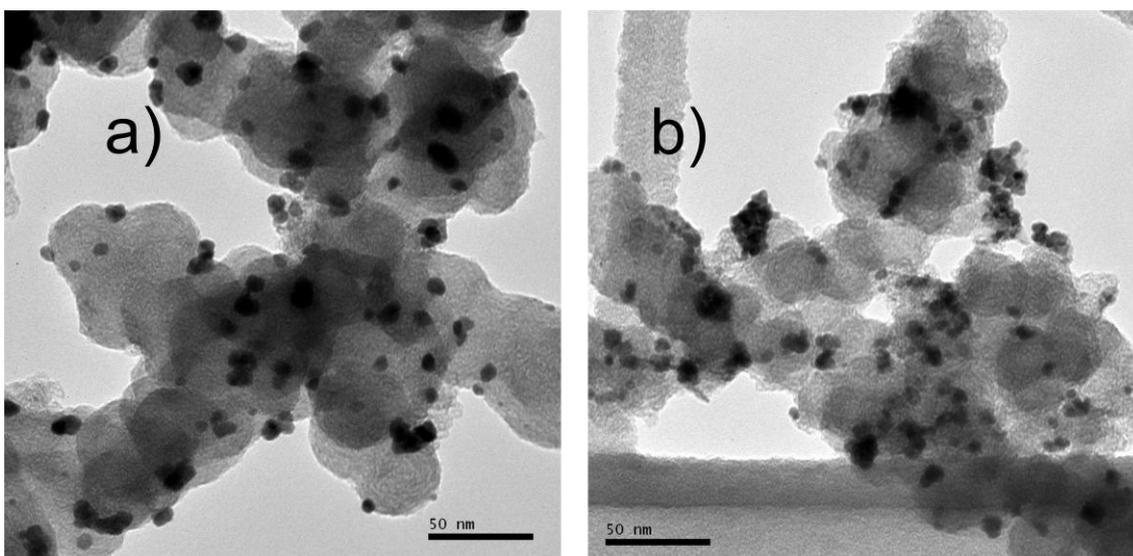


Figura 26 – Micrografias dos catalisadores Pt-Ni₈₅ (a) e Pt-Ni₃₈ (b).

As partículas do catalisador Pt-Ni₈₅ apresentaram dispersão homogênea sobre o suporte de carbono, apresentando poucos aglomerados de partículas. Foram observadas partículas entre 1 e 19 nm de diâmetro máximo, e o valor médio do diâmetro destas partículas foi de 7,2 nm, com desvio padrão de 2,7 nm. Foram mensuradas 325 partículas para a análise estatística, conforme o histograma apresentado na Figura 27(a).

No catalisador Pt-Ni₃₈ ocorreu a formação de nanopartículas isoladas e aglomerados, e apresentou menor diâmetro médio de partícula, que foi 3,9 nm, com desvio padrão de 2,0 nm. Foram analisadas 309 partículas, que apresentaram diâmetros entre aproximadamente 1,5 e 12,5 nm, como evidenciado no histograma na Figura 27(b).

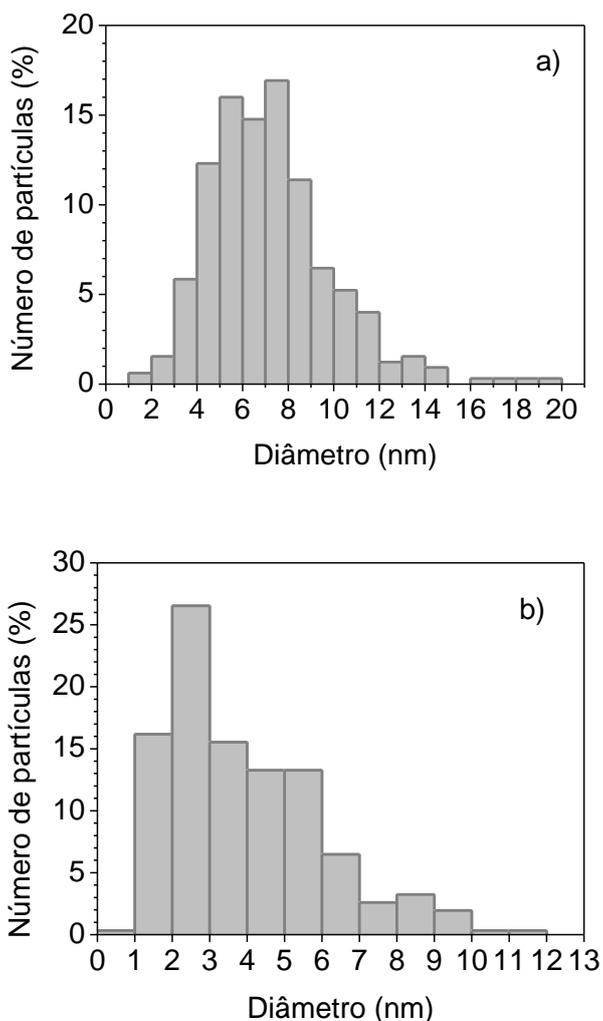


Figura 27 – Histogramas dos catalisadores Pt-Ni₈₅ (a) e Pt-Ni₃₈ (b).

