

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

RUDYERE NASCIMENTO SILVA

OBTENÇÃO DE CATALISADORES COM ESTRUTURA CORE-SHELL PARA
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO

Manaus – AM
2016

RUDYERE NASCIMENTO SILVA

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES COM ESTRUTURA CORE-SHELL PARA
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração: Energia.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

Manaus – AM

2016

Ficha catalográfica

(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

S586o Silva, Rudyere Nascimento
Obtenção de catalisadores com estrutura core-shell para aplicação na reação de redução de oxigênio / Rudyere Nascimento Silva. 2016
97 f.: 31 cm.

Orientador: Raimundo Ribeiro Passos
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Células a Combustível. 2. PEMFCs. 3. Reação de Redução de Oxigênio. 4. Catalisadores Core-Shell. I. Passos, Raimundo Ribeiro II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa Heloide de Lima Cavalcante por todo amor, companheirismo, ajuda e compreensão a mim prestados durante toda esta empreitada.

“O temor do Senhor ensina a sabedoria,
e a humildade antecede a honra.”

Provérbios 15:33 – Bíblia (versão NVI)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e por ter me proporcionado todas as condições físicas e intelectuais necessárias para a execução deste trabalho.

À minha esposa Heloide de Lima Cavalcante pelo amor, companheirismo e apoio a mim dedicados.

À minha mãe Ivete Souza do Nascimento e meu pai Rudvan Ferreira Silva.

À Universidade Federal do Amazonas e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais pela oportunidade concedida.

Ao Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos pela orientação prestada durante a execução deste trabalho.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Energia da UFAM e aos colegas de laboratório que de alguma forma me prestaram auxílio durante a realização deste trabalho, em especial aos pesquisadores Vanessa Araújo, Vera Marinho, Francisco Dorian, Raquel Lima, João Martins e Jéssica Gualberto.

Ao Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Souza por seu valioso auxílio durante a realização da etapa experimental deste trabalho.

Aos colegas de turma Carla Dias e Eliomar Passos pelo companheirismo demonstrado durante o curso.

Ao técnico de laboratório Alfredo Santarém Alexandrino pelo auxílio prestado durante a etapa experimental.

Ao Dr. Leandro Aparecido Pocrifka e ao Dr. Emerson da Costa Rios por suas disponibilidades em participar da banca avaliadora deste trabalho e por suas estimadas contribuições para o aprimoramento deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas pela bolsa de estudos concedida.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível.	19
Figura 2 – Esquema simplificado de um sistema de célula a combustível do tipo PEMFC.	22
Figura 3 – Estrutura polimérica da membrana de Nafion. As três regiões consistem em: A) cadeia estrutural de flúor-carbono; B) região interfacial relativamente de grande volume vazio fracionado contendo algumas cadeias laterais pendentes, um pouco de água e os grupos sulfato; C) regiões de aglomerados.	23
Figura 4 – Seção transversal de um MEA; a) Visão geral do conjunto eletrodo-membrana; b) EDG: formado pela camada catalisadora e camada difusora de gás.	24
Figura 5 – Esquema simplificado para as possíveis rotas reacionais da RRO.	27
Figura 6 – Possíveis mecanismos reacionais para a reação de redução de oxigênio de acordo com o modelo de adsorção na superfície catalítica.	28
Figura 7 – Representação de um catalisador com estrutura <i>core-shell</i>	31
Figura 8 – Método para obtenção de monocamada de Pt em catalisadores com estrutura <i>core-shell</i> reportado pelo grupo do pesquisador Adzic.	32
Figura 9 – Síntese de catalisador contendo Pt e Co com estrutura <i>core-shell</i> reportada por Kristian et al. (2010).	33
Figura 10 – Processo de obtenção do catalisador Pt-Cu/C com estrutura <i>core-shell</i> obtido por Mani et al. (2008).	34
Figura 11 – Método de obtenção de estrutura <i>core-shell</i> descrito por Mayrhofer et al. (2009), a partir de uma liga de Pt-Co.	35

Figura 12 – Representação esquemática do processo de obtenção de nanoestruturas <i>core-shell</i> pelo método de redução química coloidal sequencial.	36
Figura 13 – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada durante as medições de voltametria cíclica e eletrodo de disco rotatório.	43
Figura 14 – Método de deposição do catalisador sobre o eletrodo de trabalho.	44
Figura 15 – Equipamento utilizado para medições de eletrodo de disco rotatório. Modelo: AFMSRCE; fabricante: Pine Research Instrumentation.	45
Figura 16 – Ampliação do compartimento principal da célula eletroquímica utilizada nas medidas de eletrodo de disco rotatório.	45
Figura 17 – Comparação dos difratogramas dos catalisadores de Pt/C, SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C.	46
Figura 18 – Comparação dos picos de difração do plano 111 da Pt para os catalisadores de Pt/C, SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C.	49
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos de SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N ₂ ; velocidade de varredura: 50 mV.s ⁻¹	51
Figura 20 – Voltamogramas cíclicos de SnO ₂ @Pt/C e Pt/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N ₂ ; velocidade de varredura: 50 mV.s ⁻¹	53
Figura 21 – Comparação dos voltamogramas cíclicos de SnO ₂ /C e Vulcan XC-72. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N ₂ ; velocidade de varredura: 50 mV.s ⁻¹	54
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos de Ni@Pt/C e Pt/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N ₂ ; velocidade de varredura: 50 mV.s ⁻¹	55
Figura 23 – Voltamograma cíclico de Ni/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N ₂ ; velocidade de varredura: 50 mV.s ⁻¹	56

Figura 24 – Voltamogramas cíclicos de NiSn@Pt/C e Pt/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N ₂ ; velocidade de varredura: 50 mV.s ⁻¹	56
Figura 25 – Picos de redução de óxidos de SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C, NiSn@Pt/C e Pt/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N ₂ ; velocidade de varredura: 50 mV.s ⁻¹	58
Figura 26 – Curvas de polarização de Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; rotações: 200, 400, 900, 1600 e 2500 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	59
Figura 27 – Curvas de polarização de SnO ₂ @Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; rotações: 200, 400, 900, 1600 e 2500 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	59
Figura 28 – Curvas de polarização de Ni@Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; rotações: 200, 400, 900, 1600 e 2500 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	59
Figura 29 – Curvas de polarização de NiSn@Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; rotações: 200, 400, 900, 1600 e 2500 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	59
Figura 30 – Comparação das curvas de polarização para RRO dos catalisadores <i>core-shell</i> SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C com as amostras de Vulcan XC-72 e Pt/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	60
Figura 31 – Comparação das curvas de polarização de Pt/C, SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	61
Figura 32 – Comparação das atividades específicas (j _k) de Pt/C, SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	62

Figura 33 – Comparação das atividades específicas (j_k) em 0,90 V para os catalisadores de Pt/C, SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	62
Figura 34 – Gráficos de Koutecky-Levich para Pt/C, SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C.	66
Figura 35 – Diagramas de Tafel para RRO sobre os catalisadores de Pt/C, SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C em eletrólito de KOH 1,0M saturado com O ₂ . Rotação: 1600 rpm.	67
Figura 36 – Diagramas para a determinação da ordem de reação da RRO para os catalisadores de Pt/C, SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C em eletrólito de KOH 1,0M saturado com O ₂	69
Figura 37 – Decréscimo da densidade de corrente observado logo após a região controlada por difusão ser atingida nas curvas de polarização de NiSn@Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; rotações: 200, 400, 900, 1600 e 2500 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	70
Figura 38 – Curvas de polarização de Pt/C para RRO com ausência e presença de metanol. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; Concentração de CH ₃ OH: 0,1 mol.L ⁻¹ ; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	72
Figura 39 – Curvas de polarização de SnO ₂ @Pt/C para RRO com ausência e presença de metanol. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; Concentração de CH ₃ OH: 0,1 mol.L ⁻¹ ; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	72
Figura 40 – Curvas de polarização de Ni@Pt/C para RRO com ausência e presença de metanol. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; Concentração de CH ₃ OH: 0,1 mol.L ⁻¹ ; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	72
Figura 41 – Curvas de polarização de NiSn@Pt/C para RRO com ausência e presença de metanol. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O ₂ ; Concentração de CH ₃ OH: 0,1 mol.L ⁻¹ ; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s ⁻¹	72

Figura 42 – Comparação entre os curvas de polarização para os catalisadores Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C para RRO na presença de metanol. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O₂; Concentração de CH₃OH: 0,1 mol.L⁻¹; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s⁻¹. 74

Figura 43 – Influência da presença de metanol sobre o início da RRO para os catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O₂; Concentração de CH₃OH: 0,1 mol.L⁻¹; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s⁻¹. 75

Figura 44 – Comparação das atividades específicas (j_k) em 0,90 V para os catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C na presença e ausência de metanol. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O₂; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s⁻¹. 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de células a combustível e principais características: temperatura de operação, eficiência, exemplos de aplicações, vantagens e desvantagens.	21
Tabela 2 – Características estruturais dos catalisadores de Pt/C, SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C.	48
Tabela 3 – Valores de área superficial eletroativa calculados para os catalisadores de Pt/C, SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C.	52
Tabela 4 – Tabela comparativa das atividades específicas e atividades mássicas para os catalisadores de SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C e catalisador comercial Pt-ETEK.	63
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos da RRO sobre os catalisadores em estudo: número de elétrons transferidos por molécula de O ₂ , ordem de reação e coeficientes de Tafel...	70
Tabela 6 – Tabela comparativa das atividades específicas e atividades mássicas para os catalisadores de SnO ₂ @Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C e catalisador comercial Pt-ETEK na catálise da redução de O ₂ na presença de metanol.	77

LISTA DE SIGLAS

RRO = Reação de Redução de Oxigênio

PEMFC = Célula a Combustível de Eletrólito Polimérico

AFC = Célula a Combustível Alcalina

PAFC = Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

MCFC = Célula a Combustível de Carbonato Fundido

SOFC = Célula a Combustível de Óxido Sólido

MEA = conjunto eletrodo-membrana-eletrodo

PTFE = politetrafluoretileno

EDGs = Eletrodos de difusão de gás

MC = monocamada

NP = nanopartícula

UPD = underpotencial deposition

EG = etileno glicol

ERH = Eletrodo Reversível de Hidrogênio

DMFC = Célula a Combustível de Metanol Direto

SUMÁRIO

RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	16
1 INTRODUÇÃO.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	19
2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO.....	22
2.2.1 Membrana polimérica.....	23
2.2.2 Eletrodos de difusão de gás (EDGs)	23
2.2.3 Desempenho de uma PEMFC.....	25
2.3 REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO.....	26
2.3.1 Aspectos Gerais da RRO.....	26
2.3.2 Eletrocatalise da RRO.....	29
2.3.2.1 Utilização de platina na catálise da RRO.....	29
2.3.2.2 Utilização de catalisadores core-shell para RRO.....	30
3 OBJETIVOS.....	38
3.1 GERAL.....	38
3.2 ESPECÍFICOS.....	38
4 METODOLOGIA.....	39
4.1 ETAPAS ANTERIORES À SÍNTESE.....	39
4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	40
4.2.1 Síntese de $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$	40
4.2.2 Síntese de $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$	40
4.2.3 Síntese de $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$	41
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	42
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ANÁLISE DE ATIVIDADE PARA A RRO.....	42
4.4.1 Voltametria Cíclica.....	42
4.4.2 Eletrodo de Disco Rotatório.....	44

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	46
5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	50
5.3 ATIVIDADE CATALÍTICA PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO.....	58
5.4 ATIVIDADE NA PRESENÇA DE METANOL.....	71
 6 CONCLUSÃO.....	 78
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 80

RESUMO

Recentemente, catalisadores à base de Pt com estrutura do tipo *core-shell* demonstraram-se como alternativas promissoras na catálise da reação de redução de oxigênio (RRO) ao mesmo tempo que proporcionaram redução significativa deste metal nobre em sua composição. Este trabalho teve como objetivo a obtenção de catalisadores com este tipo de estrutura para então investigar suas atividades frente à RRO. O método de síntese empregado foi a redução química sequencial, na qual primeiramente obteve-se nanopartículas de metais menos nobres através da redução de seus precursores com NaBH_4 . Estas nanopartículas atuaram como núcleos para um posterior recobrimento de Pt pela redução de seu precursor através da utilização de ácido ascórbico. Os catalisadores escolhidos para a síntese foram $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C . As análises de difração de raios-X e voltametria cíclica revelaram indícios de que estruturas do tipo *core-shell* foram obtidas na síntese destes catalisadores. As análises de eletrodo de disco rotatório, por sua vez, mostraram que a maior atividade para a redução de O_2 foi atribuída ao catalisador de NiSn@Pt/C , ultrapassando, inclusive, cerca de 82% a atividade apresentada pelo catalisador comercial Pt/C (E-TEK). Entretanto, Ni@Pt/C apresentou-se como o catalisador de menor atividade dentre os estudados. Considerando a atividade frente à RRO na presença de metanol, os catalisadores com estrutura *core-shell* sintetizados apresentaram maior tolerância ao álcool principalmente em baixos valores de sobrepotenciais. O catalisador de NiSn@Pt/C continuou a exibir a maior atividade para a RRO, desta vez na presença de metanol. O mesmo demonstrou-se amplamente superior à Pt/C, aos demais catalisadores *core-shell* e à Pt/C (E-TEK), apresentando atividade na presença de metanol quatro vezes maior que o catalisador comercial.

Palavras-chave: Células a Combustível, PEMFCs, Reação de Redução de Oxigênio, Catalisadores *Core-Shell*

ABSTRACT

Recently, Pt-based catalysts with core-shell structure have been shown to be an alternative promising in the catalysis of the oxygen reduction reaction (RRO), providing a significant reduction of this noble metal in its composition. This work had as objective the obtaining of electrocatalysts with this type of structure to investigate its activities in front of the RRO. The synthesis method employed was sequential chemical reduction, in which nanoparticles of less noble metals were first obtained by the reduction of their precursors with NaBH_4 . These nanoparticles acted as nuclei for further Pt coating by reducing with ascorbic acid. The catalysts chosen for the synthesis were $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$, Ni@Pt/C and NiSn@Pt/C . X-ray diffraction and cyclic voltammetry revealed evidence that core-shell structures were obtained in the synthesis of these electrocatalysts. The rotating disk electrode analyzes, in turn, showed that the highest activity for O_2 reduction was attributed to the NiSn@Pt/C catalyst, even exceeding in about 82% the activity of the commercial Pt/C catalyst (E-TEK). However, Ni@Pt/C was the catalyst of lower activity among the electrocatalysts. Considering the RRO activity in the presence of methanol, the catalysts with core-shell structure synthesized presented higher tolerance to alcohol, especially in low overpotential values. The NiSn@Pt/C catalyst continued to exhibit the highest activity for the RRO, this time in the presence of methanol. It was shown to be broadly superior to Pt/C, to the other core-shell and Pt/C (E-TEK) catalysts, with activity in the presence of methanol four times higher than the commercial catalyst.

Keywords: Fuel Cells, PEMFCs, Oxygen Reduction Reaction, Catalysts Core-Shell

1 INTRODUÇÃO

Na presente época, o desenvolvimento tecnológico, econômico e social de qualquer sociedade se baseia no elevado consumo de energia, acarretando, assim, sérios custos socioambientais. Com este cenário, é de fundamental importância o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias que utilizem fontes renováveis de energia, com melhores eficiências e baixos impactos ambientais (GONZALEZ, 1999; SONG, 2002; ZUCARO et al., 2013; BALL e WEEDA, 2015).

Neste contexto, as células a combustível aparecem como alternativa promissora para obtenção de energia limpa, pois utilizam fontes renováveis durante seu funcionamento, não emitem praticamente nenhum poluente tóxico e apresentam grande eficiência, podendo ser aplicadas como fontes de energia elétrica tanto para sistemas estacionários e móveis quanto para dispositivos portáteis (HIRSCHENHOFER et al., 1998; LARMINIE e DICKS, 2003; TICIANELLI et al., 2005).

Wendt et al. (2000) e Raza et al. (2016) demonstram que elas são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e possuem diferentes aplicações. Dentre os principais tipos de células a combustível, as células do tipo PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* ou *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) têm características de aplicações mais versáteis (WANG et al., 2011; SOPIAN e DAUD, 2006; ZUCARO et al., 2013). De forma básica, seu funcionamento se dá pela oxidação de um combustível, em especial o hidrogênio gasoso, no eletrodo negativo (chamado ânodo) e pela redução de oxigênio no eletrodo positivo (chamado cátodo). O funcionamento desta célula é garantido pela alimentação contínua destes gases e pela utilização de catalisadores para ambas as reações (TOPLER e LEHMANN, 2014; PU, 2014).

