



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Paulo César Miranda de Melo

ESTUDOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO
EM SOLUÇÕES ALCALINAS SOBRE PLATINA
DISPERSA SOBRE DIFERENTES MATERIAIS
CARBONÁCEOS

São Luís (MA)
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO
EM SOLUÇÕES ALCALINAS SOBRE PLATINA
DISPERSA SOBRE DIFERENTES MATERIAIS
CARBONÁCEOS

Paulo César Miranda de Melo

Orientador: Prof.Dr.Auro Atsushi Tanaka

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

São Luís (MA)
2016

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

Miranda de Melo, Paulo César.

ESTUDOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM SOLUÇÕES
ALCALINAS SOBRE PLATINA DISPERSA SOBRE DIFERENTES
MATERIAIS CARBONÁCEOS / Paulo César Miranda de Melo. -
2016.

60 p.

Orientador(a): Auro Atsushi Tanaka.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão,
Universidade Federal do Maranhão, 2016.

1. Grafeno. 2. Nanotubos de carbono. 3. Platina. 4.
Redução de oxigênio. I. Atsushi Tanaka, Auro. II. Título.

**ESTUDOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO
EM SOLUÇÕES ALCALINAS SOBRE PLATINA
DISPERSA SOBRE DIFERENTES MATERIAIS
CARBONÁCEOS**

Data: 29/07/2016

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (Orientador)
DEQUI-CCET-UFMA

Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini
DEFIS-CCET-UFMA

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior
COLUN-UFMA

“Aprender sem pensar é perder tempo e pensar sem aprender é correr em risco”.

Autor desconhecido

DEDICATÓRIA

À minha filha Thayla Louise Pereira de Melo à qual deixo registrado nesta dissertação minha homenagem.

Aos meus pais Francisco da Costa de Melo e Maria Elizabeth Miranda de Melo pela educação, incentivo e ajuda.

À minha esposa Thayline Pereira Fonseca pela a compreensão, incentivo e ajuda quando resolvi abraçar esse projeto.

Aos meus irmãos Paula, Michele e Leandro pelo incentivo e amizade.

E à minha avó Germana da Costa de Melo (in memoriam) por ter feito parte da minha vida e, onde estiver, tenho certeza que continuará me abençoando.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me abençoado nas decisões e escolhas.

À minha família por nunca me desamparar e estar presente em todos os momentos dessa jornada.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Paulina, Adriana, Eduardo, Diego, Josimar, Thaylan, William e aos professores Dr. Roberto Batista de Lima e Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior pela amizade e ajuda de formas direta ou indireta, na conclusão desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka pela orientação, discussões, amizade, paciência e pela agradável convivência durante esses dois anos.

Ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e de Impedância, do Departamento de Física da UFMA, pelas medidas por espectroscopia Raman.

À Profa. Dra. Joelma Perez e ao Dr. Marcelo Luiz Calegaro, do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, pelo auxílio na obtenção dos dados de microscopia eletrônica de transmissão e de difração de raios-X.

Aos órgãos de fomento à pesquisa FAPEMA, CNPQ, FINEP e CAPES pelas concessões de bolsa e auxílio financeiro ao Laboratório de Eletroquímica da UFMA.

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Aspectos Gerais Sobre Células aCombustível.....	16
1.2A Reação de Redução de Oxigênio (RRO)	18
1.3Materiais Carbonáceos.....	19
1.3.1 Vulcan XC-72	19
1.3.2 Nanotubos de Carbono	20
1.3.3 Grafeno.....	21
1.4 Platina Dispersa sobre Materiais Carbonáceos	22
2. OBJETIVOS.....	25
2.1. Objetivo Geral.....	25
2.2. Objetivos Específicos	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1 Limpeza de materiais de vidro.....	26
3.2 Equipamentos.....	26
3.3Materiais e reagentes	27
3.4 Pré-tratamento do carbono Vulcan XC72.....	27
3.5 Pré-tratamento do Nanotubo de Carbono (CNT).....	28
3.6 Preparação dos catalisadores	28
3.7 Caracterização dos Catalisadores.....	28
3.7.1 Caracterização por Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	28
3.7.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	29

3.7.3 Caracterização por Difractometria de Raios-X (DRX).....	29
3.7.4 Caracterização por Espectroscopia Raman	30
3.8 Célula eletroquímica	30
3.9 Eletrodos	30
3.10 Preparação do eletrodo de trabalho.....	31
3.11 Medidas Eletroquímicas.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Caracterização física dos catalisadores	33
4.1.1 Caracterização por energia dispersiva de Raios X (EDX)	33
4.1.2 Caracterização por Difractometria de Raios X (DRX).....	33
4.1.3 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	35
4.1.4 Caracterização por Espectroscopia Raman	37
4.2. Caracterização eletroquímica dos catalisadores	39
4.2.1 Caracterização voltamétrica dos materiais carbonáceos	39
4.2.2 Caracterização voltamétrica dos materiais carbonáceos modificados com Pt	40
4.3 Atividades frente à RRO dos materiais carbonáceos.....	44
4.4 Atividades frente à RRO dos materiais carbonáceos modificados com Pt.....	46
5. CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

LISTA DE SIGLAS

CaC: Célula a Combustível

EDX: Espectroscopia de Energia Dispersiva

DRX: Difractometria de Raios X

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão

RRO: Reação de Redução de Oxigênio

Vulcan: Vulcan XC 72

CNT: nanotubo de carbono de paredes múltiplas

GO: Óxido de grafeno

rGO: Óxido de grafeno reduzido

T.Q.: Tratamento Químico

Pt/Vulcan: Eletrocatalisador de Pt sobre carbono Vulcan XC 72

Pt/CNT: Eletrocatalisador de platina sobre nanotubo de carbono paredes múltiplas

Pt/GO: Eletrocatalisador de platina sobre óxido de grafeno

Pt/rGO: Eletrocatalisador de platina sobre óxido de grafeno reduzido

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

Hg/HgO: Eletrodo de mercúrio/óxido mercurioso.

ASEA: Área superficial eletroquimicamente ativa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de funcionamento uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC).....	17
Figura 2. Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio Alcalino.	19
Figura 3. Estrutura dos agregados de negro de fumo constituído de partículas Primárias.	20
Figura 4. Esquema mostrando (a) folhas de grafeno, (b) nanotubos de carbono de paredes simples e (c) de paredes múltiplas.....	21
Figura 5. Estrutura bidimensional (2D) do grafeno.....	22
Figura 6. Ilustração da célula eletroquímica de 2 compartimentos empregada nas medidas eletroquímicas dos catalisadores: a-eletrodo de carbono vítreo, b-eletrodo auxiliar, c-eletrodo de referência, d-tampas de Teflon®, e-capilar de Luggin.....	30
Figura 7. Eletrodo de carbono vítreo usado como suporte para os catalisadores nas medidas eletroquímicas.	30
Figura 8. Esquema do Biopotenciostato da Pine Instrument Company utilizado nas medidas eletroquímicas.	32
Figura 9. Difratometria para (a) materiais carbonáceos: CNT, Vulcan, rGO, GO e Grafite, (b) Platina sobre materiais carbonáceos: Pt/CNT, Pt/Vulcan, Pt/GO e Pt/rGO.	34
Figura 10. Imagens da MET da platina sobre os materiais carbonáceos e suas respectivas distribuição de tamanhos dos cristalitos	36
Figura 11. Espectroscopia Raman para materiais carbonáceos: Vulcan (a), CNT (c), GO (e) e rGO (g.); Platina sobre materiais carbonáceos: Pt/Vulcan (b), Pt/CNT (d), Pt/GO (f) e Pt/rGO (h).	387
Figura 12. Voltamogramas cíclicos para materiais carbonáceos: Vulcan (a), CNT (a), sem tratamento e tratados quimicamente em solução de KOH 1,0 molL ⁻¹ , $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ e T=25 °C	398
Figura 13. Voltamogramas cíclicos para materiais carbonáceos: Vulcan, CNT, rGO e GO em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e T=25 °C.....	409
Figura 14. Voltamogramas cíclicos para Pt/Vulcan (a), Pt/CNT (b), Pt/GO (c) e Pt/rGO (d) em solução de KOH 1,0 molL ⁻¹ , $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ e T=25 °C.	40

- Figura 15.** Voltamogramas de oxidação de CO sobre Pt/Vulcan (a), Pt/CNT (b), Pt/GO (c) e Pt/rGO (d) em solução de KOH $1,0 \text{ molL}^{-1}$, $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$ 421
- Figura 16.** Curvas de polarização para RRO sobre os eletrodos Vulcan (a), CNT (b), GO (c) e rGO (d), $\omega = 400 - 2500 \text{ rpm}$, em solução de KOH $1,0 \text{ molL}^{-1}$, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$ 454
- Figura 17.** Curvas de polarização da RRO sobre os eletrodos (a): Vulcan, CNT, GO e rGO em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 , $\omega = 1600 \text{ rpm}$, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$. e (b): Diagramas de Tafel corrigidas para transporte de massa. Dados extraídos da Figura 17a. 454
- Figura 18.** Curvas de polarização para RRO sobre os eletrodos Pt/Vulcan (a), Pt/CNT (b), Pt/GO (c) e Pt/rGO (d) $\omega = 400 - 2500 \text{ rpm}$, em solução de KOH $1,0 \text{ molL}^{-1}$, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$ 476
- Figura 19.** Curvas de polarização para RRO sobre os eletrodos (a): Pt/Vulcan, Pt/CNT, Pt/GO e Pt/rGO; em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 , $\omega = 1600 \text{ rpm}$, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$. e (b): diagramas de Tafel corrigidas por transporte de massa. 476
- Figura 20.** Curvas de Levich para os electrocatalisadores (a): Vulcan, CNT, GO e rGO; e (b): Pt/Vulcan, Pt/CNT, Pt/GO, Pt/rGO obtidos a $-0,4 \text{ V vs. Hg-HgO}$ 498

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação de equipamentos utilizados nos experimentos.....	26
Tabela 2. Dados sobre os materiais e reagentes utilizados.....	27
Tabela 3. Composição dos eletrocatalisadores.	33
Tabela 4. Área Superficial Eletroquímica Ativa dos eletrocatalisadores e tamanhos dos cristalitos.....	43

RESUMO

A reação de redução de oxigênio (RRO) é uma reação fundamental no desempenho das células à combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC). Nestes sistemas, nanopartícula de platina (Pt) dispersa sobre carbono Vulcan XC-72 ainda continua sendo o sistema mais utilizado para promover a RRO em soluções aquosas. Nas últimas décadas, novos materiais carbonáceos, como fulereno, nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) e de paredes múltiplas (MWCNT), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), foram desenvolvidos e vêm sendo pesquisados como suporte de mediadores eletrônicos nas áreas de eletroquímica, sensores, ciência de superfície e catálise heterogênea. Neste trabalho, nanopartículas de Pt foram dispersas sobre Vulcan XC-72, MWCNT, GO e rGO pelo processo de redução de álcool utilizando etileno glicol como solvente e agente redutor. Caracterizações físicas destes materiais foram realizadas com as técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), espectroscopia de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia Raman. As propriedades eletroquímicas destes materiais foram estudadas, em soluções aquosas KOH 1,0 mol L⁻¹, com as técnicas de voltametria cíclica e eletrodo de disco rotatório, e os resultados mostraram que os materiais carbonáceos promovem a RRO por meio do mecanismo peróxido (2 elétrons) e atividade electrocatalítica decresce na ordem rGO >> CNT > Vulcan > GO. Após modificações com nanopartículas de Pt, a RRO processa-se de acordo com o mecanismo direto (4 elétrons) e a atividade electrocatalítica indica uma diminuição na seguinte ordem de Pt/CNT > Pt/Vulcan > Pt/GO > Pt/RGO.

Palavras-chave: redução de oxigênio, platina, nanotubos de carbono, grafeno.

ABSTRACT

The oxygen reduction reaction (ORR) is a fundamental reaction in the performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). In these systems, platinum (Pt) nanoparticles dispersed on Vulcan XC-72 carbon still remains the most widely used system to promote the ORR in aqueous solutions. In the last decades, new carbonaceous materials, as fullerene, single wall carbon nanotubes (SWCNT) and multiwall carbon nanotubes (MWCNT), graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), were developed and researched as new support materials for electron mediators in different areas, as electrochemistry, sensor, surface science and heterogeneous catalysis. In this work, Pt nanoparticles have been dispersed on Vulcan XC-72, MWCNT, GO e rGO by the alcohol reduction method using ethylene glycol as solvent and reduction agent. Physical characterization of these materials were conducted with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS or EDX), X-ray diffraction spectroscopy (DRX), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. The electrochemical properties of these materials were investigated, in $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH solutions, with the cyclic voltammetry, rotating disk electrode and techniques, and showed that these carbonaceous materials promote the ORR through a peroxide mechanism (2-electrons) and the electrocatalytic activity decreases in the order $\text{rGO} \gg \text{CNT} > \text{Vulcan} > \text{GO}$. After modifications with Pt nanoparticles, the ORR proceeds via a direct mechanism (4-electrons) and the electrocatalytic activity decreases in the order $\text{Pt/CNT} > \text{Pt/Vulcan XC-72} > \text{Pt/GO} > \text{Pt/rGO}$.

Keywords: oxygen reduction, platinum, carbon nanotubes, graphene.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais Sobre Células a Combustível

O desenvolvimento de tecnologias alternativas de geração de energia tem adquirido considerável importância, tanto estratégica quanto econômica e ambiental. Dentre elas, destacam-se as células a combustível (CaC) por apresentarem elevada eficiência de conversão de energia, são sistemas limpos e silenciosos e podem ser utilizados em aplicações estacionárias, em veículos elétricos e aparelhos portáteis. Além disso, as CaC podem ser instaladas, sem prejuízos ambientais, em locais remotos ou com alta densidade populacional [1].

Células a combustível são capazes de produzir eletricidade convertendo de forma direta, eficiente e contínua a energia química de um combustível em energia elétrica, na forma de corrente contínua por meio de processos eletroquímicos, sem a ocorrência de combustão e a necessidade de partes móveis. Uma vez que os passos intermediários do fornecimento de calor e sua transformação em trabalho mecânico, típico dos métodos convencionais, não fazem parte do processo de conversão, estes dispositivos não possuem as limitações termodinâmicas das máquinas térmicas e produzem eletricidade com o mínimo de poluição.

A alta eficiência das células a combustível permite que, para uma mesma quantidade de energia requerida, menos combustível e compartimento menor para armazenamento de combustível são necessários. Por esta razão, as células a combustíveis são um atrativo para missões espaciais e para situações em que o custo do combustível é caro e de difícil fornecimento.

As células a combustível estão sendo consideradas como a mais promissora fonte de energia do futuro, e reúne todos os requisitos necessários à preservação do meio ambiente e às necessidades de energia do mundo moderno. Em outras palavras, são fontes limpas, seguras e altamente eficientes. As pesquisas realizadas nos últimos 20 anos colocaram as células a combustível na iminência da comercialização. Estas deixaram de ser ensaios de laboratórios ou de demonstração de um princípio para uso futuro, sendo economicamente viáveis e, em algumas situações, competitivas com as tecnologias de geração de energia convencionais [2].

Conforme ilustrado na Figura 1, a configuração básica de uma célula a combustível contém uma membrana de troca de prótons como eletrólito, um ânodo, onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio, produz apenas água e calor como produtos da reação. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha assim formada, produz trabalho elétrico. Ambas reações (anódica e catódica) são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, contendo por exemplo platina como catalisador [1].

