



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

DÁRIO SILVA PINHEIRO

**CATALISADOR BIMETÁLICO DE PLATINA E PRATA SUPORTADO COM
CARBONO VULCAN XC-72: SÍNTESE DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-
QUÍMICA**

São Luís – MA

2018

DÁRIO SILVA PINHEIRO

**CATALISADOR BIMETÁLICO DE PLATINA E PRATA SUPORTADO POR
CARBONO VULCAN XC-72: SÍNTESE DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-
QUÍMICA**

Monografia apresentada à coordenação do curso de Química da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do grau de licenciado em química.

Orientador: Prof Dr. Jaldyr De Jesus Gomes
Varela Junior

São Luís – MA

2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

SILVA PINHEIRO, DÁRIO.

CATALISADOR BIMETÁLICO DE PLATINA E PRATA SUPORTADO POR CARBONO VULCAN XC-72 : SÍNTESE DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA / DÁRIO SILVA PINHEIRO. - 2018.

46 f.

Orientador(a): Jaldyr De Jesus Gomes Varela Junior.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Catalisador bimetálico. 2. Eletrocatalise. 3. PEM. 4. Platina. 5. Prata. I. De Jesus Gomes Varela Junior, Jaldyr. II. Título.

DÁRIO SILVA PINHEIRO

**CATALISADOR BIMETÁLICO DE PLATINA E PRATA SUPORTADO POR
CARBONO VULCAN XC-72: SÍNTESE DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-
QUÍMICA**

Aprovada em 03/07/18

Conceito: 8,5

Esta monografia foi julgada adequada para a obtenção do grau de licenciado em química pelo Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão.

Banca Examinadora



Prof. Dr. Jaldyr De Jesus Gomes Varela Junior (Orientador)

Colégio Universitário da UFMA



Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

Departamento de Química - UFMA



Profa. Dra. Isaide de Araújo Rodrigues

Departamento de Química - UFMA

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a minha mãe, Dona Divina Maria, por ter cuidado da minha educação desde sempre, sem ela eu não estaria aqui e nem teria entrado na universidade ou sonhado com a carreira acadêmica.

Sou grato também a todos os meus professores –todos durante a minha vida inteira, não somente os da universidade–, eles foram peças fundamentais na construção do meu caráter e na estruturação da minha vida acadêmica. A universidade foi de longe a etapa mais longa da minha vida, e meus professores fazem parte disso.

Agradeço também aos meus amigos e a todas as pessoas que me ajudaram nessa jornada, principalmente aos meus amigos de Parnaíba, que foi lá onde tudo começou. Não me esqueço também das pessoas que conheci quando estive no intercâmbio, todos os meus amigos que fiz por lá estão sempre presentes em meus pensamentos e em meu coração.

Aprendi bastante durante o tempo em que estive na universidade, e é uma pena que as coisas mais importantes da minha vida que adquiri por aqui não irão aparecer no meu currículo. Aprendi que devo ter um único compromisso: a busca da verdade. E estou aqui para aprender, para buscar a verdade e para ajudar os meus amigos, colegas e professores no que for necessário.

Sou eternamente grato a todos vocês. Muito obrigado.

Mas a felicidade do homem é buscar perfeitamente a verdade; porque é atingir o seu objetivo inultrapassável.

Santo Agostinho

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a síntese de um catalisador bimetálico PtAg de proporção 1:1 com aplicação na Reação de Redução de Oxigênio (RRO) no cátodo de células combustíveis do tipo Proton Exchange Membrane (PEM) em meio alcalino. Foram sintetizados três catalisadores ancorados pelo Carbono Vulcan (CV) XC-72, dois quais são: XC-72 10% Ag, XC-72 10% Pt e XC-72 10 PtAg; Cada catalisador passou por um processo de tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a 400 °C por 180 minutos com o objetivo de melhorar suas características eletroquímicas e estruturais, como o aumento da área capacitiva e resistência a ciclos contínuos de oxidação e redução. O tratamento térmico surtiu efeitos positivos na resistência a estresse do XC-72 10% Ag, embora tenha diminuído sua área capacitiva, assim como aconteceu com os demais. Notou-se que os compostos aqui preparados têm uma grande sensibilidade à concentração de OH⁻ durante o processo de síntese, sendo que o XC-72 10% Ag é o mais sensível de todos a essa variável. Observaram-se perfis voltamétricos distintos entre os catalisadores de Ag sintetizados com 0,1M e 1M de OH⁻, onde o primeiro é muito mais resistente a estresse do que o segundo. Os catalisadores de Pt e PtAg não foram tão sensíveis às alterações provenientes da concentração de OH⁻, e não tiveram mudanças significativas frente ao tratamento térmico submetido a eles, a tese central é que o agente redutor utilizado nesse trabalho, o Boro Hidreto de Sódio (NABH₄) não seja o mais adequado para tais fins, uma vez que outra amostra foi usada para falsear o tratamento térmico e a mesma reagiu positivamente ao procedimento. As curvas de RRO para todos os catalisadores mostram poucas diferenças, e o gráfico de Koutecký–Levich mostra uma linearidade e paralelismo dos resultados.

Palavras-Chave: prata, platina, catalisador bimetálico, PEM, eletrocatalise.

ABSTRACT

This work has as objective the synthesis of a PtAg bimetallic catalyst with a 1:1 ratio, to Oxygen Reduction reaction application (ORR) at the anode of Proton Exchange Fuel Cells in alkaline media. Three catalysts were synthesised on bounded on Carbon Vulcan XC-72, as they're the following: XC-72 10% Ag, XC-72 10% Pt and XC-72 10% PtAg. Each catalyst passed through a thermal treatment process under nitrogen atmosphere at 400 °C over 180 minutes, with the objective to improve their electrochemical and structural characteristics, as the size of the capacitive area and resistance to continuous oxidation and reduction cycles. The thermal treatment had positive effect over resistance to stress for XC-72 10% Ag, however had shrunk its capacitive area, as happened to others. Noted that the catalysts synthesised here have a big sensibility to OH⁻ concentration through the process of synthesis, as XC-72 10% Ag is the most sensible of all in this variable. Had observed distinct voltametric profiles among the Ag catalysts synthesised with 0,1 and 1,0 M of OH⁻, with the first one is much more resistant to stress than the second one. The Pt and PtAg catalysts aren't so sensitive to alterations from OH⁻ concentration, and had no significant changes due thermal treatment submitted over them, the central thesis is that the reduction agent used on this work, the Sodium Borohydride (NaBH₄), isn't the most efficient to this process due another sample were used to false at the thermal treatment and the sample had positive changes. The curves for ORR to all catalysts shown few differences, and the Koutecký–Levich plot shows a linearity and parallelism for all results.

Keywords: silver, platinum, bimetallic catalyst, PEM, electrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de funcionamento de uma célula combustível do tipo PEM.....	12
Figura 2 - Diagrama de uma célula eletroquímica ligada a um potenciostato.	14
Figura 20 – Difratoograma de Raio-X da composição do XC-72 10% Ag.....	22
Figura 21 - Difratoograma de Raio-X da composição do XC-72 10% Ag TT	23
Figura 22 - Difratoograma de Raio-X da composição do Xc-72 10% Pt.....	24
Figura 23 - Difratoograma de Raio-X da composição do XC-72 10% Pt TT	25
Figura 24 - Difratoograma de Raio-X de composição do XC-72 10% PtAg	26
Figura 3 - Voltamograma do CV antes e depois do tratamento químico.	27
Figura 4 – Voltamograma do XC-72 após a adsorção de Pt 10% m/m.....	28
Figura 5 - Voltamograma de nano partícula de prata preparada por decomposição térmica.	29
Figura 6 - Voltamogramas do XC-72 10% Ag em concentrações de OH ⁻ . A) 1M; B) 0,1M.....	30
Figura 7 – Voltamogramas mostrando a mudança de perfil do XC72 10% PtAg com o tempo.	31
Figura 8 – Voltamogramas do XC72 10% Pt antes e depois do tratamento térmico	32
Figura 9 - A) Voltamograma do XC72 10% Pt semanas após TT. B) Voltamograma mostrando a evolução do perfil voltamétrico do XC72 10% Pt com o tempo. C) Voltamograma mostrando a perda de área capacitiva e picos de Pt. D) Voltamograma do XC72 10% Pt reduzido com etileno glicol.	33
Figura 10 - Voltamograma do XC72 10% Ag para diferentes concentrações de KOH após tratamento térmico.....	34
Figura 11 - Voltamograma do XC72 10% PtAg antes e depois do tratamento térmico.	35
Figura 12 – Curvas de polarização da RRO para o XC72 10% Pt A) antes do tratamento térmico B) pós tratamento térmico.	36
Figura 13 – Curvas de polarização da RRO para o XC72 10% Ag. A) antes do tratamento térmico B) pós tratamento térmico.	37
Figura 14 – Curvas de polarização da RRO para o XC72 10% PtAg A) antes do tratamento térmico B) pós tratamento térmico.	38
Figura 15 – Voltamograma mostrando teste de estresse do XC72 10% Pt. A) sem tratamento térmico e B) com tratamento térmico.	39
Figura 16 – Voltamograma mostrando os testes de estresse de 90 ciclos para o XC72 10% Ag A) antes e B) depois do tratamento térmico.	40
Figura 17 – Voltamograma mostrando o teste de estresse do XC72 PtAg. A) antes do tratamento térmico e B) depois do tratamento térmico.	41
Figura 18 - A) Gráfico de Levich para os catalisadores Pt, Pt TT, Ag, Ag TT, PtAg e PtAg TT,.....	42

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1. Sobre Células Combustíveis do Tipo PEM.	12
2.2. Materiais Carbonáceos.....	12
2.3. Reação de Redução de Oxigênio (RRO)	13
2.4. Voltametria Cíclica	14
2.5. Equação de Koutecký–Levich	15
2.6. Difração de Raio-X.....	15
3. OBJETIVOS.....	17
3.1. Objetivo Geral	17
3.2. Objetivos Específicos	17
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	18
4.1. Modificação do Eletrodo de Trabalho	18
4.2. Tratamento Químico do Carbono Vulcan XC-72.....	18
4.3. Preparação do XC-72 10% Ag m/m	18
4.4. Preparação do XC-72 10% Pt m/m.....	19
4.5. Preparação do XC-72 10% PtAg m/m.....	19
4.6. Tratamento Térmico	20
4.7. Testes Eletroquímicos.....	20
4.8. Difração de Raio-X.....	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1. DIFRATOGRAMAS DOS CATALISADORES	21
5.1.1. XC-72 10% Ag.....	21
5.1.2. XC-72 10% Ag TT	22
5.1.3. XC-72 10% Pt.....	23
5.1.4. XC-72 10% Pt TT.....	24
5.1.5. XC-72 10% Pt-Ag	25
5.2. Tratamento Químico do CV XC-72.....	26
5.3. Adsorção dos Metais no CV XC-72	27
5.3.1. XC-72 10% Pt.....	27
5.3.2. XC-72 10% Ag.....	28
5.3.3. XC-72 10% PtAg.....	30
5.4. Tratamento Térmico	31
5.4.1. XC-72 10% Pt.....	32

5.4.2.	XC-72 10% Ag	33
5.4.3.	XC-72 10% PtAg	34
5.5.	Reação de Redução de Oxigênio	35
5.5.1.	XC-72 10% Pt	35
5.5.2.	XC-72 10% Ag	36
5.5.3.	XC-72 10% PtAg	37
5.6.	Teste de Estresse	38
5.6.1.	XC-72 10% Pt	38
5.6.2.	XC-72 10% Ag	39
5.6.3.	XC-72 10% PtAg	40
5.7.	EQUAÇÃO DE KOUTECKÝ–LEVICH	41
6.	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1. INTRODUÇÃO

O uso de células combustíveis do tipo PEM tem se tornado a cada dia mais abrangente e de crescente demanda no mercado automobilístico, tanto pelo avanço da tecnologia quanto pela demanda gerada pelos governos para a diminuição do consumo de combustíveis fósseis.