Nas pesquisas envolvendo as reações que ocorrem nos eletrodos das células, a reação de redução de oxigênio (RRO) exige atenção especial. Isto porque é uma reação que apresenta cinética lenta, o que a torna um dos fatores limitantes no desempenho de uma PEMFC (YEAGER, 1984; LEE et al., 2013; VIGNAROOBAN et al., 2015). Sendo assim, o desenvolvimento de catalisadores que melhorem o desempenho desta reação no eletrodo é imprescindível para a aplicação desta tecnologia. E neste ponto, sabe-se que a platina (Pt) tem demonstrado melhor desempenho na catálise da RRO. Porém, o alto custo envolvendo a utilização deste metal nobre torna esta tecnologia menos acessível, sendo necessário, portanto, que os catalisadores a serem desenvolvidos utilizem quantidades de Pt cada vez menores e mesmo assim apresentem bom desempenho (LEE et al., 2015; QIAO e LI, 2011).

Neste intuito, pesquisas envolvendo a busca por melhores catalisadores e com quantidades menores de Pt estão sendo desenvolvidas há décadas. O principal artifício é a utilização de ligas de Pt com metais menos nobres (por exemplo: Co, Ni, Sn, Cu, Cr, V, entre outros) como catalisadores para a RRO. Estes têm proporcionado melhorias na atividade catalítica e consequente diminuição do teor de Pt, tornando-os alternativas atraentes (KRISTIAN et al., 2010; BOGDANOVSKAYA e TARASEVICH, 2011). Além disso, recentemente tem surgido um novo conceito de arquitetura para catalisadores utilizados em PEMFCs, que são nanopartículas com estrutura do tipo *core-shell* (em português: casca-núcleo) (ADZIC et al., 2007; OEZASLAN et al., 2013; XU e ZHANG, 2014).

A utilização de metais de transição para compor um núcleo a ser revestido por uma camada de Pt tem atraído bastante atenção, pois este modelo tem como intuito diminuir significativamente a quantidade de Pt a ser utilizada, com a consequente redução do custo do catalisador. E além do mais, dados experimentais comprovam que a combinação de Pt com metais de transição proporcionam maior atividade catalítica em comparação com a Pt pura (JUNG et al., 2014; LEE et al., 2013).

Em seus trabalhos de revisão, Singh et al. (2014), Shao et al. (2016) e Oezaslan et al. (2013) citam diferentes combinações de Pt com outros metais em catalisadores com estrutura *core-shell* para aplicação na RRO, dentre os quais estão Pt-Cu, Pt-Co, Pt-Ni, entre outros. Também são relacionados os principais métodos para obtenção de catalisadores com esta arquitetura, os quais são: i) depositar camadas de Pt sobre um substrato metálico previamente sintetizado; ii) remover, de forma seletiva, da superfície um dos componentes de uma liga precursora uniforme; iii) tratar e investigar condições experimentais nas quais um metal presente em uma liga uniforme apresente maior tendência em migrar para o interior ou para a superfície da liga. Estas técnicas têm como objetivo em comum a obtenção de materiais com superfícies ricas em Pt, todavia apresentando um interior composto majoritariamente por metais menos nobres.

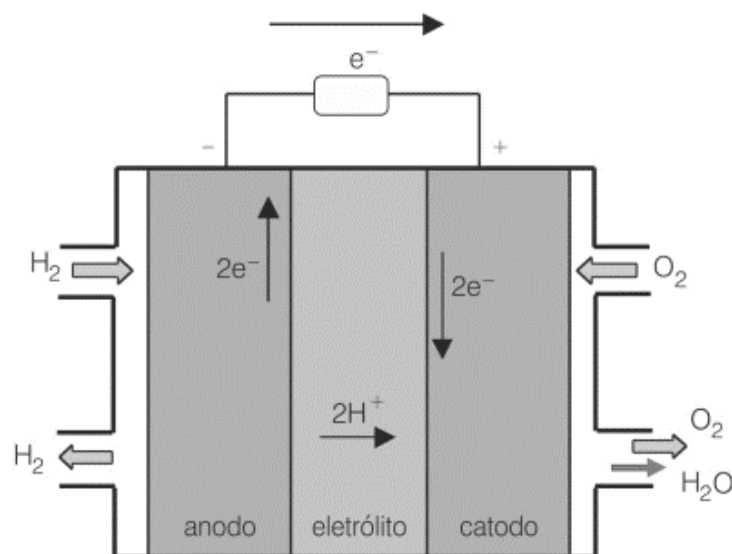
Este trabalho, por sua vez, tem como objetivo a aplicação de um dos métodos que tem sido bastante utilizado na obtenção de catalisadores com estrutura *core-shell*, o método de deposição de uma camada de Pt sobre um núcleo previamente sintetizado e formado por metais menos nobres. Neste método, a primeira etapa da síntese consiste na obtenção de nanopartículas do metal menos nobre a ser utilizado para compor o *core* (núcleo) através da redução de seu precursor. Em sequência, é realizada a adição do precursor de Pt em conjunto com um agente redutor mais fraco para que ocorra a redução de Pt e a sua consequente deposição sobre o núcleo (SILVA et al., 2010; OEZASLAN et al., 2013).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos que geram energia elétrica a partir de reações eletroquímicas que ocorrem em seu interior. O esquema básico de uma célula a combustível (Figura 1) consiste em um eletrólito em contato com um eletrodo negativo e outro eletrodo positivo, ânodo e cátodo, respectivamente. Seu funcionamento baseia-se na oxidação do gás hidrogênio (H_2) no ânodo ao mesmo tempo em que ocorre a redução do oxigênio gasoso (O_2) no cátodo. Este é o modo de operação mais comum. Porém, há alguns casos nos quais se utilizam álcoois de baixo peso molecular (metanol e etanol, por exemplo) ao invés de hidrogênio, e outros em que o sistema é alimentado com ar atmosférico em substituição ao oxigênio puro (HIRSCHENHOFER et al., 1998; LARMINIE e DICKS, 2003; EG&G, 2010; PIELA e MITZEL, 2015).

Figura 1 – Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível.



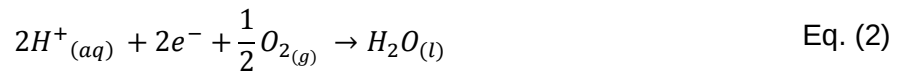
Fonte: adaptado de GOMES, 2013.

No esquema básico de funcionamento de uma célula a combustível demonstrado na Figura 1, observa-se que a reação de oxidação de H_2 (Equação 1) gera íons H^+ , os quais são transportados pelo eletrólito até o cátodo.

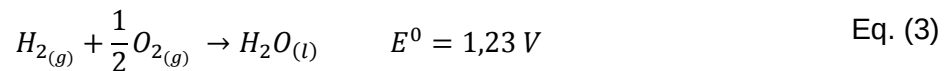


Conforme também pode ser notado na Figura acima, os elétrons liberados nesta reação circulam por um circuito externo realizando trabalho elétrico.

No eletrodo oposto, por sua vez, ocorre a redução de O_2 com a chegada simultânea dos íons H^+ transportados através do eletrólito e dos elétrons através do condutor elétrico externo resultando, assim, na formação de água (Equação 2).

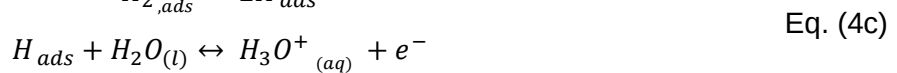


De forma sucinta, a reação global para o funcionamento de uma célula a combustível, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser descrita da seguinte forma (HIRSCHENHOFER et al., 1998; LARMINIE e DICKS, 2003; EG&G, 2010; STRASSER e KUHLE, 2016):



Destaca-se que as quebras das moléculas de H_2 e O_2 , por ocorrerem na interface eletrodo/eletrólito, tratam-se de reações heterogêneas que necessitam, portanto, do auxílio de um catalisador (WENDT et al., 2000).

O efeito catalítico no ânodo resume-se na ruptura por adsorção química da molécula de H_2 . As etapas (4a), (4b) e (4c), mostradas a seguir, descrevem como este processo deve ocorrer (APPLEBY e FOULKES, 1989).



Já no cátodo, as etapas envolvidas na redução de oxigênio são significativamente mais complicadas. A catálise desta reação favorece o enfraquecimento da ligação oxigênio-oxigênio por adsorção química da molécula de O_2 . Contudo, além de conduzir à formação de H_2O , conforme demonstrado na Equação 2, este processo também pode levar à formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como produto intermediário da reação. Em suma, o mecanismo pelo qual a redução de oxigênio será executada dependerá do tipo de eletrólito e do catalisador a serem utilizados na célula (KINOSHITA, 1992). Maiores detalhes sobre esta reação serão posteriormente explanados.

Resumidamente, as células a combustível são classificadas em cinco grandes categorias de acordo com o eletrólito utilizado. A Tabela 1 mostra de forma concisa as principais características dos diferentes tipos de células e algumas das aplicações mais comuns (SOPIAN e DAUD, 2005; HIRSCHENHOFER et al., 1998; LARMINIE e DICKS, 2003; EG&G, 2010; RAZA et al., 2016).

Tabela 1 – Tipos de células a combustível e principais características: temperatura de operação, eficiência, exemplos de aplicações, vantagens e desvantagens.

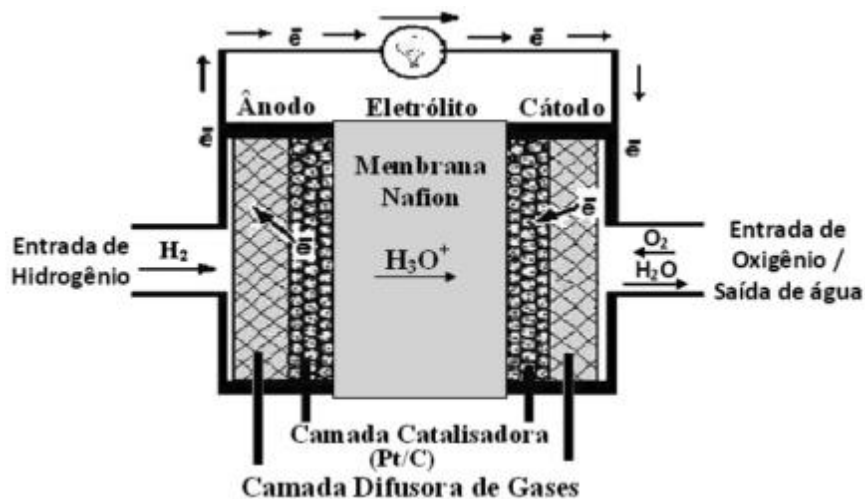
Célula a Combustível	Temperatura (°C)	Eficiência (%)	Exemplos de Aplicação	Principais Vantagens	Principais Desvantagens
Alcalinas (AFC)	50 – 90	50 – 70	Aplicações espaciais	Alta eficiência	Intolerância a CO, problemas com corrosão e alto custo
Eletrólito polimérico (PEMFC)	60 – 100	40 – 50	Veículos e equipamentos portáteis	Alta densidade de potência, baixa temperatura de operação	Intolerância a CO e alto custo
Ácido fosfórico (PAFC)	175 – 220	40 – 45	Aplicações estacionárias com potência variando entre 100 kW a alguns MW	Tolerante ao CO contido nos gases de alimentação	Baixa densidade de potência, problemas com corrosão e possibilidade de envenenamento por enxofre
Carbonato fundido (MCFC)	600 – 650	50 – 60	Aplicações estacionárias em larga escala (centenas de kW), podendo ser combinado com ciclo de potência a vapor	Alta eficiência e tolerante ao CO contido nos gases de alimentação	Alta temperatura de operação, grande desgaste dos componentes, possibilidade de envenenamento por enxofre
Óxido sólido (SOFC)	800 – 1000	50 – 60	Aplicações estacionárias em larga escala (centenas de kW), podendo ser combinado com ciclo de potência a vapor	Alta eficiência e a possibilidade de aplicação de combustível fóssil como oxidante, tolerante ao CO contido nos gases de alimentação	Alta temperatura de operação, grande desgaste dos componentes, possibilidade de envenenamento por enxofre

2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO

Dentre os vários tipos existentes, as células a combustível do tipo PEM têm atraído grande atenção. Ela foi primeiramente desenvolvida pela empresa General Electric (G&E) nos Estados Unidos por volta do ano de 1960 para ser utilizada nos primeiros veículos espaciais tripulados da NASA. Contudo, atualmente suas aplicações abrangem a utilização em veículos, equipamentos e dispositivos portáteis, entre outros (WANG et al. 2011; SCOTT e SHUKLA, 2004; PU, 2014).

A Figura 2 mostra um esquema simplificado para o funcionamento de uma PEMFC, onde nota-se um funcionamento semelhante àquele demonstrado para a representação da Figura 1, com a peculiaridade de exibir uma membrana de Nafion como condutora de prótons e camadas de difusão de gás nas estruturas dos eletrodos.

Figura 2 – Esquema simplificado de um sistema de célula a combustível do tipo PEMFC.



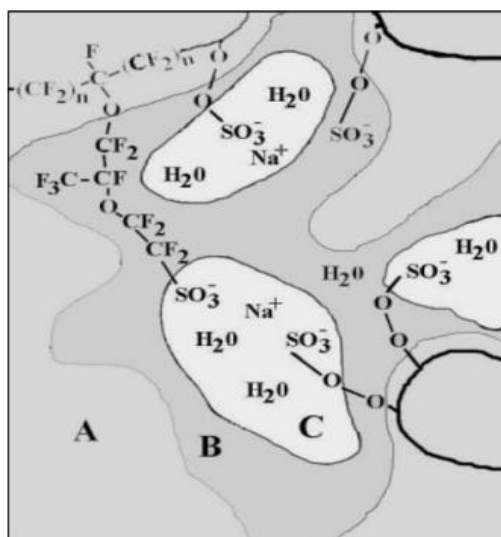
Fonte: adaptado de FERNANDES et al., 2012.

Neste dispositivo, o conjunto eletrodo-membrana-eletrodo, também conhecido como MEA (*Membrane Electrodes Assembly*), é considerado o principal componente da célula, pois é nele que ocorre a transformação de energia química em energia elétrica através das reações de oxidação do combustível (H_2) e redução do comburente (O_2). Em sua forma mais simples, o MEA apresenta três subcomponentes: uma membrana trocadora de prótons (Nafion) e dois eletrodos (ânodo e cátodo), também chamados de eletrodos de difusão de gás (EDGs) (PASSOS, 2005; FERNANDES et al., 2012; PU, 2014; TOPLER e LEHMANN, 2014).

2.2.1 Membrana polimérica

O eletrólito utilizado neste tipo de célula é uma membrana polimérica condutora de íons (Nafion) ao invés de soluções alcalinas ou ácidas. A membrana possui boa estabilidade química e térmica e consiste de uma cadeia de politetrafluoretileno (PTFE) com uma pequena porcentagem de grupos ácidos sulfônicos terminais. O PTFE forma uma região hidrofóbica cercada por zonas hidrofílicas formadas por aglomerados de grupos de ácidos sulfônicos (Figura 3). São estes que proporcionam uma alta condutividade protônica durante o funcionamento da célula. É válido ressaltar que, para o melhor desempenho da célula, é necessária a presença de água para que a membrana consiga exercer uma boa condutividade iônica (PASSOS, 2001; SCOTT e SHUKLA, 2004; TOPLER e LEHMANN, 2014).

Figura 3 – Estrutura polimérica da membrana de Nafion. As três regiões consistem em: A) cadeia estrutural de flúor-carbono; B) região interfacial relativamente de grande volume vazio fracionado contendo algumas cadeias laterais pendentes, um pouco de água e os grupos sulfato; C) regiões de aglomerados.



Fonte: SCOTT e SHUKLA, 2004.