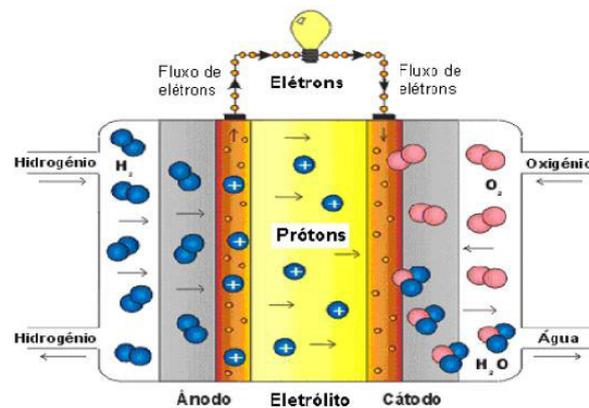


Figura 1. Esquema de funcionamento uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC).

Células de combustível alcalinas (AFCs) normalmente usam como eletrólito solução de hidróxido potássio (KOH) (30 - 45% em massa). O uso de hidróxido de sódio (NaOH) também é possível, mas apresenta algumas desvantagens, em particular a solubilidade muito baixa de carbonato de sódio em comparação a carbonato de potássio. Resumidamente, as reações eletroquímicas no interior de um AFC são:



A cinética de redução do oxigênio em meio básico é mais rápida que em meio ácido, isto é, a queda de tensão é menor e, desta forma, proporciona maiores densidade de corrente [3]. Além disso, o eletrólito alcalino é menos corrosivo que o eletrólito ácido, tornando a vida útil desse tipo de célula muito maior que a das células que

operam em meio ácido, além de possibilitar a utilização de metais menos nobres como catalisadores, o que diminui o custo do dispositivo. Uma grande desvantagem é a sensibilidade a CO_2 dos eletrólitos alcalinos, devido dióxido de carbono ser responsável pela formação de carbonatos. Em meio alcalino concentrado, a solubilidade dos carbonatos é bastante baixa. Isto leva à formação de cristais de carbonato, capazes de bloquear as vias e poros de eletrólitos [4].

1.2A Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

A reação catódica de redução de oxigênio (RRO) é uma reação fundamental no funcionamento de célula a combustível [5]. A RRO, além de ser complexa do ponto de vista mecanístico, é uma reação extremamente lenta do ponto de vista cinético quando comparada a outras reações eletroquímicas em soluções aquosas e, por ser a reação de aplicação essencial em sistemas de conversão eletroquímica de energia, a sua compreensão ainda representa um desafio importante na eletroquímica fundamental [6]. Ao mesmo tempo, a preparação de eletrodos com catalisadores eficientes, estáveis e de baixo custo para a RRO em soluções aquosas constitui-se num fator chave para o desenvolvimento e a comercialização da tecnologia de CaC em alta escala [7].

Um fator importante que é necessário considerar é o mecanismo de redução de oxigênio, sendo três formas indicados pelo modelo de Griffith, Pauling e Ponte [8]. Se a adsorção seguir os modelos de Griffith e de Ponte, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. No entanto se a adsorção seguir o modelo de Pauling, a redução dar-se-á segundo um mecanismo que envolve 2 elétrons, resultando como produto HO_2^- , Figura 2. Estas etapas de adsorção poderão ocorrer simultaneamente e dependerá da geometria da molécula e do espaçamento entre os sítios ativos do material eletroquímico e/ou das condições experimentais empregadas.

Em eletrólitos ácidos e alcalinos, platina e ligas de platina são consideradas os melhores catalisadores para a redução de oxigênio, tanto em termos de menores sobrepotenciais desejados para a reação quanto em relação à estabilidade requerida em condições operacionais de uma célula a combustível. Sobre estes materiais ocorre o mecanismo paralelo, mas a predominância é do mecanismo de redução direta à água (4

elétrons). Existem duas propostas para a primeira etapa reacional sobre estes metais: a de Damjanovic *et al.* [9], que propôs transferências simultâneas de prótons e de carga, e a de Adzic [10], onde a redução direta à água envolve primeiramente uma adsorção dissociativa da molécula de oxigênio sobre a superfície de platina e, provavelmente, com simultânea transferência de carga.

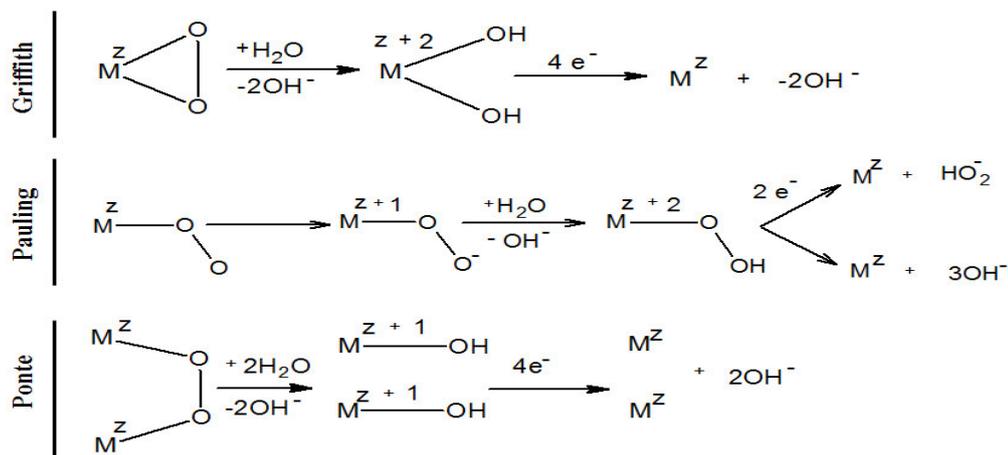


Figura 2. Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio Alcalino.

1.3 Materiais Carbonáceos

1.3.1 Vulcan XC-72

O carbono Vulcan XC-72 (negro de fumo, ou também simplesmente chamado de carbono), é largamente utilizado na indústria de pneus, plásticos e tintas, modificando as propriedades desses produtos em que são dispersos. As inerentes propriedades do negro de fumo incluem: razoável condutividade elétrica, quimicamente inerte e alta adsorção não-polar. Esse material é caracterizado por conter partículas muito leves, extremamente finas, grande área superficial (cerca de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), tamanho de partículas variando entre 10-500 nm, produzidas pela combustão incompleta de derivados de petróleo e gás natural ou de compostos orgânicos, como hidrocarbonetos. Sua estrutura é constituída de agregados formados por pequenas esferas conhecidas como partículas primárias ou nódulos que são formadas por minúsculas pilhas de grafite, Figura 3, mas o que caracteriza mesmo esse material é a sua composição química, sua microestrutura e sua morfologia.

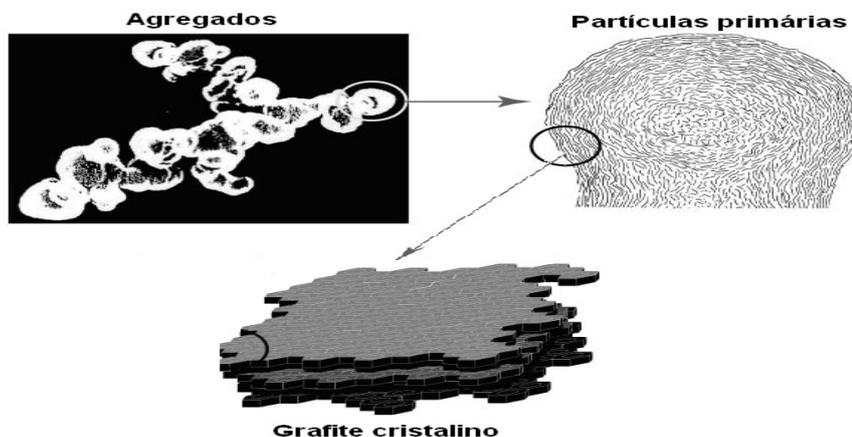


Figura 3. Estrutura dos agregados de negro de fumo constituído de partículas Primárias.

Vulcan XC-72 é o carbono convencionalmente utilizado como suporte para eletrocatalisadores e raramente é investigado como um próprio eletrocatalisador para a RRO. Recentemente, diferentes tratamentos químicos realizados sobre o carbono Vulcan XC-72 foram avaliados no desempenho de cátodos de ar de respiração numa célula a combustível microbiana de câmara única [11], e mostraram que tratamentos com H_2PO_4 , KOH e H_2O_2 não apresentaram mudanças na atividade eletrocatalítica para a RRO. Por outro lado, o Vulcan XC-72 quando tratado com HNO_3 apresentou o melhor desempenho frente a RRO, fato este também observado por Yanjiao et al. [12].

1.3.2 Nanotubos de Carbono

A descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima [13] abriu uma nova era na ciência dos materiais e nanotecnologia [14]. Os nanotubos de carbono (CNT) são formados pelo enrolamento de folhas de átomos de carbono com hibridização sp^2 (grafeno), ligados por arranjos hexagonais, que originam pequenos cilindros com diâmetros nanométricos e comprimentos que podem atingir centímetros [15]. De acordo com sua estrutura, existem dois tipos de nanotubos, esquematicamente ilustrados na Figura 4.

Os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) são formados por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e também nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), formados por um conjunto de nanotubos concêntricos com diâmetros decrescentes arranjados de forma coaxial.

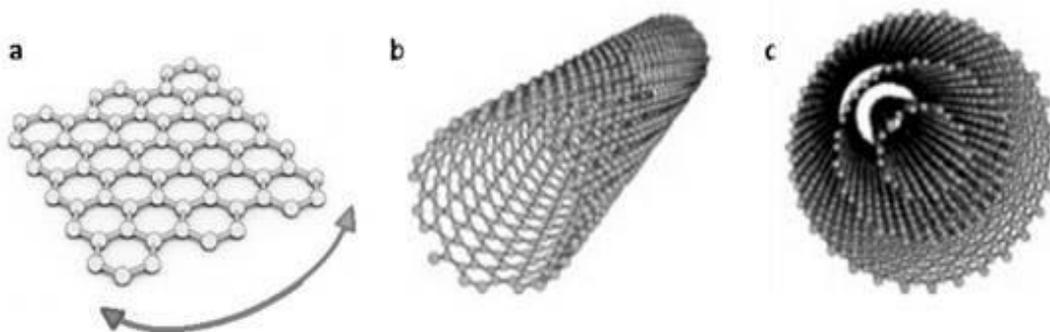


Figura 4. Esquema mostrando (a) folhas de grafeno, (b) nanotubos de carbono de paredes simples e (c) de paredes múltiplas.

Os nanotubos de carbono (CNT) atendem às principais características necessárias de um material para aplicação como suporte de eletrocatalisadores, ou seja, transferência rápida de elétrons, alta área superficial (entre $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e a presença de grupos funcionais. Por exemplo, CNT têm demonstrado suportar densidades de correntes maiores que 10^9 A/cm^2 , um valor que é 2-3 ordens de magnitude maior que alguns metais como Al ou Cu [16].

1.3.3 Grafeno

Na família dos materiais carbonáceos, o grafeno é um novo membro descoberto em 2004 por Geim et al.[17]. Consiste numa rede bidimensional constituída por uma estrutura hexagonal bidimensional (2D) de átomos de carbono com hibridização sp^2 [18], em que as distâncias C-C são aproximadamente $1,42 \text{ \AA}$, com uma espessura de um átomo de carbono (aproximadamente $1 \text{ Angstrom} = 10^{-9} \text{ m}$), Figura 5.

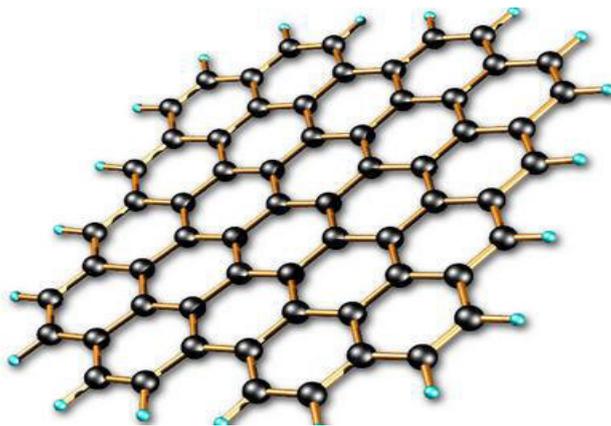


Figura 5. Estrutura bidimensional (2D) do grafeno.

O grafeno apresenta propriedades elétricas peculiares, como boa condutividade elétrica (10^6 Scm^{-1}), portabilidade de carga sem massa efetiva, elevada mobilidade intrínseca ($200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$), transporte eletrônico balístico e sensibilidade à aplicação de campos elétricos [19-21]. Assim, tem atraído a atenção de muitos laboratórios, principalmente devido as várias vantagens sobre os outros alótropos de carbono para o desenvolvimento de novos catalisadores. O grafeno tem uma alta área superficial específica teórica de aproximadamente $2620 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [22] e os defeitos estruturais (vacâncias) dos átomos de carbono em uma única camada de grafeno, proporcionando locais mais ativos para a funcionalização dos grupos ativos, o que estimula a eletrocatalise da RRO [23].

1.4 Platina Dispersa sobre Materiais Carbonáceos

Nas CaCs comerciais, Pt dispersa sobre o Vulcan XC-72 ainda continua sendo o sistema mais utilizado para promover a RRO em soluções aquosas [24]. Nos últimos anos, novos materiais carbonáceos, como nanotubos de carbono (CNT), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) vêm sendo estudados como suporte do catalisador Pt, em substituição ao Vulcan XC-72 [25], uma vez que apresentam propriedades singulares, como elevada área superficial, excelente condutividade elétrica e alta estabilidade química [26]. No entanto, o desempenho de catalisadores à base de Pt dispersa sobre o Vulcan XC-72 é altamente dependente do tamanho das partículas e de uma distribuição uniforme sobre o carbono [27].

Sahoo et al.[28] mostraram que a dispersão de Pt sobre os materiais carbonáceos Vulcan, CNT e rGO resultam em tamanhos de partículas de 5,4 nm, 6,5 nm e 5,9 nm, respectivamente, e atividades eletrocatalíticas para a RRO decrescendo na ordem Pt/CNT > Pt/Vulcan > Pt/rGO.

Kou et al.[29] também estudaram as propriedades de nanopartículas de Pt dispersas sobre óxido de grafeno pelo método de impregnação e concluíram que o sistema Pt/GO apresentou maior estabilidade, maior área superficial e maior atividade eletrocatalítica para RRO em relação ao catalisador comercial Pt/Vulcan XC-72 (E-TEK). O melhor desempenho do catalisador Pt/GO foi atribuído ao menor tamanho de partícula (~ 2 nm) e a uma menor agregação das nanopartículas de Pt sobre o GO.

Por outro lado, os resultados promissores obtidos com o uso de GO como material de suporte do catalisador Pt em células dos tipos PEMFC e DMFC [30-33] tem sido atribuídos à introdução de grupos contendo oxigênio na estrutura do grafeno durante a sua preparação, com formação de defeitos superficiais e planos de bordas, que atuam como centros de nucleação e de crescimento para a ancoragem de nanopartículas metálicas.

Ha et al.[34] recentemente relataram a preparação de nanopartículas de Pt ancoradas sobre rGO e obtiveram nanopartículas com tamanhos de ~2,9 nm e uma composição de 70% Pt/rGO. Estudos da RRO e estudos de polarização de células individuais demonstraram uma densidade de potência máxima de 11% mais elevada para Pt/rGO em relação ao sistema comercial Pt/Vulcan (75%).