O uso de metais nobres como a platina encarece o custo de produção destes dispositivos, sejam eles portáteis ou para a utilização em veículos automotores, sendo assim, a necessidade de usar outros metais de menor custo faz-se necessário para que essa tecnologia possa ser melhor difundida. Metais como Pd, Ni, Ag e Au estão sendo estudados como alternativas para a substituição total ou parcial da platina nestes dispositivos. (Amanda C. Garcia, 2013)

A Ag é um dos metais mais promissores para a substituição ou uso em conjunto com a Pt, não só pelo baixo custo e relativa abundância, mas também pela alta atividade catalítica. A Ag tem diversas aplicações em diversos campos, na óptica, em terapias biológicas e catálise.

Nesse sentido, o estudo de ligas de platina é de suma importância para a melhorar a tecnologia sob as células combustíveis, tanto para a melhoria da performance do dispositivo em si, quanto para a diminuição dos custos de produção e disseminação dessa tecnologia nos mercados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Sobre Células Combustíveis do Tipo PEM.

Células combustíveis alcalinas foram os primeiros dispositivos que geram energia a partir da quebra da molécula de hidrogênio a serem colocados em serviço prático em veículos automotivos (G.F. McLean, 2002), um mercado que está se expandindo graças à demanda gerada pelos Estados e órgãos internacionais para diminuir o consumo de combustíveis fósseis.

A célula PEM é confeccionada em três partes: catodo, membrana e anodo. A figura 1 ilustra o funcionamento do dispositivo.

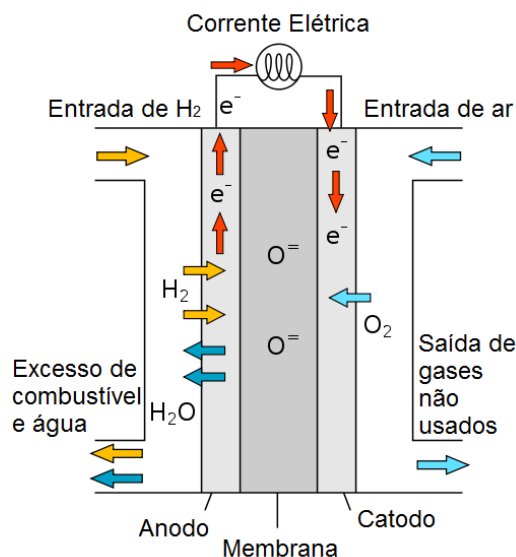


Figura 1 - Diagrama de funcionamento de uma célula combustível do tipo PEM.

No anodo da célula é onde ocorre a quebra da molécula de H_2 e liberação de 2 elétrons, esses elétrons alimentam o dispositivo gerando trabalho e vão de encontro ao catodo da célula, onde eles encontram os prótons anteriormente gerados pela quebra da molécula de H_2 , e se misturam com O_2 proveniente do ar para formar água e calor.

2.2. Materiais Carbonáceos

Existem vários materiais a base de carbono disponíveis no mercado, e com as mais variadas aplicações, desde a utilização para a confecção de filtros, até a aplicação

para super capacitores, como mostra o trabalho de (Yongfu Tangz, 2015), onde o Carbono Vulcan XC-72 foi utilizado para tal finalidade. Outros materiais, como nano tubos de carbono e Carbon Black, têm morfologias e propriedades físico químicas diferentes, podendo ser usados para fins semelhantes, mas com resultados finais diferentes.

O objetivo de se usar tais materiais é ancorar os catalisadores na superfície do material para que eles possam ter uma base de sustento física que seja capaz de conduzir corrente elétrica e que seja permeável ao combustível em questão –no caso de aplicação em células combustíveis.

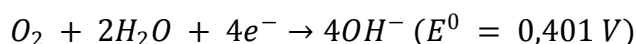
2.3.Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

O estudo da RRO importante para o entendimento do funcionamento de células PEM e demais dispositivos eletrocatalíticos, e não apenas a platina tem sido estudado para atingir a performance ótima da RRO, outros metais como Ag, Pd, Ni e óxidos de Mg estão entre os metais que podem ser alternativas para a diminuição do consumo de Pt, como citado por (J. Ohyama, 2014). A RRO é uma reação muito complexa levando em conta o seu mecanismo e uma reação extremamente lenta de um ponto de vista cinético, se comparada com outras reações eletroquímicas em meio aquoso.

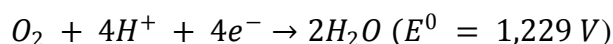
Segundo (CAO, YANG, AI, & XIAO, 2003.), a RRO ocorre de acordo com os dois mecanismos seguintes, para valores de potenciais de têm como referência o eletrodo de hidrogênio a 25 °C:

A) Mecanismo direto:

Meio alcalino:

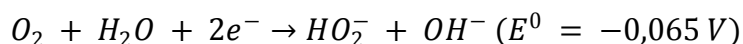


Meio ácido:

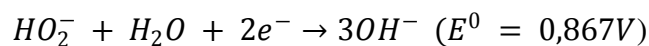


B) Mecanismo peróxido:

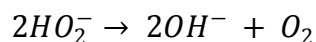
Meio alcalino:



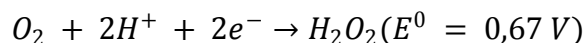
Seguido pela reação de redução do íon peróxido



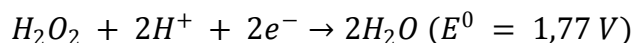
Ou por uma reação de decomposição



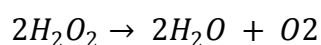
Meio ácido:



Seguido por:



Ou por:



2.4. Voltametria Cíclica

A técnica consiste na aplicação de um potencial em um eletrodo de trabalho e na medida da corrente elétrica resultante, originando um voltamograma I/A vs E/V. O gráfico mostrará uma corrente picos anódicos e catódicos, e um potencial de picos anódicos e catódicos.

A célula eletroquímica usada foi construída em vidro e contém três eletrodos, um de trabalho (onde ocorre a semi-reação de interesse), um de referência (onde se controla a variação de potencial sob o eletrodo de trabalho) e um contra eletrodo ou eletrodo auxiliar. A figura 2 mostra o *setup* de uma célula eletroquímica ligado a um potenciostato.

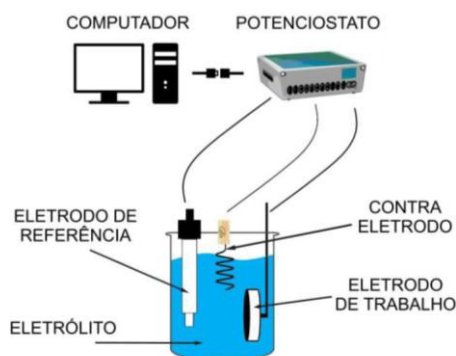


Figura 2 - Diagrama de uma célula eletroquímica ligada a um potenciostato.

O papel fundamental da voltametria, no caso desse trabalho, é analisar e definir o perfil voltamétrico dos materiais aqui preparados e estudar como eles se comportam

após o processo de síntese, assim pode-se verificar se há mudança nos picos de oxidação e redução e parâmetros físicos como testes de resistência.

2.5. Equação de Koutecký–Levich

A equação de Koutecký-Levich é um modelo para a medida de corrente de uma reação eletroquímica em um eletrodo, em relação à atividade cinética e o transporte de massa dos reagentes. Podendo ser escrita como:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_D}$$

Onde:

I_k : corrente cinética (ausência de transporte de massa).

I_D : corrente difusional limite (relacionada com a velocidade de rotação do eletrodo).

I_D é calculado da seguinte maneira:

$$I_D = (0,20 n F A D_o^{2/3} C_{ov}^{-1/6}) \omega^{1/2} = B \omega^{1/2}$$

Sendo que, D_o ($=1,8 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) e C_o ($=7,8 \times 10^{-7} \text{mol}/\text{cm}^3$) são os coeficientes de difusão e a concentração das espécies eletroativas na solução, ν é a viscosidade cinemática ($1,0 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$), A é a área do eletrodo ($0,2 \text{cm}^2$), n é o número de elétrons transferido por molécula de O_2 e ω é a taxa de rotação angular do eletrodo (rad/s).

Assim, é possível construir um gráfico levando em conta a corrente medida em diferentes velocidades de rotação, o gráfico mostrará um paralelismo e uma linearidade de retas com $I_D^{1/2}$ vs $\omega^{1/2}$.

2.6. Difração de Raio-X.

A descoberta dos raios-x se deu a partir dos experimentos de tubos catódicos no final do Século XIX, o experimento consistia em um tubo de vidro, ligado a uma bomba

de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial nos polos apostos, originando uma corrente elétrica dentro do tubo. Em 1896 Thomson demonstrou que os raios provenientes do cátodo eram compostos por partículas carregadas negativamente, que foram chamadas de elétrons. (Bleicher & Sasaki, 2000)

Dentre as técnicas de caracterização de materiais, a difração de raios-x é a mais indicada para determinação de fases cristalinas, isso é possível porque os sólidos se organizam em planos cristalinos, onde a distância entre os planos é da mesma ordem de grandeza que as ondas de raios-x.

A difração de raios-x obedece a Lei de Bragg, que relaciona o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam. (Albers, Melchiades, Machado, Baldo, & Boschi, 2002)

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Onde:

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios-x incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

- Preparar uma liga de Pt e Ag de proporção 1:1 suportada em Carbono Vulcan (CV) XC-72 a fim de melhorar a performance da RRO com aplicação em células combustíveis do tipo PEM.