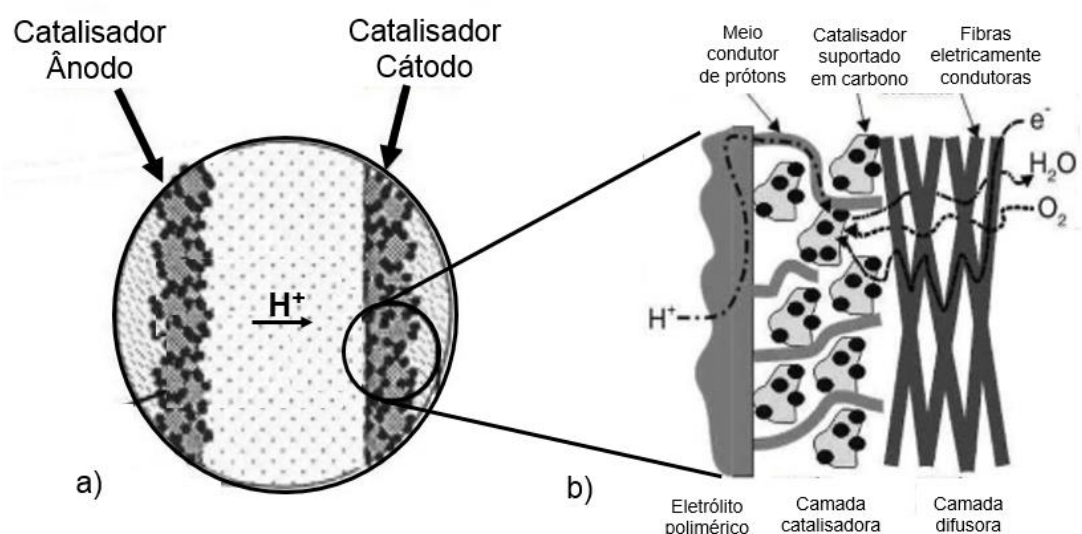
2.2.2 Eletrodos de difusão de gás (EDGs)

Os EDGs são constituídos por dois elementos principais: camada difusora de gás e camada catalisadora. Possuem estrutura porosa condutora de elétrons e sua principal função consiste na maximização da interface trifásica gás-líquido-sólido, com a finalidade de proporcionar considerável aumento na velocidade dos processos eletródicos. Por isso, eles

são indispensáveis para que o funcionamento de uma PEMFC ocorra de modo satisfatório, pois tratam-se de eletrodos com alta área ativa onde ocorre a difusão dos reagentes na fase gasosa com o objetivo de alcançar o sítio eletrocatalítico (TICIANELLI et al., 2005; APPLEBY e FOULKES, 1989; VIGNAROOBAN et al., 2015; FERNANDES et al., 2012).

Na Figura 4, a seguir, tem-se a representação da seção transversal de um MEA, seguida pela vista ampliada de um dos EDGs. Dá-se o destaque à região na qual estão em contato a membrana polimérica, a camada catalisadora e a camada difusora.

Figura 4 – Seção transversal de um MEA; a) Visão geral do conjunto eletrodo-membrana; b) EDG: formado pela camada catalisadora e camada difusora de gás.



Fonte: adaptado de FERNANDES, 2009.

A camada difusora de gás tem características hidrofóbicas e possui a função básica de proporcionar melhor distribuição do gás reagente (H_2 ou O_2), facilitando, assim, a adsorção deste na superfície do catalisador. Além disso, atua na remoção de produtos e conecta a camada catalisadora aos circuitos elétricos externos. Ela é composta por materiais porosos e eletricamente condutores, entre os quais podem ser destacados tecido ou papel de carbono como substrato e pó de carbono, em especial Vulcan. Devido à baixa solubilidade dos gases reagentes, para o bom funcionamento das células a combustível, é indispensável o uso de difusores de gás com elevada área superficial (PASSOS, 2001; TICIANELLI et al., 2005; FERNANDES et al., 2012).

Já a camada catalisadora é quem promove a reação eletroquímica e por esse motivo a área eletroquimicamente ativa que essa camada apresenta é um dos principais fatores que influencia na eficiência da célula. Ela é composta, geralmente, por platina (Pt) nanoestruturada

e suportada em carbono (Pt/C) de alta área superficial. Além disso, a utilização do próprio material da membrana (Nafion) na composição do eletrodo permite não só a redução da carga de Pt, mas também a maximização da interface eletrodo/eletrólito, diminuindo o sobrepotencial de ativação.

A camada catalisadora pode ser aplicada diretamente sobre a camada difusora ou sobre o eletrólito polimérico (membrana de Nafion), dependendo do método de produção adotado. As diferenças entre metodologias para o preparo podem conferir diferentes desempenhos aos MEAs resultantes (PU, 2014; SCOTT e SHUKLA, 2004; FERNANDES et al., 2012).

Apesar da grande quantidade de estudos realizados nas últimas décadas envolvendo a fabricação de EDGs com diferentes materiais, os eletrodos hidrofóbicos de carbono poroso com catalisador à base de Pt têm permanecido como as melhores alternativas para aplicação em PEMFCs (HOLTON e STEVENSON et al., 2013; XU e ZHANG, 2014; VIGNAROOBAN et al., 2015; LEE et al., 2015).

2.2.3 Desempenho de uma PEMFC

Em geral, o desempenho de uma PEMFC pode ser limitado por perdas relacionadas à membrana, aos eletrodos e ao sistema eletro/eletrônico. Perdas significativas são originadas de: i) envenenamento do catalisador anódico, particularmente quando se usa hidrogênio produzido por reforma; ii) condutividade protônica limitada na camada catalisadora dos eletrodos; iii) permeabilidade efetiva limitada do oxigênio ou hidrogênio na camada catalisadora do eletrodo e iv) limitação difusional do gás na camada difusora do eletrodo. Portanto, para um bom desempenho de uma PEMFC é necessária a manutenção da estabilidade das condições de operação (SPRINGER et al., 1996; SCOTT e SHUKLA, 2004; TICIANELLI et al., 2005).

Outro fator que afeta significativamente o desempenho de uma PEMFC é a cinética reacional lenta da reação de redução de oxigênio (RRO). Apesar de todos os esforços, os desafios da complexidade cinética da RRO e da necessidade de superação de uma barreira de energia de ativação significativa ainda permanecem e requerem o desenvolvimento de catalisadores alternativos eficientes e de baixo custo, associados com informações mais detalhadas dos mecanismos reacionais que ainda não são totalmente entendidos (SPRINGER et al., 1996; PERRY et al., 1998; TICIANELLI et al., 2005; LEE et al., 2013)

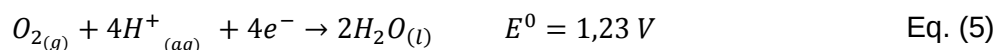
2.3 REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO

2.3.1 Aspectos Gerais da RRO

A reação de redução de oxigênio (RRO) assume importante função em vários processos tecnológicos e industriais, como em conversores eletroquímicos de energia, por exemplo. Por isso ela é considerada como uma das reações eletrocatalíticas mais importantes. Desta forma, há bastante tempo ela tem sido foco de grande interesse em diversos grupos de pesquisa pelo mundo. Porém, a RRO continua a ser um desafio devido a sua complexidade cinética e necessidade de desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes para esta reação (TICIANELLI et al., 2005; RABIS et al., 2012; LEE et al., 2013).

A RRO é uma reação multieletrônica que pode seguir diversas etapas ou rotas que ocorrem em série/paralelo. De modo geral, ela ocorre por dois mecanismos: mecanismo direto e mecanismo via peróxido (YEAGER, 1984; KINOSHITA, 1992; TICIANELLI et al., 2005).

No mecanismo direto, também conhecido como mecanismo via 4 elétrons, a reação envolve várias etapas de transferência eletrônica, onde, ao fim destas, o O_2 é reduzido para OH^- ou H_2O , como demonstrado a seguir (YEAGER, 1984; KINOSHITA, 1992; SINGH et al., 2014):



Já no mecanismo via peróxido, ou via 2 elétrons, ocorre a formação de H_2O_2 como produto da redução da molécula de O_2 (Equação 6):



Porém, o peróxido de hidrogênio pode sofrer decomposição química em uma etapa posterior, conforme demonstrado na Equação 7:



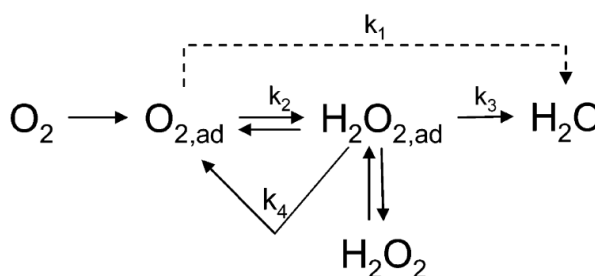
A RRO também pode ocorrer envolvendo a transferência de 4 elétrons por molécula de O_2 através de um mecanismo pelo qual há a formação de espécies de peróxido de hidrogênio em etapas intermediárias da reação. Porém, estas permanecem adsorvidas na superfície do eletrodo sem sofrer dessorção, isto é, não migram para a fase da solução. Em

sequência, elas são reduzidas a H_2O (Equações 8a e 8b). Este processo é conhecido como mecanismo em série.



Destaca-se ainda que o mecanismo via 4 elétrons pode ocorrer simultaneamente ao mecanismo via 2 elétrons, processo conhecido como mecanismo em paralelo. A Figura 5 mostra um esquema resumido das possíveis rotas reacionais para a RRO (YEAGER, 1984; KINOSHITA, 1992; TICIANELLI et al., 2005).

Figura 5 – Esquema simplificado para as possíveis rotas reacionais da RRO.



Fonte: KINOSHITA, 1992

Em geral, a técnica de eletrodos de disco-anel rotatório é a mais utilizada para identificar se a RRO se desenvolve pelo mecanismo direto ou pelo mecanismo via peróxido. Nela, o eletrodo de anel é utilizado para monitorar a produção de peróxido oriunda do eletrodo de disco. Portanto, não é possível distinguir por esta técnica se a reação ocorre pelo mecanismo direto ou pelo mecanismo em série, pois ambos não proporcionam a liberação de H_2O_2 para a solução (KINOSHITA, 1992; TICIANELLI et al., 2005; OLIVEIRA, 2012).

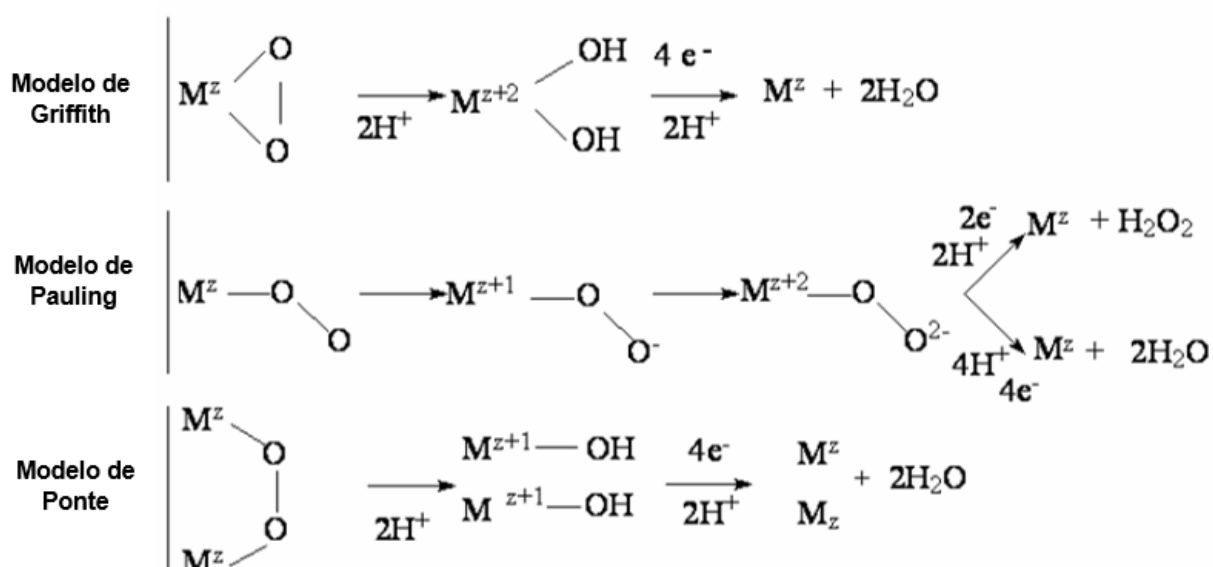
Sabe-se que a redução de oxigênio procede quantitativamente através do mecanismo via peróxido em um grande número de superfícies eletródicas, particularmente em meio alcalino. Porém, a reação via 4 elétrons é a de maior interesse para a operação de uma célula a combustível (YEAGER, 1984; KINOSHITA, 1992).

O mecanismo pelo qual a RRO será executada dependerá da forma de interação das moléculas de O_2 com os sítios de adsorção da superfície catalítica do eletrodo. Segundo

Yeager (1986), há três formas pelas quais o O_2 pode ser adsorvido na superfície do catalisador. A adsorção pode seguir os modelos de Griffith, de Pauling ou de Ponte.

A Figura 6 mostra os mecanismos reacionais de acordo com os três modelos de adsorção para a molécula de O_2 sobre a superfície eletrocatalítica. No modelo de Griffith, a molécula de O_2 interage lateralmente com seus orbitais π com os orbitais d_{z^2} vazios do metal que compõe o eletrodo. A ligação $O-O$ é enfraquecida com o aumento progressivo da interação entre metal-oxigênio. Se ela for suficientemente forte, ocorre a dissociação da molécula de O_2 com a adição simultânea de dois prótons e por fim a formação de H_2O . No modelo de Pauling, a molécula de O_2 interage com o eletrodo de forma linear, com o orbital π do O_2 interagindo com os orbitais d_{z^2} do metal que compõe o eletrodo. Com este mecanismo pode ocorrer a formação de H_2O ou H_2O_2 como produto da reação. Já no modelo de Ponte, o mecanismo para a RRO é semelhante ao modelo de Griffith, com a diferença de que neste modelo são necessários dois sítios catalíticos (YEAGER, 1986; KINOSHITA, 1992).

Figura 6 – Possíveis mecanismos reacionais para a reação de redução de oxigênio de acordo com o modelo de adsorção na superfície catalítica.



Fonte: YEAGER, 1986

Se a adsorção ocorrer pelo modelo de Griffith ou pelo modelo de Ponte, a reação ocorrerá pelo mecanismo direto, isto é, via 4 elétrons. Porém, para o modelo de Pauling a RRO pode ocorrer tanto pelo mecanismo direto como pelo mecanismo via peróxido (YEAGER, 1986; KINOSHITA, 1992).

Segundo Kinoshita (1992), é amplamente aceitável que as etapas de adsorção anteriormente citadas possam ocorrer simultaneamente. A preponderância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sítios ativos ou, em outras palavras, do material eletródico e/ou das condições experimentais empregadas.

2.3.2 Eletrocatalise da RRO

Como afirmado anteriormente, a RRO é extremamente lenta se comparada a outras reações eletródicas. E além do mais, a faixa de potencial na qual a reação ocorre situa-se em uma região bastante anódica. Nesta faixa de potencial poucos catalisadores são eficientes, tendo destaque alguns metais nobres, principalmente aqueles pertencentes à família da platina (Pt) (YEAGER, 1984; LEE et al., 2013; XING et al., 2014).

2.3.2.1 Utilização de platina na catálise da RRO

Nas últimas décadas, muitos esforços têm sido dedicados ao estudo do mecanismo da redução de O_2 . A utilização de Pt e suas ligas ainda oferecem as melhores opções para a catálise da RRO, tanto em termos dos mais baixos sobrepotenciais desejáveis para promover a reação, quanto da estabilidade requerida (YEAGER, 1984; TICIANELLI et al., 2005; SANTOS, 2008; LEE et al., 2013).

Sobre Pt e metais da mesma família ocorre o mecanismo paralelo, mas a predominância é do mecanismo direto via 4 elétrons. Para estes metais, há duas propostas para a etapa reacional. A primeira é de que a transferência de prótons ocorre simultaneamente com a transferência de carga. A segunda visão é de que a redução via 4 elétrons envolve adsorção química seguida de dissociação da molécula de O_2 sobre a superfície de Pt que, provavelmente, ocorre simultaneamente com a transferência de carga (YEAGER, 1984; KINOSHITA, 1992; TICIANELLI et al., 2005).

Contudo, o alto custo envolvendo a utilização deste metal nobre faz das células a combustível uma tecnologia menos acessível, sendo necessário, portanto, que os catalisadores a serem desenvolvidos utilizem quantidades de Pt cada vez menores e mesmo assim possam apresentar bom desempenho (LEE et al., 2015; QIAO e LI, 2011; WANG, 2005).

Ligas de Pt com metais de transição têm atraído grande atenção devido ao aumento na atividade da RRO e a redução do conteúdo de Pt. Vários catalisadores binários e ternários, nos quais Pt é combinada com outros metais de transição (Pt-M, onde M = Co, Cu, Ni, V, Cr, etc), têm sido estudados em diversos grupos de pesquisas pelo mundo. Em geral, eles

apresentam melhor atividade para a RRO em comparação à Pt pura (LEE et al., 2013; SHAO et al., 2016; BEZERRA et al., 2007; NARAYANAMOORTHY et al., 2016; VIGNAROOBAN et al., 2015).

A atividade frente à RRO para os catalisadores à base de Pt dependerá das características que estes vierem a apresentar como tamanho de partícula, formato e composição, por exemplo. Estes fatores são afetados principalmente pela metodologia e condições experimentais, tais como: temperatura e tempo de operação, precursores, pH, agentes redutores, entre outros. Diferentes métodos são relacionados na literatura para a preparação de catalisadores à base de Pt, dentre os quais podem ser citados, por exemplo, os métodos de impregnação, coloidal, microemulsão, poliol e Pechinni (SHAO et al., 2016; BEZERRA et al., 2007; SINGH et al., 2014).