Shao et al.[35] também relataram que o desempenho do sistema Pt/GO frente a RRO é comparável com o do catalisador Pt/CNT. No entanto, os estudos sugeriram que o benefício real é a estabilidade melhorada em comparação com Pt/CNT e Pt/Vulcan.

Estes resultados mostram que na literatura ainda persistem muitas discrepâncias entre as propriedades dos novos materiais carbonáceos CNT, GO e rGO modificados com Pt para aplicações em cátodos de CaCs, em substituição ao sistema Pt/Vulcan XC-72. Estas discrepâncias, principalmente, em relação às atividades eletrocatalíticas frente a RRO podem, de certa forma, serem atribuídas aos diferentes métodos de dispersão das nanopartículas de Pt realizadas em diferentes laboratórios. Assim, o presente trabalho

foi realizado com o propósito de realizar um estudo comparativo da RRO em soluções aquosas alcalinas sobre eletrodos preparados com Vulcan XC-72, CNT, GO e rGO antes e após dispersão de nanopartículas de Pt pelo método de redução por álcool, um método desenvolvido por pesquisadores brasileiros [36] e por laboratórios associados, como o Laboratório de Eletroquímica da UFMA, ao Programa Brasileiro de Células a Combustível e Hidrogênio (PRO-H2) do Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Realizar um estudo comparativo das propriedades eletrocatalíticas da platina dispersa sobre diferentes materiais carbonáceos para a reação de redução de oxigênio em soluções aquosas alcalinas.

2.2. Objetivos Específicos

- 1) Preparar e caracterizar com as técnicas EDX, DRX, TEM e Raman os materiais carbonáceos Vulcan XC-72, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (CNT), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) antes e após modificações com nanopartículas de platina;
- 2) Avaliar as propriedades eletrocatalíticas dos materiais Vulcan XC-72, CNT, GO e rGO para a reação de redução de oxigênio (RRO) em soluções aquosas alcalinas, com as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e de eletrodo de disco rotatório;
- 3) Avaliar as propriedades eletrocatalíticas de platina dispersa sobre Vulcan XC-72, CNT, GO e rGO para a RRO em soluções aquosas alcalinas, com as técnicas de voltametria cíclica e de eletrodo de disco rotatório.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Limpeza de materiais de vidro

Antes da realização dos experimentos, os materiais de vidro foram lavados com soluções de Extran Neutro (Merck), enxaguados com água corrente e imersos em uma solução alcalina de permanganato de potássio ($\text{KOH } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + 1,5\text{g KMnO}_4$), por 24 horas. Em seguida, foram lavadas com solução de limpeza de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 4v/3v e com água purificada.

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nos experimentos realizados foram os listados na Tabela 1.

Tabela 1. Relação de equipamentos utilizados nos experimentos.

EQUIPAMENTO	MARCA	MODELO
Potenciostato	Pine Instrument Company [®]	AFCBP1
Purificador de água	Millipore S.A. [®]	DIRECT 8
Banho ultrassom	Unique [®]	USC-1400
Bomba de vácuo	Tecnal [®]	TE-0581
Estufa	Fanem [®]	315 SE
Balança analítica	Kern [®]	410
Manta aquecedora	Quimes [®]	Q-32A24
Sistema de eletrodo de disco rotatório	Pine Instrument Company [®]	AFASR
Espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX)	Link Analytical [®]	QX-2000
Difratômetro de raios-X	Bruker	D8 ADVANCE
Microscópio eletrônico de transmissão	Jeol	1200
Espectrômetro Raman	Horiba	iHR550

3.3 Materiais e reagentes

As soluções foram preparadas com água purificada e reagentes de grau analítico (Tabela 2).

Tabela 2. Dados sobre os materiais e reagentes utilizados.

MATERIAL / REAGENTE	FÓRMULA	MARCA
Vulcan XC 72	-----	Cabot [®]
CNT	-----	DropSen [®]
rGO	-----	Sigma [®]
GO	-----	Aldrich [®]
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	Sigma - Aldrich [®]
Ácido nítrico	HNO ₃	Isofar
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Merk [®]
Etileno glicol	C ₂ H ₆ O ₂	Isofar
Metanol	CH ₃ OH	Merck [®]
Álcool isopropílico	C ₃ H ₈ O	Isofar
Dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	Merck [®]
Solução de Náfion [®] 5%	-----	Sigma - Aldrich [®]
Hidróxido de potássio	KOH	Merck [®]
Permanganato de potássio	KMnO ₄	Merck [®]
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Isofar

3.4 Pré-tratamento do carbono Vulcan XC72

Pesou-se 1,0 g de carbono Vulcan XC-72 (Cabot Corporation, Boston, Estados Unidos) e transferiu-se para um balão de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 250 mL de uma solução de ácido nítrico 5,0 mol L⁻¹. A suspensão formada foi homogeneizada em ultrassom durante 30 minutos e mantida sob-refluxo durante 4 horas a uma temperatura de 80 °C. Em seguida, a solução foi filtrada em filtro de celulose, sob vácuo, e o carbono Vulcan XC-72 lavado com água até o valor do pH da água residual atingir um valor próximo do registrado para a água deionizada antes da

lavagem. Para secagem, o carbono Vulcan XC-72 tratado foi colocado em uma estufa 60 °C, durante 24 horas, e posteriormente pulverizado e estocado [37].

3.5 Pré-tratamento do Nanotubo de Carbono (CNT)

Pesou-se 100 mg CNT (DropSen) e transferiu-se para um balão de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 100 mL da mistura HNO₃/H₂SO₄ (1v/1v). A suspensão formada foi homogeneizada em ultrassom durante 30 minutos e mantida sob-refluxo durante 2 horas a uma temperatura de 55 °C. Em seguida, a solução foi filtrada em filtro de celulose, sob vácuo, e o CNT foi lavado com água até o valor do pH da água residual atingir um valor próximo do registrado para a água deionizada antes da lavagem. Para secagem, o CNT tratado foi colocado em uma estufa 60 °C, durante 24 horas, e posteriormente pulverizado e estocado [38].

3.6 Preparação dos catalisadores

Para a preparação de todos os catalisadores o método utilizado foi de redução por álcool [39]. Inicialmente, 80 mg do material carbonáceo foram adicionados a um balão de fundo redondo com duas bocas. Em seguida, uma quantidade de H₂PtCl₆.6H₂O foi adicionada para a obtenção de um pó catalisador com massa total de 100 mg sendo 20% em massa do metal. Posteriormente, adicionou-se 100 mL de uma solução etileno glicol/água (3v/1v). Essa mistura foi colocada em um banho de ultrassom por 30 minutos e submetido a um refluxo durante 3 horas sob uma temperatura de 80 °C. Em seguida, foi realizada a etapa de filtração e lavagens com água purificada até o valor de pH do filtrado permanecer próximo ao da água purificada. Os catalisadores Pt/Vulcan, Pt/CNT, Pt/GO e Pt/rGO resultantes foram colocados em uma placa de Petri para secagem em estufa a uma temperatura de aproximadamente 60 °C, durante 24 horas. Após secos foram pulverizados e estocados.

3.7 Caracterização dos Catalisadores

3.7.1 Caracterização por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As composições atômicas percentuais dos catalisadores à base de Pt sobre os materiais carbonáceos contendo 20% em massa do metal foram estimadas por meio de medidas realizadas, em três áreas amostrais por amostra, com a técnica espectroscopia

de energia dispersiva (EDX), realizadas no Instituto de Química da São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP).

3.7.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As análises Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade da São Paulo (USP), para obtenção de informações acerca da morfologia, do diâmetro médio e da distribuição do tamanho dos cristalitos.

3.7.3 Caracterização por Difractometria de Raios-X (DRX)

A técnica DRX foi utilizada para caracterizar os catalisadores antes e após a modificação com Pt com o intuito de determinar a estrutura cristalina e estimar o tamanho médio dos cristalitos. As medidas foram realizadas no Instituto de Química da São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP), num difratômetro BRUKER com uma fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1,54060$ nm), no intervalo de 2θ entre 10 e 100°, um passo de 0,03 graus e com tempo de irradiação de 0,4 s por passo. O diâmetro médio dos cristais de metal foi estimado a partir dos difratogramas das amostras dos catalisadores suportados e utilizando a equação de Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

onde d é o diâmetro médio das partículas na direção do plano de difração; k é uma constante entre 0,9 e 1,0, que depende do tamanho e da forma dos cristalitos; para um formato aproximadamente esférico utiliza-se normalmente o valor 0,9; λ é o comprimento de onda de radiação do Cu usado ($\lambda = 1,54060$ nm); β é a largura a meia altura do pico difratado da amostra em radianos; θ é o ângulo de difração do ponto máximo do pico analisado em radianos.

3.7.4 Caracterização por Espectroscopia Raman

A caracterização física dos materiais por espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e de Impedância do Departamento de Física da UFMA. As medidas foram realizadas num Espectrômetro Raman modelo iHR550 equipado com um laser de hélio Neon ($\lambda \sim 633$ nm). Os espectros foram obtidos com as amostras na forma de pó e filmes depositados sobre quartzo. As medidas foram feitas com uma lente de 100x, duas aquisições a cada 120 s e uma abertura de fenda de 350 μm .

3.8 Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada foi confeccionada em vidro Pyrex® contendo um compartimento principal (destinado aos eletrodos de trabalho e auxiliar) interligado ao compartimento do eletrodo de referência por meio de um capilar do tipo Luggin, como ilustrado na Figura 6.

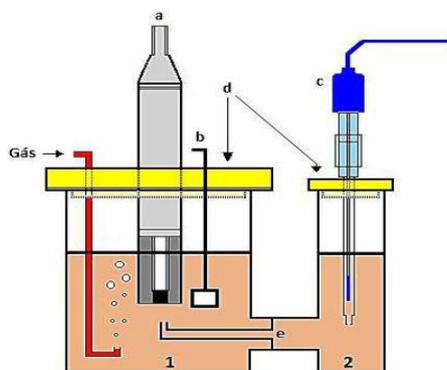
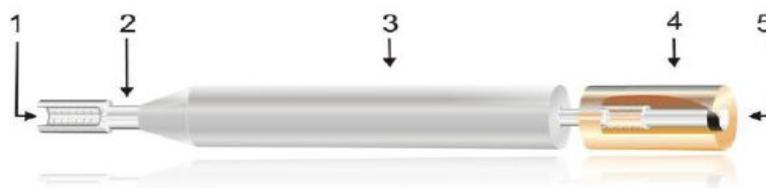


Figura 6. Ilustração da célula eletroquímica de 2 compartimentos empregada nas medidas eletroquímicas dos catalisadores: a-eletrodo de carbono vítreo, b-eletrodo auxiliar, c-eletrodo de referência, d-tampas de Teflon®, e-capilar de Luggin.

3.9 Eletrodos

As medidas eletroquímicas foram realizadas num sistema de três eletrodos, sendo um eletrodo de platina como auxiliar, um eletrodo de mercúrio/óxido mercurioso (Hg/HgO) como referência e um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (CV)

modificado com os catalisadores (Figura 7). Antes de cada experimento, o eletrodo CV era polido com uma suspensão aquosa de alumina 0,05 μm , lavado e sonificado com água purificada.



- 1 – Rosca de encaixe para conectar o eletrodo ao potenciostato;
- 2 – Haste de aço inox;
- 3 – Revestimento em Teflon®
- 4 – Revestimento do eletrodo em resina epóxi;
- 5 – Eletrodo de carbono vítreo (CV)

Figura 7. Eletrodo de carbono vítreo usado como suporte para os catalisadores nas medidas eletroquímicas.

3.10 Preparação do eletrodo de trabalho

Os eletrocatalisadores à base de platina foram ancorados sobre o eletrodo de carbono vítreo de acordo com as seguintes etapas: 1) preparação de uma suspensão (2,0 mg/mL) contendo 5 mg do pó catalisador; 1,0 mL do solvente e 0,1 mL de Nafion® 5% em 1,4 mL de água purificada; 2) transferência de 20 μL da suspensão sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo; e 3) evaporação do solvente em um secador caseiro durante 10 minutos.

Os eletrodos resultaram numa carga aproximadamente $0,04 \text{ mg cm}^{-2}$ de Pt e para determinar a área eletroativa da platina nos materiais carbonáceos foram realizados experimentos de oxidação de CO (stripping). Nestes experimentos, o eletrodo de trabalho era mantido polarizado em 25 mV vs Hg-HgO, enquanto borbulhava-se primeiramente CO na solução durante um tempo de 10 minutos e posteriormente N_2 durante 20 minutos para total remoção do CO da solução antes de registramos o voltamograma.

3.11 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas com o auxílio de um potenciostato da Pine modelo AFCBP1, interfaciado a um microcomputador por meio do software Labview 2010, e um sistema de eletrodo de disco rotatório Pine MSRS Speed Control, como ilustrado na Figura 8.

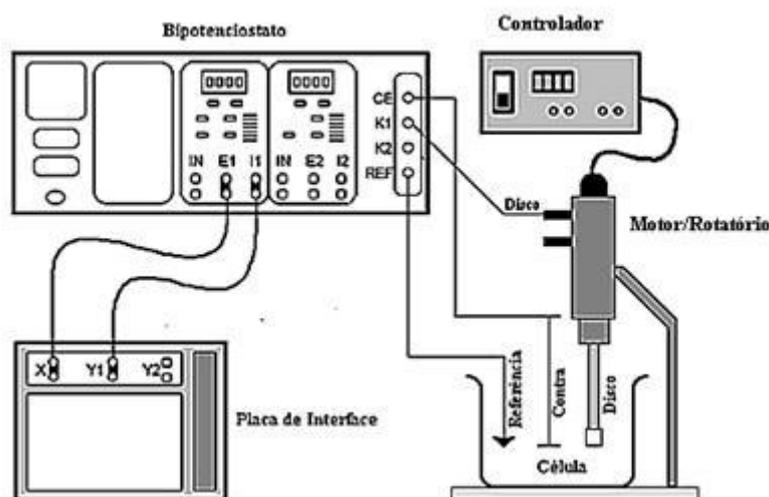


Figura 8. Esquema do Biopotenciostato da *Pine Instrument Company* utilizado nas medidas eletroquímicas.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em soluções aquosas KOH 1,0 mol L⁻¹. Para a realização das medidas de voltametria cíclica em soluções desaeradas, o eletrólito era previamente saturado com gás nitrogênio (White Martins, grau analítico 5,0) durante 15 minutos.

As curvas de polarização de estado estacionário da redução de oxigênio foram registradas sob diferentes velocidades de rotação do eletrodo, no intervalo de potencial 0,2 a -0,6 V, a uma velocidade de varredura do potencial de 5,0 mV s⁻¹, após prévia saturação do eletrólito com oxigênio (White Martins, grau analítico 3,0) durante 15 minutos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização física dos catalisadores

4.1.1 Caracterização por energia dispersiva de Raios X (EDX)

As quantidades de Pt dispersa nos materiais carbonáceos foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e os resultados mostrados na Tabela 3 indicaram uma composição próxima da nominal. Contudo a composição do catalisador Pt/GO apresentou um valor quase o dobro do nominal, provavelmente devido ao fato de pouca dispersão do GO na solução de etileno glicol contendo o precursor platina.

Tabela 3. Composição dos eletrocatalisadores.