3.2. Objetivos Específicos

- Preparar catalisadores de Pt, Ag e PtAg suportados pelo CV XC-72.
- Definir os perfis voltamétricos de cada material sintetizado através de voltametria cíclica.
- Estudar o efeito do tratamento térmico em atmosfera de N₂ sobre os materiais aqui preparados.
- Estudar a de RRO para cada material.
- Definir a porcentagem real de cada metal nos materiais por difração de raios-x.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Modificação do Eletrodo de Trabalho

Usou-se um eletrodo de carbono vítreo de disco rotatório com área de $\sim 0,2 \text{ cm}^2$ para a preparação do eletrodo de trabalho usando os materiais aqui sintetizados. As suspensões foram preparadas utilizando 1 ml de metanol, 1,4 ml de água deionizada, 5mg de do material (Vulcan + metal) e 20 μl de Náfion (5% em mistura de álcoois alifáticos e água, Sigma-Aldrich), sonicada por 30 minutos em um ultrassom Uniquo (Ultraclener 1400). Utilizou-se uma micro pipeta para adicionar 20 μl da suspensão na superfície do eletrodo, sendo postos de 5 em 5 μl e usando ar quente na secagem. (Amanda C. Garcia, 2013)

4.2. Tratamento Químico do Carbono Vulcan XC-72

O carbono Vulcan XC-72 foi quimicamente tratado com ácido nítrico 5M como descreve o procedimento a seguir. Em um balão de fundo redondo, 1 grama do XC-72 foi posto sob refluxo juntamente com 100 ml de ácido nítrico 5M, a temperatura foi mantida a 60 °C durante 4 horas com o auxílio de um banho de óleo e agitação magnética constante. (Yongfu Tangz, 2015)

Após as 4 horas de refluxo, o frasco foi posto para resfriar à temperatura ambiente durante 12 horas, tempo necessário para o carbono decantar para o fundo do frasco, em seguida, a maior quantidade de ácido possível foi retirada, o material foi então filtrado a vácuo e lavado com água deionizada para que todo o ácido remanescente seja retirado, atingindo um pH próximo ao da água deionizada, que é em torno de 5. Após a filtração e lavagem, o material foi posto para secar em uma estufa por 12 horas. (S.M.S. Kumar, 2010) & (Marcelo Carmo, 2009)

4.3. Preparação do XC-72 10% Ag m/m

O preparo do catalisador a base de prata foi feito a partir de uma adaptação do método apresentado por Mashkani e Ramezani (H. Mashkani & Ramezani., 2014). O

método consiste na dissolução de 2 mmols de AgNO_3 em 40 ml de água ultra pura e uma quantidade equivalente de salicilato de sódio em mais 40 ml de água ultra pura. O salicilato então é adicionado ao nitrato gota a gota sob agitação magnética, formando assim um precipitado branco que será lavado com etanol e água para a retirada de impurezas, para então ser seco em uma estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

O salicilato de prata obtido foi então adsorvido ao carbono Vulcan XC-72 previamente tratado; sob agitação magnética, 40 ml de água ultra pura foram adicionados a 180 mg de XC-72, 40 ml de uma solução de álcool isopropílico 20% v/v foi usada para dissolver 0.0435 g de salicilato de prata e adicionados ao carbono, resultando em uma proporção de 10% carbono/Ag. O pH da mistura foi corrigido com uma solução 1,0 ml/L de KOH (pH = 13,62) e NaBH_4 em excesso foi adicionado até a solução se tornar límpida, indicando assim que todo o salicilato reagiu com o NaBH_4 . A temperatura do sistema foi mantida em torno de $70\text{ }^\circ\text{C}$ a agitação durou 2h após a adição do NaBH_4 , material obtido foi filtrado a vácuo e seco em uma estufa por 24h.

4.4.Preparação do XC-72 10% Pt m/m

Usou-se 180 mg de XC-72 tratado quimicamente tratado com HNO_3 e 100 ml de ácido acético glacial, essa mistura foi aquecida sob refluxo à $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. Foram adicionados 256 ml de uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ e agitados ocasionalmente por 2 horas mantendo a temperatura constante; para a total redução da platina, adicionou-se NaBH_4 em excesso e a solução foi deixada reagindo por mais 2 horas.(Bo Qu, 2010)

Após esse processo, o carbono foi filtrado e lavado com água ultra pura, para então ser posto para secar à $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

4.5.Preparação do XC-72 10% PtAg m/m

A tentativa de síntese desse material foi feita em duas etapas. Primeiramente, o procedimento de adsorção de Pt ao CV XC-72 foi executado como citado anteriormente, após a filtração e lavagem do material, o procedimento de adsorção da Ag foi executado. Então o material foi filtrado, lavado e seco novamente.

4.6.Tratamento Térmico

Os três materiais aqui preparados foram tratados termicamente em um forno cilíndrico em atmosfera de N_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$, a rampa de aquecimento foi de $30\text{ }^\circ\text{C}/60\text{s}$ e patamar de 180 minutos. Procedimento semelhante ao usado por Mashkani & Ramezani em nano partículas de Ag.

4.7.Testes Eletroquímicos

Os testes eletroquímicos feitos nos materiais aqui preparados foram Voltametria Cíclica e Eletrodo de Disco Rotatório, foi usado um bipotenciostato/galvanostato PINE modelo AFCBP1 com rotor para RRO e um PAR 263 para a voltametria. Todas as medidas foram feitas com KOH 0,1M, e com velocidades de varredura de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para voltametria cíclica e $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para RRO. O eletrodo de referência usado foi o Hg/HgO.

4.8.Difração de Raio-X.

As análises de DRX foram feitas no laboratório do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos do Instituto de Química de São Paulo – USP, o equipamento usado foi um Rigaku Rotaflex Diffractometer RU200B com comprimento de onda de $1,542\text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.DIFRATOGRAMAS DOS CATALISADORES

Propriedades Estruturais dos Catalisadores Preparados

Catalisador	Elemento	Estrutura	Parâmetro de Rede (nm)	Tamanho Médio de Cristalito (nm)	% em Massa
XC-72 10% Ag	Ag	Cúbica	4,0863	117,0	7,63
XC-72 10% Ag TT	Ag	Cúbica	4,0857	100,1	5,43
	AgCl	Cúbica	5,5494	72,0	1,25
XC-72 10% Pt	Pt	Cúbica	3,9057	7,1	5,93
XC-72 10% Pt TT	Pt	Cúbica	3,9178	26,13	6,32
XC-72 10% Ag-Pt	Ag	Cúbica	4,0850	50,5	3,36
	Pt	Cúbica	3,9369	17,6	4,36

As diferenças entre as quantidades nominais e reais dos metais nos materiais podem ser explicadas por erros na pesagem das amostras, ou pode-se assumir a possibilidade de que os metais foram parcialmente reduzidos durante o processo de síntese.

5.1.1. XC-72 10% Ag

Dos 10% de Ag que deveriam estar presentes no XC-72 10% Ag, apenas 7,63% foram observados, como mostra o difratograma abaixo.

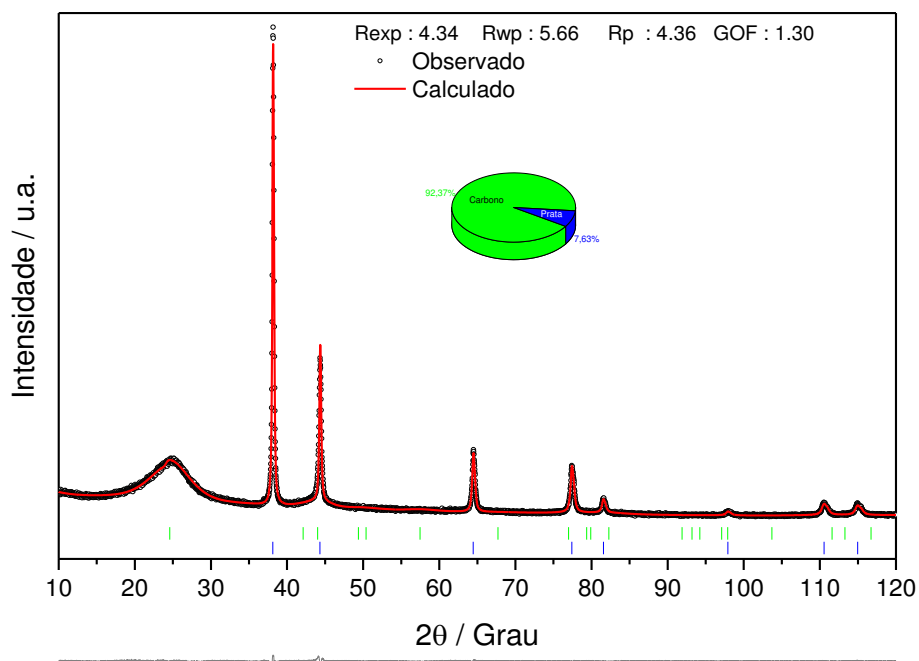


Figura 3– Difratoograma de Raio-X da composição do XC-72 10% Ag

A diferença entre a porcentagem teórica e a observada pode ser explicada por um erro de pesagem da amostra, tendo em vista que uma pequena quantidade a ser medida está mais suscetível a erro do que uma quantidade maior. A pesagem de uma amostra de maior massa seguida da preparação de uma solução poderia ser um fator para a diminuição desse erro.

5.1.2. XC-72 10% Ag TT

O principal problema a ser enfrentado durante a síntese do catalisador Pt-Ag é a contaminação por cloreto, um dos motivos para o salicilato de prata ter sido escolhido foi justamente a tentativa de reduzir a formação de AgCl, entretanto, mesmo com esse cuidado, a contaminação por cloreto aconteceu. Como pode ser visto no diagrama abaixo, uma pequena quantidade de cloreto foi observada.

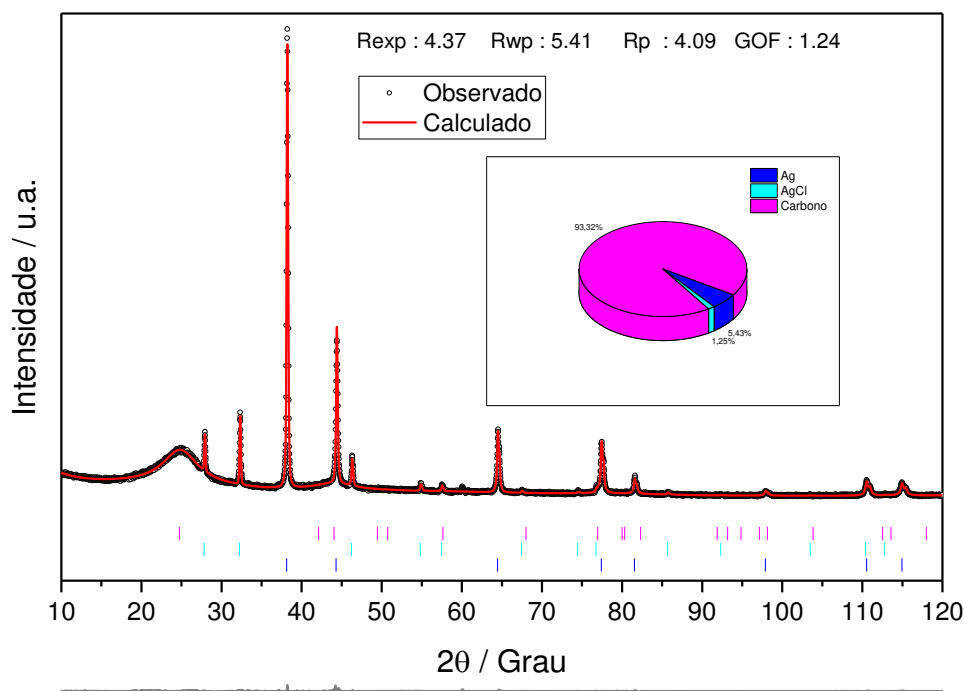


Figura 4 - Difratoograma de Raio-X da composição do XC-72 10% Ag TT

O cloreto pode ser um contaminante na água usada ou em algum dos reagentes, e no caso da água, os filtros do destilador e do deionizador devem ser trocados, e no caso de contaminação dos reagentes, os mesmos devem ser substituídos.