Estes dois catalisadores, Pt-Ni_85 e Pt-Ni_38, apresentam quantidades bastante similares de Ni inserido na estrutura cristalina da Pt, mas tiveram concentrações de Ni bastante distintas em relação à carga metálica total, 6,3% e 42,9%, respectivamente. Tal fato sugere que uma maior proporção de Ni em relação à Pt no catalisador auxilia na redução do diâmetro de partícula, aumentando a superfície catalítica ativa³.

Além disso, o diâmetro médio das partículas para os catalisadores Pt-Ni-85 e Pt-Ni_38, acompanhou a tendência já verificada para a estimativa do tamanho de cristalito, como pode ser verificado na Tabela 6:

Tabela 6 – Diâmetro médio das partículas medido por microscopia eletrônica de transmissão (D), estimativa do tamanho de cristalito via equação de Scherrer (t) e percentual de Ni (Ni_{EDS}) medido via EDS nos catalisadores Pt-Ni.

Catalisador	Ni _{EDS} (at.%)	t (nm)	D (nm)
Pt-Ni_85	6,3 ± 1,2	5,9 ± 0,4	7,2 ± 2,7
Pt-Ni_34	42,9 ± 2,3	3,2 ± 0,2	3,9 ± 2,0

É possível afirmar que as partículas são monocristalinas, devido à proximidade entre os valores de t e D. Além disso, talvez ocorra a formação de uma camada de Ni amorfo, que não foi inserido dentro da estrutura cristalina da Pt. Isso explicaria a divergência entre os percentuais de Ni obtidos através de EDS e da aplicação da lei de Vegard aos catalisadores, e também a sutil diferença os valores de tamanho de partícula e cristalito. Mas, para a confirmação desta hipótese, seriam necessárias mais análises.

Quanto à formação de aglomerados de partículas, Cho et al.⁵⁴ relacionam a formação destes com o preparo das amostras para a microscopia, durante a etapa de banho ultrassônico. Mas todas as amostras para microscopia foram preparadas exatamente da mesma forma, seguindo o mesmo protocolo, portanto, pode-se dizer que o aumento da quantidade de Ni no catalisador também leva à formação de mais aglomerados de partículas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Pt-Mo

4.4.1 Análise por espectroscopia por dispersão em energia

Foram preparadas amostras dos catalisadores Pt-Mo sobre porta-amostras de alumínio para caracterização através de EDS, conforme a Figura 28.

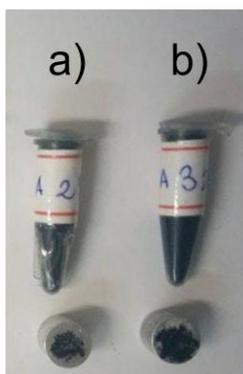


Figura 28 – Amostras de Pt-Mo_87 (a) e Pt-Mo_33 (b), para análise de EDS.

Nas análises de EDS dos catalisadores Pt-Mo foram obtidos espectros que indicaram a presença de Pt e Mo, que compõem os catalisadores, de C, que compõe o suporte catalítico e Al, correspondente ao material do porta-amostra. Não foram observados picos característicos de outros elementos, conforme a Figura 29, em que está o espectro da amostra Pt-Mo_87. As demais amostras Pt-Mo apresentaram espectro similar.

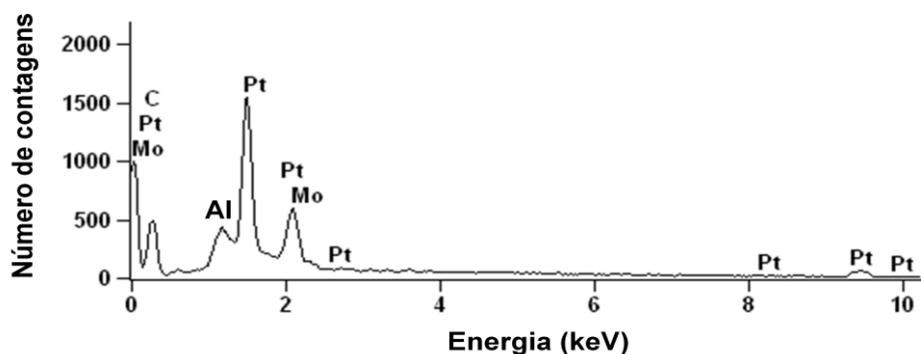


Figura 29 – Espectro da amostra Pt-Mo_87, obtidos através de EDS.

O mapeamento por EDS nas amostras Pt-Mo indicou que a Pt e o Mo estão dispersos, em ampliação de 10000 vezes, de forma homogênea sobre o suporte, e não foram verificadas regiões com acúmulo de Pt ou Mo, conforme o mapeamento da amostra Pt-Mo_33 na Figura 30. Os outros catalisadores Pt-Mo apresentaram mapeamento por EDS bastante similares com estes.