Eletrocatalisador	Composição Nominal %		Composição por EDX %	
	Pt	C	Pt	C
Pt/Vulcan	20,0	80,0	17,0	83,0
Pt/CNT	20,0	80,0	20,6	79,4
Pt/GO	20,0	80,0	37,3	62,7
Pt/rGO	20,0	80,0	27,1	72,9

4.1.2 Caracterização por Difractometria de Raios X (DRX)

Na Figura 9 são mostrados os difratogramas dos materiais carbonáceos antes (a) e após modificações com Pt (b), respectivamente. A ausência de quaisquer outras espécies, além dos materiais carbonáceos e estruturas gráficas, foi confirmada por DRX que mostrou apenas a presença de picos de reflexão do grafite, em aproximadamente 26° , 44° , 54° e 77° , e que correspondentes aos picos (002), (100), (004) e (110), ver Figura 9a. Estes resultados são semelhantes ao encontrados nos trabalhos de Ajayan et al. [40] e Kruusenberg et al. [41]. O pico de reflexão (002) do Vulcan XC-72 e CNT são mais intensos e curtos, mostrando dessa forma maior caráter cristalino. Contudo o rGO apresentou uma estrutura pouco cristalina comparada ao

carbono Vulcan e CNT. O GO nessa faixa de ângulos de difração apresentam apenas o pico (100) [42].

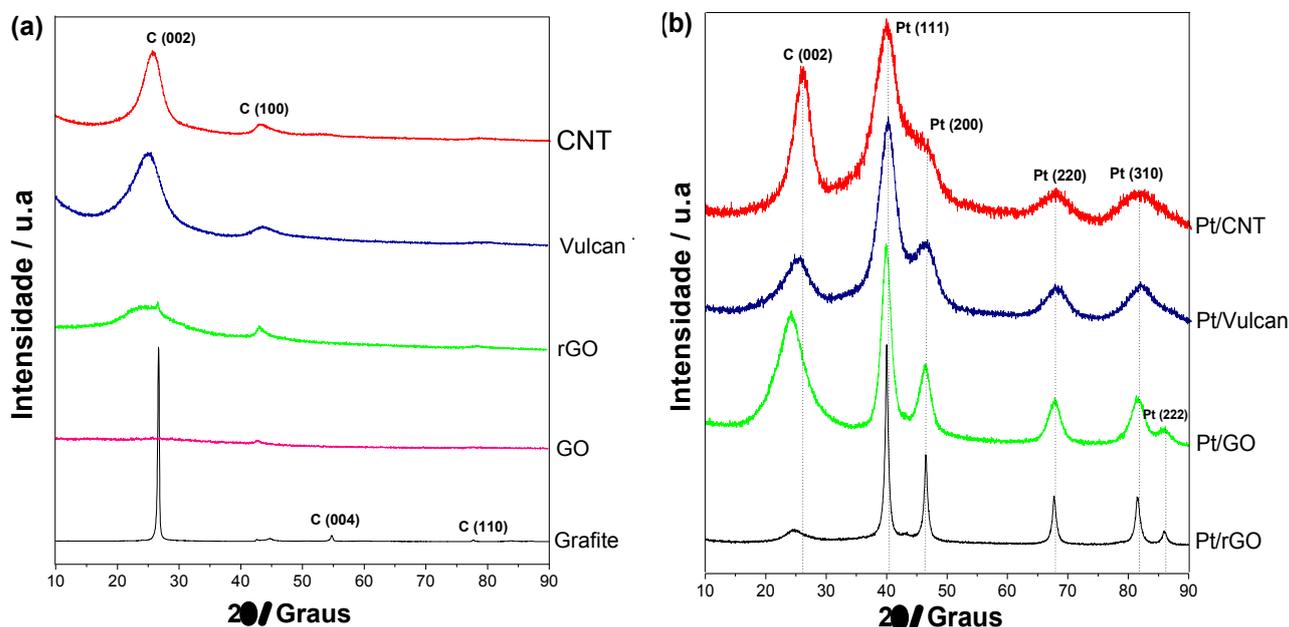


Figura 9. Difratometria para (a) materiais carbonáceos: CNT, Vulcan, rGO, GO e Grafite, (b) Platina sobre materiais carbonáceos: Pt/CNT, Pt/Vulcan, Pt/GO e Pt/rGO.

A Figura 9 b mostra que em todos os difratogramas de raios X foi observado o pico em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, associado aos suportes de carbono. Também, nos difratogramas pode-se ver picos da platina nos catalisadores Pt/CNT, Pt/Vulcan, Pt/rGO e Pt/GO, indicando claramente que o metal foi reduzido com êxito na superfícies dos materiais carbonáceos. As quatro principais reflexões, referentes aos picos da Pt (111), (200), (220) e (311), foram registradas em aproximadamente 40° , 46° , 68° e 82° , respectivamente, e associadas com a estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina [43-45]. Lembrando que quanto maior a largura à meia altura dos picos menor o tamanho do cristalito [46], a largura dos picos dos catalisadores Pt/CNT, Pt/Vulcan e Pt/GO indicaram tamanho reduzido para os cristalitos de platina, enquanto que a do pico do Pt/rGO indicou um tamanho de cristalito muito maior.

Na determinação do tamanho médio dos cristalitos para materiais suportados em carbono, geralmente utiliza-se a reflexão referente ao pico (220) da platina, uma vez que no intervalo de 2θ onde ocorre (entre 65° e 75°), a contribuição do padrão de difração

devido ao suporte (material carbonáceo) é minimizada [47]. Assim sendo, utilizando a equação de Scherrer, os tamanhos médios dos cristalitos das amostras foram estimados como 1,5 nm, 2,0 nm, 3,2 nm e 6,2 nm para Pt/CNT, Pt/Vulcan, Pt/GO e Pt/rGO, respectivamente. Estes dados mostram uma concordância com os obtidos por Almeida et al. [48] e Spinacé et al. [36], que utilizaram mesma metodologia de redução com etileno glicol e encontraram cristalitos na faixa de 2,0-3,0 nm.

4.1.3 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Na Figura 10 são mostradas as imagens microscópicas representativas dos eletrocatalisadores Pt/Vulcan, Pt/CNT, Pt/GO e Pt/rGO, preparados pelo método de redução por álcool. Com o auxílio do software *Image J*. e contagem individual de cristalitos, os dados estatísticos gerados resultaram em tamanho médio de ~2,1 nm para o eletrocatalisador Pt/Vulcan, com o diâmetro da maioria das partículas situando-se no intervalo de 1,5 a 3,0 nm. O eletrocatalisador Pt/CNT apresentou cristalitos distribuídos no intervalo de 1,0 a 2,0 nm, com um tamanho médio em torno de 1,6 nm. O eletrocatalisador Pt/GO apresentou tamanho médio das partículas em torno de 3,7 nm com a maioria dos cristalitos distribuídos no intervalo de 2,5 a 4,5 nm, enquanto o eletrocatalisador Pt/rGO apresentou tamanho médio das partículas em torno de 5,5 nm e uma distribuição de cristalitos no intervalo de 4,0 a 8,0 nm. Estes valores estão em concordância com os resultados obtidos por DRX (Figura 9) e resultados publicados na literatura [49-51].

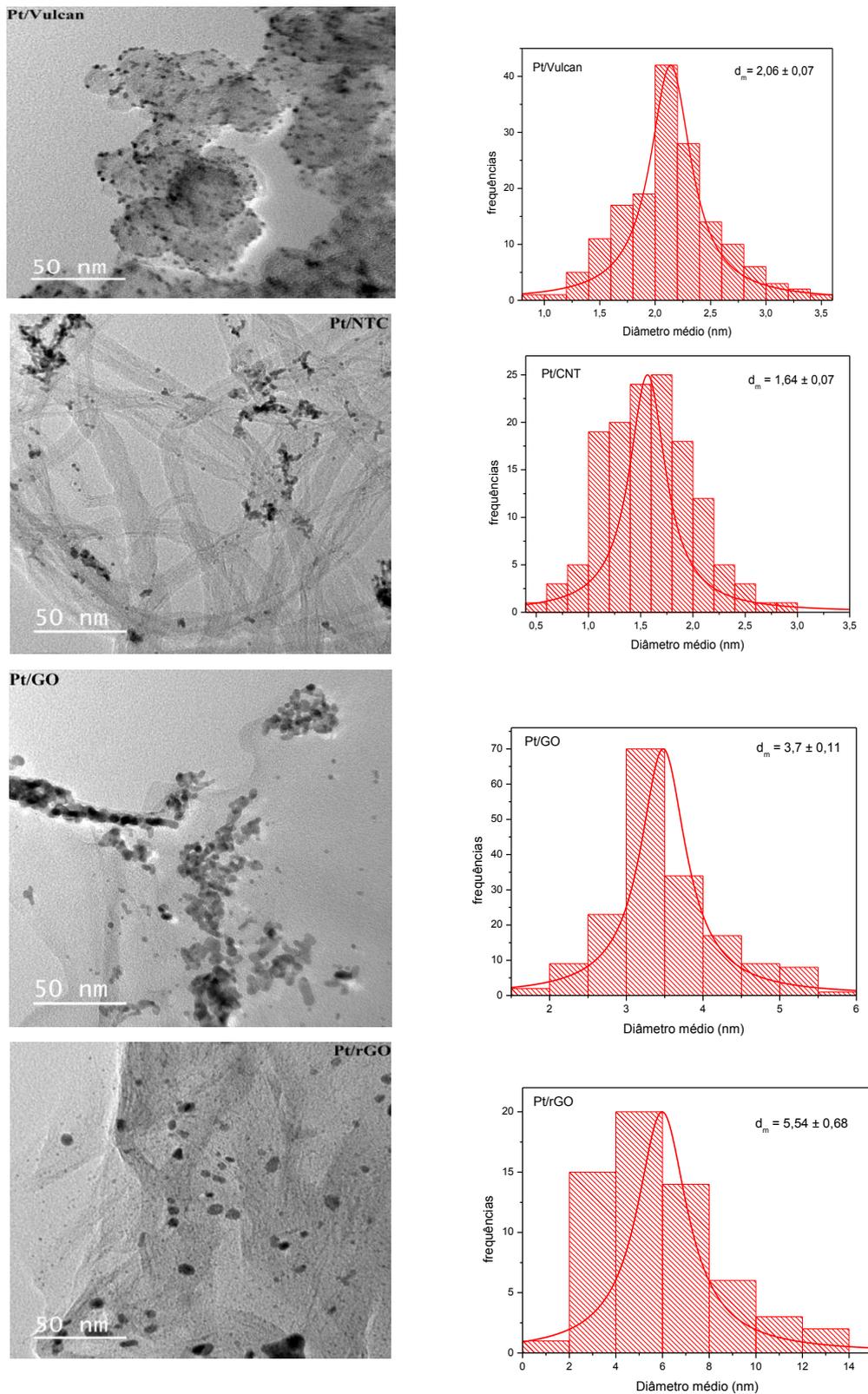


Figura 10. Imagens da TEM da platina sobre os materiais carbonáceos e suas respectivas distribuição de tamanhos dos cristalitos

Os cristalitos de Pt/Vulcan apresentaram uma distribuição homogênea, na maioria dos casos apresentando um formato esférico, condizentes com dados da

literatura para o Vulcan após tratamento químico [46]. Por outro lado, os cristalitos dos eletrocatalisadores Pt/CNT, Pt/GO e Pt/rGO apresentaram formas heterogêneas e aglomerados. O eletrocatalisador Pt/CNT, apesar dos cristalitos formarem aglomerados, apresentaram tamanhos médios menores em relação aos demais eletrocatalisadores. Segundo Yu et al. [52], quando nanotubos de carbono são submetidos a refluxo com uma mistura de HNO_3 e H_2SO_4 , as superfícies de grafite dos nanotubos de carbono reagem com os oxidantes e produzem uma elevada densidade de grupos funcionais de superfície, incluindo carboxila, carbonila e grupos fenólicos. Isto porque o tratamento proporciona sítios de nucleação e aumenta a hidrofobicidade da superfície do carbono [53]. Desta forma os íons Pt^{2+} interagem melhor com estes grupos funcionais por meio de troca de íons ou reações de coordenação. Os cristalitos de Pt apresentaram formas heterogêneas e aglomerados no eletrocatalisador Pt/rGO, o que pode ser atribuído a uma interação limitada entre o precursor de platina com rGO e ausência de grupos funcionais suficientes para a deposição do metal [51].

4.1.4 Caracterização por Espectroscopia Raman

Na Figura 11 são apresentados os espectros Raman dos materiais carbonáceos sem modificação Figura 11 (a), (c), (e) e (g) e modificados com platina Figura 11 (b), (d), (f) e (h). Em todos os materiais, as bandas D e G, características do carbono [54], foram registradas. Após a modificação com platina, o carbono Vulcan XC-72 não sofreu nenhuma alteração na sua estrutura (Figura 11b). Diferentemente, nos demais materiais, a incorporação da platina (Figuras 11d, 11f e 11h) resultou no aumento das intensidades das bandas D e G. De acordo com Higgin et al. [55], um aumento pronunciado na banda D sugere que a deposição de nanopartículas Pt é favorecida sobre os locais de defeito nos materiais carbonáceos. Além disso, o aumento da banda G, em uma intensidade menos pronunciada, é um indicativo de que as interações das nanopartículas de platina com o carbono geram um efeito eletrônico nos catalisadores. Para o CNT, acredita-se que a mudança da vibração na banda G (1580 cm^{-1}) pode ser atribuída aos carbonos sp^2 ordenados ou grafitizados, bem como associada com modificações na densidade eletrônica e na condutividade elétrica das paredes dos CNT, por meio de um processo de transferência de carga entre o metal e o CNT [56]. A banda 2D pronunciada para o

Pt/CNT, em $\sim 2641 \text{ cm}^{-1}$, indica uma maior extensão de ordenação de grafite na amostra [57].