Dependendo da metodologia aplicada, várias mudanças estruturais podem proporcionar uma melhoria na atividade que, de forma resumida, estão relacionadas com o ordenamento atômico entre a Pt e os demais metais presentes na composição. Dentre os efeitos que proporcionam as melhorias para a RRO, podem ser destacados a combinação dos efeitos eletrônicos (alteração das vacâncias dos orbitais 5d da Pt) com os efeitos geométricos (estreitamento da distância interatômica Pt-Pt). O tamanho das partículas também aparece como fator de grande influência na área total e pode levar a diferentes geometrias (TICIANELLI et al., 2005; SANTOS, 2008; FERNANDES, 2009).

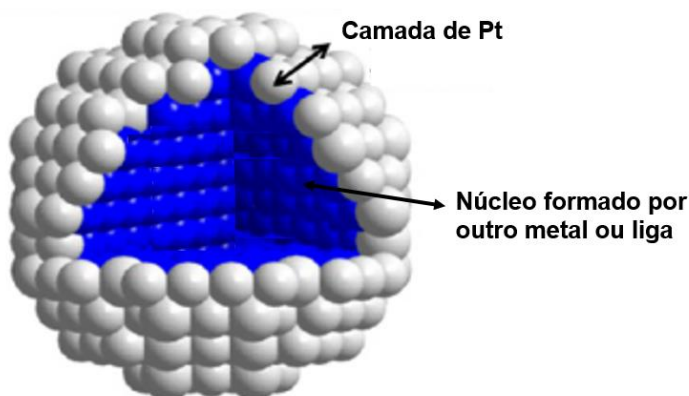
Segundo Oezaslan et al. (2013), o estado da arte requer uma carga total de Pt em torno de 0,5 mg/cm². Nos últimos anos, a carga de Pt no ânodo para a reação de oxidação de hidrogênio (ROH) pôde ser reduzida para valores menores que 0,05 mg/cm², isso sem perda de atividade. Entretanto, para o cátodo ainda é exigida cargas de Pt em torno de 0,4 mg/cm². Os referidos pesquisadores também apontam que o objetivo técnico é a redução da carga de Pt no cátodo para valores em torno de 0,125 mg/cm² com uma atividade maior que 0,44 A/mg de Pt a 0,90 V. E com respeito a estabilidade requerida, o alvo é que as perdas de atividade catalítica não sejam maiores que 40% após 5.000 horas de operação.

2.3.2.2 Utilização de catalisadores *core-shell* para RRO

Uma alternativa considerada promissora na tentativa de melhorar a atividade eletrocatalítica e, ao mesmo tempo, reduzir a quantidade de Pt envolve a utilização de catalisadores com estrutura do tipo *core-shell* (ou em português: casca-núcleo). Como pode ser observado na Figura 7, estes catalisadores são constituídos por camadas de Pt envolvendo núcleos formados por outros metais. A utilização de metais de transição (Ni, Co, Cu, Fe, Sn, etc) como metais a compor o núcleo é de grande interesse, pois esta abordagem

proporciona ao catalisador menores custos e potenciais efeitos estruturais e eletrônicos (ZHANG et al., 2005; ADZIC et al., 2007; KRISTIAN et al., 2010).

Figura 7 – Representação de um catalisador com estrutura *core-shell*.



Fonte: adaptado de OEZASLAN et al., 2013

A origem dos benefícios neste tipo de arquitetura está relacionada com dois efeitos principais: i) alteração de propriedades eletrônicas e; ii) alteração de propriedades geométricas, devido à diferença entre os parâmetros de rede dos metais. Em consequência disto, este tipo de estrutura permite a alteração da força de adsorção na superfície da Pt e uma redução substancial da quantidade deste metal (OLIVEIRA, 2012; OEZASLAN et al., 2013; SHAO et al., 2016).

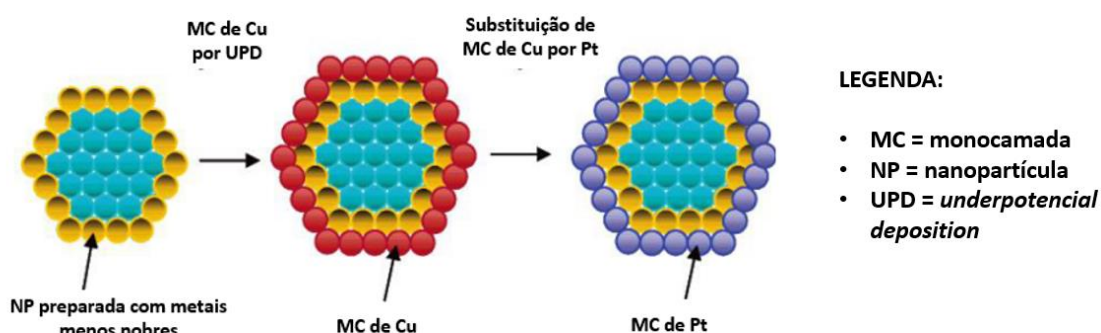
Diferentes formas para a preparação de catalisadores bimetálicos com estrutura *core-shell* têm sido desenvolvidas nos últimos anos e, basicamente, são divididas em três abordagens principais, as quais são: i) depositar camadas de Pt sobre um núcleo de um segundo metal previamente preparado; ii) preparar ligas de Pt-M (onde M = Cu, Co, Ni, Fe, etc) e remover da superfície, de forma seletiva, um dos componentes; iii) preparar ligas de Pt-M e, posteriormente, proporcionar condições experimentais nas quais o segundo metal apresente maior tendência em migrar para o interior da estrutura, fazendo com que a superfície venha a tornar-se rica em Pt (OEZASLAN et al., 2013; SHAO et al., 2016; SINGH et al., 2014; STRASSER e KUHL, 2016).

A preparação de catalisadores com estrutura *core-shell* para aplicação em células a combustível foi primeiramente investigada pelo grupo do pesquisador Adzic (BRANKOVIC et al., 2001; ADZIC et al., 2007). Pertencente ao mesmo grupo de pesquisa, o trabalho produzido por Inoue et al. (2002) foi o primeiro a aplicar este tipo de catalisador à RRO, no qual demonstrou-se que foram preparados catalisadores com monocamadas de Pt sobre núcleos

de Ru. Após os testes, foi observada uma atividade catalítica levemente inferior que a de Pt/C. Os autores atribuíram este desempenho a uma maior dificuldade na quebra da ligação O–O. Entretanto, a grande vantagem ressaltada pelos pesquisadores foi a diminuição na quantidade de Pt utilizada no catalisador.

A técnica para a síntese dos primeiros catalisadores *core-shell* utilizada no grupo do pesquisador Adzic foi a eletrodeposição dos átomos de Pt por meio da substituição galvânica de Pt por Cu. Neste método, nanopartículas previamente sintetizadas e compostas por outros metais, as quais atuarão como núcleo, recebem uma monocamada de Cu através da aplicação da técnica de UPD (*underpotencial deposition*). Em seguida, promove-se a substituição desta camada de Cu por uma monocamada de Pt, conforme demonstrado na Figura 8 (ADZIC et al., 2007; ZHANG et al., 2005).

Figura 8 – Método para obtenção de monocamada de Pt em catalisadores com estrutura *core-shell* reportado pelo grupo do pesquisador Adzic.



Fonte: adaptado de ZHANG et al., 2005

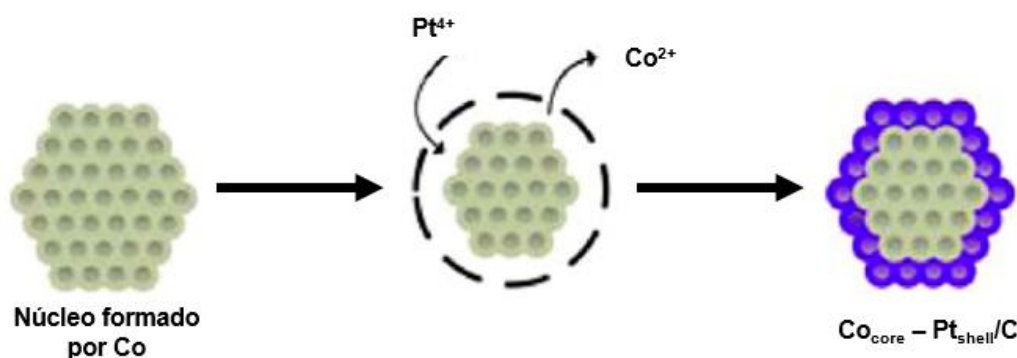
Utilizando esta técnica, Sasaki et al. (2003) e Zhang et al. (2004) alcançaram a deposição de camadas de Pt sobre núcleos formados por Au, Ru e Pd (Pt/Au, Pt/Ru e Pt/Pd). Em seus trabalhos, estes pesquisadores obtiveram atividade frente à RRO bastante significativa, alcançando melhores resultados se comparados a Pt pura.

Já nos trabalhos desenvolvidos por Zhang et al. (2005), foi investigada a atividade para a redução de O₂ com os catalisadores ternários Pt/Au/Ni, Pt/Pd/Co, e Pt/Pt/Co com estrutura *core-shell* obtidos também através do método de UPD com Cu. Os resultados obtidos evidenciaram maior atividade frente à RRO para estes catalisadores em comparação com Pt/C.

Outro método bastante utilizado para obtenção de nanoestruturas *core-shell* trata-se da deposição de Pt por substituição galvânica espontânea. Nesta técnica, primeiramente sintetiza-se o núcleo a ser formado pelo segundo metal de interesse. E, posteriormente, ele deve ser submetido a uma condição onde estão presentes os íons Pt^{4+} ou Pt^{6+} (provenientes dos precursores) e que não haja a presença de agentes redutores. A substituição espontânea ocorre entre os átomos de Pt e os átomos de metais da superfície do núcleo, baseando-se na diferença dos potenciais padrão de redução das espécies. E, com isso, tem-se a formação de camadas de Pt sobre núcleos de um segundo metal menos nobre (KRISTIAN et al., 2010; OEZASLAN et al., 2013).

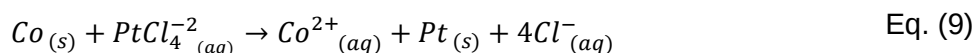
Para melhor compreensão deste método, traz-se o exemplo da pesquisa desenvolvida por Kristian et al. (2010). Conforme demonstrado na Figura 9, a seguir, os pesquisadores desenvolveram nanopartículas de cobalto para formar o núcleo. Então, submeteu-se este núcleo a uma solução ausente de qualquer agente redutor, porém contendo a quantidade desejada de Pt a fim de formar uma nanoestrutura *core-shell*.

Figura 9 – Síntese de catalisador contendo Pt e Co com estrutura *core-shell* reportada por Kristian et al. (2010).



Fonte: adaptado de KRISTIAN et al., 2010

Em resumo, a formação da monocamada de Pt é explicada pela diferença do potencial padrão de redução entre Pt e Co (0,67 V e -0,277 V vs ERH, respectivamente). Dessa forma, a reação de oxirredução entre Pt e Co (Equação 9) proporcionou a substituição dos átomos de Co presentes na superfície do núcleo por átomos de Pt, os quais, conseqüentemente, formaram uma camada superficial.



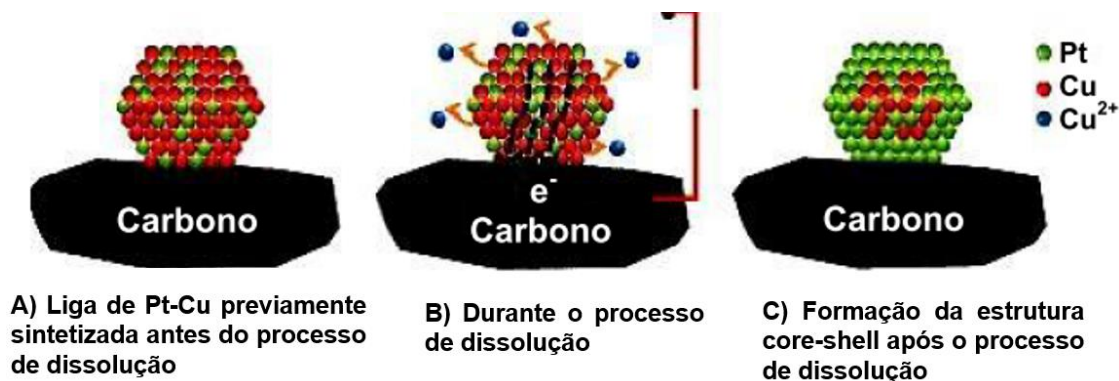
Além de Kristian et al. (2010), Reyes-Rodríguez et al. (2013) reportaram a síntese de catalisadores $\text{Co}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ por método semelhante utilizando diferentes precursores de Pt e diferentes condições experimentais. Para ambas pesquisas, a atividade catalítica para a RRO foi de 2 a 4 vezes maior do que Pt/C.

Sakar e Manthiram (2010), de igual modo, reportaram a síntese de catalisadores de $\text{Cu}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ pelo método de substituição galvânica espontânea, no qual os íons de Pt^{4+} substituíram átomos de Cu presentes na superfície do núcleo previamente preparado. Os autores observaram melhorias na atividade frente à RRO em comparação com Pt pura.

Nos trabalhos desenvolvidos por Chen et al. (2008), Godínez-Salomón et al. (2012), Yang, Xiaojing et al. (2011) e Ramos-Sanchez et al. (2015) foram obtidos, também por meio da substituição galvânica espontânea, catalisadores com estrutura *core-shell* formados por Pt e Ni em diferentes proporções atômicas. Nos testes de atividade para a redução de O_2 , também foram constatadas melhorias consideráveis em comparação com Pt/C.

Como citado anteriormente, nanoestruturas *core-shell* podem ser obtidas ainda através da produção de ligas (binárias ou ternárias, por exemplos) com a posterior remoção dos metais de menor interesse da superfície. Mani et al. (2008) foram os primeiros a utilizar esta metodologia na obtenção de catalisadores de Pt e Cu com estrutura *core-shell*. Como demonstrado na Figura 10, os pesquisadores sintetizaram ligas de Pt-Cu e posteriormente proporcionaram a dissociação (remoção) seletiva dos átomos de Cu. Com isso, obteve-se uma nanoestrutura rica em Pt na superfície, ao mesmo tempo apresentando um núcleo interno formado por Pt-Cu. Tal processo foi denominado de *dealloying*, e a aplicação deste catalisador na catálise da RRO demonstrou atividade bastante superior se comparado com Pt/C. De acordo com os autores, além das interações entre Pt e Cu, outro ponto que auxilia no aumento da atividade para este tipo de catalisador trata-se da porosidade proporcionada pela dissociação do segundo metal.

Figura 10 – Processo de obtenção do catalisador Pt-Cu/C com estrutura *core-shell* segundo Mani et al. (2008).



Fonte: adaptado de MANI et al., 2008

Utilizando esta abordagem, distintas pesquisas foram realizadas a fim de obter nanoestruturas *core-shell*, nas quais a superfície dos catalisadores apresentou-se rica em Pt ao passo que o seu interior continha a liga Pt-M em maior quantidade. Como exemplo disso, é possível citar a aplicação do método *dealloying* na obtenção de catalisadores de Pt-Ni (LIU, Y. et al., 2012; MANI et al., 2011; ZHANG et al., 2011; HASCHE et al., 2012; RUDI et al., 2012), Pt-Co (MANI et al., 2011; OEZASLAN et al., 2011; GAN et al., 2012; OEZASLAN et al., 2012), Pt-Cu (YANG, R. et al., 2011; MANI et al., 2011; OEZASLAN e STRASSER, 2011) e Pt-Ag (FENG et al., 2010), os quais foram produzidos com objetivo de investigar suas atividades frente a RRO.

Em outra técnica de destaque, Mayrhofer et al. (2009) desenvolveram nanoestruturas *core-shell* baseando-se na tendência de um segundo metal migrar para o interior da partícula ao mesmo tempo que os átomos de Pt se aglomeram na superfície utilizando um método de segregação induzida. Como pode ser observado na Figura 11, os autores prepararam ligas de Pt e Co e as submeteram a um aquecimento de 200 °C em atmosfera de CO na ausência de O₂. Após o processo, foi observado que a superfície do catalisador se encontrava rica em Pt e contendo em seu interior predominantemente a liga Pt-Co. Além disso, nos testes de atividade frente a RRO, ficou evidenciado que o seu desempenho foi superior àqueles observados para Pt/C e para a liga Pt-Co/C.

Figura 11 – Método de obtenção de estrutura *core-shell* descrito por Mayrhofer et al. (2009), a partir de uma liga de Pt-Co.