5.1.3. XC-72 10% Pt

O XC-72 foi o que teve o menor porcentagem em massa entre quantidade teórica e quantidade observada de platina, e as explicações para isso são as seguintes a) a concentração da solução precursora pode estar errada, b) um erro na retirada do volume correspondente à massa necessária de Pt pode ter sido cometido, c) nem toda a Pt presente na alíquota retirara foi reduzida pelo NaBH_4 e d) nem toda a platina presente no catalisador pode ser detectada pela técnica.

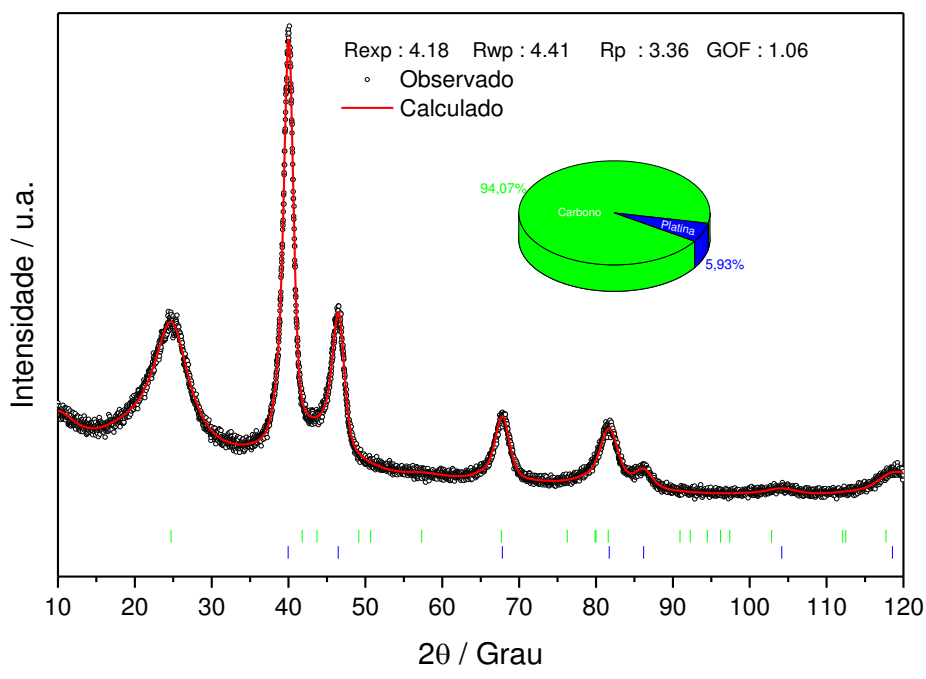


Figura 5 - Difratoograma de Raio-X da composição do Xc-72 10% Pt

5.1.4. XC-72 10% Pt TT

Em relação do catalisador não tratado, o XC-72 10% Pt TT mostrou uma maior quantidade de platina presente, uma diferença de 0,37%. Como elas são provenientes da mesma síntese, pode-se deduzir que existe mais Pt presente no catalisador não tratado, mas ela não foi detectada pela técnica.

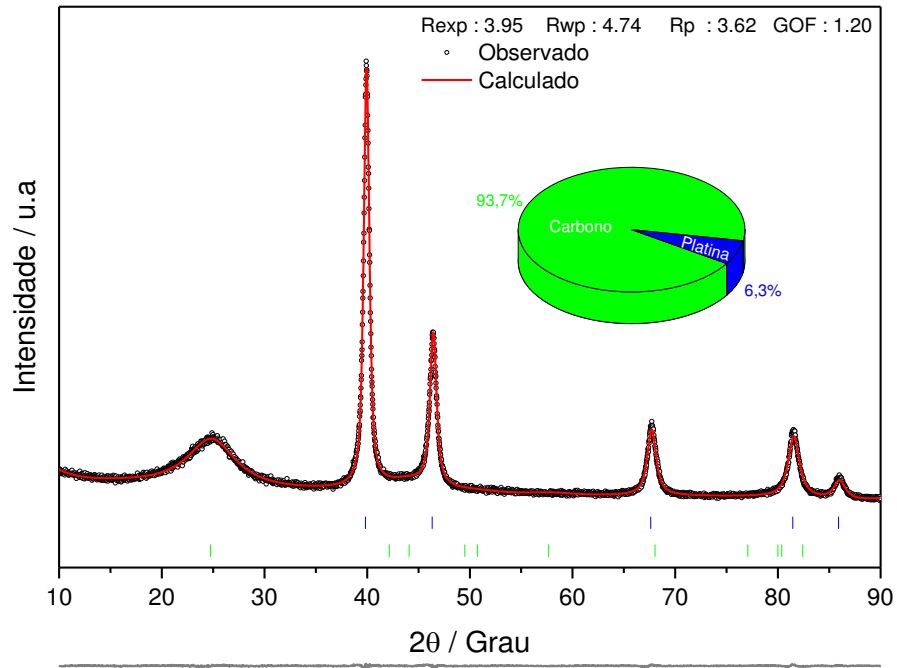


Figura 6 - Difratoagrama de Raio-X da composição do XC-72 10% Pt TT

5.1.5. XC-72 10% Pt-Ag

O XC-72 10% PtAg foi o que mais se aproximou entre quantidade de metais presentes e quantidade teórica, que seria 5% para Ag e 5% para Pt. Isso indica que a técnica usada é relativamente eficiente no que se trata de proporcionar uma quantidade 1:1 de prata e platina.

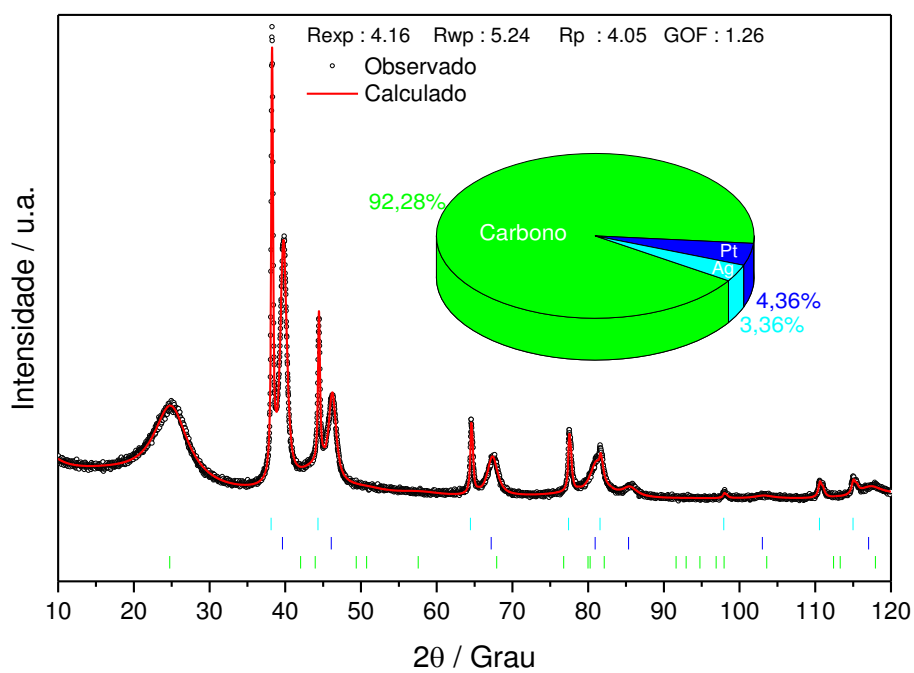


Figura 7 - Difratoograma de Raio-X de composição do XC-72 10% PtAg

A tabela abaixo resume todas as informações estruturais dos catalisadores aqui preparados, com a exceção do XC-72 10% PtAg TT, que não foi analisado.

5.2. Tratamento Químico do CV XC-72.

O objetivo do tratamento químico do carbono Vulcan é melhorar as propriedades química, aumentar a área capacitiva e retirar impurezas que possivelmente estejam contidas no material advindas do próprio processo de fabricação. Existem vários métodos de tratamento químico disponíveis na literatura, tanto métodos oxidativos quanto redutivos.

O método aqui escolhido foi o tratamento com ácido nítrico concentrado, que resultou em um significativo aumento da área capacitiva do material, como mostra a Figura 3.

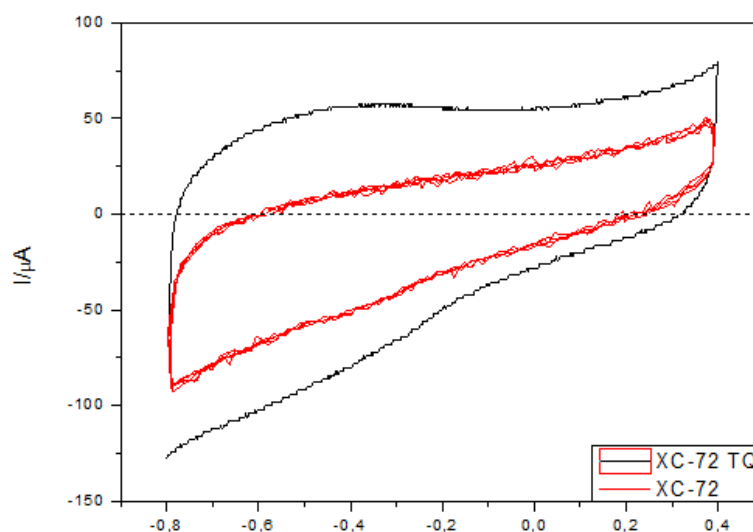


Figura 8 - Voltamograma do CV antes e depois do tratamento químico.

Métodos oxidativos usando uma concentração de apenas 5% de HNO_3 e 10% de H_2O_2 reduzem drasticamente a área capacitiva do material, como relatado por (S.M.S. Kumar, 2010). Possivelmente uma atmosfera de N_2 durante o processo de refluxo poderia melhorar o aumento da área capacitiva do material, sendo que este procedimento foi usado para melhorar a adsorção de paládio no método supracitado. Kumar

5.3. Adsorção dos Metais no CV XC-72

5.3.1. XC-72 10% Pt

Os picos de oxidação e redução da platina não estão tão evidentes quanto os encontrados na literatura, duas teorias são propostas para explicar tal fenômeno a) nem toda a platina foi reduzida, o que implica em uma falta de NaBH_4 no processo ou b) o NaBH_4 não é o agente redutor mais indicado; e como será discutido mais a frente, possivelmente o NaBH_4 não é de fato um bom redutor.