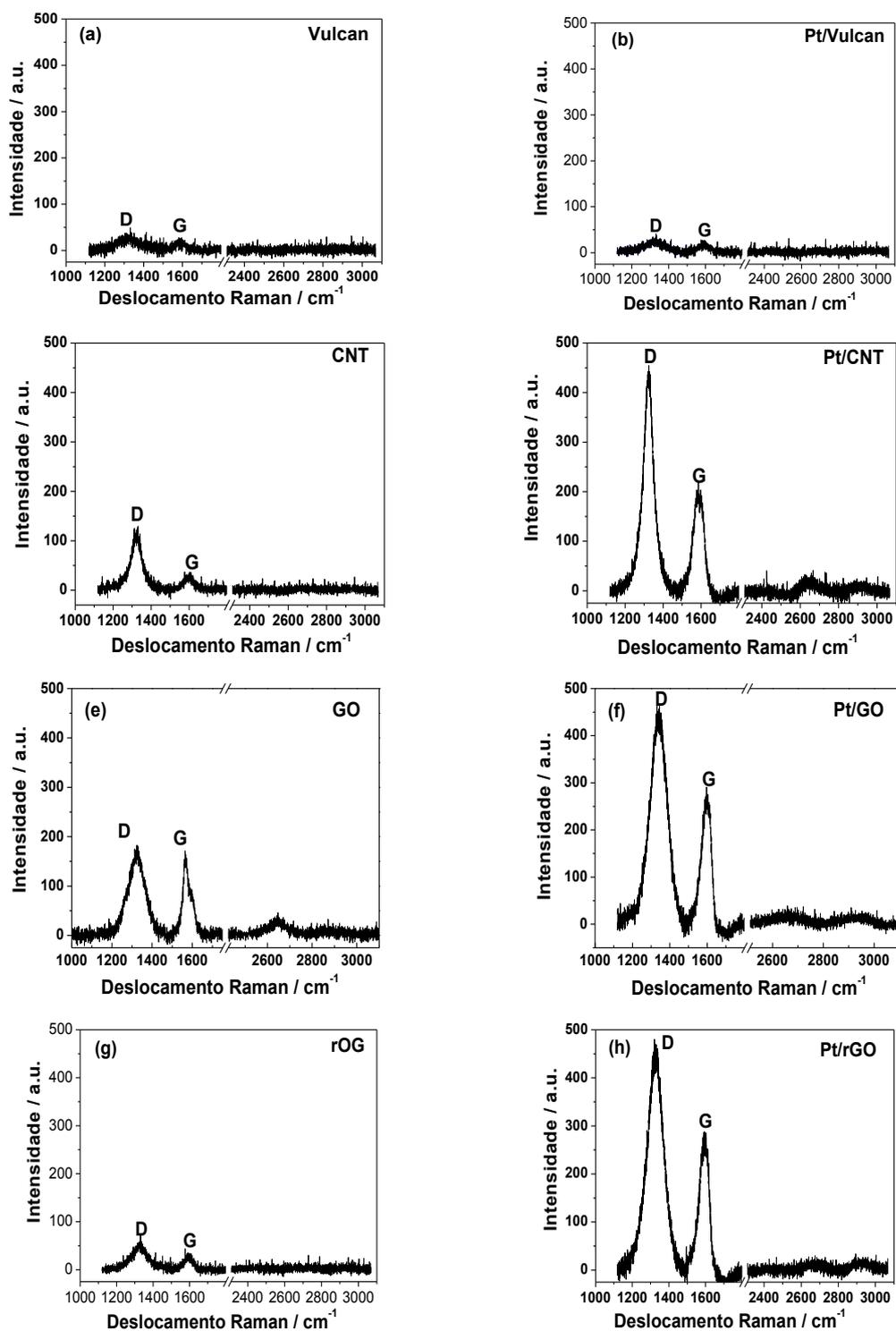


Figura 11. Espectroscopia Raman para materiais carbonáceos: Vulcan (a), CNT (c), GO (e) e rGO (g); Platina sobre materiais carbonáceos: Pt/Vulcan (b), Pt/CNT (d), Pt/GO (f) e Pt/rGO (h).

4.2. Caracterização eletroquímica dos catalisadores

4.2.1 Caracterização voltamétrica dos materiais carbonáceos

Antes da modificação com Pt, os materiais Vulcan XC-72 e CNT foram pré-tratados com ácidos fortes (H_3NO_3 e H_2SO_4), com o propósito de melhorar as suas propriedades adsorptivas [58]. Na Figura 12 são apresentados os voltamogramas cíclicos do eletrodo Vulcan XC-72 (Figura 12 a) e do eletrodo CNT (Figura 12b) antes e após a realização do pré-tratamento. Estes resultados mostram que o tratamento químico resultou em aumentos significativos nas correntes capacitivas destes materiais, indicando aumento das suas áreas eletroquimicamente ativas.

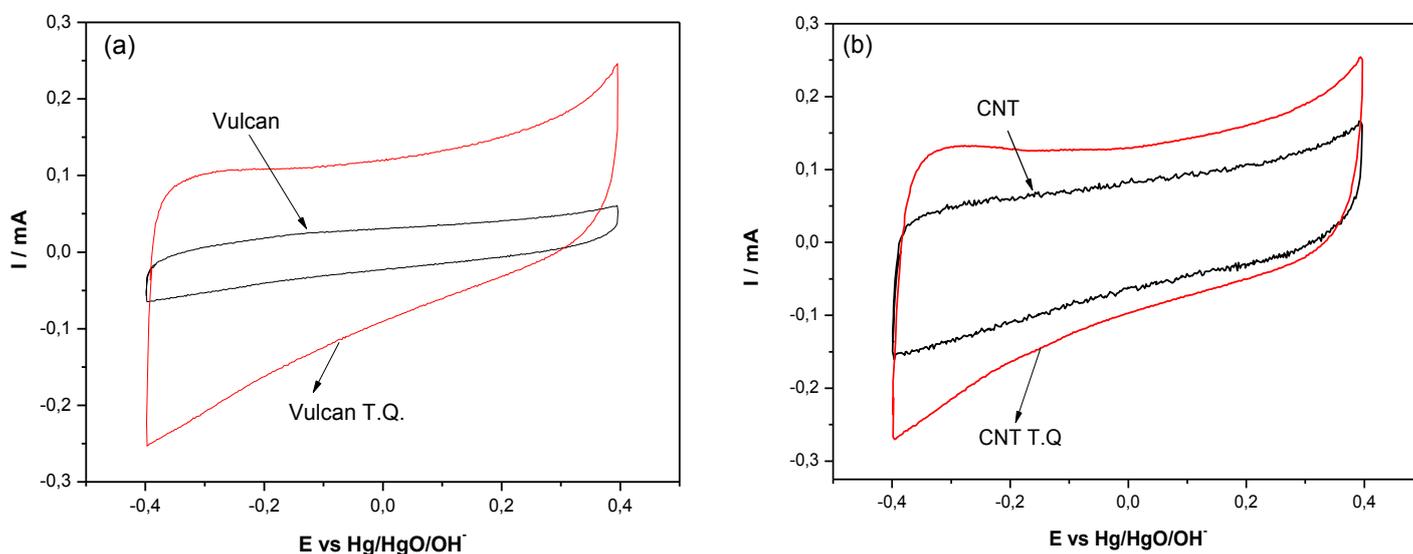


Figura 12. Voltamogramas cíclicos para materiais carbonáceos: Vulcan (a), CNT (a), sem tratamento e tratados quimicamente em solução de $\text{KOH } 1,0 \text{ molL}^{-1}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 13 ilustra os voltamogramas cíclicos de todos os materiais carbonáceos investigados neste trabalho e mostram uma ampla faixa de potenciais sem a presença de picos voltamétricos, indicando que as correntes observadas são predominantemente de natureza capacitiva, ou seja, não envolvendo processos de transferência de carga (oxidação ou redução). Além disso, os voltamogramas mostram que as correntes capacitivas aumentam na ordem $\text{GO} < \text{Vulcan} \approx \text{CNT} \ll \text{rGO}$. Estes resultados podem ser explicados como propriedades intrínsecas de cada material e estão de acordo com os reportados na literatura [59-62].

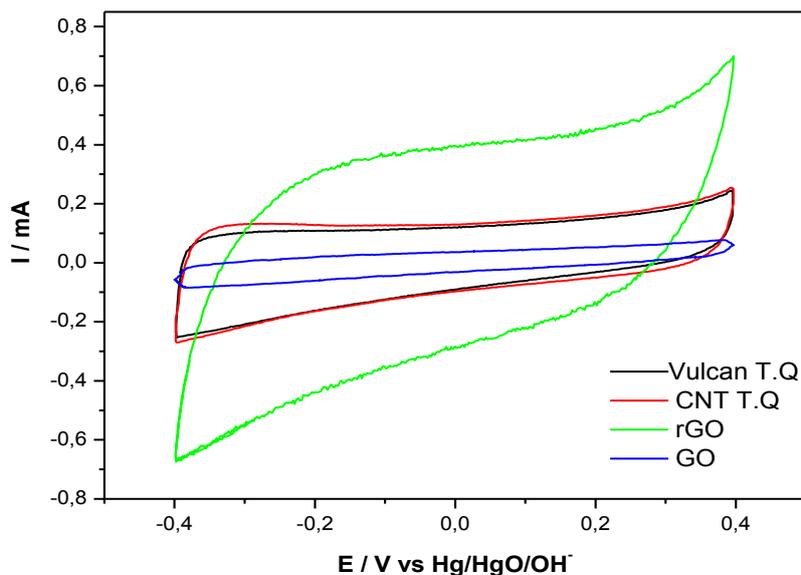


Figura 13. Voltamogramas cíclicos para materiais carbonáceos: Vulcan, CNT, rGO e GO em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2 Caracterização voltamétrica dos materiais carbonáceos modificados com Pt

A Figura 14 apresenta os voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt/Vulcan (a), Pt/CNT (b), Pt/GO (c) e Pt/rGO (d), registrados a 50 mVs^{-1} em solução KOH 1,0 mol L⁻¹ e mostra os comportamentos característicos da platina sobre carbono em meio alcalino [63,64]. Nesta figura podemos observar as regiões de adsorção-dessorção de hidrogênio (entre os potenciais de -0,8 a -0,5 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻) e a região da dupla camada elétrica (na faixa de potenciais de -0,5 e -0,2 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻), onde o eletrodo comporta-se como idealmente polarizado e apresentando apenas correntes capacitivas. Além disso, entre os potenciais de -0,3 a 0,0 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻, os voltamogramas apresentaram a região que caracteriza a formação e redução de óxidos de platina. Nessa região, o processo de oxidação da platina é seguido pela dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre a superfície [65].

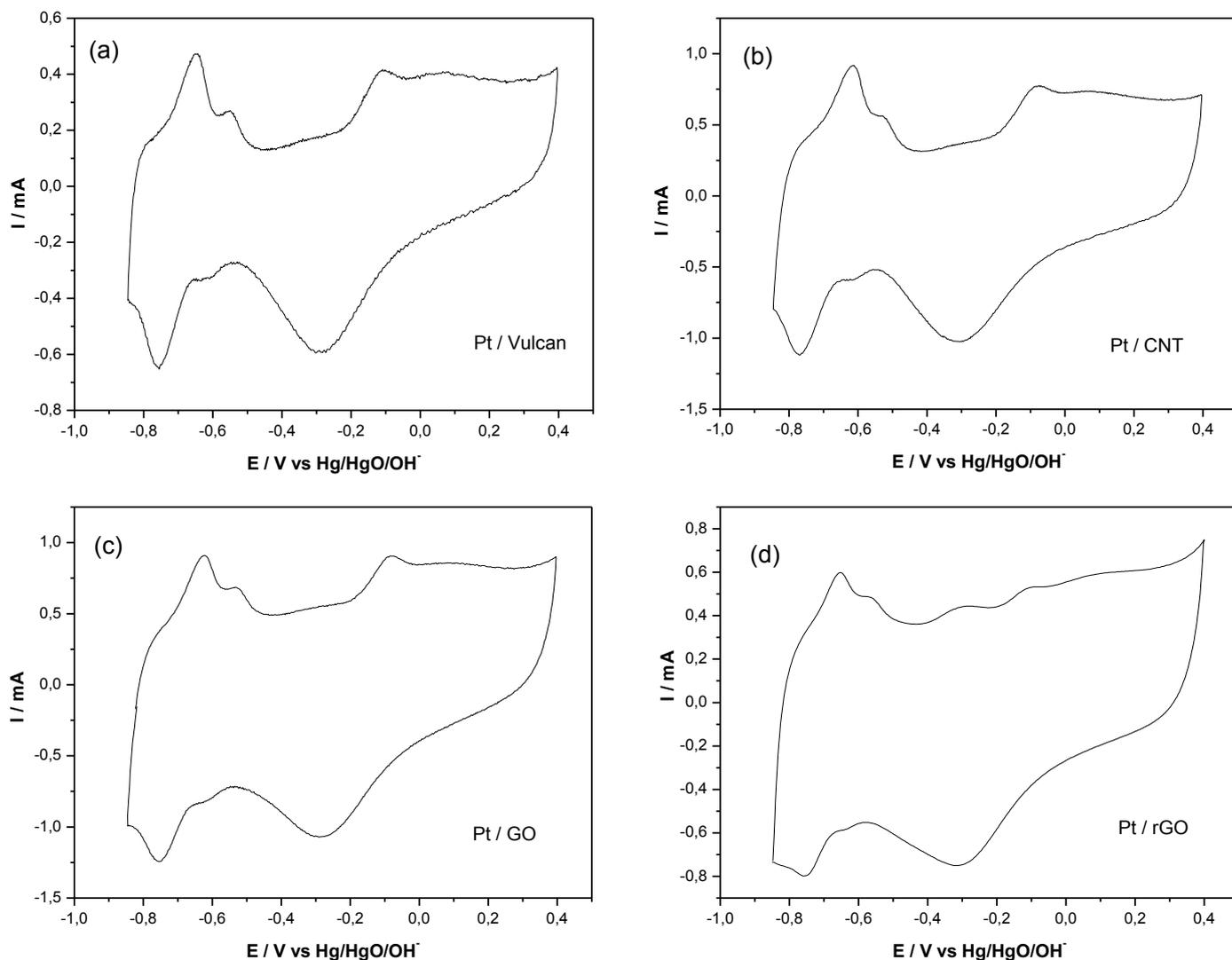


Figura 14. Voltamogramas cíclicos para Pt/Vulcan (a), Pt/CNT (b), Pt/GO (c) e Pt/rGO (d) em solução de KOH $1,0 \text{ molL}^{-1}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A modificação dos materiais carbonáceos com Pt (Figuras 14 a-d) mostraram também um considerável aumento da corrente capacitiva na ordem $\text{Pt/Vulcan} < \text{Pt/GO} < \text{Pt/rGO} < \text{Pt/CNT}$. O aumento substancial da área capacitiva do material GO comparado antes (Figura 13) e após a modificação com a Pt (Figura 14c) pode ser resultado da redução “in situ” do GO, como sugerido por Li et. al [66] e Nie et. al [67], que confirmam a redução simultânea do GO e da Pt. Evidência desse processo também foi observado nas medidas de DRX, após a redução com etileno glicol, um pico de difração para Pt/GO foi observado em aproximadamente 25° (Figura 2b), que é uma característica da estrutura do rGO [42].

Na Figura 15 são apresentados os voltamogramas da remoção (stripping) de CO adsorvido sobre as superfícies dos eletrocatalisadores Pt/Vulcan, Pt/CNT, Pt/GO e Pt/rGO.