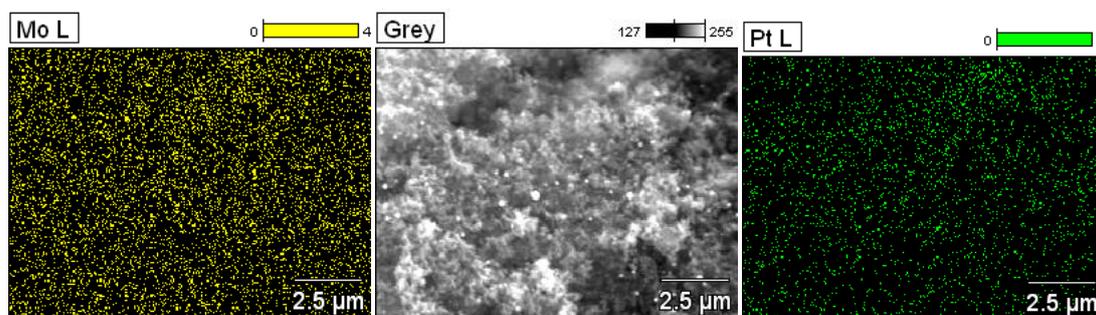


Figura 30 – Mapeamento por EDS da amostra Pt-Mo_33.

Os resultados da análise semi-quantitativa da razão Pt:Mo obtida via EDS para os catalisadores Pt-Mo está apresentado na Tabela 7. As cargas metálicas destes materiais apresentaram percentuais de Mo entre 10% e 38% aproximadamente.

Tabela 7 – Comparação do percentual de Mo nominal ($Mo_{nominal}$) e medido por EDS (Mo_{EDS}) na carga metálica dos catalisadores Pt-Ni

Amostra	$Mo_{nominal}$ (at.%)	Mo_{EDS} (at.%)
Pt-Mo_87	13	$14,8 \pm 2,6$
Pt-Mo_50	50	$38,8 \pm 8,7$
Pt-Mo_33	67	11 ± 9

O valor de Mo que deveria estar presente na carga metálica dos catalisadores obtido por EDS e o valor nominal de Mo estão bastante próximos para a amostra Pt-Mo_87. Entretanto, diferem consideravelmente para as amostras Pt-Mo_50 e Pt-Mo_33, em que esta diferença é de aproximadamente

11 e 56%, respectivamente. O limite de solubilidade do Mo na estrutura FCC da Pt é de aproximadamente 20%, de acordo com o diagrama de fases apresentado na Fig. 6 do Capítulo 1³⁰, então, possivelmente, parte do excedente de Mo que não foi inserido na Pt acabou sendo removido durante a etapa de lavagem, na síntese do catalisador.

4.4.2 Análise de Difração de Raios-X

Nas análises de DRX dos catalisadores Pt-Mo, foram observados o pico largo característico do suporte de carbono, e os picos característicos da estrutura cúbica de face centrada da Pt. Em nenhum dos materiais foi evidenciada a presença de outras fases cristalinas, como Mo metálico ou óxidos. Além disso, a posição dos picos de difração dos catalisadores Pt-Mo não alterou significativamente em relação aos da Pt₁₀₀, como pode ser visualizado na Figura 31.

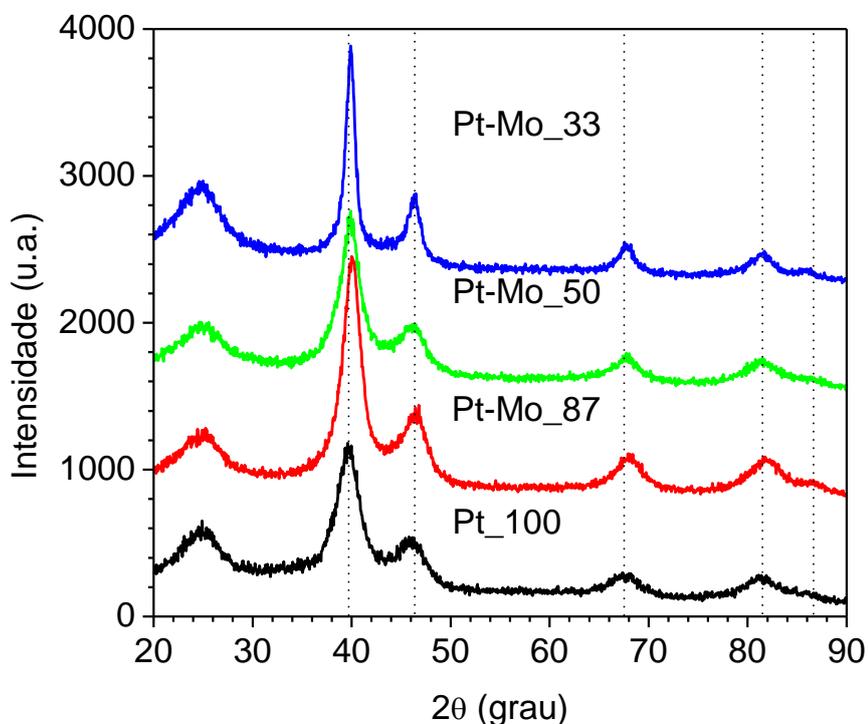


Figura 31 – Difratogramas dos catalisadores Pt-Mo comparados com o Pt₁₀₀.