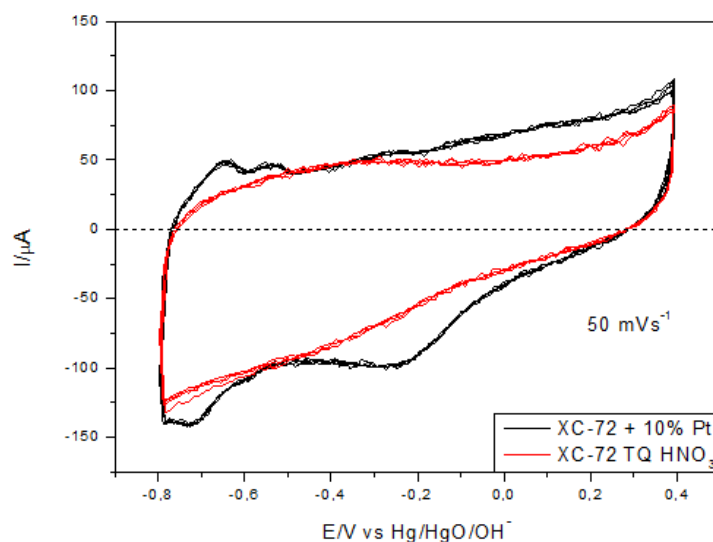


Figura 9– Voltamograma do XC-72 após a adsorção de Pt 10% m/m

O voltamograma do artigo original é bastante diferente do encontrado aqui pelos seguintes motivos a) os autores usaram outro material carbonáceo como suporte b) o tratamento químico do carbono foi diferente e c) suspensão por eles feita também é diferente. Os picos de oxidação e redução da Pt estão dentro dos valores de potencial encontrados na literatura, indicando que realmente ela está presente no material e desempenharia a função para qual foi feita caso fosse colocada em uma célula eletroquímica do tipo PEM.

A cinética da reação pode também ter sido um fator para a baixa definição dos picos, uma vez que a solução usada estava muito mais diluída que o esperado, em torno de 10 vezes mais diluída.

5.3.2. XC-72 10% Ag

A proposta desse material foi baseada no trabalho desenvolvido por Mashkani & Ramezani, onde foi usado salicilato de prata para a obtenção de nano partículas de Ag_2O através de decomposição térmica. Para fins de controle e comparação de resultados, o salicilato passou pelo processo de tratamento térmico antes de ser adsorvido no CV XC-72 e foi obtido um fio de prata muito frágil do qual corresponde o perfil voltamétrico da Figura 6.

Dentro os trabalhos encontrados na literatura, o trabalho de (J. Ohyama, 2014) e (J.F. Gomes, 2014) são os que têm o perfil voltamétrico que mais se assemelha ao da

Ag aqui preparada, especialmente Ohyama. Os autores ainda relatam que os picos de oxidação e redução de óxidos podem ter uma migração para potenciais mais altos, e que nesse caso, ela é um catalisador muito pobre para eletro oxidação. E como pode ser evidenciado comparando as Figuras 5 e 6, os picos de oxidação e redução de óxido migraram para potenciais mais negativos, saindo de 0,4 e 0,6V (Figura 5) para 0,5 e 0,4V (Figura 6 B).

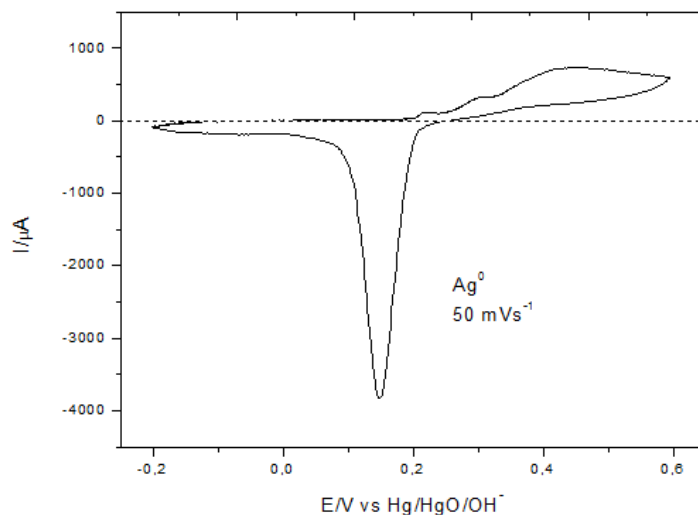


Figura 10 - Voltamograma de nano partícula de prata preparada por decomposição térmica.

A corrente anódica teve três picos derivados da dissolução de prata e da formação de uma monocamada superficial de Ag₂O a 0,23 V, a formação de AgOH a 0,30 V e a formação de Ag₂O a 0,38 V. (J. Ohyama, 2014)

Outro perfil voltamétrico a ser levado em conta é o de (Wang, X CUI, & Zheng, 2014), onde o potencial foi descolado para valores mais positivos, entretanto, a RRO é bem similar aos resultados aqui encontrados, o que será discutido na sessão 5.4.2. Algo que foi evidenciado durante a preparação desse material, é que o salicilato de prata é muito sensível à variação da concentração de OH⁻, a figura A) mostra o perfil de um preparado utilizando KOH 1M, enquanto a figura B) mostra um que foi preparado com KOH 0,1M. E no caso A), nenhum perfil semelhante foi encontrado na literatura, assim como nenhum relato dos picos de oxidação e redução que aparecem aqui.

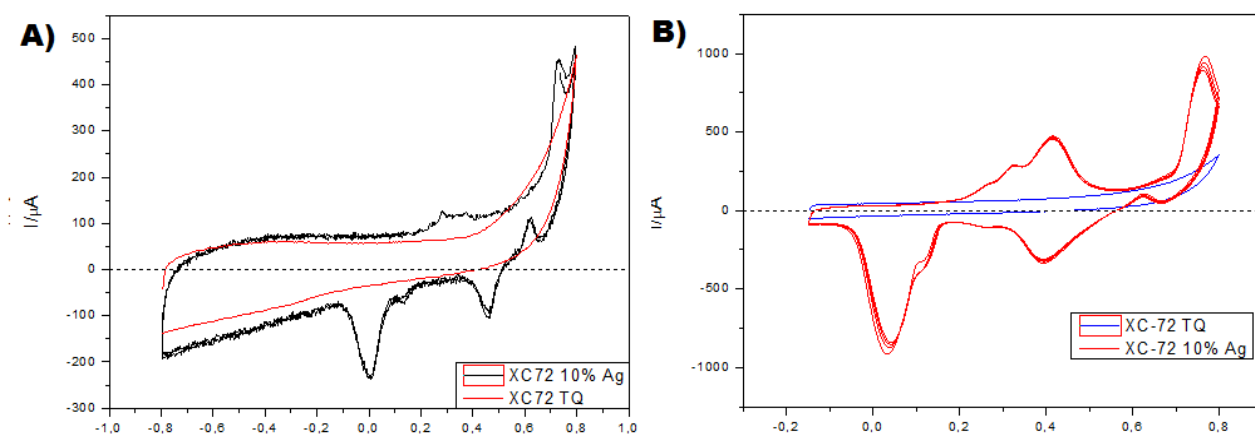


Figura 11 - Voltamogramas do XC-72 10% Ag em concentrações de OH^- . A) 1M; B) 0,1M

É evidente que uma menor concentração de OH^- favorece a formação de picos mais bem definidos, possivelmente existe uma faixa de pH/[OH^-] que propicie condições ótimas para a formação de nano partículas de Ag ancoradas no CV. Em A) potencial foi estendido de -0,8 a 0,8V para mostrar que não há platina alguma no material, apenas prata.

5.3.3. XC-72 10% PtAg

A técnica proposta aqui para preparar um catalisador de Pt e Ag de proporção 1:1, aparentemente, surtiu efeitos positivos. Embora os picos característicos da platina não estejam evidenciados no voltamograma, fenômeno esse observado em outros artigos, a área capacitiva do material aumentou e os picos de oxidação e redução que aparecem estão bem evidentes.

Poucas informações na literatura foram encontradas para uma liga PtAg, a maioria encontrada de trata de AuAg. A Figura 7 mostra os perfis voltamétricos obtidos do material aqui preparado.

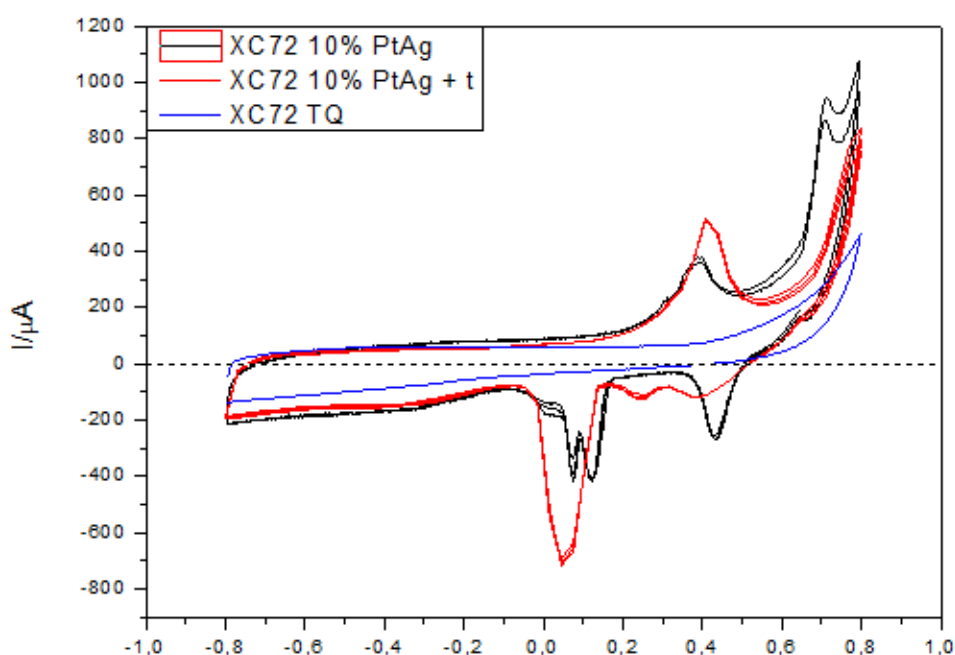


Figura 12–Voltamogramas mostrando a mudança de perfil do XC72 10% PtAg com o tempo.

Pode-se observar que, como o passar do tempo, o material passa por uma reestruturação das partículas nele contidas, os picos duplos encontrados em torno de 0,1 V se fundem em um único pico que atinge valores de corrente bem mais negativos e um potencial mais próximo de 0V. O pico encontrado entre 0,4 e 0,5 V desaparece e se converte em dois picos menores e menos evidentes que o original, e nesse caso se assemelha ao da Ag sintetizada no XC-72 10% Ag. A área capacitiva não sofreu uma diminuição significativa, embora tenha defato decaído.

Uma explicação plausível para o fenômeno aqui observado é que o salicilato usado na síntese esteja se degradando e deixando as partículas formadas se reorganizarem e terem uma organização cristalina definida. A platina pode estar amorfa ou encoberta pela prata, por isso ela não aparece no voltamograma. De qualquer forma o perfil aqui encontrado não está de acordo com as poucas referências encontradas na literatura.

5.4.Tratamento Térmico

5.4.1. XC-72 10% Pt

O tratamento térmico da Pt não surtiu efeito positivo de início, na verdade, a área capacitiva do material diminuiu e os picos característicos da Pt desapareceram, como mostra a Figura 8.