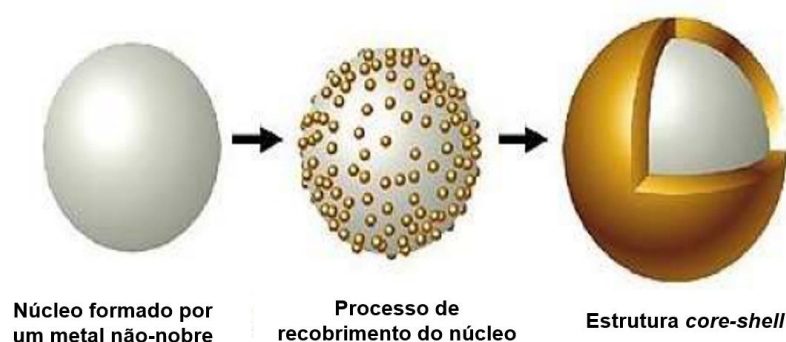
Fonte: adaptado de MAYRHOFER et al., 2009

Por fim, destaca-se o método pelo qual a deposição de Pt sobre núcleos compostos por outros metais é realizada através da redução sequenciada de seus precursores. Conhecido também como síntese por redução química coloidal sequencial, este método consiste de duas etapas principais. A primeira envolve a utilização de um agente redutor em

precursores metálicos que formarão o núcleo. A segunda, por sua vez, também se trata da redução dos precursores de Pt por um agente, mas com a finalidade de que camadas do metal mais nobre sejam formadas sobre o núcleo preparado na etapa anterior.

A Figura 12 traz um esquema representativo de como este método proporciona estruturas do tipo *core-shell*. Em outras palavras, os núcleos pré-formados atuarão como bases (ou sementes) para as camadas de Pt a serem obtidas posteriormente (OEZASLAN et al., 2013; XU, YONG et al., 2015).

Figura 12 – Representação esquemática do processo de obtenção de nanoestruturas *core-shell* pelo método de redução química coloidal sequencial.



Fonte: adaptado de PUPO, 2014.

Utilizando esta abordagem, Alayoglu et al. (2008), por exemplo, prepararam nanopartículas de Ru e posteriormente proporcionaram o recobrimento destas com camadas de Pt, desenvolvendo, dessa forma, catalisadores do tipo *core-shell* Ru@Pt/C. No referido trabalho, etileno glicol (EG) foi utilizado como agente redutor tanto para Ru quanto para Pt. Já Pupo et al. (2015), em seus experimentos, fizeram uso de borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor na obtenção do núcleo e também na formação da camada superficial de Pt. Com esta metodologia, foram produzidos catalisadores de Sn@Pt/C e Rh@Pt/C com diferentes proporções atômicas entre Pt:Sn e Pt:Rh.

De acordo com Xu, Yong et al. (2015), NaBH_4 é considerado um agente redutor bastante forte. A sua utilização promove uma nucleação consideravelmente rápida, característica esta que o torna de grande interesse em sínteses de materiais compósitos. Entretanto, devido sua alta velocidade de reação, a aplicação de NaBH_4 pode dificultar a obtenção de camadas de Pt sobre núcleos de outros metais. Com isso, alguns pesquisadores optam por utilizá-lo preferencialmente na obtenção dos núcleos e a formação da camada

superficial de Pt fica a cargo de outro agente redutor mais fraco, tais como: etileno glicol, ácido fórmico, citrato de sódio, ácido ascórbico, entre outros.

Seguindo esta linha, Silva et al. (2010) e Ma et al. (2010a) produziram catalisadores de $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{Au}@\text{Pt}/\text{C}$, respectivamente, utilizando NaBH_4 na síntese dos núcleos e ácido ascórbico na obtenção do recobrimento com camadas de Pt sobre os núcleos previamente preparados.

Tratando-se da aplicação de catalisadores preparados pela metodologia de redução sequenciada na RRO, Ma et al. (2010a) aplicaram catalisadores de Pt e Au com estrutura *core-shell* na catálise da redução de O_2 , os quais demonstraram atividade superior em comparação com Pt pura.

Na pesquisa desenvolvida por Liu, Licheng et al. (2012), os autores utilizaram EG para a redução sequenciada de Pt e Pd. Com isso, foram preparados catalisadores do tipo $\text{Pt}@\text{Pd}/\text{C}$ e $\text{Pd}@\text{Pt}/\text{C}$ para serem aplicados na redução de O_2 . Após as devidas análises, os catalisadores com estrutura *core-shell* demonstraram atividade superior a Pt/C.

Combinando Co e Pt, Do et al. (2010) e Lin et al. (2013) prepararam catalisadores *core-shell* com atividade para a RRO aproximadamente 2 vezes maior que Pt/C e, além disso, apresentando maior durabilidade de operação.

Utilizando trietil borohidreto de lítio como agente redutor, Duan et al., 2013 produziram núcleos de Ni que posteriormente foram recobertos com Pt através da redução de seu precursor com tetrahidrofurano, proporcionando, dessa forma, catalisadores de $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$. Nos testes para a redução de O_2 , os catalisadores sintetizados demonstraram atividade até 3 vezes superior à Pt/C.

Qu et al. (2012), por sua vez, citam catalisadores ternários compostos por Au, Ag e Pt com estrutura *core-shell* também sintetizados através da redução sequenciada de seus precursores. Em seus trabalhos, os autores também observaram um ganho significativo na atividade frente à RRO.

Deste modo, ressalta-se que diferentes combinações $\text{M}_{\text{core}}@\text{Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ (onde M = Co, Ni, Fe, Cu, Ru, Sn, Au, etc) podem ser obtidas por este método. Além daquelas relacionadas anteriormente, podem ser destacadas outras combinações de catalisadores com estrutura do tipo *core-shell* produzidos pela redução sequenciada, tais como: $\text{Au}@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Co}@\text{Pt}/\text{C}$; $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Cu}@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{Au}@\text{Pd}/\text{C}$ (ZHAO e XU, 2006; DHAVALE e KURUNGOT, 2012; ZHOU et al., 2005; YANG et al., 2012; WARD et al., 2013; XU, YONG et al., 2015).

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

O objetivo fundamental deste trabalho consistiu em sintetizar catalisadores à base de Pt com estrutura do tipo *core-shell* e aplicá-los na catálise da reação de redução de oxigênio.

3.2 Específicos

- Utilizar o método de redução coloidal sequencial para obtenção de catalisadores com estrutura *core-shell*.
- Utilizar metais menos nobres como níquel e estanho para compor o núcleo a ser revestido por platina nas nanoestruturas sintetizadas.
- Realizar caracterização física e eletroquímica dos catalisadores preparados.
- Realizar testes utilizando a técnica de eletrodo de disco rotatório para averiguar a atividade dos catalisadores frente à reação de redução de oxigênio.
- Verificar o desempenho dos catalisadores obtidos em testes para a reação de redução de oxigênio na presença de metanol.

4 METODOLOGIA

Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores com 20% de carga metálica, isto é, as diferentes combinações entre Pt, Sn e Ni representaram 20% da massa total das nanoestruturas enquanto que os outros 80% corresponderam ao suporte de carbono. As proporções atômicas nominais foram de: Pt:SnO₂ = 1:1; Pt:Ni = 1:1 e Pt:Sn:Ni = 1:0,5:0,5.

A obtenção de catalisadores com estrutura *core-shell* foi realizada através do método de redução sequenciada dos precursores metálicos. Neste método, a primeira etapa da síntese consistiu na obtenção de nanopartículas dos metais utilizados para compor o núcleo (*core*) através da redução de seu precursor. Em sequência, foi realizada a redução do precursor de Pt ao passo em que ocorreu a sua deposição na forma de uma camada (*shell*) sobre o núcleo previamente constituído.

Por fim, foram realizadas caracterizações físicas e eletroquímicas através das técnicas de difração de raios-X e voltametria cíclica. A análise das atividades para a reação de redução de oxigênio dos catalisadores sintetizados ficou por conta da utilização da técnica de eletrodo de disco rotatório.

4.1 ETAPAS ANTERIORES À SÍNTESE

- Limpeza de vidrarias

A limpeza das vidrarias foi realizada com a permanência destas em uma solução contendo 20% de H₂SO₄ (Vetec), 15% de H₂O₂ (Biotec) e 65% de água Milli-Q (Millipore) por 6 horas pelo menos. Posteriormente, elas foram enxaguadas com água Milli-Q.

- Tratamento de carbono

O pó de carbono de alta área superficial utilizado como suporte na preparação dos catalisadores (Vulcan XC-72, Cabot) foi submetido a um tratamento térmico a 850 °C em forno tubular durante 4 horas em atmosfera de N₂. Este tratamento teve como objetivo a ativação e purificação do pó de carbono utilizado.

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

4.2.1 Síntese de $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$

Primeiramente adicionou-se 26,17 mg de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e 34,46 mg de citrato de sódio (Synth) (proporção de 1:1) em 50,0 mL de água Milli-Q. Então a mistura foi aquecida até 90 °C ao passo que foi submetida à agitação. Após atingir a temperatura desejada, NaBH_4 (Fluka Analytical) foi adicionado em excesso (proporção de $\text{NaBH}_4\text{:SnCl}_2 = 5:1$) para promover a redução do sal precursor. Em seguida, deixou-se a solução sob agitação por cerca de 30 minutos.

Imediatamente após a adição de NaBH_4 , verificou-se que a solução assumiu uma coloração escura devido à redução de Sn^{+2} para Sn. Após 30 minutos de reação, a coloração escura deu lugar a coloração transparente com o simultâneo aparecimento de pequenos cristais de cor branca, fato atribuído a transformação de Sn para SnO_2 .

Após essa primeira etapa, adicionou-se mais 25,0 mL de água Milli-Q à solução contendo os cristais de SnO_2 e assegurou-se que o sistema permanecesse a 90 °C e sob agitação. Então adicionou-se 1,2 mL de uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) com concentração de 5% m/V. Em seguida, adicionou-se ácido ascórbico em excesso (proporção ácido ascórbico: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 = 5:1$) e deixou-se que a solução permanecesse em agitação por 3 horas.

A adição de ácido ascórbico foi realizada para que este pudesse atuar como agente redutor transformando Pt^{+6} em Pt ao mesmo tempo em que ocorresse a formação de uma camada de Pt sobre as nanopartículas de SnO_2 formadas na etapa anterior.

Após as 3 horas de agitação, foi adicionado à solução 160 mg de pó de carbono Vulcan XC-72 com o intuito de proporcionar catalisadores suportados com 20% de carga metálica. Por fim, após as 3 horas restantes, deixou-se que a solução ficasse sob agitação e em temperatura ambiente até completar 24 horas.

Para concluir, o catalisador contido na solução foi filtrado e submetido à secagem por 2 horas numa temperatura de 70 °C. Em sequência, a amostra foi macerada e submetida a um tratamento térmico a 300 °C em atmosfera de N_2 por 1 hora em forno tubular.

4.2.2 Síntese de Ni@Pt/C

De forma semelhante, para a síntese de Ni@Pt/C , primeiramente adicionou-se 37,54 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e 46,92 mg de citrato de sódio (proporção de 1:1) em 50,0 mL de água Milli-Q. Então a mistura foi aquecida até 90 °C e simultaneamente submetida à

agitação. Após atingir a temperatura desejada, NaBH_4 foi adicionado em excesso (proporção de $\text{NaBH}_4:\text{NiCl}_2 = 5:1$) para promover a redução do sal precursor. Em seguida, deixou-se a solução sob agitação por cerca de 30 minutos.

Depois desta etapa, adicionou-se mais 25,0 mL de água Milli-Q à solução contendo as nanopartículas de Ni e assegurou-se que o sistema permanecesse a 90 °C e sob agitação. Então adicionou-se 1,64 mL de uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5%). Em seguida, adicionou-se ácido ascórbico em excesso (proporção ácido ascórbico: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 = 5:1$) e deixou-se que a solução permanecesse em agitação por 3 horas.

Posteriormente, foi adicionado à solução 160 mg de pó de carbono Vulcan XC-72 com o intuito de proporcionar catalisadores suportados com 20% de carga metálica. Por fim, deixou-se que a solução ficasse em agitação e em temperatura ambiente até completar 24 horas.

O catalisador contido na solução foi filtrado e submetido à secagem por 2 horas numa temperatura de 70 °C. Em sequência, a amostra foi macerada e submetida a um tratamento térmico a 300 °C em atmosfera de N_2 por 1 hora em forno tubular.

4.2.3 Síntese de NiSn@Pt/C

Utilizando o mesmo procedimento relatado anteriormente, primeiramente adicionou-se 15,91 mg de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 16,76 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 41,87 mg de citrato de sódio (proporção 0,5:0,5:1, respectivamente) em 50,0 mL de água Milli-Q. Então a mistura foi aquecida até 90 °C sob agitação. Após atingir a temperatura desejada, NaBH_4 foi adicionado em excesso (proporção de $\text{NaBH}_4:\text{NiCl}_2:\text{SnCl}_2 = 5:0,5:0,5$) para promover a redução dos sais precursores. Em seguida, deixou-se a solução sob agitação por cerca de 30 minutos.

Em sequência, adicionou-se mais 25,0 mL de água Milli-Q à solução contendo as nanopartículas formadas por Ni-Sn e assegurou-se que o sistema permanecesse a 90 °C sob agitação. Então adicionou-se 1,46 mL de uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5%). A seguir, adicionou-se ácido ascórbico em excesso (proporção ácido ascórbico: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 = 5:1$) e deixou-se que a solução permanecesse sob agitação por 3 horas.

Em seguida, foi adicionado à solução 160 mg de pó de carbono Vulcan XC-72 com o intuito de proporcionar catalisadores suportados com 20% de carga metálica. Finalmente, deixou-se que a solução ficasse em agitação e em temperatura ambiente até completar 24 horas.

O catalisador contido na solução foi filtrado e submetido à secagem por 2 horas numa temperatura de 70 °C. Em sequência, a amostra foi macerada e submetida a um tratamento térmico a 300 °C em atmosfera de N_2 por 1 hora em forno tubular.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A caracterização física dos catalisadores foi realizada através da técnica de Difração de Raios-X (DRX). As medidas foram executadas em um difratômetro SHIMADZU XRD-6000 usando radiação $K\alpha$ do Cu a um potencial de 40 mV e corrente de 30 mA. Os ângulos de difração 2θ foram variados entre 30 e 90° usando um passo de 0,05° a cada 2 segundos.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ANÁLISE DE ATIVIDADE PARA A RRO

Como mencionado anteriormente, a caracterização eletroquímica dos catalisadores sintetizados foi realizada através da técnica de voltametria cíclica, enquanto que a atividade para a redução de O_2 foi investigada pela técnica de eletrodo de disco rotatório. Para ambas as técnicas, o eletrólito utilizado foi de KOH com concentração de 1,0 mol.L⁻¹.

Tanto as medidas de voltametria cíclica quanto as de eletrodo de disco rotatório foram obtidas através da utilização de um potenciostato - PGSTAT 302N-AUTOLAB, acoplado a um microcomputador.

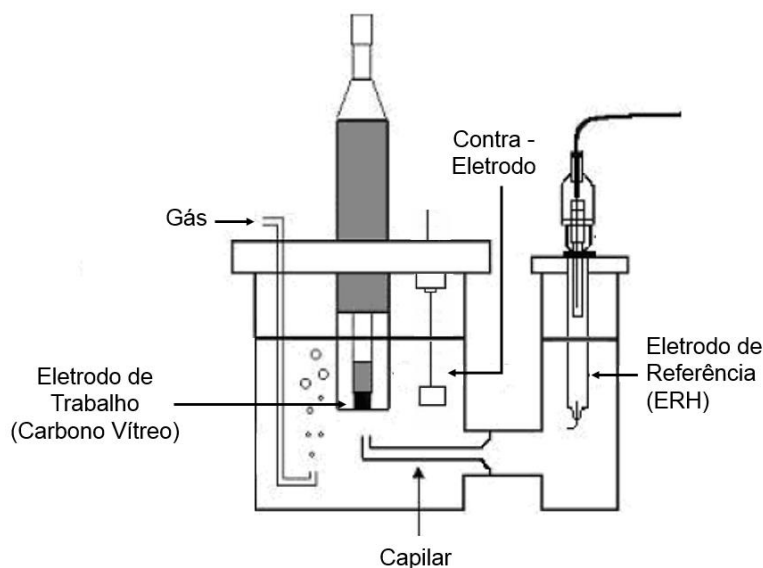
Durante as medições, um eletrodo de placa de platina foi utilizado como contra-eletrodo enquanto que um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi empregado como eletrodo de referência. Também foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho (diâmetro = 5 mm). Antes de todas as medições, realizou-se o polimento do eletrodo de trabalho com alumina em diferentes granulometrias: 3,0 μ m, 1,0 μ m e 0,3 μ m.