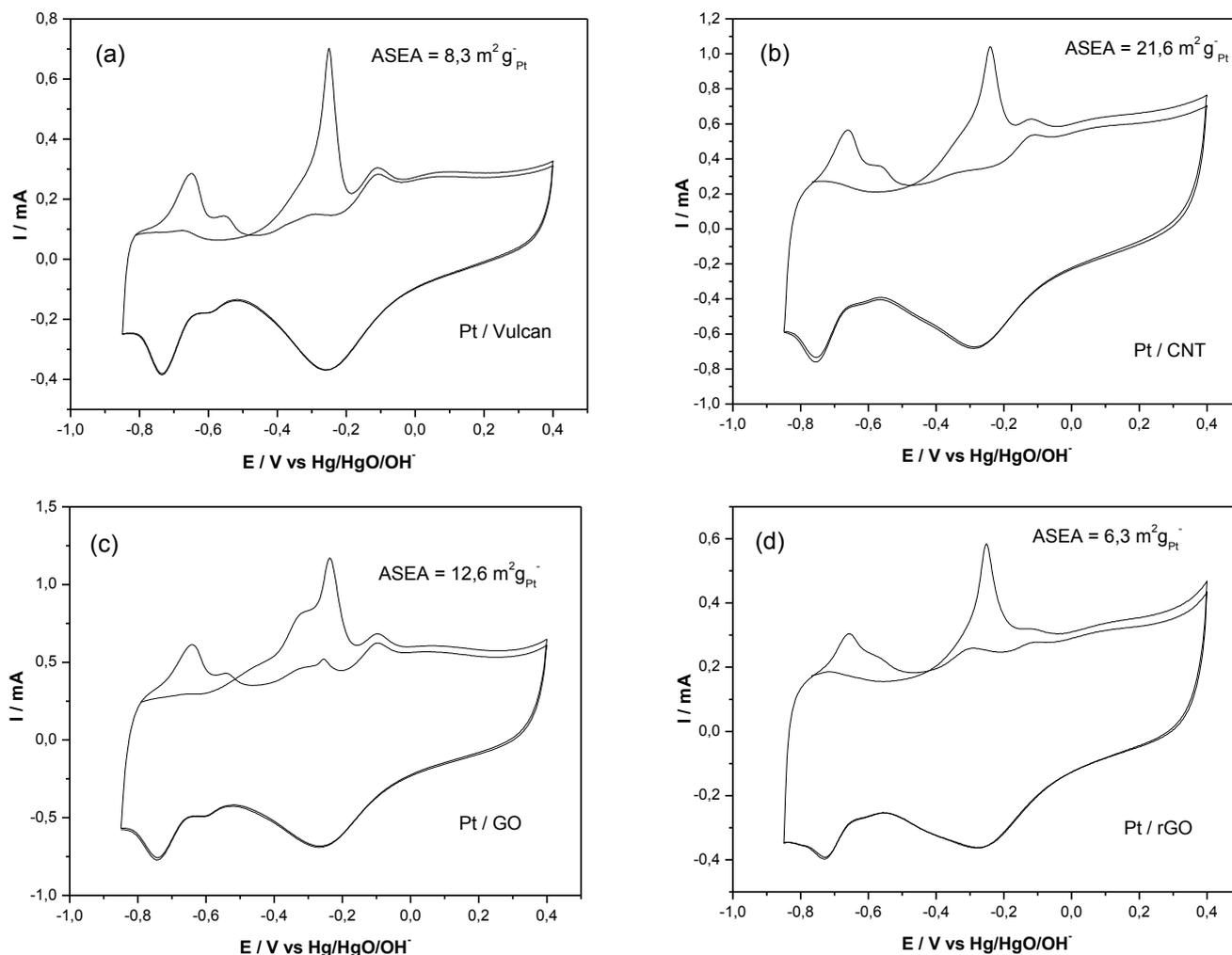
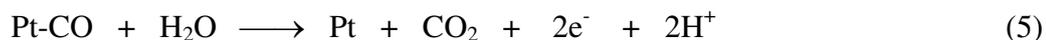


Figura 15. Voltamogramas de oxidação de CO sobre Pt/Vulcan (a), Pt/CNT (b), Pt/GO (c) e Pt/rGO (d) em solução de KOH $1,0 \text{ molL}^{-1}$, $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

No primeiro ciclo, entre $-0,8$ e $-0,6 \text{ V vs. Hg/HgO/OH}^-$, observa-se que a superfície de Pt é completamente bloqueada por CO adsorvido. O pico, claramente distinto e presente na faixa de potenciais entre $-0,4$ e $-0,2 \text{ V}$, corresponde à oxidação e dessorção de CO da superfície de Pt, e de acordo com a reação [68, 69]:



A carga associada a este pico de oxidação de CO (Q_{CO}) pode ser usada para calcular a Área Superficial Eletroquímica Ativa (ASEA) dos eletrocatalisadores preparados, a partir da seguinte equação:

$$ASEA_{-CO} = Q_{CO} / [Pt] \cdot 420 \mu C \text{ cm}^{-2} \quad (6)$$

onde o valor $420 \mu C \text{ cm}^{-2}$ representa a densidade de carga necessária para oxidar uma monocamada de CO na superfície da Pt [70] e [Pt] a carga de Pt na superfície do eletrodo ($0,04 \text{ mg cm}^{-2}$). Assim, os valores de $ASEA_{-CO}$ associados foram calculados e os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 4, assim como associados com os tamanhos dos cristalitos de Pt previamente apresentados, e indicaram concordância com os obtidos por TEM.

Tabela 4. Área Superficial Eletroquímica Ativa dos eletrocatalisadores e tamanhos dos cristalitos.

Eletrocatalisador	ASEA-$m^2 g_{Pt}^{-1}$ (Stripping CO)	Tamanho do Cristalito (nm) (TEM)	Tamanho do Cristalito (nm) (DRX)
Pt/CNT	21,6	1,6	1,5
Pt/Vulcan	8,3	2,1	2,0
Pt/GO	12,6	3,7	3,2
Pt/rGO	6,3	5,5	6,2

Os dados obtidos com as técnicas TEM, DRX e voltametria cíclica indicaram que o método utilizado, com etileno glicol como agente redutor, é eficiente para a deposição de nanopartículas de Pt sobre materiais carbonáceos. Niu e Wang [71] também encontraram valores de ASEA da ordem de $14,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e de $24,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Pt/Vulcan e Pt/CNT, respectivamente, bem como um melhor desempenho do catalisador Pt/CNT. Li et al. [72] também utilizaram o etileno glicol na deposição de Pt sobre CNT e Vulcan, e obtiveram tamanhos médios de cristalitos de 2,6 e 2,2 nm, respectivamente. Embora o método de redução com etileno glicol seja bastante eficaz na deposição, neste trabalho, observou-se crescimento de cristalitos com tamanhos e dispersões variados para os diferentes materiais carbonáceos, bem como aglomerações de cristalitos nos eletrocatalisadores Pt/CNT e Pt/GO, o que pode ser consequência do pré-tratamento químico adotado de modo a fazer com que o suporte tenha forte influencia no tamanho do cristalito e, conseqüentemente, na ASEA das nanopartículas de Pt.

4.3 Atividades frente à RRO dos materiais carbonáceos

A Figura 16 mostra as curvas de polarização da RRO sobre eletrodos Vulcan (a), CNT (b), GO (c) e rGO (d), registradas sob diferentes velocidades de rotação do eletrodo em soluções KOH $1,0 \text{ molL}^{-1}$ saturadas em O_2 , a uma velocidade de varredura do potencial de 5 mV s^{-1} . A RRO inicia-se em potenciais localizados na região de -0,2 a -0,1V. Em potenciais mais negativos que -0,3 V *vs.* Hg/HgO/OH⁻ a reação passa a depender unicamente do transporte de massa, ou seja, controlada pela velocidade de difusão das moléculas de $\text{O}_{2(\text{g})}$ do seio da solução para superfície do eletrodo.

Para avaliação das atividades eletrocatalíticas dos materiais carbonáceos Vulcan XC-72, CNT, GO e rGO para a RRO, a partir da Figura 16, uma comparação das curvas de polarização registradas a 1600 rpm foi realizada (Figura 17a), assim como diagramas de Tafel foram construídos (Figura 17b). Uma análise destas figuras mostram que a RRO inicia-se em potencial (onset potential) mais positivo na seguinte ordem rGO >> CNT > Vulcan > GO (Figura 17a) e que esta ordem também prevalece numa comparação entre as magnitudes das correntes de redução para um mesmo potencial (Figura 17b).

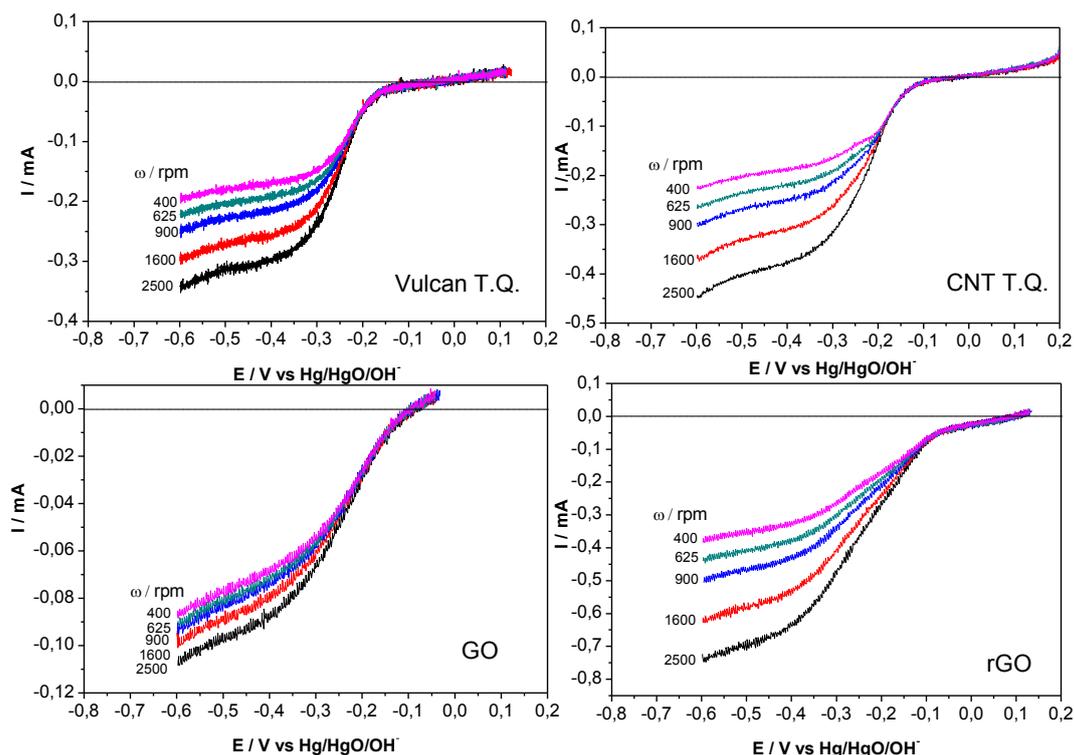


Figura 16. Curvas de polarização para RRO sobre os eletrodos Vulcan (a), CNT (b), GO (c) e rGO (d), $\omega = 400 - 2500$ rpm, em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25^\circ \text{C}$.

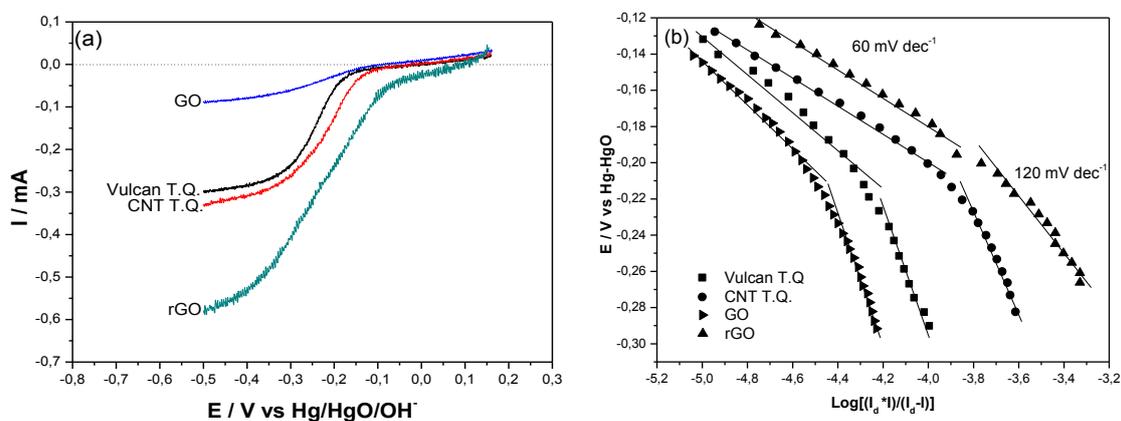


Figura 17. Curvas de polarização da RRO sobre os eletrodos (a): Vulcan, CNT, GO e rGO em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 , $\omega = 1600$ rpm, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25^\circ \text{C}$. e (b): Diagramas de Tafel corrigidas para transporte de massa. Dados extraídos da Figura 17a.

Em resumo, os resultados apresentados indicam que a atividade eletrocatalítica dos materiais carbonáceos frente à RRO em soluções aquosas alcalinas decresce na

ordem $rGO \gg CNT > Vulcan > GO$, como consequência das propriedades intrínsecas de cada material [59-62].

4.4 Atividades frente à RRO dos materiais carbonáceos modificados com Pt

A Figura 18 mostra as curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos de Pt/Vulcan (a), Pt/CNT (b), Pt/GO (c) e Pt/rGO (d), registradas sob diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Os perfis das curvas de polarização para a RRO, adquiridos para os catalisadores estão de acordo com os obtidos por Tang et. al. [73]. As curvas apresentam uma relação direta entre o aumento da corrente e o aumento da velocidade de rotação do eletrodo para três regiões distintas [46]: a região onde a reação processa sob controle cinético (entre $\sim -0,1$ e $\sim 0,0$ V), ou seja, controlado por um processo de transferência de carga; a região de controle misto ($\sim 0,0$ a $\sim +0,15$ V), ou seja, transporte de massa (difusional) e cinético; e finalmente a região onde a RRO processa sob difusão ($< -0,15$ V).

Para uma melhor comparação entre as atividades eletrocatalíticas destes materiais, uma comparação da RRO para uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm para os materiais carbonáceos modificados com Pt e seus respectivos diagramas de Tafel também foram construídos e são apresentados na Figura 19. Duas regiões lineares foram observadas (Figura 19b), com coeficientes angulares (inclinações de Tafel) próximas a 60 e 120 $mV \text{ dec}^{-1}$ para as regiões de baixa e de alta densidades de corrente, respectivamente, sendo estes valores concordantes com aqueles apresentados na literatura para eletrocatalisadores de Pt [74-76].

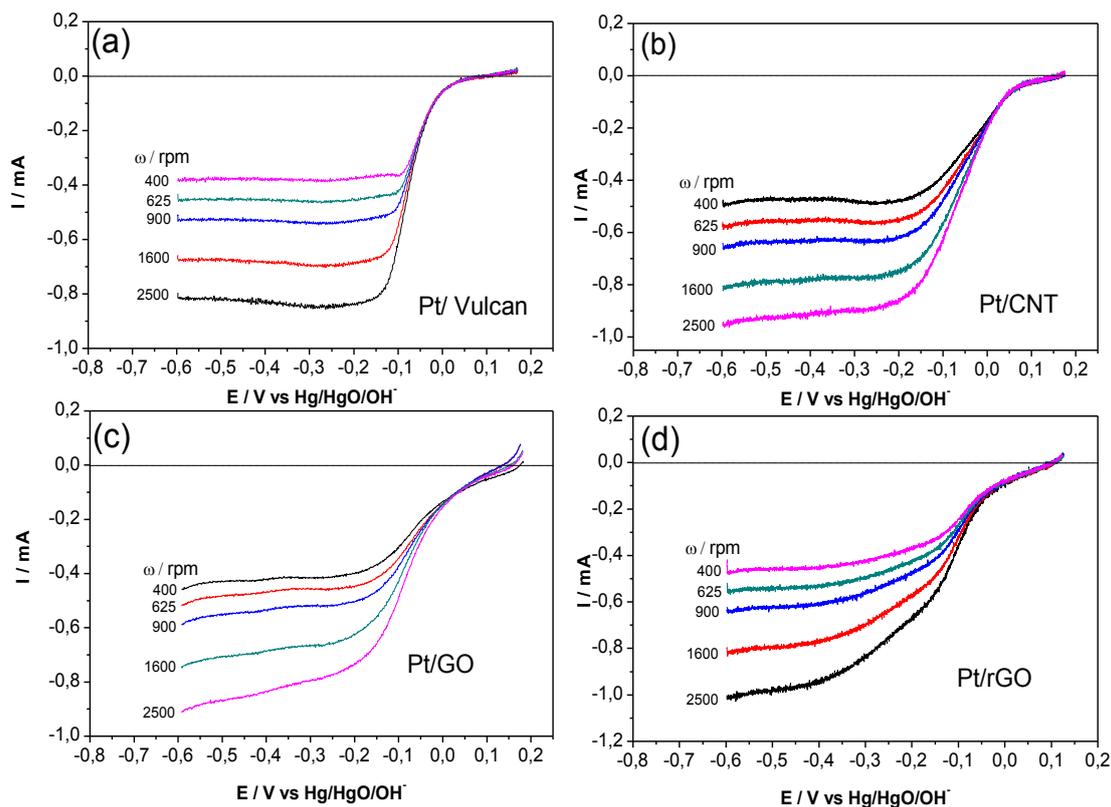


Figura 18. Curvas de polarização para RRO sobre os eletrodos Pt/Vulcan (a), Pt/CNT (b), Pt/GO (c) e Pt/rGO (d) $\omega = 400 - 2500$ rpm, em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25^\circ \text{C}$.