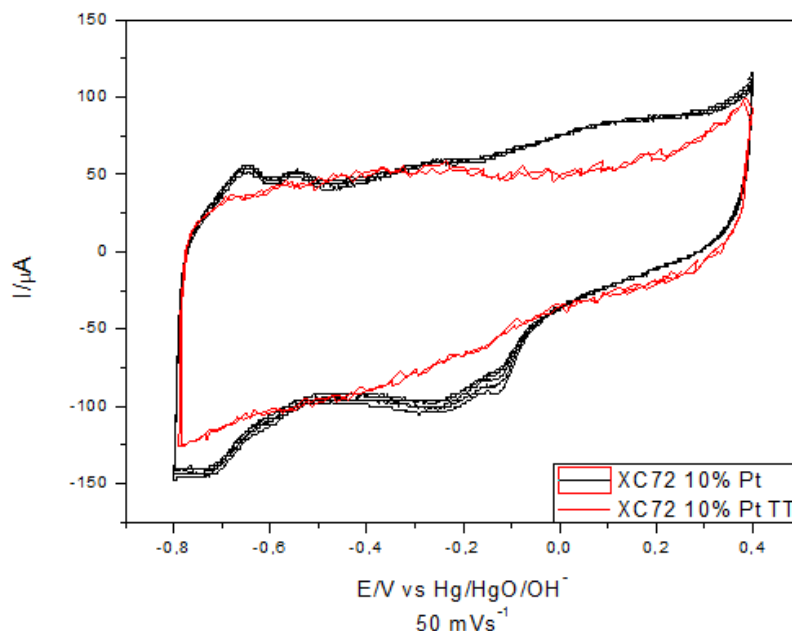


Figura 13–Voltamogramas do XC72 10% Pt antes e depois do tratamento térmico

Aparentemente toda a Pt não está mais presente na amostra, entretanto, com o decorrer do tempo, o perfil voltamétrico do material mudou, a área capacitiva aumentou e alguns sinais de Pt voltaram a aparecer. Possivelmente o NaBH_4 seja um redutor não adequado para a maior performance do tratamento térmico aqui adotado, e para falsear essa tese, uma amostra de XC72 com a mesma percentagem de Pt, mas reduzida utilizando etileno glicol foi submetida ao mesmo tratamento térmico. O resultado por ser visto na Figura 9D). Como pode ser visto em A), com o tempo a Pt mostra um ganho de área capacitiva significativo, entretanto, os picos de oxidação e redução são bem evidentes; B) mostra a evolução da área capacitiva do material, assim como o ressurgimento dos picos de oxidação e redução da Pt.

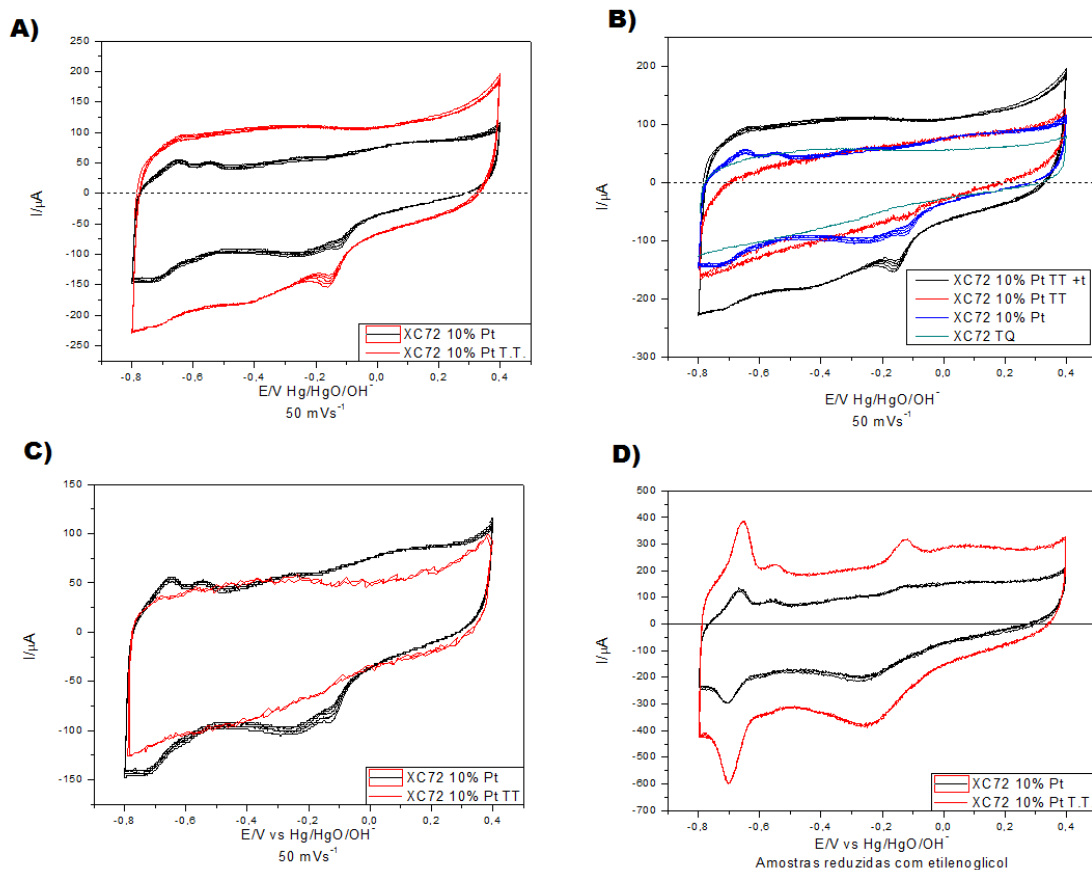


Figura 14 - A) Voltamograma do XC72 10% Pt semanas após TT. B) Voltamograma mostrando a evolução do perfil voltamétrico do XC72 10% Pt com o tempo. C) Voltamograma mostrando a perda de área capacitiva e picos de Pt. D) Voltamograma do XC72 10% Pt reduzido com etileno glicol.

Então pode-se afirmar que o NaBH_4 é o fator que está interferindo no tratamento térmico aqui proposto, uma vez que outra amostra que usou o mesmo precursor de Pt e outro agente redutor respondeu positivamente ao método proposto. Não foi encontrado no artigo original as rampas de aquecimento usadas no tratamento térmico, então a rampa aqui utilizada foi escolhida de maneira arbitrária; nenhum outro padrão de aquecimento ou patamar de temperatura durante o aquecimento esteve disponível no artigo utilizado, logo não se pode afirmar com certeza que o procedimento foi exatamente o mesmo executado pelos autores originais.

5.4.2. XC-72 10% Ag

O tratamento térmico do XC-72 10% Ag mostrou-se promissor para o material preparado utilizando 0,1M de KOH para a correção do pH (Figura 10 A), é um

significativo aumento da área capacitiva e dos picos de oxidação e redução da prata. Já para 1M de KOH houve uma diminuição da área capacitiva do material, os picos são ligeiramente diferentes entre os dois casos, o maior pico de redução migrou de $\sim(-0,05V)$ para $\sim-0,05V$.

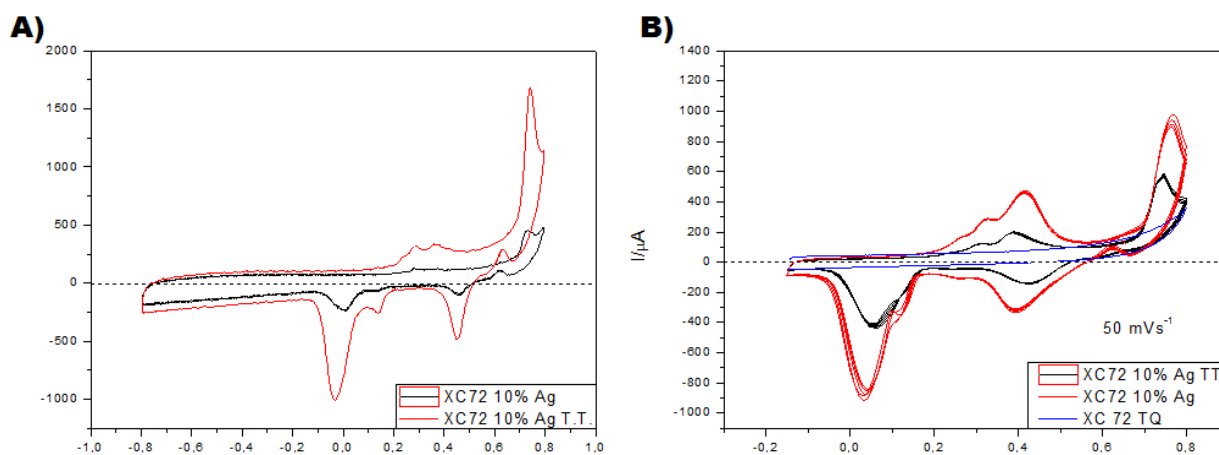


Figura 15 - Voltamograma do XC72 10% Ag para diferentes concentrações de KOH após tratamento térmico.

Como será discutido mais a frente, embora o tratamento térmico tenha surtido efeito positivo no material A), o material B) ainda é mais resistente, aparentemente o material A) ainda têm muitas impurezas provenientes do salicilato, enquanto o B) se mostra com picos de melhor definição. Ou aspecto a ser discutido mais a frente é a maior resistência que o tratamento térmico proporciona à prata.

5.4.3. XC-72 10% PtAg

O tratamento térmico também teve um efeito negativo nesse material, embora tenha acontecido uma menor diminuição da área capacitiva em relação aos demais materiais, a Figura 11 demonstra a perda de atividade catalítica do material pós tratamento térmico.

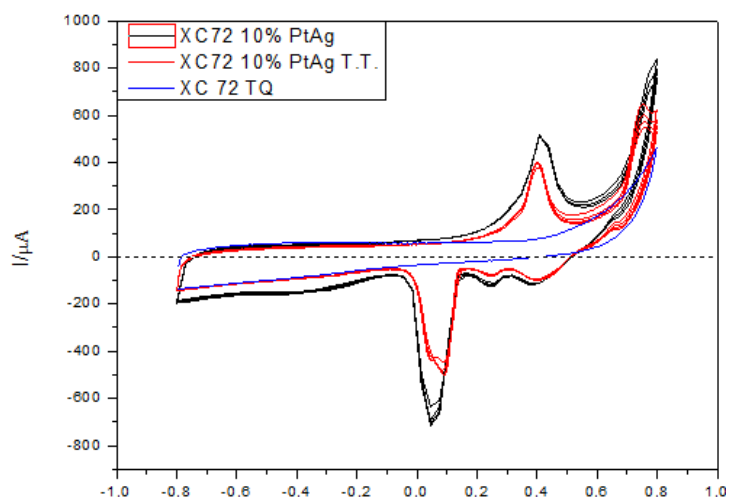


Figura 16 - Voltamograma do XC72 10% PtAg antes e depois do tratamento térmico.

A perda para o pico de redução localizado a $\sim 0,05\text{V}$ foi de em torno de $100\ \mu\text{A}$, uma diminuição muito grande em relação à platina, por exemplo. Então, nesse caso, a redução da Pt por boro hidreto de sódio não é uma técnica tão eficiente em relação à redução por etileno glicol.

5.5. Reação de Redução de Oxigênio

5.5.1. XC-72 10% Pt

A Figura 12 mostra as curvas de polarização da reação de redução de oxigênio para o XC-72 10% Pt antes e depois do tratamento térmico, em diferentes velocidades de rotação e com velocidade de varredura de $5\ \text{mVs}^{-1}$. A região de controle difusional é atingida em valores abaixo de $-0,4\text{V}$, e no caso do material tratado termicamente, a RRO inicia-se em valores mais próximos de $0,0\text{V}$, demonstrando uma modesta melhoria no processo catalítico de redução de oxigênio.