Quanto à célula eletroquímica, a Figura 13 expõe uma representação esquemática da célula utilizada para as medições de voltametria cíclica e seguidamente para a análise da atividade dos catalisadores na redução de O_2 pela técnica de eletrodo de disco rotatório. Neste esquema, é possível observar a disposição dos eletrodos utilizados. Dá-se o destaque ao eletrodo de referência que se encontrava em um recipiente separado do principal, sendo ambos interligados por um capilar, denominado de Capilar de Luggin, o qual possuía como principal função a de minimizar possíveis quedas ôhmicas entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

4.4.1 Voltametria Cíclica

Em resumo, a realização das medidas de voltametria cíclica para cada catalisador sintetizado deu-se de duas maneiras: i) obtenção de voltamogramas do eletrodo de carbono vítreo; ii) obtenção de voltamogramas do eletrodo de trabalho recoberto com o catalisador sintetizado.

Figura 13 – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada durante as medições de voltametria cíclica e eletrodo de disco rotatório.



i) Obtenção de voltamogramas do carbono vítreo

Antes da execução das medidas, foi realizada a passagem de N_2 gasoso no interior do eletrólito por 30 minutos para a remoção de gases dissolvidos. Em seguida, o fluxo de N_2 foi cessado no interior e foi mantido imediatamente acima da superfície da solução. Então a superfície do eletrodo foi submetida a uma limpeza eletroquímica através da execução de 50 ciclos entre os potenciais de 0 a 0,8 V com uma velocidade de varredura de 300 mV.s^{-1} .

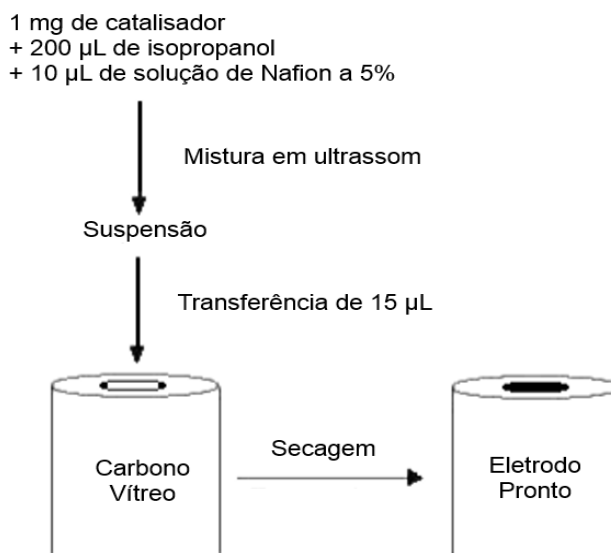
Após a realização da limpeza eletroquímica, foi aplicada uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} para a obtenção dos voltamogramas do eletrodo de carbono vítreo.

ii) Obtenção de voltamogramas do eletrodo de trabalho recoberto pelo catalisador sintetizado

Para a deposição do catalisador sobre o eletrodo de trabalho, foi preparada uma suspensão contendo cerca de 1 mg dos catalisadores sintetizados, 200 μL de álcool isopropílico e 10 μL de uma solução de Nafion a 5%. Esta suspensão permaneceu em ultrassom por 30 minutos. Após esse período, 15 μL da suspensão foram aplicados sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo buscando o seu total recobrimento.

A Figura 14, a seguir, traz a representação esquemática do método de deposição do catalisador sobre o eletrodo de trabalho que foi executado para a realização das medições de voltametria cíclica.

Figura 14 – Método de deposição do catalisador sobre o eletrodo de trabalho.



Após a completa evaporação do solvente, o eletrodo foi reintroduzido na célula eletroquímica e então foram realizadas as mesmas etapas descritas anteriormente para a obtenção do perfil voltamétrico de carbono vítreo: a) passagem de N_2 , b) realização da limpeza eletroquímica e c) obtenção do perfil utilizando uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

4.4.2 Eletrodo de Disco Rotatório

Para a aplicação da técnica de eletrodo de disco rotatório, foi utilizado o equipamento da fabricante *Pine Research Instrumentation*, modelo AFMSRCE (Figura 15), em associação com o potenciostato.

Nesta etapa, o catalisador depositado sobre o eletrodo de trabalho para a realização das medidas de voltametria cíclica continuou sendo utilizado para análise de sua atividade para a RRO. Antes de cada medição, O_2 gasoso foi borbulhado no interior do eletrólito por cerca de 15 minutos, com o intuito de torná-lo saturado do gás.

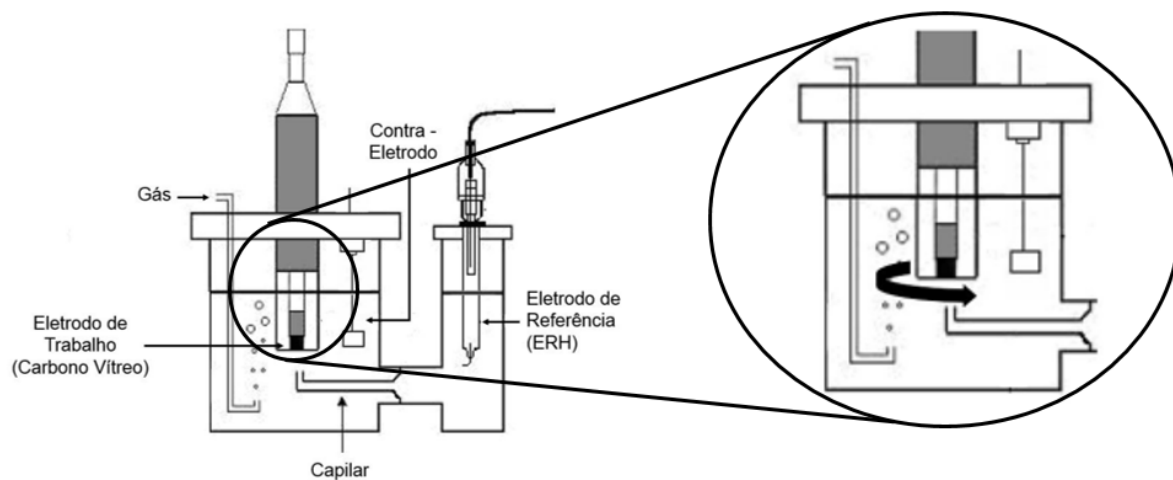
Com o eletrólito saturado de O_2 , ativou-se a rotação do eletrodo e executou-se voltametrias de varredura linear no sentido catódico entre os potenciais de 1,2 e 0,05 V com velocidade de 5 mV.s^{-1} para obtenção de curvas de polarização, com as quais os diversos parâmetros da RRO foram investigados.

Figura 15 – Equipamento utilizado para medições de eletrodo de disco rotatório. Modelo: AFMSRCE; fabricante: *Pine Research Instrumentation*.



Conforme demonstrado na Figura 16, a qual trata-se de uma ampliação do compartimento principal da célula eletroquímica apresentada na Figura 14, a rotação dá-se no eletrodo de trabalho, podendo assumir diferentes velocidades. Neste trabalho, foram utilizadas as velocidades de rotação de 200, 400, 900, 1600 e 2500 rpm.

Figura 16 – Ampliação do compartimento principal da célula eletroquímica utilizada nas medidas de eletrodo de disco rotatório.



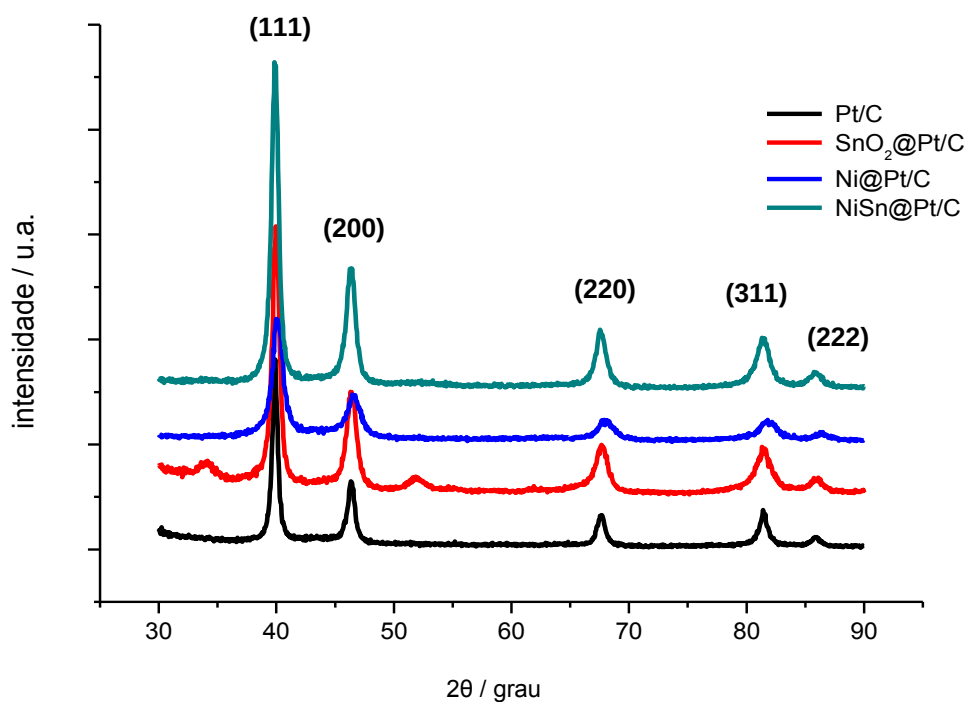
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Na Figura 17 são apresentados os difratogramas dos catalisadores de $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ em comparação com o catalisador de Pt/C . Observa-se que todas as amostras apresentaram cinco picos de difração característicos da estrutura cúbica de face centrada da Pt policristalina, sendo que os valores 2θ de aproximadamente $40,0^\circ$; $46,5^\circ$; $68,0^\circ$; $82,0^\circ$ e $86,0^\circ$ correspondem respectivamente aos planos 111, 200, 220, 311 e 222 (KHUDHAYER et al., 2011; ANTOLINI et al., 2007; BAI et al., 2016; HE e MUKERJEE, 2010; LI et al., 2016; ALMEIDA et al., 2011).

Além dos planos de Pt identificados, nota-se também que no difratograma de $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$ são observados outros dois picos em valores 2θ de $34,1^\circ$ e $52,0^\circ$. Estes picos podem ser atribuídos aos planos 101 e 211 de SnO_2 (JIANG et al., 2005). Já para as amostras de $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ não são observados outros picos de difração além daqueles atribuídos à Pt.

Figura 17 – Comparação dos difratogramas dos catalisadores de Pt/C , $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$.



Comparando os picos de difração da Pt policristalina, observa-se que os valores 2θ para os catalisadores de $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ são muito semelhantes àqueles apresentados por Pt/C . O mesmo foi observado em trabalhos desenvolvidos por Silva et al. (2010), Dun et al. (2010), Cantane et al. (2013), Mintsouli et al. (2013), Lee e Do (2009), Wu et al. (2015) e Lin et al. (2013), nos quais os pesquisadores, ao desenvolverem catalisadores com estrutura *core-shell*, avaliaram que a deposição de Pt sobre um núcleo de um segundo metal proporciona apenas pequenos deslocamentos dos picos, fato que é atribuído às interações entre os dois metais.

Outro ponto importante a ser enfatizado trata-se do não aparecimento de picos característicos de Ni, Sn ou SnO_2 nos catalisadores de $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$, indicando que houve um bom recobrimento dos núcleos por Pt em suas sínteses. Já no difratograma de $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, o aparecimento de picos isolados de SnO_2 confirma que Sn foi transformado em SnO_2 . Este resultado também parece afirmar que não houve a formação liga com Pt. Porém, este resultado demonstra que não houve um recobrimento completo do núcleo de SnO_2 por Pt.

Através dos difratogramas, foi possível calcular o tamanho de partícula para as amostras estudadas. Para isso utilizou-se a Equação de Scherrer:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Eq. (10)}$$

Na qual “ d ” é o tamanho de partícula, “ K ” é uma constante de proporcionalidade, “ λ ” é o comprimento de onda da radiação que incide sobre a amostra, “ θ ” é o ângulo de difração e “ β ” é o parâmetro que depende da largura do pico de difração à meia altura, medido em radianos (ALMEIDA et al., 2011; Liu et al., 2005; GARCIA, 2011; GUINIER, 1963; Cullity, 1978).

Em geral, o cálculo realizado para o tamanho de partícula utilizando esta Equação e os dados de difratometria se dá em materiais cristalinos com dimensões que variam entre 2 nm e 50 nm. Afinal, em amostras que apresentam cristais com dimensões acima de 50 nm, os picos de difração costumam ser muito estreitos e partículas menores que 2 nm normalmente são associadas a picos muito achatados. Tais pontos dificultam a análise em planos cristalográficos de materiais que estão fora dessa faixa de tamanhos (VARELA JÚNIOR, 2006).

Para a realização destes cálculos, utilizou-se o pico de difração 220 da Pt, pois este aparece em uma região onde a contribuição do suporte de carbono pode ser removida fazendo uso de um ajuste gaussiano do pico (CIAPINA, 2010; VARELA JÚNIOR, 2006; CRISAFULLI, 2013; BORGES, 2008).

Outra observação importante está relacionada com a constante de proporcionalidade “K”. Seu valor depende da geometria das partículas. Em geral, a ela é atribuída o valor de 0,9 admitindo-se que as partículas possuem formato predominantemente esférico.

Já o valor de “λ” dependerá do tipo de radiação escolhida para incidir sobre a amostra. Neste caso, trabalhou-se com a radiação Kα do Cu que possui comprimento de onda de 0,154056 nm (GARCIA, 2011; GUINIER, 1963; CULLITY, 1978; LIU et al., 2005).

Para calcular os valores de parâmetro de rede (a) para os catalisadores, utilizou a Equação 11 a seguir:

$$a = \frac{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad \text{Eq. (11)}$$

Que, ao ser aplicada para o plano 220 da Pt, transforma-se em:

$$a = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\sin \theta} \quad \text{Eq. (12)}$$

E, em sequência, o valor da distância interatômica Pt-Pt foi calculado por:

$$d_{Pt-Pt} = \frac{\sqrt{2} \cdot a}{2} \quad \text{Eq. (13)}$$

A Tabela 2, a seguir, mostra os resultados obtidos pela análise de difração de raios-X para os catalisadores em estudo.

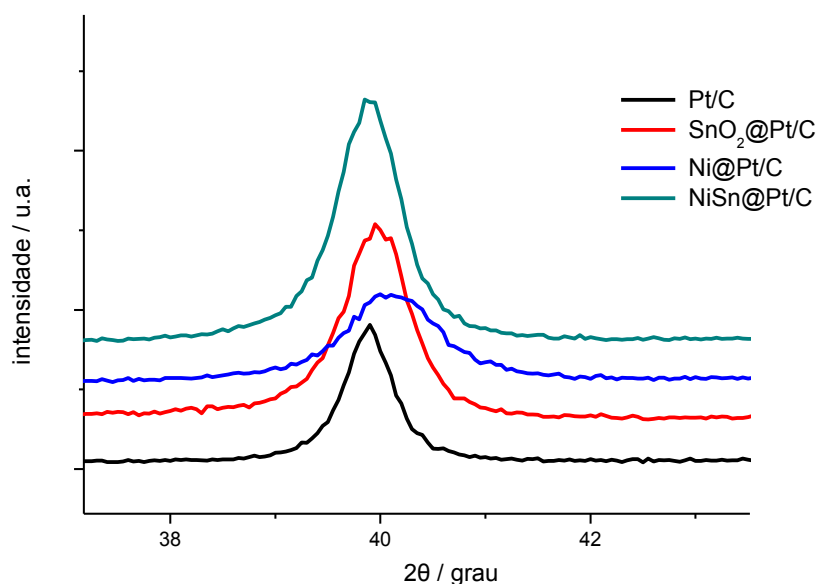
Tabela 2 – Características estruturais dos catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C.