De fato, não era esperada a alteração na posição dos picos, e consequentemente, nas distâncias interplanares, pois o raio atômico do Mo (140 pm) é muito próximo do raio atômico da Pt (139 pm)⁴, e a inserção de átomos de Mo de forma substitucional na rede cristalina cúbica de face centrada da Pt (Pt-FCC), não alteraria de forma significativa o parâmetro de rede. A comparação entre os valores de parâmetro de rede para os diferentes catalisadores Pt-Mo e a quantidade de Mo presente na carga metálica dos catalisadores está apresentado na Tabela 8:

Tabela 8 – Variação do parâmetro de rede (a_c) em relação ao percentual de Mo na carga metálica (Mo_{EDS}) dos catalisadores Pt-Mo

CATALISADOR	a_c (nm)	Mo_{EDS} (at.%)
Pt-Mo_87	$0,390 \pm 0,001$	$14,8 \pm 2,6$
Pt-Mo_50	$0,391 \pm 0,001$	$38,8 \pm 8,7$
Pt-Mo_33	$0,3916 \pm 0,0007$	11 ± 9

Nota-se que o percentual de Mo presente no catalisador praticamente não afeta o parâmetro de rede dos catalisadores Pt-Mo.⁵⁵ Quando comparados com o catalisador Pt_100, os catalisadores Pt-Mo apresentam parâmetros de rede um pouco menores que o primeiro (Figura 32).

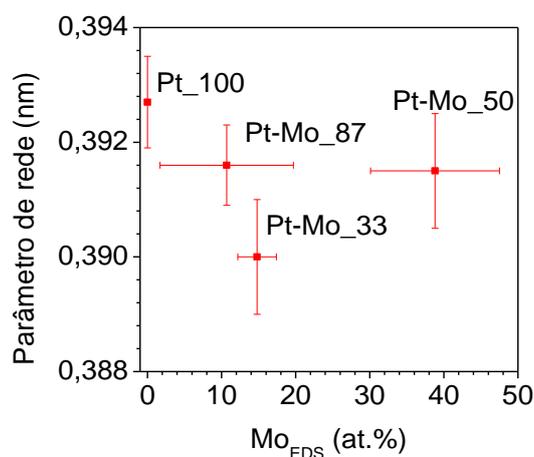


Figura 32 – Parâmetro de rede dos catalisadores Pt_100 e Pt-Mo em relação com o percentual de Mo na carga metálica obtido através de EDS.

Uma consequência do raio atômico da Pt e do Mo serem muito próximos⁴ é que soluções sólidas de Pt-Mo não seguem a lei de Vegard, não sendo possível um estudo da quantidade de Mo inserido na estrutura FCC da Pt através da alteração do parâmetro de rede.

A estimativa do tamanho de cristalito obtido através da equação de Scherrer para os catalisadores Pt-Mo está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Percentual de Mo na carga metálica (Mo_{EDS}) e tamanho de cristalito (t) para os catalisadores Pt-Mo

CATALISADOR	Mo_{EDS} (at.%)	t (nm)
Pt-Mo_87	$14,8 \pm 2,6$	$3,4 \pm 0,3$
Pt-Mo_50	$38,8 \pm 8,7$	$2,9 \pm 0,3$
Pt-Mo_33	$10,8 \pm 9$	$5,6 \pm 1,2$

Nesta tabela, podemos verificar, que conforme a quantidade de Mo presente na carga metálica aumenta, o tamanho do cristalito diminui. Ou seja, quanto mais Mo presente no catalisador, menor a estimativa de tamanho de cristalito, conforme a Figura 33.

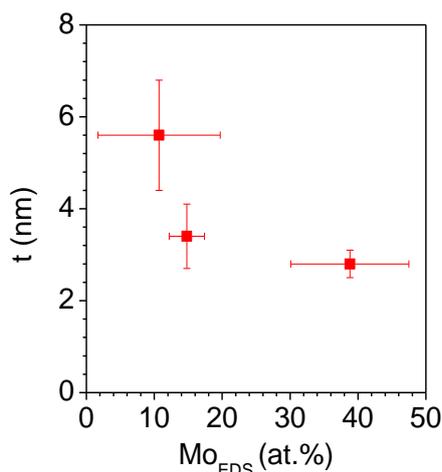


Figura 33 - Tamanho do cristalito (t), relacionado com o percentual de Mo (Mo_{EDS}) medido via EDS para os catalisadores Pt-Mo

4.4.3 Análise por microscopia eletrônica de transmissão

Os catalisadores Pt-Mo_87, Pt-Mo_50 e Pt-Mo_33 foram analisadas através de microscopia eletrônica de transmissão e as micrografias destes catalisadores, (Figura 34), evidenciaram partículas metálicas escuras dispersas sobre o suporte de carbono, mais claro.