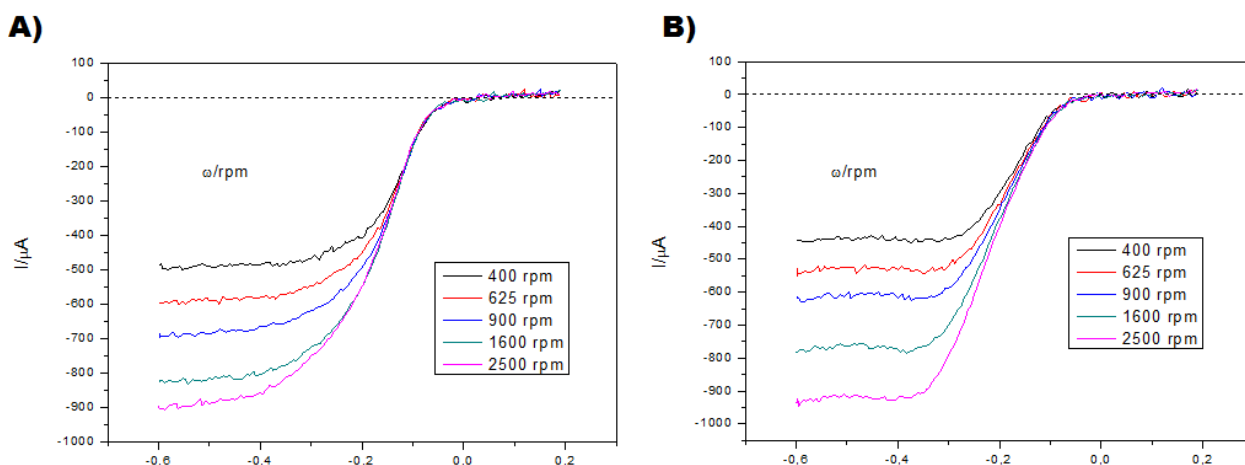
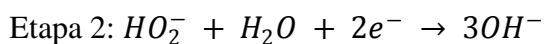
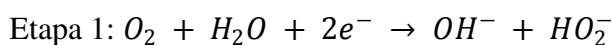


Figura 17–Curvas de polarização da RRO para o XC72 10% Pt A) antes do tratamento térmico B) pós tratamento térmico.

A região mista de controle cinético com transporte de massa se processa com um declive mais acentuado em relação ao material não tratado, e atinge valores de corrente mais negativos também, com uma diferença de $\sim 100 \mu\text{A}$.

5.5.2. XC-72 10% Ag

De acordo com o trabalho de (Wang, X CUI, & Zheng, 2014), o processo de transferência de elétrons aqui observado ocorre em duas etapas com um total de 4 elétrons:



A região de controle cinético se inicia em um potencial mais próximo de 0,0V para o XC-72 10% Ag TT (Figura 13 B), o que mostra um aprimoramento no processo de RRO pós tratamento térmico. Os valores de corrente para a Ag TT de início são mais negativos que o material que não passou pelo processo de tratamento térmico, entretanto, esse valor de corrente se iguala ou fica mais positivo para maiores velocidades de rotação, algo que teoricamente não deveria acontecer. Para a velocidade

de 2500 rpm, a corrente atingida pela prata tratada está acima da corrente atingida pela prata não tratada.

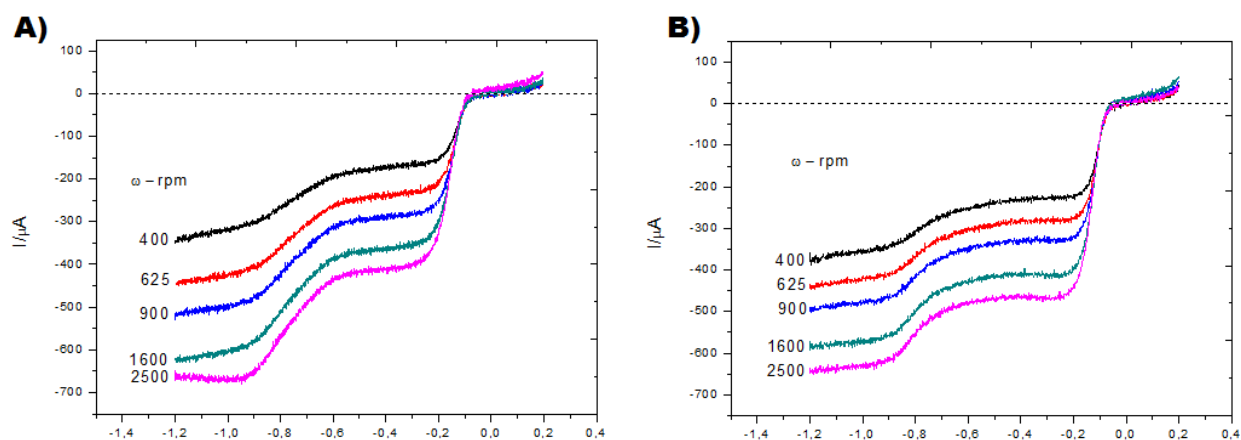


Figura 18– Curvas de polarização da RRO para o XC72 10% Ag. A) antes do tratamento térmico B) pós tratamento térmico.

Logo, o tratamento térmico para a Ag apenas tem um efeito de diminuir o potencial de início da RRO, não proporcionando uma corrente mais negativa que o material que não passou por um processo de tratamento térmico.

5.5.3. XC-72 10% PtAg

A Figura 14 mostra as curvas de polarização para a RRO do XC-72 10% PtAg antes A) e depois do tratamento térmico B). A região de controle difusional entre os dois catalisadores não mostra uma diferença significativa, ambas iniciando em torno de 0,1V, a corrente atingida para cada velocidade de rotação também não mostra uma grande diferença, com a exceção da velocidade de 2500 rpm para o PtAg que se mostra mais positiva do que deveria ser, fenômeno que pode ser explicado por um possível excesso de náfon utilizado durante o preparo da suspensão.

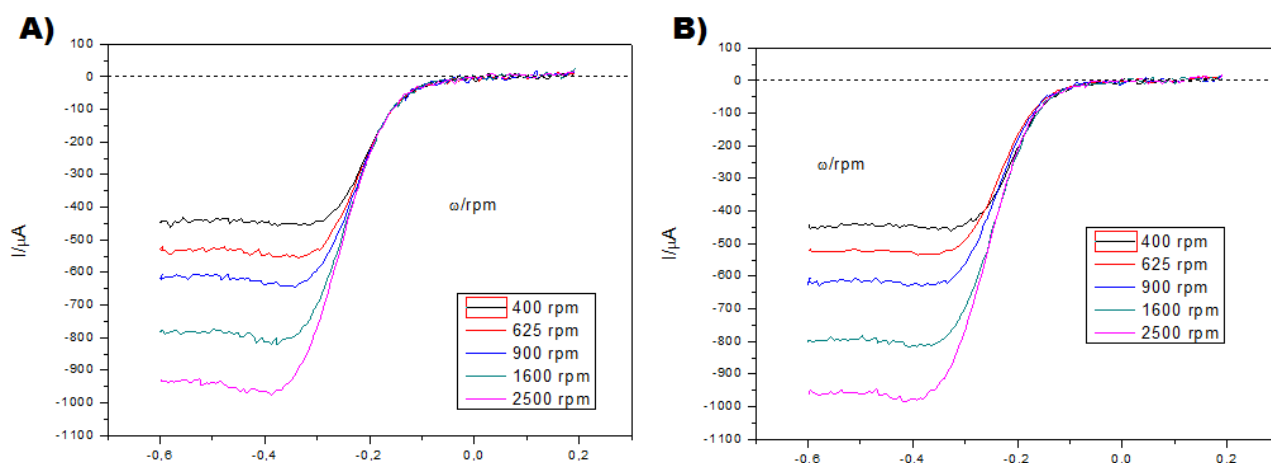


Figura 19– Curvas de polarização daRRO para o XC72 10% PtAg A) antes do tratamento térmico B) pós tratamento térmico.

Nesse caso, a RRO mostra que não houve avanço significativo para o tratamento térmico aplicado no material em questão.

5.6. Teste de Estresse

Todos os materiais foram submetidos a um teste de estresse de 90 ciclos.

5.6.1. XC-72 10% Pt

A platina de modo geral não mostra uma perda significativa de atividade catalítica nem de área capacitiva, mostrando-se bem estável e resistente ao teste, tanto antes quanto depois do tratamento térmico. A Figura 10 ilustra como a platina suportou o teste, os perfis não tiveram uma alteração significativa e, de modo geral, as características voltamétricas do material foram conservadas.

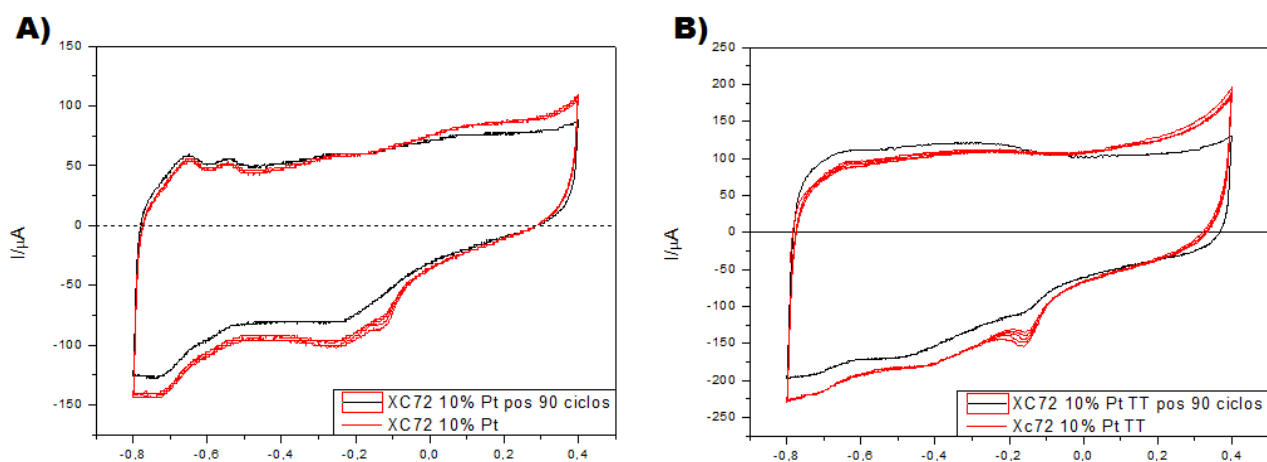


Figura 20– Voltamograma mostrando teste de estresse do XC72 10% Pt. A) sem tratamento térmico e B) com tratamento térmico.

5.6.2. XC-72 10% Ag

O teste de resistência mais promissor foi o da Ag pós tratamento térmico, que, apesar de diminuir a área capacitiva do material, como comentado na sessão 5.3.2, acaba proporcionando uma maior resistência do material, o que poderia ser uma grande vantagem, tendo em vista que o material que não passou pelo processo de tratamento perdeu totalmente sua capacidade catalítica. A Figura 16 A) ilustra a total perda dos picos característicos da Ag e B) mostra que, apesar de ter perdido muita atividade, a Ag ainda está presente no material.