	2θ (°)					d (nm)	a (nm)	Pt-Pt (nm)
	111	200	220	311	222			
Pt/C	39,9	46,4	67,6	81,5	85,9	2,6	0,39145	0,27679
SnO₂@Pt/C	40,0	46,4	67,6	81,5	85,9	2,2	0,39143	0,27678
Ni@Pt/C	40,1	46,6	68,0	81,9	86,5	1,8	0,38945	0,27538
NiSn@Pt/C	40,1	46,6	68,0	81,9	86,5	1,9	0,38939	0,27534

Como pode ser observado na Tabela 2, os catalisadores sintetizados com estrutura *core-shell* apresentaram menores valores para o parâmetro de rede e consequentemente para a distância interatômica Pt-Pt se comparados com Pt/C. Tal fato é também observado nos

trabalhos desenvolvidos por Kristian et al. (2010), Godínez-Salomón et al. (2012), Luo et al. (2014), Wu et al. (2013), Zhao e Manthiram (2011), Bogdanovskaya e Tarasevich (2011) e Zhao et al. (2011), nos quais foram encontrados valores de parâmetros de rede levemente menores para catalisadores com estrutura *core-shell* se comparados com Pt/C. Segundo estes pesquisadores, a diminuição no parâmetro de rede é também comprovada com leves mudanças para valores 2θ mais positivos dos picos de difração, acontecimento que também é observado para os catalisadores em estudo. Na Figura 18, vemos, por exemplo, a comparação entre os picos de difração do plano 111 da Pt, na qual fica evidente os pequenos desvios para valores 2θ mais positivos para os catalisadores com estrutura *core-shell*.

Figura 18 – Comparação dos picos de difração do plano 111 da Pt para os catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C.



De acordo com Cantane et al. (2013), esta diminuição do parâmetro de rede pode ser explicada pelo seguinte acontecimento: logo após o recobrimento de Pt (*shell*), o segundo metal presente no núcleo, pode se associar a rede cristalina de Pt que se encontra na interface *core/shell* formando uma solução sólida. Com isso, a rede cristalina tende a se contrair. Os pesquisadores afirmam ainda que isto pode explicar também as ausências dos picos de difração dos metais presentes no núcleo, como aquelas observadas para os catalisadores de Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C.

Com relação ao tamanho de partícula, observa-se que os catalisadores sintetizados com estrutura *core-shell* apresentaram menores tamanhos quando comparados com Pt/C. Isso provavelmente se deve ao processo de síntese que ocorre em duas etapas principais (redução dos metais que compõem o núcleo por NaBH_4 e consecutiva redução de Pt por ácido ascórbico), das quais a primeira deve proporcionar núcleos bastante pequenos. Dessa forma, após a cobertura destes núcleos por Pt, o tamanho de partícula assume valores inferiores àqueles verificados para o catalisador de Pt pura.

Para apoiar esta hipótese, aplicou-se a Equação de Scherrer para o pico de difração 211 de SnO_2 ($2\theta = 52,0^\circ$) apresentado no difratograma do catalisador $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, com o qual obteve-se um valor de tamanho de partícula igual a 1,7 nm, valor bastante inferior àquele calculado para Pt/C. E com a posterior cobertura de Pt, o catalisador de $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$ passa a apresentar 2,2 nm para o seu diâmetro de partícula.

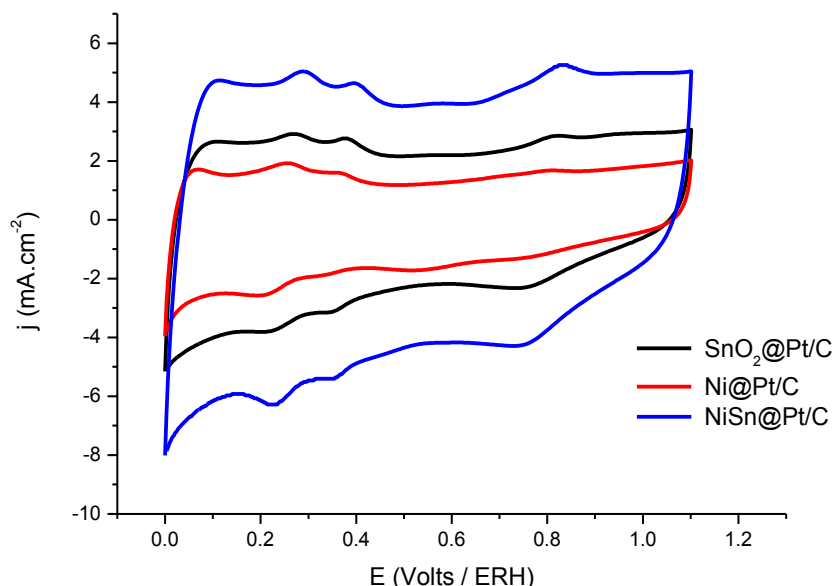
Como é amplamente relatado na literatura, a formação de nanoestruturas *core-shell* proporciona mudanças significativas nas propriedades eletrônicas e geométricas do metal que está na superfície. Oezaslan et al. (2013) afirmam que essas mudanças afetam as características da banda d do metal da superfície, em especial, o valor da energia do centro da banda d (ϵ_d) que desempenha um papel decisivo na determinação de sua reatividade. Em outras palavras, tais efeitos nas propriedades geométricas e eletrônicas da Pt podem alterar a quimissorção de reagentes, intermediários e produtos, influenciando definitivamente na sua atividade catalítica. Dessa forma, espera-se que os catalisadores sintetizados com este tipo de estrutura apresentem desempenho diferente àquele que é observado para Pt/C.

5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os catalisadores sintetizados ($\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$) foram submetidos a testes de voltametria cíclica em eletrólito de KOH 1,0M saturado com N_2 em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$).

Na Figura 19, a seguir, são mostrados os perfis obtidos para cada amostra utilizando uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} numa faixa de potencial que varia entre 0 e 1,1 V vs ERH. Os resultados são apresentados após a normalização pela área geométrica do eletrodo de trabalho.

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos de $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C . Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N_2 ; velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1} .



Os perfis obtidos mostram as três regiões bem características para catalisadores com comportamento típico de platina, as quais são definidas como:

- i) a região entre 0 a 0,4 V vs ERH, conhecida como região de adsorção/dessorção de hidrogênio ou simplesmente região de hidrogênio, é originada por processos que antecedem o desprendimento de H_2 . A porção inferior do voltamograma (varredura catódica) corresponde à adsorção de hidrogênio atômico formado a partir da redução de H^+ . E a porção superior desta região (varredura anódica) corresponde à oxidação do hidrogênio atômico adsorvido na varredura catódica;
- ii) a região entre 0,4 e 0,7 V vs ERH corresponde a uma faixa de potencial de processos não faradáicos em que o eletrodo é idealmente polarizável. Desta forma, as correntes medidas são originárias do carregamento de dupla camada;
- iii) a região entre 0,7 e 1,1 V vs ERH, conhecida como a região do oxigênio, está relacionada com a formação de sistema Pt/O_2 . Nesta região, a varredura anódica apresenta correntes que estão relacionadas com o processo de oxidação da superfície do eletrodo, isto é, estão relacionadas com o processo de adsorção de OH^- que é formado pela oxidação da água. Na varredura catódica é possível observar um pico em torno de 0,75 V vs ERH que está relacionado com a redução dos óxidos formados na varredura anódica. Por fim, nota-se que os potenciais de oxirredução das varreduras anódica e catódica não são coincidentes, ao contrário do que é observado

na região do hidrogênio, o que evidencia o caráter irreversível deste processo (PEREZ et al., 1998; LIMA e TICIANELLI, 2004; TICIANELLI e GONZALEZ, 2005).

Baseando-se nos voltamogramas cíclicos obtidos, determinou-se a área superficial eletroativa (S) dos catalisadores sintetizados. O cálculo foi realizado através da razão entre a densidade de carga relacionada a região de dessorção de hidrogênio (medida em $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), a densidade de carga necessária para reduzir uma monocamada de prótons sobre uma superfície de Pt policristalina ($0,021 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}_{\text{Pt}}$) e a carga de Pt (L) depositada sobre o eletrodo de trabalho (em $\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$), conforme descrito na Equação 14 (GLOAGUEN et al., 1994; SALGADO, 2005; NARAYANAMOORTHY et al., 2016). Os valores obtidos são demonstrados na Tabela 3.

$$S (m^2_{\text{Pt}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Pt}}) = \frac{Q_H (\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})}{0,021\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}_{\text{Pt}} * L (\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2})} \quad \text{Eq. (14)}$$

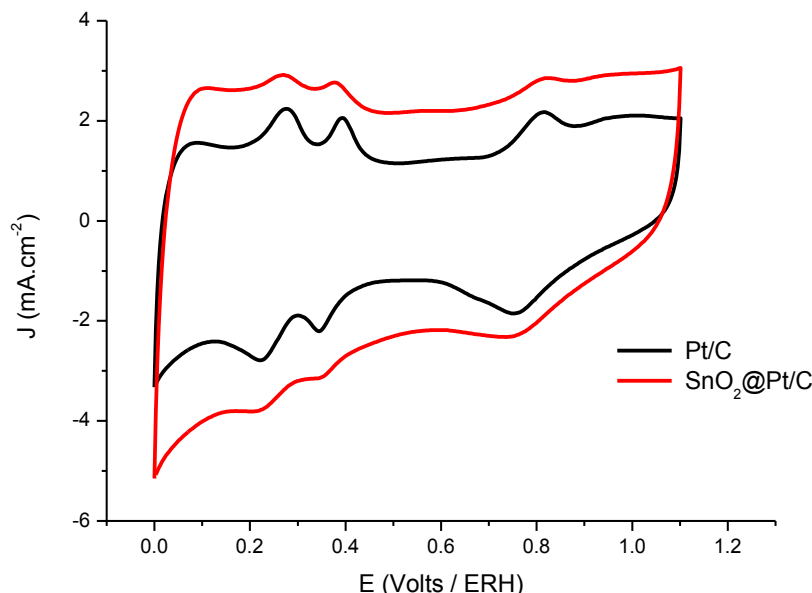
Tabela 3 – Valores de área superficial eletroativa calculados para os catalisadores de Pt/C, $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C .

	Pt/C	$\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$	Ni@Pt/C	NiSn@Pt/C
Massa de Pt (μg)	14,3	8,06	11,0	9,30
S ($\text{m}^2_{\text{Pt}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$)	27,90	43,66	28,74	58,09

O efeito do tamanho de partículas influencia diretamente na área eletroquimicamente ativa do catalisador. Dessa maneira, materiais com tamanhos de partículas menores tendem a exibir maiores áreas eletroativas (MIN et al., 2000; ZHAO e MANTHIRAM, 2011; SALGADO e GONZALEZ, 2003; SHAO et al., 2011; OEZASLAN et al., 2013; SHAO et al., 2016), como também foi observado neste estudo. Isto é, os catalisadores com estrutura *core-shell*, que apresentaram menores tamanhos de partícula, exibiram maiores valores de área eletroativa que Pt/C.

Na Figura 20, o catalisador de $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$ é apresentado em comparação com Pt/C. Nela, nota-se que a região de hidrogênio para este catalisador está bem definida, ou seja, seu voltamograma apresenta os picos relacionados a adsorção/dessorção de hidrogênio para a Pt policristalina de forma semelhante ao que é observado para Pt/C.

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos de $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$ e Pt/C . Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N_2 ; velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1} .



Este fato não é observado em ligas simples de Pt com SnO_2 . Nos trabalhos desenvolvidos por Kim et al. (2008) e Silva et al. (2010), por exemplo, foram estudadas ligas de Pt e SnO_2 na proporção molar de 1:1, as quais apresentaram a região de adsorção/dessorção de hidrogênio sem os picos característicos da Pt policristalina. Isto é atribuído ao fato de que a presença de SnO_2 inibe o aparecimento destes picos. O mesmo também pode ser observado para ligas de Pt e Sn (COLMATI et al., 2005; JEYABHARATHI et al., 2008; ALMEIDA et al., 2011; OLIVEIRA NETO et al., 2006; CRISAFULLI, 2013; RIBEIRO, 2015).

Jiang et al. (2007), Hsu et al. (2010) e Chen, Yougui et al. (2011), prepararam catalisadores com Pt e SnO_2 em forma de compósito, isto é, sem a formação de liga. Suas amostras também demonstraram regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio bem definidas. Assim, os resultados observados nestes trabalhos corroboram com a ideia de que não deve ter ocorrido formação de liga entre SnO_2 e Pt neste estudo. Dessa forma, isso conduz à ideia de que o procedimento realizado proporcionou apenas nanoestruturas nas quais a deposição de Pt foi realizada sobre SnO_2 .

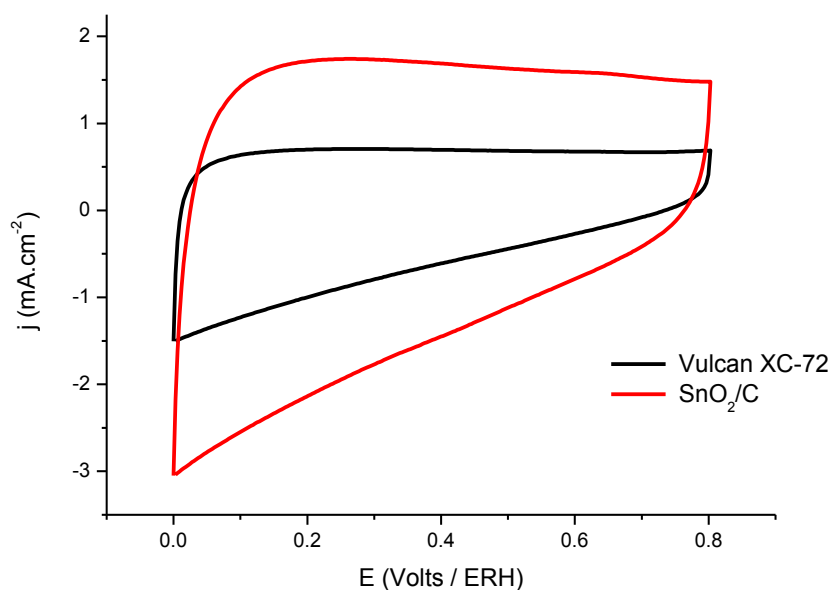
Além disso, catalisadores com estrutura *core-shell* de Pt e Sn sintetizados em diferentes proporções ($\text{Pt:Sn} = 1:1, 2:1$ e $3:1$) por Pupo et al. (2015) e de Pt e SnO_2 na proporção de 1:1 sintetizados por Silva et al. (2010) demonstraram, de forma semelhante, regiões com os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio bem definidos. Logo, pode-se

inferir que o procedimento de síntese de $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$ proporcionou um bom recobrimento de átomos de Pt sobre o núcleo formado por SnO_2 , constituindo uma estrutura *core-shell*.

No entanto, nota-se também que a região de dupla camada do catalisador de $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$ é mais larga do que aquela observada em Pt/C . Isto é conferido a um maior caráter capacitivo para a amostra de $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$. O mesmo foi notado nos trabalhos de Silva et al. (2010) e Alayoglu et al. (2008), e, segundo estes pesquisadores, isso está relacionado com o recobrimento incompleto do núcleo, fato que pode ser constatado com o resultado de difração de raios-X apresentado anteriormente.

Na Figura 21, fica demonstrado que SnO_2 contribui de forma muito significativa com o aparecimento de maiores correntes capacitivas em comparação com uma amostra de carbono Vulcan XC-72. Isso corrobora com a ideia de que a parte do núcleo de SnO_2 exposta ao eletrólito deve ter proporcionado um maior caráter capacitivo a este catalisador.

Figura 21 – Comparação dos voltamogramas cíclicos de $\text{SnO}_2\text{/C}$ e Vulcan XC-72. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N_2 ; velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1} .

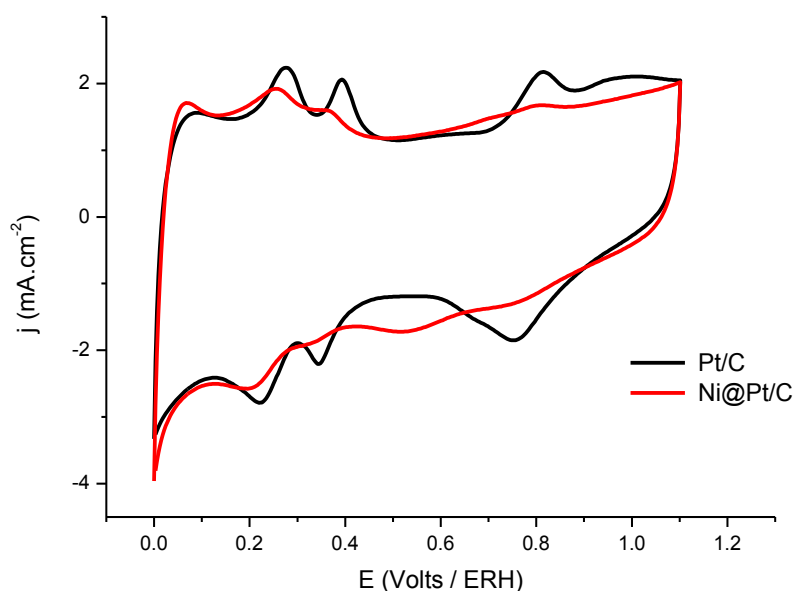


A Figura 22, por sua vez, apresenta o catalisador de Ni@Pt/C comparado com Pt/C . É possível observar que a região de hidrogênio, para este catalisador, também apresenta picos de adsorção/dessorção de hidrogênio bem definidos. Este comportamento é observado também nos catalisadores de Pt e Ni com estrutura *core-shell* sintetizados por Chen et al. (2008), Wang, Guoxiu et al. (2010), Godínez-Salomón et al. (2012), Tegou et al. (2011); Gan

et al. (2012), Chen, Yumei et al. (2011), Yuan et al. (2014), Kang et al. (2013) e Sevonkaev et al. (2015).