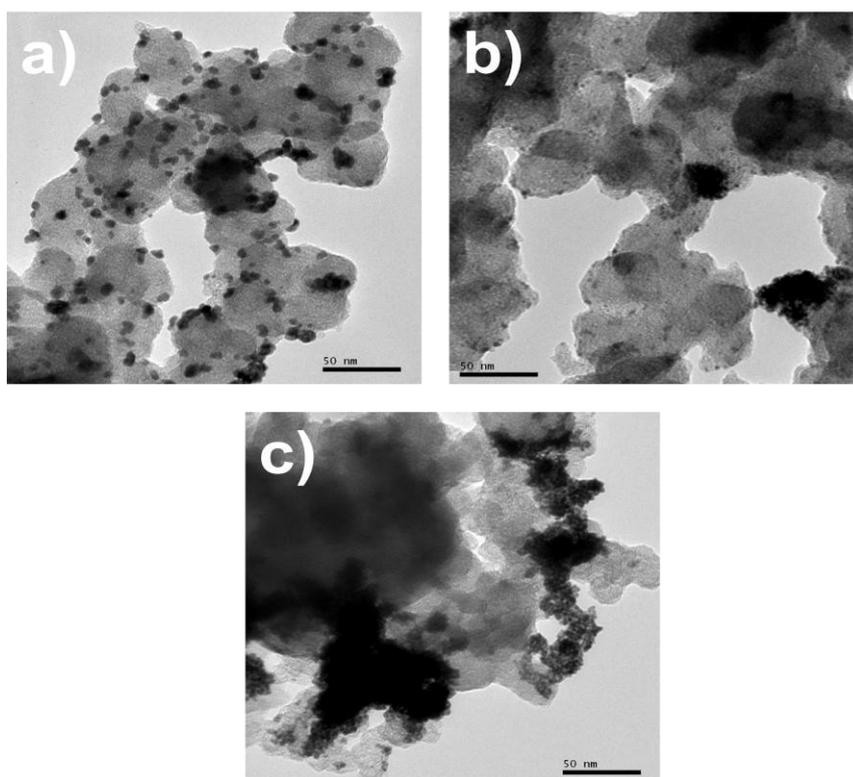


Figura 34 – Micrografias dos catalisadores Pt-Mo_87 (a), Pt-Ni_50 (b) e Pt-Mo_33 (c) obtidas através de MET.

O catalisador Pt-Mo_87 apresentou dispersão homogênea das nanopartículas metálicas sobre o suporte de carbono e poucos aglomerados de partículas. Foram observadas partículas entre 1,5 e 15,5 nm de diâmetro máximo, e o valor médio do diâmetro destas partículas foi de 5,2 nm, com desvio padrão de 2,1 nm. Foram mensuradas 354 partículas para a análise estatística, conforme o histograma apresentado na Figura 35(a).

Nas micrografias do catalisador Pt-Mo_50, foram observadas nanopartículas isoladas e aglomerados. O diâmetro médio de partícula de foi

3,5 nm, com desvio padrão de 1,1 nm. Foram analisadas 329 partículas, que apresentaram diâmetros entre aproximadamente 0,5 e 9,5 nm, conforme o histograma na Figura 35(b).

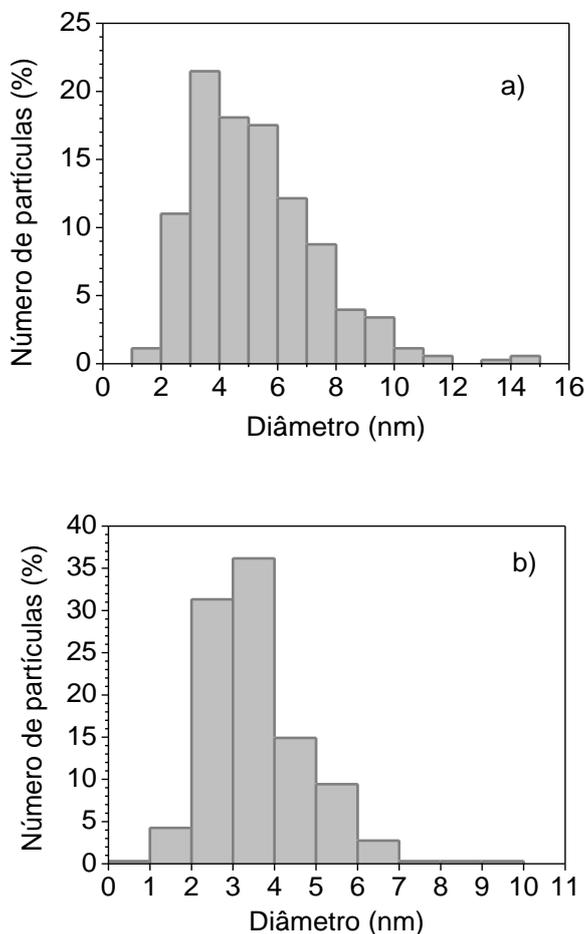


Figura 35 – Histogramas dos catalisadores Pt-Mo_87 (a) e Pt-Mo_50 (b).