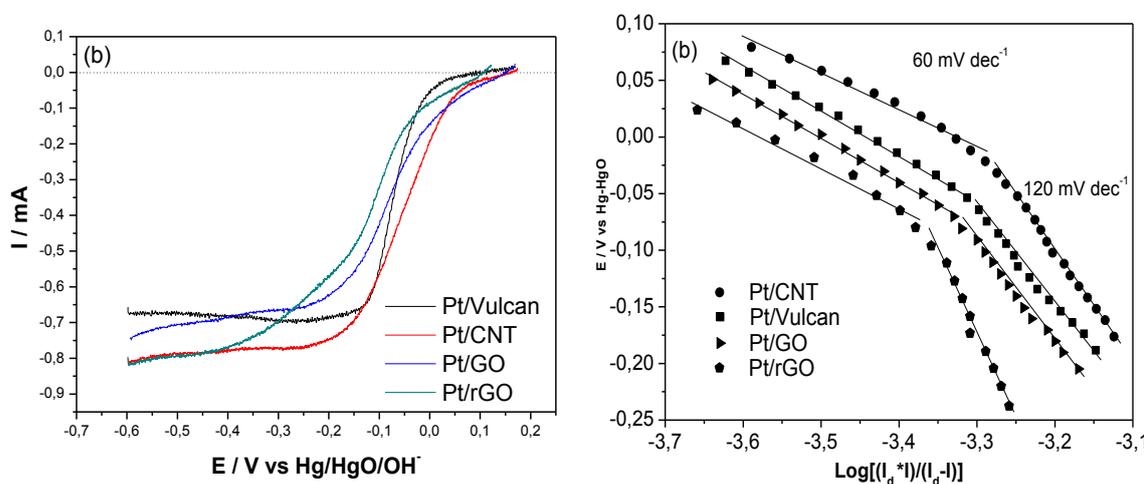


Figura 19. Curvas de polarização para RRO sobre os eletrodos (a): Pt/Vulcan, Pt/CNT, Pt/GO e Pt/rGO; em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 , $\omega = 1600$ rpm, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25^\circ \text{C}$. e (b): diagramas de Tafel corrigidas por transporte de massa.

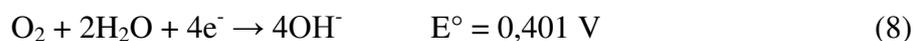
Segundo Eriksson et. al. [76], a RRO na superfície do catalisador depende da natureza da superfície do eletrodo e a inclinação de aproximadamente 60 mV dec^{-1} ocorre numa região de potenciais onde o eletrodo de platina encontra-se recoberto com óxidos superficiais e a mudança na inclinação para aproximadamente 120 mV dec^{-1} inicia-se na região de potenciais abaixo da qual a superfície da platina torna-se livre de óxidos. Portanto, as condições superficiais para a adsorção da molécula de oxigênio, bem como de intermediários reacionais, são totalmente distintas. A adsorção em baixa densidade de corrente ocorre segundo as condições da isoterma de Temkin e em altas densidades de corrente segundo as condições da isoterma de Langmuir [77].

Em termos de atividade eletrocatalítica frente à RRO, os diagramas de Tafel apresentados na Figura 19b indicaram um decréscimo na seguinte ordem $\text{Pt/CNT} > \text{Pt/Vulcan} > \text{Pt/GO} > \text{Pt/rGO}$. A melhor atividade eletrocatalítica do catalisador Pt/CNT para a RRO em meio alcalino pode estar associada com o menor tamanho do cristalito e a maior área eletroquimicamente ativa. Além disso, nanopartículas metálicas apresentam propriedades catalíticas muito superiores quando comparadas com o mesmo material em escala de tamanho maior (*bulk*). Este fenômeno é decorrente da elevada relação superfície/volume apresentada pelas nanopartículas, ou seja, quanto menor a nanopartícula, maior a relação superfície/volume e, conseqüentemente, a topologia da superfície destas partículas se torna mais defeituosa, aumentando o número de sítios reativos [78-81].

A RRO pode processar-se de acordo com um mecanismo envolvendo 2 elétrons (mecanismo peróxido):



ou 4 elétrons (mecanismo direto):



dependendo do pH, da região de potenciais e, principalmente, do material do eletrodo [82].

Para verificar o mecanismo envolvido na RRO sobre os materiais carbonáceos estudados, foi utilizada a equação de Levich [83]:

$$I_D = (0,20 \text{ n F A D}_o^{2/3} C_{o,v}^{-1/6}) \omega^{1/2} = B \omega^{1/2} \quad (9)$$

onde $D_{O_2} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $C_{O_2} = 7,8 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^3$ são os coeficientes de difusão e a concentração das espécies eletroativas na solução, respectivamente, $\nu = 1,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ a viscosidade cinemática, $A = 0,2 \text{ cm}^2$ é a área do eletrodo e n é o número de elétrons transferidos por molécula de O_2 . A equação de Levich (Equação 9) indica um comportamento linear com uma inclinação indicando o número de elétrons transferidos na reação [84].

A partir das curvas de polarização da RRO registradas a diferentes velocidades de rotação em solução de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 18), gráficos de Levich foram construídos e são mostrados na Figura 20 para os materiais carbonáceos antes (Figura 20a) e após modificações com nanopartículas de Pt (Figura 20b). Estas figuras também mostram o comportamento linear esperado para o mecanismo peróxido (2-elétrons) e o mecanismo direto (4-elétrons).

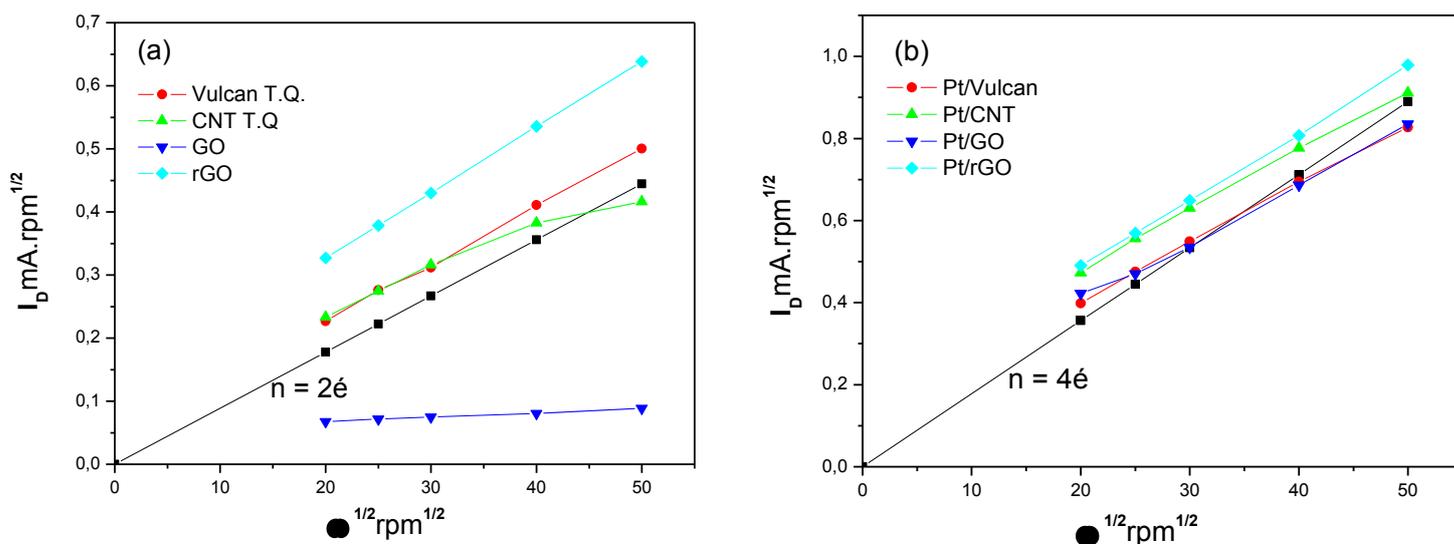


Figura 20. Curvas de Levich para os electrocatalisadores (a): Vulcan, CNT, GO e rGO; e (b): Pt/Vulcan, Pt/CNT, Pt/GO, Pt/rGO obtidos a $-0,4 \text{ V}$ vs. Hg-HgO.

Para os materiais carbonáceos Vulcan, CNT, rGO e GO (Figura 20a), as retas estão paralelas em relação a reta teórica construída para um mecanismo de reação via 2 elétrons. Os melhores resultados foram para o carbono Vulcan, CNT e rGO; o processo de transferência para o GO foi menor, visto que para RRO sobre GO quase não há uma diferença da corrente difusional nas diferentes rotação do eletrodo. Em contraste, sobre os electrocatalisadores Pt/Vulcan, Pt/CNT, Pt/rGO e Pt/GO (Figura 20b), a reação muito

provavelmente processa-se de acordo com o mecanismo envolvendo 4 elétrons, com a formação de íons hidroxila como principal produto reacional (mecanismo direto), em concordância com os resultados reportados por Kristel et al. [68].

5. CONCLUSÃO

Os estudos da RRO realizados sobre os diferentes materiais carbonáceos em soluções alcalinas mostraram que a reação processa-se de acordo com um mecanismo envolvendo 2 elétrons, ou seja, com a formação de íons peróxido como o principal produto e a atividade eletrocatalítica decrescendo na ordem rGO >> CNT > Vulcan > GO. Após modificações com nanopartículas de platina, o mecanismo direto (4 elétrons) passa a ser predominante, com íons hidroxila como principal produto, e uma ordem de atividade eletrocatalítica decrescendo na ordem Pt/CNT > Pt/Vulcan > Pt/GO > Pt/rGO. A melhor atividade eletrocatalítica do Pt/CNT para a RRO em soluções alcalinas muito provavelmente está associada com o menor tamanho e a maior área eletroquimicamente ativa das nanopartículas de Pt dispersas sobre CNT, com o método de redução por álcool, utilizando o etileno glicol como agente redutor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis and Environmental Pollution. *Química Nova*, v. 23, p. 262-265, 2000.
- [2] HORMANDINGER, G.; LUCAS, N. J. D.; An evaluation of the Economics of Fuel cells in Urban Buses. *International Journal of Energy Research*. v. 21, p. 495–525, 1997.
- [3] ZHAO, Y.; YU, H.; XIE, F.; LIU, Y.; SHAO, Z.; YI, B. High durability and hydroxide ion conducting pore-filled anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, v. 269, p. 1–6, 2014.
- [4] WANG, J.; LI, S.; ZHANG, S. Novel Hydroxide-Conducting Polyelectrolyte Composed of an Poly(arylene ether sulfone) Containing Pendant Quaternary Guanidinium Groups for Alkaline Fuel Cell Applications. *Macromolecules*. v. 43, p. 3890–3896, 2010.
- [5] FREDERIC, H.; MEHTAP, O.; PETER, S.; Activity, stability and degradation of multi walled carbon nanotube (MWCNT) supported Pt fuel cell electrocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*. v. 12, p. 15251-15258, 2010.
- [6] WANG, R.; Li, X.; Li, H.; WANG, Q.; Wang, H.; WANG, W.; KANG, J.; CHANG, Y.; LEI, Z.; Highly stable and effective Pt/carbon nitride (CN_x) modified SiO₂ electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, p. 5775–5781, 2011.
- [7] CHEN, P.; XIAO, T.Y.; QIAN, Y.H.; LI, S.S.; YU, S.H.; A Nitrogen-Doped Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposite with Synergistically Enhanced Electrochemical Activity. *Advanced Materials*. v. 25, p. 3192–3196, 2013
- [8] STAMENKOVIC, V. R.; FOWLER, B.; MUN, B. S.; WANG, G.; ROSS, P. N.; LUCAS, C. A.; MARKOVIC, N. M. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science*. v. 315, p. 493-497, 2007.
- [9] DAMJANOVIC, A.; BRUSIC, V.; BOCKRIS, J. O. M. Mechanism of Oxygen Reduction Related to Electronic Structure of Gold-Palladium Alloy, *Journal of Physical Chemistry*. v.71, p.2471-2472, 1967.

- [10] ADZIC, R. in: J. LIPKOUSKI, P. N. ROSS (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, p.209,1998.
- [11] DUTEANU, N.;ERABLE, B.; SENTHIL KUMAR, S.M.;GHANGREKAR, M.M.; SCOTT, K.; Effectof chemically modified Vulcan XC-72R on the performance of air-breathingcathode in a single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology*. v. 101, p. 5250–5255, 2010.
- [12] YMAA, Y.; WANG, H.; JI, S.; GOH, J.; FENG, H.; WANG, R.; Highly active Vulcan carbon composite for oxygen reduction reactionin alkaline medium. *Electrochimica Acta*. v. 133, p. 391–398, 2014.
- [13] IJIMA, S.; Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*. v. 354, p. 56-58, 1991.
- [14] HARRIS, P. *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century*; Cambridge University Press: Cambridge, 2001.
- [15] ANANTRAM, M. P., LÉONARD, F.; *Physics of carbon nanotube electronic devices*. Institute of Physics Publishing. *Reports on Progress in Physics*. v. 69, p. 507-561, 2006.
- [16] WEI, B. Q.;VAJTAI R.; AJAYAN, P. M.. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*. v. 79, p. 1172-1174, 2001.
- [17] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, AA.; Electric field effect in atomically thin carbon films. *A.Science*. v. 306, P.666-669, 2004.
- [18] EIGLER ,S.; HIRSCH, A.; *Angew.Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists*. *Angwandte Chemie*, v. 53, p.7720–7738, 2014.
- [19] ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Review*, v. 110, p. 132–145, 2010.
- [20] JARIWALA, D.; SRIVASTAVA, A.; AJAYAN, J. P. M.; Graphene synthesis and band gap opening. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 11, p. 6621–6641, 2011.

- [21] LOH, K. P.; BAO, Q.; ANG, P. K. and YANG, J.; The chemistry of grapheme. *Journal of Materials. Chemistry*, v. 20, p. 2277–2289, 2010.
- [22] CHABOT, V.; HIGGINS, D.; YU, A.; XIAO, X; CHEN, Z.; ZHANG, J.; A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy & Environmental Science*. v. 7, p. 1564–1596, 2014.
- [23] SUN, M.; LIU, H.; LIU, Y.; QU, J.; LI, J; Graphene-based transition metal oxide nanocomposites for the oxygen reduction reaction. *The Royal Society of Chemistry/Nanoscale*, v. 7, p. 1250–1269, 2015.
- [24] ANTOLINI, E.; Review. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 88, P.1-24, 2009.
- [25] HARK, E.; JAGRR, R., LUST, E.; Effect of Platinum Nanoparticle Loading on Oxygen Reduction at Pt Nanocluster- Activated Microporus-Mesoporus Carbon Support. *Electrocatalysis*. v. 6, P. 242-254, 2015.
- [26] KRUSENBERG, I.; MATISEN, L.; JIANG, H.; HUUPPOLA, M.; KONTTURI, K., TAMMEVESKI, K.; Electrochemical reduction of oxygen on double-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions. *Electrochemistry Communications*. v. 12, P. 920-923, 2010.
- [27] ZENG,L.; ZHAO, T.S; AN, L.; ZHAO, G.; YAN, X.H.; JUNG, C.Y.; J. Graphene-supported platinum catalyst prepared with ionomer as surfactant for anion exchange membrane fuel cells. *Jounal Power Sources*. v. 275, P. 506-515, 2015.
- [28] SAHOO, M.; VINAYAN ,B. P.; RAMAPRABHU, S.; Platinum-decorated chemically modified reduced graphene oxide–multiwalled carbon nanotube sandwich composite as cathode catalyst for a proton exchange membrane fuel cell. *RSC Advances*.v. 4, p. 26140–26148, 2014.
- [29] KOU, R. ; SHAO, Y.; WANG, D.; RD M. H.; KWAK, J. H.; WANG, J.; VISWANATHAN V. V.; WANGC.; LIN, Y.; WANG, Y.; AKSAY, I. A.; LIU, J.; Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for

electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochemistry Communications*. v. 11, p. 954–957, 2009.