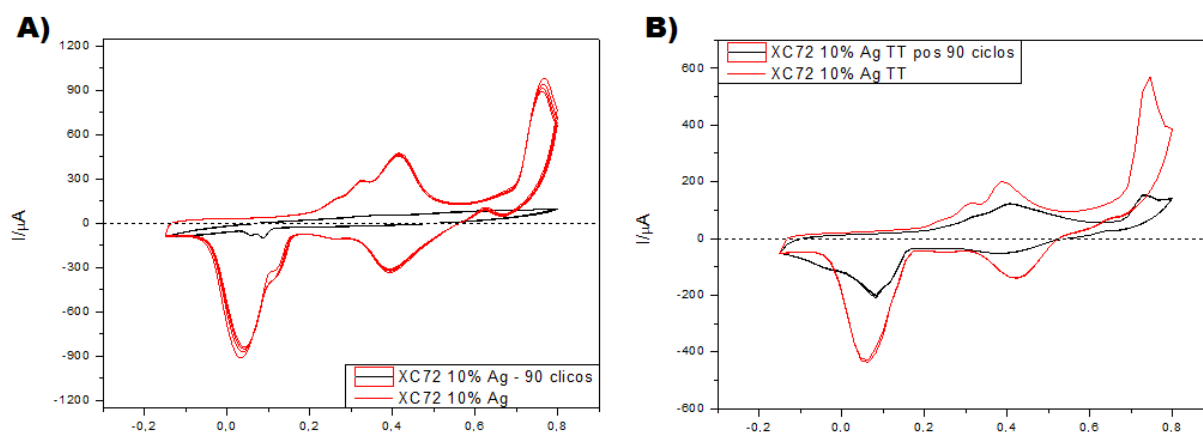


Figura 21– Voltamograma mostrando os testes de estresse de 90 ciclos para o XC72 10% Ag A) antes e B) depois do tratamento térmico.

Dessa forma pode-se assegurar que o tratamento térmico para a Ag ajuda bastante na conservação das características eletroquímicas do material. O material preparado com 1M de KOH não foi incluído nessa sessão devida a sua baixíssima resistência, não suportando mais de 20 ciclos.

5.6.3. XC-72 10% PtAg

A liga de platina e prata perdeu bastante atividade, mas não tanto quanto a prata e bem menos que a platina, um resultado intermediário, como era de se esperar. Nesse caso, o tratamento térmico não traz uma diferença significativa para a resistência do material.

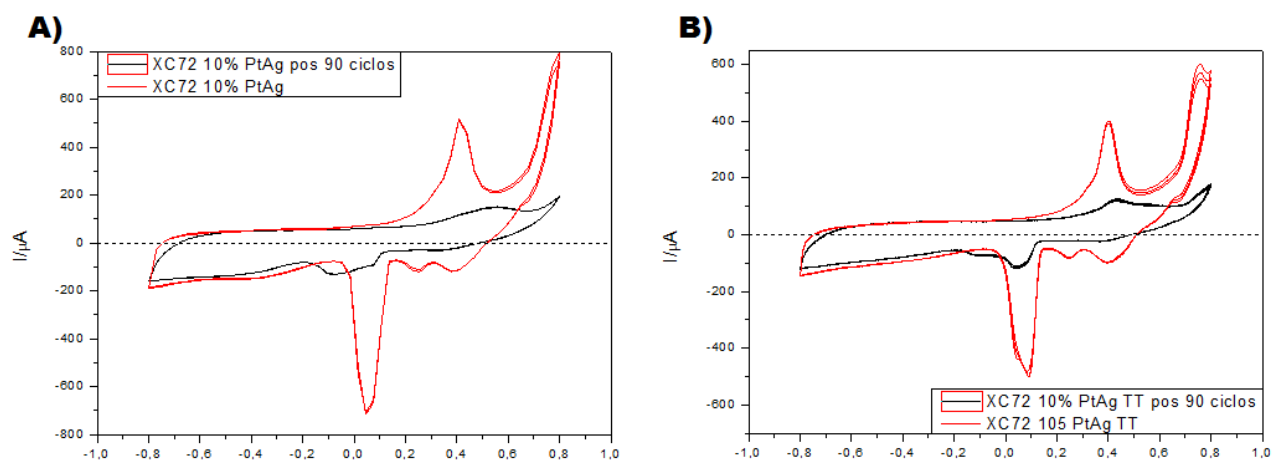


Figura 22–Voltamograma mostrando o teste de estresse do XC72 PtAg. A) antes do tratamento térmico e B) depois do tratamento térmico.

E mesmo com uma diferença muito pequena, o tratamento térmico proporcionou uma maior resistência ao material, no final dos 90 ciclos, o material mostra picos de oxidação e redução bem mais conservados que no material que não recebeu tratamento térmico. A Figura 17 A) e B) mostram o resultado dos testes de estresse em ambos materiais.

5.7.EQUAÇÃO DE KOUTECKÝ–LEVICH

O gráfico de Koutecky-Levich abaixo mostra um paralelismo entre os materiais analisados, o gráfico mostra uma linearidade dos dados levando em conta a raiz quadrada da velocidade de rotação e do I_D , assim como um paralelismo entre as retas.

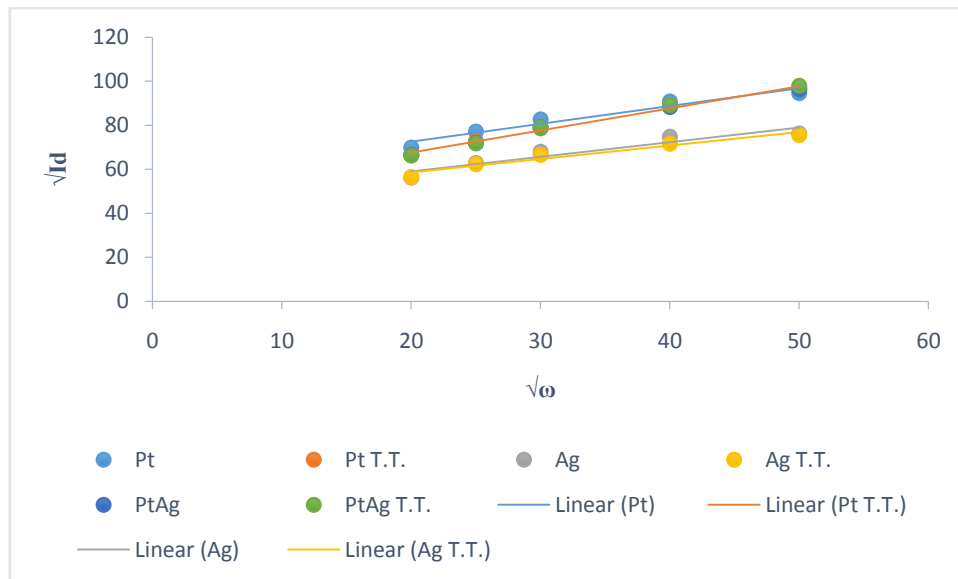


Figura 23 - A) Gráfico de Levich para os catalisadores Pt, Pt TT, Ag, Ag TT, PtAg e PtAg TT,

Tendo em vista a dificuldade de se construir uma reta teórica, tanto para mecanismos de 2 elétrons quanto para mecanismos de 4 elétrons, a única explicação plausível é que os valores de corrente para 1600 rpm estão mais negativos do que deveriam estar, enquanto os valores de 2500 rpm estão mais positivos do que deveriam estar, e nesse caso o XC-72 10% Pt e o XC-72 10% Ag são os mais afetados, os valores de ID para os catalisadores de prata foram multiplicados por uma ordem de 10^3 ; criando assim uma leve curvatura no final das retas e dificultando a formação de uma linha teórica entre os materiais. Possivelmente um excesso de náfon foi usado durante a preparação das suspensões.

6. CONCLUSÃO

O tratamento químico do Carbono Vulcan XC-72 foi bem sucedido; a área capacitiva do material aumentou significativamente, o que melhora a performance do catalisador nele ancorado.

O NaBH₄ se mostrou ineficiente para a redução dos metais aqui trabalhados, além de não mostrar qualquer reação positiva frente ao tratamento térmico aplicado aos materiais preparados nesse projeto.

O etileno glicol, que foi usado como amostra de controle, mostrou-se muito mais eficiente quanto ao tratamento térmico que o NaBH₄.

O XC-72 10% Pt teve uma diminuição da área capacitiva e supressão dos picos de oxidação e redução pós tratamento térmico, sendo que com o tempo o perfil voltamétrico do material está mudando e sua área capacitiva está aumentando.

O salicilato de prata é muito sensível à variação da concentração de OH⁻, o que sugere um estudo voltado a esse aspecto da pesquisa.

O tratamento térmico diminuiu a área capacitiva e os picos de oxidação e redução do XC-72 105 Ag, entretanto, proporcionou uma maior resistência a testes de estresse, aumentando assim a resistência do material à corrosão.

Faz-se necessário um estudo de corrosão para o XC-72 10% Ag.

O XC-72 1-% PtAg não mostrou grandes mudanças frente ao tratamento térmico, tanto na resistência quanto na RRO.

O uso de Ag em catalisadores bimetálicos PtAg em células combustíveis pode diminuir o custo de produção desses dispositivos.

Faz-se necessário um estudo de custo de produção de ligas Pt-Ag para aplicação em células do tipo PEM, e como seria o desempenho delas na prática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amanda C. Garcia, E. A. (2013). *Amanda C. Investigation of the oxygen reduction reaction on Pt–WC/C electrocatalysts in alkaline media*. *Electrochimica Acta* 106 (2013) 453– 459.
- Bo Qu, Y. X. (2010). *Polyaniline/Carbon Black Composite as Pt Electrocatalyst Supports for Methanol Oxidation: Synthesis and Characterization*. Wiley InterScience.
- CAO, Y. L., YANG, H. X., AI, X. P., & XIAO, L. F. (2003.). *The mechanism of oxygen reduction on MnO₂-catalyzed air cathode in alkaline solution*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.
- G.F. McLean, T. N.-R. (2002). *An assessment of alkaline fuel cell technology*. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- H. Mashkani, S. M., & Ramezani., M. (2014). Silver and silver oxide nanoparticles: Synthesis and characterization by thermal decomposition. *Materials Letters*, 130, 259–262.
- J. Ohyama, Y. O. (2014). Oxygen reduction reaction over silver particles with various morphologies and surface chemical states. *Journal of Power Sources*, 998 - 1004.
- J.F. Gomes, A. G. (2014). Influence of silver on the glycerol electro-oxidation over AuAg/C catalysts in alkaline medium: a cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study. *Electrochimica Acta*, 361–368.
- Marcelo Carmo, M. L. (2009). *Characterization of nitric acid functionalized carbon black and its evaluation as electrocatalyst support for direct methanol fuel cell applications*. *Applied Catalysis A: General*.
- Q. Wang, X. C., & . (2014). Shape-dependent catalytic activity of oxygen reduction reaction (ORR) on silver nanodecahedra and nanocubes. *Journal of Power Sources*(269), 152 - 157.
- S.M.S. Kumar, J. H. (2010). The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.

Yongfu Tangz, Y. L. (2015). *Comparative Study on Three Commercial Carbons for Supercapacitor Applications*. Russian Journal of Electrochemistry.