Para o catalisador Pt-Mo_33 praticamente não foram observadas partículas isoladas, mas apenas grandes aglomerados metálicos. Em todas as análises, este catalisador apresentou resultados paradoxais, o que indica que provavelmente ocorreram problemas durante a síntese deste material.

A comparação do diâmetro médio de partícula obtido via microscopia eletrônica de transmissão, tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer e a proporção de Mo no catalisador estão na Tabela 9.

Tabela 9 – Diâmetro médio das partículas (D), estimativa do tamanho de cristalito (t) e percentual de Mo (Mo_{EDS}) medido via EDS nos catalisadores Pt-Mo.

Catalisador	Mo_{EDS} (at.%)	t (nm)	D (nm)
Pt-Mo_87	14,8 ± 2,6	3,4 ± 0,3	5,2 ± 2,1
Pt-Mo_50	38,8 ± 8,7	2,9 ± 0,3	3,5 ± 1,1

Ignorando os resultados do catalisador Pt-Mo_33, é possível presumir que uma quantidade maior de Mo presente no catalisador auxilia na diminuição do tamanho de partícula. Além disso, os diâmetros médios das partículas são bastante similares às estimativas de tamanho de cristalito, indicando que as partículas são monocristalinas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A composição e nanoestrutura do catalisador têm enorme relevância na eficiência de uma CaC, e por isso, a caracterização desses materiais é muito importante. Neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X, a espectroscopia de raios-X por dispersão de energia e a microscopia eletrônica de transmissão para a caracterização do suporte catalítico de carbono e dos catalisadores sintetizados.

A caracterização do suporte de carbono indicou fortemente sua natureza amorfa, o que indica que este é similar ao coque, e que ocorreu, durante o tratamento ácido, a incorporação de grupos oxigenados neste suporte de carbono.

As composições de Pt e Ni e Pt e Mo, obtidas através de EDS, e as composições nominais para os catalisadores Pt-Ni e Pt-Mo, variaram consideravelmente indicando a necessidade de um maior controle das condições de síntese. O mapeamento por EDS indicou que todos os catalisadores apresentam os metais dispersos de forma homogênea sobre o suporte.

Todos catalisadores apresentaram picos correspondentes à estrutura cristalina cúbica de face centrada de platina. Os picos dos catalisadores Pt-Ni apresentaram deslocamento para valores maiores de 2θ em relação à platina pura, indicando alteração do parâmetro de rede. A aplicação da lei de Vegard a estes catalisadores indicou que o Ni inserido na estrutura cristalina da Pt contribui para a diminuição do parâmetro de rede, e também que o restante de Ni se encontra na fase amorfa. Os catalisadores de Pt-Mo não apresentaram variação significativa no parâmetro de rede, o que pode ser esperado pela semelhança entre os raios atômicos.

A estimativa do tamanho de cristalito para o catalisador comercial Pt₁₀₀ foi de aproximadamente 2,8 nm. Para os catalisadores Pt-Ni, foi observado que o tamanho do cristalito diminui conforme aumenta o percentual de Ni, mas até uma determinada concentração limite, e depois desta,

tamanho de cristalito não se altera. Para os catalisadores Pt-Mo, quanto maior a concentração de Mo no catalisador, menor o tamanho de cristalito.

As micrografias do catalisador comercial, obtidas através de MET, evidenciaram que este é formado por partículas metálicas, dispersas de forma homogênea sobre o suporte de carbono. Para os catalisadores Pt-Ni, as micrografias evidenciaram que quanto maior a quantidade de Ni, mais comuns se tornam os aglomerados de partículas, diminuindo assim a dispersão do catalisador sobre o suporte, e que, quanto maior o percentual de Ni no catalisador, menor o diâmetro médio de partícula. As análises de MET dos catalisadores Pt-Mo mostraram que quanto maior o percentual de Mo na carga metálica, menor o tamanho de partícula, e que este aumento também está associado à formação de aglomerados de partículas.

O tamanho de cristalito dos catalisadores, obtido através da equação de Scherrer, apresentou valores bastante próximos aos valores de diâmetro médio de partícula obtidos através de MET. Isso sugere que as partículas metálicas dos catalisadores são monocristalinas, e não formadas por aglomerados de cristalitos menores.