[30]. LI, Y.; GAO, W.; CI, L; WANG, C.; AIAYAN, P.M.; Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. *Carbon*, v. 48, p.1124–1130, 2010.

[31] SHARMA, S.; GANGULY, A.; PAPAKONSTANTINO, P. ; MIAO, X.; LI, M.; HUTCHISON, J.L. ; Rapid Microwave Synthesis of CO Tolerant Reduced Graphene Oxide-Supported Platinum Electrocatalysts for Oxidation of Methanol. *Journal. Physical Chemistry C*. v. 114, p.19459–19466, 2010.

[32] WANG, S.; JIANG, S.P.; WANG. X.; Microwave-assisted one-pot synthesis of metal/metal oxide nanoparticles on graphene and their electrochemical applications *Electrochimical Acta*. v.56, p.3338–3344, 2011.

[33] QIU, J.; WANG, G.C; LIANG, R.; XIA, X.H.; YU, H.W. ; Controllable Deposition of Platinum Nanoparticles on Graphene As an Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal Physical Chemistry C*, v.115, p.15639–15645, 2011.

[34] HA, H.W.; KIM, I.Y.; HWANG, S.J.; RUOFF, R.S. ; One-Pot Synthesis of Platinum Nanoparticles Embedded on Reduced Graphene Oxide for Oxygen Reduction in Methanol Fuel Cells. *Electrochemical Solid-State Letters*, v. 14, p. B70–B73, 2011.

[35] SHAO, Y.; ZHANG, S.; WANG, C.; MIE, Z.; LIU, J.; WANG, Y.; LIN. Y; Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. *Journal of Power Sources*. v. 195, p. 4600–4605, 2010.

[36] SPINACÉ, E, V.; DIAS, R. R.; BRANDALISE, M.; LINARDI M.; NETO A. O.; Electro-oxidation of ethanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Ionics*. v. 16, p. 91–95, 2010.

[37] KUMAR, S.M. S.; HERRERO, J, S.; IRUSTA, S.; SCOTT, K.; 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*. v. 647, p. 211–221, 2010.

- [38] ALIEXEYEVA, N.; TAMMEVESKI, K.; CUDERO, A, L.; GULLIÓ, J, S.; FELIU J.M.; Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. v. 55, p. 794–803, 2010.
- [39] LI, M.; ZHOU, W. P.; MARINKOVIC, N.S.; SASAKI, K.; ADZIC, R.R.; The Role of Rhodium and Tin Oxide in the Platinum-based Electrocatalysts for Ethanol Oxidation to CO₂. *Electrochimica Acta*. v. 104, p. 454–461, 2013.
- [40] AJAYAN, P.M.; RAO, C, V.; REDDY, A, L, M.; ISHIKAWA, Y. Synthesis and electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-supported Pt₃Co and Pt₃Cr alloy nanoparticles. *Carbon*. v. 49, p. 931–936, 2011.
- [41] KRUSENBERG, I.; LEÍS, J.; ARULEPP, M.; TAMMEVESKI, K.; Oxygen reduction on carbon nanomaterial-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution *Journal of Solid State Electrochemistry* . v. 14, p. 1269–1277, 2010.
- [42] SUN, K, G.; CHUANG, J. S.; HUR, S, H. Durability Improvement of Pt/RGO Catalysts for PEMFC by Low-Temperature Self-Catalyzed Reduction. *Nanoscale Research Letters*. v. 10, p. 257, 2015.
- [43] SHAO, Y.; ZHANG, S.; WANG, C.; Nie, Z.; LIU J.; WANG, Y.; LIN, Y.; Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction *Journal of Power Sources*. v. 195, p. 4600–4605, 2010.
- [44] GATTIA, D, M.; ANTISARI, M, V.; GIORGI, L.; MARAZZI, R.; PISCOPIELLO, E.; MONTONE, A.; BELLITTO, S.; LICOCIA, S.; TRAVERSA, E.; Study of different carbon supports for catalysts: Fuel Cells Application. *Journal of Power Sources*. v. 194, p. 243–251, 2009.
- [45] GHOSH, A.; BASU, S.; VERMA, A.; Graphene and Functionalized Graphene Supported Platinum Catalyst for PEMFC. *Fuel Cells*. v. 13, p. 355–363, 2013.
- [46] ERYZA G, C.; RODRIGO V. S.; WIDO H, S.; MARCELA M, O.; ALDO J, G, Z.; Dodecanethiol-Stabilized Platinum Nanoparticles Obtained by a Two-Phase

Method: Synthesis, Characterization, Mechanism of Formation, and Electrocatalytic Properties. *Chemistry Materials*. v. 22, p. 360–370 2010.

[47] KUMAR, S.M. S.; HIDYATAÍ, N.; HERRERO, J. S.; IRUSTA, S.; SCOTT, K.; Efficient tuning of the Pt nano-particle mono-dispersion on Vulcan XC-72R by selective pre-treatment and electrochemical evaluation of hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 36, p. 5453-5465, 2011.

[48] ALMEIDA, T.S.; PAIMA, L.M.; ANDRADE, A. R.; Development of Plurimetallic Electrocatalysts Prepared by Decomposition of Polymeric Precursors for EtOH/O₂ Fuel Cell. *Journal of the Brazilian Chemical Society*.v. 23, p. 555-564, 2012.

[49] PARK, S.; SHAO, Y.; WAN, H.; RIEKE, P. C.; VISWANATHAN, V. V.; TOWNE, S. A.; SARAF, L. V.; LIU, J.; LIN, Y.; WANG, Y.; Design of graphene sheets-supported Pt catalyst layer in PEM fuel cells. *Electrochemistry Communications* .v.13, p. 258–261, 2011.

[50] KAKAEI, K.; ZHIANI, M.; A new method for manufacturing graphene and electrochemical characteristic of graphene-supported Pt nanoparticles in methanol oxidation. *Journal of Power Sources*. v. 225, p. 356-363, 2013.

[51] MA, J.; WANG, L.; MU, X.; CAO, Y. Enhanced electrocatalytic activity of Pt nanoparticles supported on functionalized graphene for methanol oxidation and oxygen reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 457, p. 102–107, 2015.

[52] YU, R.; CHEN, L.; LIU, Q.; TAN, K.L.; NG, S.C.; CHAN, H.S.O.; XIU, G.Q.; HOR, T.S.A.; Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification. *Chemistry Materials*. V. 10, p. 718-722, 1998.

[53] HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, P.; MONTEL, M.; OCÓN, P.; DE LA FUENTE, J.L. G.; RODRÍGUEZ, S. G.; ROJAS, S.; FIERRO, J.L.G.; Functionalization of multi-walled carbon nanotubes and application as supports for electrocatalysts in proton-exchange membrane fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.99, p.343–352, 2010.

[54] SUN, K. G.; CHUNG J. S.; HUR, S. H.; Durability Improvement of Pt/RGO Catalysts for PEMFC by Low-Temperature Self-Catalyzed Reduction. *Nanoscale Research Letters*. v. 10, p. 257, 2015.

[55] HIGGINS D.; HOQUE, M, A.; SEO, M, H.; WANG, R.; HASSAN, F.; CHOI, J,Y.; R M.; Yu, A.; ZHANG J.; CHEN, Z.; Development and Simulation of Sulfur-doped Graphene Supported Platinum with Exemplary Stability and Activity Towards Oxygen Reduction. *Advanced Functional Materials*. V. 24, p. 4325-4336, 2014.

[56] VOGGU, R.; DAS, B.; ROUT, C. S.; RAO, C.; Effects of charge transfer interaction of graphene with electron donor and acceptor molecules examined using Raman spectroscopy and cognate techniques. *Journal of Physics: Condensed Matter*.V. 20, p. 215211-215216, 2008.

[57] VINOD, S. S.; SRIDHAR, P.; PITCHUMANI, S.; SHUKLA, A, K.; Prestine and graphitized-MWCNTs as durable chathode-catalyst supports for PEFCs. *Jounal Solid State Electrochemica*. v. 18, p. 1291–1305, 2014.

[58] MORAES, R. A.; MATOS, C. F.; CASTRO, E. G.; SCHREINER, W. H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G.; The Effect of Different Chemical Treatments on the Structure and Stability of Aqueous Dispersion of Iron- and Iron Oxide-Filled Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Jounal of the Brazilian Chemical Society*. V. 22, P.2191-2201, 2011.

[59] DAI, L.; XUE, Y.; QU, L.; CHOI ,H,J.; BAEK, J,B.; Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews*. v. 115, p. 4823–4892, 2015.

[60] CHOI, C, H.; CHUNG, M, W.; KWONA, H, C.; CHUNG, J, H.; WOO S.; Nitrogen-doped graphene/carbon nanotube self-assembly for efficient oxygen reduction reaction in acid media. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 144, p. 760 – 766, 2014.

[61] ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; SOUZA, R.F.B.; RASCIO, D.C. ; SILVA, J.C.M.; CALEGARO, M.L.; GAUBEUR, I.; PAIXÃO, T.R.L.C.; HAMMER, P.; LANZA, M.R.V.; SANTOS, M.C.; A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. *Carbon*. v. 49, p. 2842 –2851, 2011.

- [62] SHAO, Y.; LIU, J.; WANG Y.; LIN, Y.; Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects *Journal of Materials Chemistry* . v. 19, p. 46–59, 2009.
- [63] GORAN, D, V.; MAJA, D, O.; ALEKSANDAR, D, M.; JELENA, R, R.;PETAR S, U.; VELEMIR. R. R.; GOJKOVI, S.; Ethylenediamine-modified multiwall carbon nanotubes as a Pt catalyst support . *Materials Chemistry and Physics*. v. 130, p. 657–664, 2011.
- [64] ONG, A. L.; INGLIS, K. K.; WHELLIGAN, D. K. ; MURPHY, S.; VARCOE, J. R.; Effect of cationic molecules on the oxygen reduction reaction on fuel cell grade Pt/C (20 wt %) catalyst in potassium hydroxide (aq. 1 mol dm⁻³). *Physical Chemistry Chemical Physics*. v. 17, p. 12135, 2015.
- [65] GARCIA, A. C.; TICIANELLI, E.; Investigation of the oxygen reduction reaction on Pt–WC/C electrocatalysts in alkaline media .*Electrochimimica. Acta*. v. 106, p. 453-459, 2013.
- [66] LI, F.; GUO, Y.; WU, T.; LIU, Y.; WANG, W.; GAO, J.; Platinum nano-catalysts deposited on reduced graphene oxides for alcohol oxidation; *Eletrochimica Acta*. V. 111, p. 614-620, 2013.
- [67] NIE,R.;WANG, J.; QIN, Y.; CHEN, P.; HOU, Z.; Platinum supported on reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitroarenes. *Carbon*. v. 50, p. 586-596, 2012.
- [68] KRISTEL, J.; JEKATERINA, K.; PEETER, R.; VAINO, S.; NADEZDA, A. ; KAIDO,T.; Sputter-deposited Pt nanoparticle /multi-walled carbon nanotubecomposite catalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 708, p. 31–38, 2013.
- [69] JI, B., J.; PIL, K.; WOORYOUNG, K.; YOUNGHUN, K.; JONGHEOP, Y. Effect of the preparation conditions of carbon-supported Pt catalyst on PEMFC performance. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 39, p. 135–140, 2009.

- [70] WANG, Z-B ; YIN, G-P ; ZHANG, J. ; SUN, Y-C; SHI, P-F.; Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt–Ru–Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell. *Journal Power Sources*. v.160, p. 3961-3968, 2006.
- [71] NIU, J. J.; WANG, J. N.; Activated carbon nanotubes-supported catalyst in fuel cells. *Electrochimical Acta*. v. 53, p. 8058–8063, 2008.
- [72] LI, W.; LIANG, C.; ZHOU, W.; QIU, J.; ZHOU, Z.; SUN, G.; XIN, Q.; Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells *Journal. Physical Chemistry B*. v. 107, p. 6292-6299, 2003.
- [73] TANG, Q.; JIANG, L.; JIANG, Q.; WANG, S.; SUN, G.; Enhanced activity and stability of a Au decorated Pt/PdCo/C electrocatalyst toward oxygen reduction reaction. *Electrochimical Acta*. v. 77, p. 104 – 110, 2012.
- [74] SANTOS, L.G.R.A.; OLIVEIRA, C.H.F.; MORAES, I.R.;TICIANELLI, E.A.. Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt–Ni/C prepared by a microemulsion method. *J. Electroanal.Chem*. v. 596, p. 141–148, 2006.
- [75] MURTHI, V.S.; URIAN, R.C. ; MUKERJEE, S.; Oxygen Reduction Kinetics in Low and Medium Temperature Acid Environment: Correlation of Water Activation and Surface Properties in Supported Pt and Pt Alloy Electrocatalysts. *Journal. Physical. Chemistry. B*. v. 108, p. 11011-11023, 2004.
- [76] ERIKSSON, S.; NULÉN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNEY, M.; Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*. v. 265, p. 207-219, 2004.
- [77] TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. *Eletroquímica: Princípios e aplicações*. 2.ed. São Paulo: Editora da universidade de São Paulo, p. 167-176, 2005.
- [78] LAI, X. F. ; GOOMAM D.W. Structure-activity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM. *Journal of Molecular Catalysis: A*, v. 162, p. 33-50, 2000.

- [79] ALIVISATOS, A. P.; Nanocrystals: building blocks for modern materials design, *Endeavour*. v. 21, p. 56-60, 1997.
- [80] YANG, J., LEE, J. Y.; TOO, H-P.; Size effect in thiol amine binding to small nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*. v. 571, p. 206-210, 2006.
- [81] YANG, J., LEE, J. Y., DEIVARAGE, T. C., TOO, H-P., A highly phase transfer method for preparing alkylamine-stabilized Ru, Pt and Au nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 277, p. 95-99, 2004.
- [82] RANDVIIR, E. P.; BANKS C. E.; The Oxygen Reduction Reaction at Graphene Modified Electrodes. *Electroanalysis*. v. 26, p. 76 – 83, 2014.
- [83] QIAO, J.; XU, L.; DING, L.; SHI, P.; ZHANG, L.; BAKER, R.; ZHANG, J.; Effect of KOH Concentration on the Oxygen Reduction Kinetics Catalyzed by Heat-Treated Co-Pyridine/C Electrocatalysts *International Journal of Electrochemical science*. v. 8, p. 1189 – 1208, 2013.
- [84] ZOSKI G.C. (Ed) *Handbook of Electrochemistry*, 1th ed., Elsevier, Amsterdam, 2007.