Uma questão em aberto é como o excedente de Ni e Mo, que não está inserido substitucionalmente na estrutura cristalina da Pt, se encontra no catalisador. Estes metais talvez possam estar formando uma estrutura "core-shell", em que o cerne é composto por material cristalino e a casca é formada por material amorfo. Outra possibilidade seria que este material amorfo não está suportado no suporte de carbono, e não foi observado nas microscopias. Desta maneira, seriam necessárias análises complementares de microscopia eletrônica de transmissão com canhão de emissão de campo, do inglês, *field emission electron gun - transmission electron microscopy* (TEM-FEG), ou espectroscopia de espalhamento de íons com energias intermediárias, do inglês *medium-energy ion scattering* (MEIS), que são técnicas que permitiriam avaliar melhor a estrutura interna das partículas de catalisador, e a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) permitiria uma análise mais precisa das concentrações elementares presentes nos catalisadores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Souza, M. de M. V. M. *Tecnologia do Hidrogênio*. 132 (Synergia Editora, 2009).
2. Leahy, M., Barden, J. L., Murphy, B. T., Slater-thompson, N. & Peterson, D. *International Energy Outlook 2013*. 312 (2013). at <www.eia.gov/ieo/>
3. Linardi, M. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*. 152 (Artliber Editora Ltda., 2010).
4. Atkins, P. W. & Jones, L. *Princípios de Química. Princípios de Química A13* (Editora Bookman, 2001).
5. Fiegenbaum, F., Martini, E. M., de Souza, M. O., Becker, M. R. & de Souza, R. F. Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes. *J. Power Sources* **243**, 822–825 (2013).
6. Callen, B. H. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 493 (John Wiley & Sons, 1985).
7. Note sur une pile voltaïque d'une grande énergie, construite par M. Grove; communication de M. Becquere. *Comptes rendus l'Académie des Sci.* **8**, 497–498 (1839).
8. Ticianelli, E. A., Camara, G. A. & Santos, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Quim. Nov.* **28**, 664–669 (2005).
9. Wolyneç, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. (Editora da Universidade de São Paulo, 2003).
10. Netz, P. A. & Ortega, G. G. *Fundamentos de Físico-Química: uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas*. (Artmed, 2008).

11. Pletcher, D., Greff, R., Peat, R., Peter, L. M. & Robinson, J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. (Woodhead Publishing, 2001).
12. Endo, K., Nakamura, K., Katayama, Y. & Miura, T. Pt-Me (Me = Ir, Ru, Ni) binary alloys as an ammonia oxidation anode. *Electrochim. Acta* **49**, 2503–2509 (2004).
13. Silva, D. F., Neto, A. O., Pino, E. S., Linardi, M. & Spinacé, E. V. Preparation of PtSn / C electrocatalysts using electron beam irradiation. *J. Electroanal. Chem.* **75**, 2–5 (2010).
14. Ribadeneira, E. & Hoyos, B. A. Evaluation of Pt–Ru–Ni and Pt–Sn–Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources* **180**, 238–242 (2008).
15. Radmilovic, V., Gasteiger, H. A. & Ross Jr., P. N. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *J. Catal.* **154**, 98–105 (1995).
16. Kim, J. H. *et al.* Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* **82**, 89–102 (2008).
17. Lee, S., Kim, H. J., Choi, S. M., Seo, M. H. & Kim, W. B. The promotional effect of Ni and bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. *Appl. Catal. A Gen.* **429-430**, 39–47 (2012).
18. Wang, Z.-B., Yin, G.-P. & Lin, Y.-G. Synthesis and characterization of PtRuMo/C nanoparticle electrocatalyst for direct ethanol fuel cell. *J. Power Sources* **170**, 242–250 (2007).
19. Bing, Y., Liu, H., Zhang, L., Ghosh, D. & Zhang, J. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2184 (2010).

20. Zignani, S. C., Antolini, E. & Gonzalez, E. R. Stability of Pt–Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: Effect of ageing tests. *J. Power Sources* **191**, 344–350 (2009).
21. Stamenkovic, V. R. *et al.* Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science* **315**, 493–7 (2007).
22. Nepel, T. C. M., Lopes, P. P., Paganin, V. a. & Ticianelli, E. a. CO tolerance of proton exchange membrane fuel cells with Pt/C and PtMo/C anodes operating at high temperatures: A mass spectrometry investigation. *Electrochim. Acta* **88**, 217–224 (2013).
23. Godínez-Salomón, F., Hallen-López, M. & Solorza-Feria, O. Enhanced electroactivity for the oxygen reduction on Ni@Pt core-shell nanocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 14902–14910 (2012).
24. Callister, W. D. J. & Rethwisch, D. G. *Ciência e Engenharia dos Materiais: uma Introdução*. (LTC, 2013).
25. Carmo, M. *et al.* in *Sci. Bases Prep. Heterog. Catal.* (Science, E.) 1009–1016 (2006).
26. Antolini, E., Salgado, J. R. C. & Gonzalez, E. R. The stability of Pt–M (M=first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells. *J. Power Sources* **160**, 957–968 (2006).
27. Carmo, M., Linardi, M. & Poco, J. G. R. Characterization of nitric acid functionalized carbon black and its evaluation as electrocatalyst support for direct methanol fuel cell applications. *Appl. Catal. A Gen.* **355**, 132–138 (2009).
28. Deivaraj, T. C. & Lee, J. Y. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications – a comparative study. *J. Power Sources* **142**, 43–49 (2005).

29. Götz, M. & Wendt, H. Binary and ternary anode catalysts formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. *Electrochim. Acta* **43**, 3637–3644 (1998).
30. The Mo-Pt System. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1**, 89–92 (1980).
31. Okamoto, H. Ni-Pt (Nickel-Platinum). *J. Phase Equilibria Diffus.* **31**, 322–322 (2010).
32. Ducastelle, F. *Order and Phase Stability in Alloys. (Cohesion and Structure Vol. 3)*. 511 (North-Holland / Elsevier Science, 1991).
33. Klug, H. P. & Alexander, L. E. *X-ray diffraction procedures: for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 966 (John Wiley & Sons, 1974).
34. Kittel, C. *Introdução à física do estado sólido*. 572 (Editora Guanabara Dois, 1978).
35. Cullity, B. D. & Stock, S. R. *Elements of X-ray diffraction*. 678 (Prentice Hall, 2001).
36. Da Silva, F. T. *et al.* Effect of Ni proportion on the performace of proton exchange membrane fuel cell usig PtNi/C electrocatalysts. *Ionics (Kiel)*. **20**, 381–388 (2014).
37. Scherrer, P. Bentimmung der Grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse* **1918**, 98–100 (1918).
38. Uvarov, V. & Popov, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Mater. Charact.* **85**, 111–123 (2013).
39. Weissmüller, J. in *Nanomater. Synth. Prop. Appl.* (Edelstein, A. S. & Cammarata, R. C.) 219–276 (Institute of Physics Publishing, 1996).

40. Antolini, E., Passos, R. R. & Ticianelli, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta* **48**, 263–270 (2002).
41. Nagarajan, M., Kalaignan, G. P. & Pathanjali, G. A. Novel Synthesis and characterization of nanocomposite Pt-WO₃-TiO₂/C electrocatalyst for PEMFC. *Ionics (Kiel)*. **19**, 127–135 (2013).
42. Correa, P. dos S. *et al.* Effect of decreasing platinum amount in Pt-Sn-Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 9314–9323 (2012).
43. Liu, C., Xue, X., Lu, T. & Xing, W. The preparation of high activity DMFC Pt/C electrocatalysts using a pre-precipitation method. *J. Power Sources* **161**, 67–73 (2006).
44. Goldstein, J. *et al.* *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 690 (Springer US, 2003).
45. Antolini, E., Salgado, J. R. C. & Gonzalez, E. R. Carbon supported Pt₇₅M₂₅ (M=Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *J. Electroanalytical Chem.* **580**, 145–154 (2005).
46. Kim, H. J., Choi, S. M., Nam, S. H., Seo, M. H. & Kim, W. B. Carbon-supported PtNi catalysts for electrooxidation of cyclohexane to benzene over polymer electrolyte fuel cell. *Catal. Today* **146**, (2009).
47. Starz, K. A., Auer, E., Lehmann, T. & Zuber, R. Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications. *J. Power Sources* **84**, 167–172 (1999).
48. Purgato, F. L. S. *et al.* Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90 °C on Pt and PtSn/C electrocatalysts. *J. Power Sources* **198**, 95–99 (2012).

49. Ayoub, J. M. S., Geraldes, A. N., Tusi, M. M., Spinacé, E. V. & Neto, A. O. Preparation of PtSnSb/C by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell (DEFC). *Ionics (Kiel)*. **17**, 559–564 (2011).
50. Williams, D. & Carter, C. *Transmission Electron Microscopy - Part 1: Basics*. 804 (Springer, 1996). at http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4757-2519-3_1
51. Spinacé, E. V., Vale, L. A. I. do, Dias, R. R., Neto, A. O. & Linardi, M. in *Sci. Bases Prep. Heterog. Catal.* 617–624 (Elsevier Science, 2006). doi:978-0-444-51178-2
52. Lee, D. C., Yang, H. N., Park, S. H. & Kim, W. J. Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Memb. Sci.* **452**, 20–28 (2014).
53. The International Centre for Diffraction Data. ICDD card 04-0802. **31**, 1–3 (1953).
54. Choa, Y.-H. *et al.* Stability characteristics of Pt₁Ni₁/C as cathode catalysts in the membrane electrode assembly of polymer electrolyte membrane fuel cell. *Electrochim. Acta* **59**, 264–269 (2012).
55. Russel, A. E., Ball, S. C., Stephanie, M. & Thompsett, D. Unravelling the complexities of CO₂ tolerance at PtRu/C and PtMo/C. *J. Power Sources* **171**, 72–78 (2007).