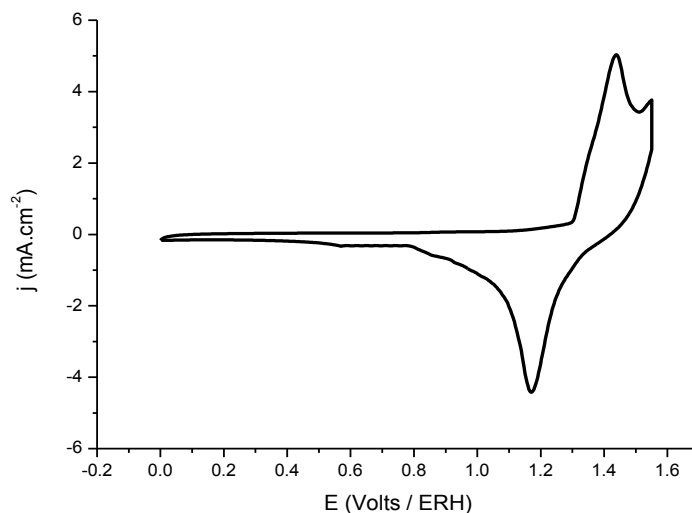
Segundo Chen et al. (2008), ligas simples de Pt e Ni cuja composição atômica tenha 50% de Pt ou menos não exibem os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio. Para a amostra de Ni@Pt/C, que possui proporção atômica de 1:1, é observado que esta região se apresenta de forma bem definida, indicando que este material também possui natureza majoritariamente de Pt em sua superfície. Isso indica, portanto, que ocorreu um bom recobrimento do núcleo de Ni por uma camada de átomos de Pt formando a estrutura *core-shell*.

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos de Ni@Pt/C e Pt/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N₂; velocidade de varredura: 50 mV.s⁻¹.



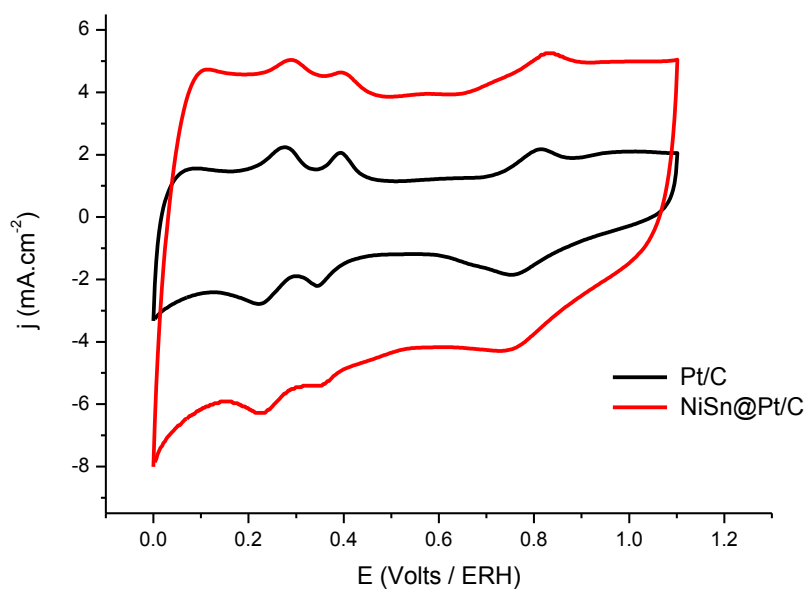
Além do mais, é válido ressaltar que os picos de adsorção/dessorção na faixa de 0 a 0,4 V observados em Ni@Pt/C são inteiramente atribuídos à Pt, pois, conforme demonstrado na Figura 23, o voltamograma cíclico de Ni/C não apresenta atividade na faixa de potencial que compreende a região de hidrogênio, fato igualmente observado nos trabalhos desenvolvidos por Visintin, et al. (1995), Oliveira et al. (2013) e Juodkazis et al. (2008). Portanto, os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio são diretamente relacionados com a atividade da Pt policristalina do catalisador.

Figura 23 – Voltamograma cíclico de Ni/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N₂; velocidade de varredura: 50 mV.s⁻¹.



Por fim, a Figura 24 traz a comparação entre os catalisadores de NiSn@Pt/C e Pt/C. Quanto à região de adsorção/dessorção de hidrogênio, assim como os demais catalisadores, também se observa picos bem definidos, o que pode ser atribuído a um bom recobrimento de átomos de Pt sobre o núcleo formado por Ni e Sn.

Figura 24 – Voltamogramas cíclicos de NiSn@Pt/C e Pt/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N₂; velocidade de varredura: 50 mV.s⁻¹.



Resultados obtidos por Artem et al. (2012) mostraram que, para uma liga de Pt-Ni-Sn/C com 60% de proporção atômica de Pt, a região de hidrogênio é pouco definida, isto é, os picos referentes às diferentes fases cristalinas não são evidentes pois são inibidos pela presença dos outros dois metais. O mesmo foi observado em catalisadores de Pt-Ni-Sn/C sintetizados por Spinace et al. (2005) e (2008) que possuíam em torno de 50% de Pt. Por sua vez, Almeida et al. (2011) e Beyhan et al. (2015) obtiveram ligas de Pt com Sn e Ni com cerca de 80% do primeiro metal, as quais também demonstraram regiões de hidrogênio pouco definidas. Já para o catalisador sintetizado de NiSn@Pt/C (com 50 % de Pt), os picos da região de hidrogênio são evidentes e possuem maior área se comparados com Pt/C.

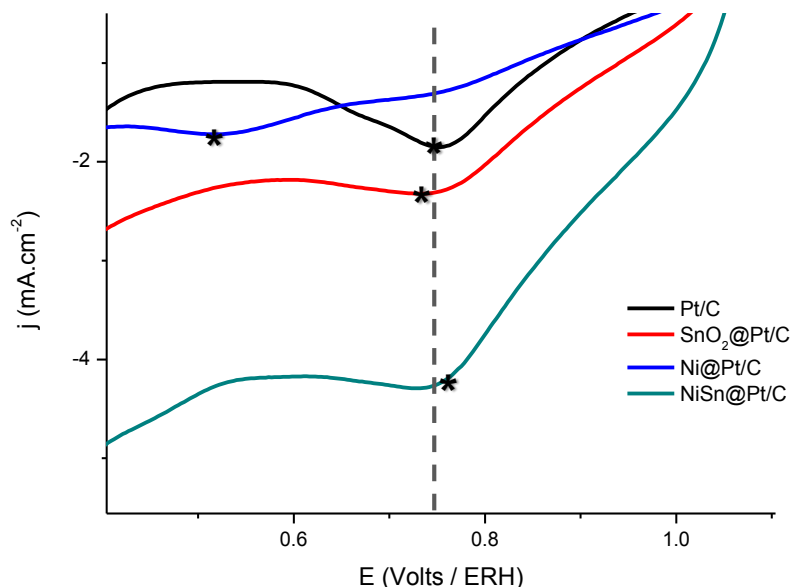
Portanto, a associação dos resultados de voltametria cíclica e difração de raios-X para o catalisador de NiSn@Pt/C, assim como foi igualmente observado para SnO₂@Pt/C e Ni@Pt/C, traz o indicativo de que o procedimento de síntese proporcionou catalisadores com estruturas do tipo *core-shell*.

Ainda com relação aos voltamogramas cíclicos obtidos para os catalisadores em estudo, é válido dar destaque também aos picos de redução de óxidos na varredura catódica. Markovic et al. (1994) mostram como estes picos podem auxiliar no entendimento sobre a atividade que o catalisador possa vir a apresentar frente a RRO. Segundo os autores, deslocamentos deste pico para valores de potencial mais positivos indicam que o catalisador possui menor energia de dessorção para espécies oxigenadas.

Dessa forma, a superfície da Pt tende a estar mais livre de óxidos e, conseqüentemente, a exibir maior facilidade em realizar a catálise da RRO. Na Figura 25, temos a comparação dos picos de redução de óxidos para os catalisadores de SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C em comparação com Pt/C.

Verificou-se que os valores de potencial dos picos de redução para os catalisadores de SnO₂@Pt/C e NiSn@Pt/C são muito semelhantes ao que é observado para Pt/C, sendo que o primeiro apresenta um deslocamento em torno de 5 mV para valores de potencial menos positivos e o segundo apresenta deslocamento de aproximadamente 15 mV para valores mais positivos. Entretanto, Ni@Pt/C apresentou o maior afastamento dentre os demais, cerca de 220 mV para valores menos positivos. Em outras palavras, este catalisador possui maior tendência em estar com sua superfície ocupada por óxidos, fazendo com que sua atividade frente a RRO apresente considerável diminuição comparado com Pt/C.

Figura 25 – Comparação dos picos de redução de óxidos apresentados nos voltamogramas cíclicos dos catalisadores $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ e Pt/C . Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N_2 ; velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1} .



Assim sendo, espera-se que $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ apresente maior atividade dentre os catalisadores em estudo. Para $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$ é esperado que apresente atividade mais semelhante com Pt/C , porém com o benefício de possuir menor quantidade de platina. Já para $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ é aguardado que apresente a menor atividade.

5.3 ATIVIDADE CATALÍTICA PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO

Curvas de polarização foram obtidas através da realização de varreduras lineares no sentido catódico entre os potenciais de 1,2 e 0,05 V vs ERH com velocidade de 5 mV.s^{-1} . Elas foram executadas em eletrólito de KOH 1,0M saturado com O_2 em temperatura ambiente. O principal intuito concentra-se em obter os diversos parâmetros relacionados à RRO sobre os catalisadores estudados.

As Figuras 26 a 29, mostradas em sequência, trazem as curvas de polarização obtidas para os catalisadores de Pt/C , $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$, respectivamente, em diferentes velocidades de rotação: 200, 400, 900, 1600 e 2500 rpm.

Figuras 26, 27, 28 e 29 – Curvas de polarização para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O_2 ; rotações: 200, 400, 900, 1600 e 2500 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s^{-1} .

Figura 26 – Pt/C

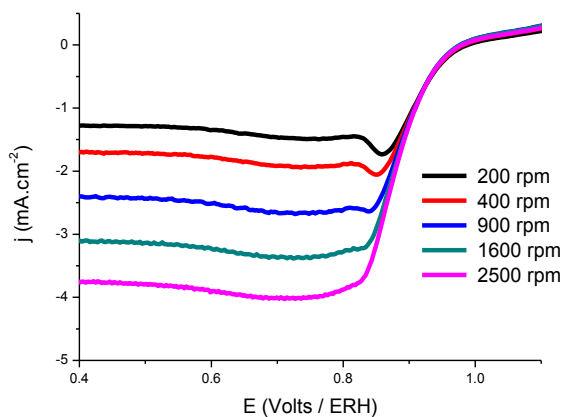


Figura 27 – $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$

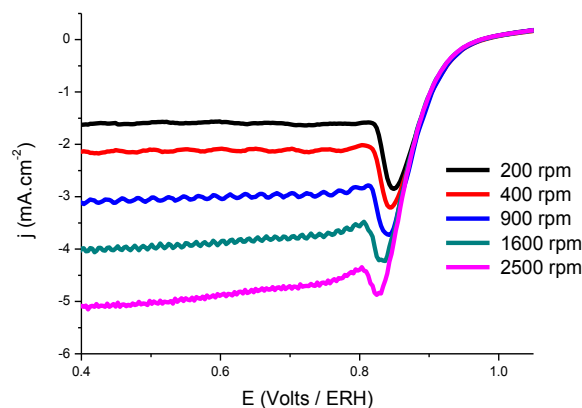


Figura 28 – Ni@Pt/C

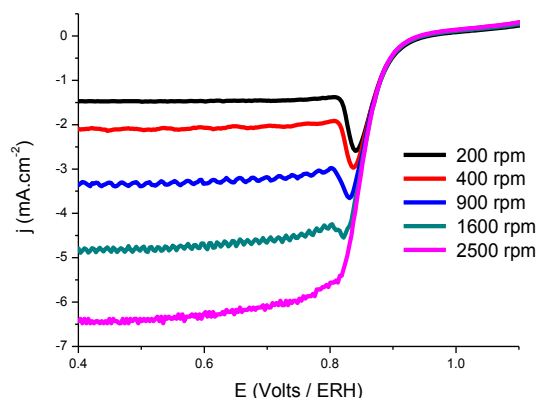
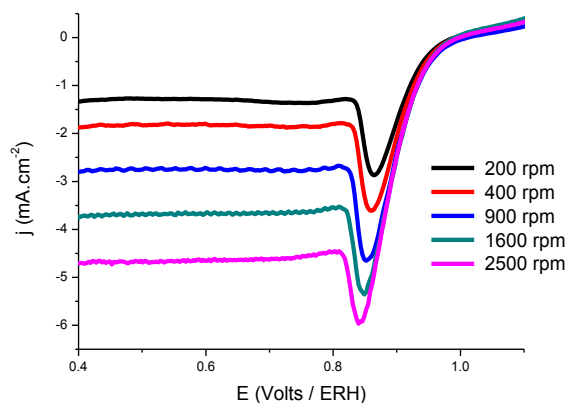


Figura 29 – NiSn@Pt/C

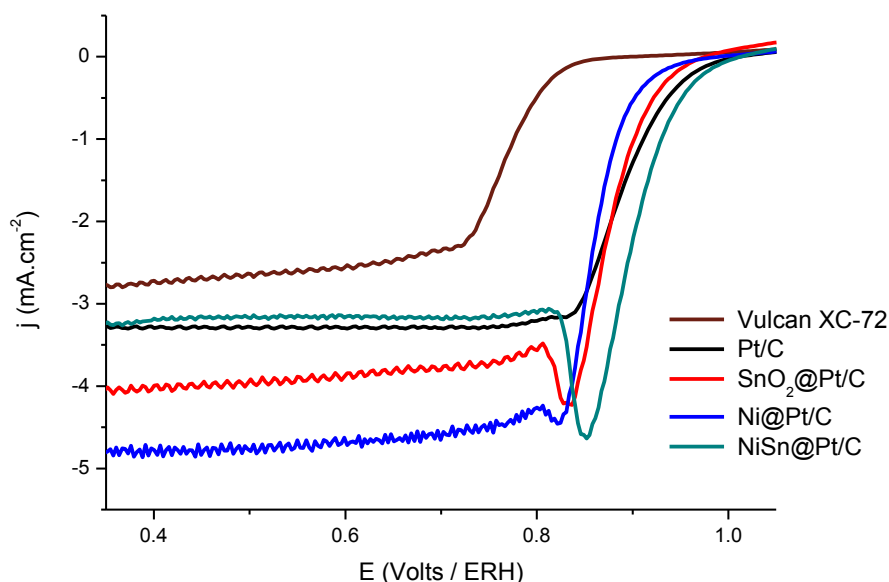


Nas Figuras acima, as curvas de polarização para a RRO são divididas em três regiões principais. A primeira a ser destacada é aquela que apresenta potenciais acima de 0,95 V que é conhecida como região do controle cinético. Nesta região, o fator limitante para a RRO é a transferência dos elétrons do eletrodo para as espécies oxigenadas geradas pela adsorção de oxigênio, isto é, a RRO nesta faixa de potencial atua sob a influência da transferência de carga. A segunda é aquela localizada nos potenciais abaixo de 0,80 V que é definida como a região de controle difusional, na qual a RRO é governada pelo transporte de O_2 que chega até a superfície do eletrodo. Observa-se claramente que a velocidade de rotação influencia de forma significativa nos valores da densidade de corrente desta região, ou seja, o aumento da velocidade de rotação aumenta proporcionalmente o valor da densidade de corrente limite

difusional. E por fim, entre 0,80 e 0,95 V, tem-se a região de controle misto. Nesta, tanto a transferência de carga quanto o transporte de massa são fatores importantes na velocidade de reação.

Em seguida, na Figura 30 é mostrada a comparação das curvas de polarização entre os catalisadores de $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ com amostras de Pt/C e Vulcan XC-72. Torna-se evidente o ganho com a atividade catalítica para os catalisadores que utilizam Pt.

Figura 30 – Comparação das curvas de polarização para RRO dos catalisadores *core-shell* $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ com as amostras de Vulcan XC-72 e Pt/C . Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O_2 ; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s^{-1} .



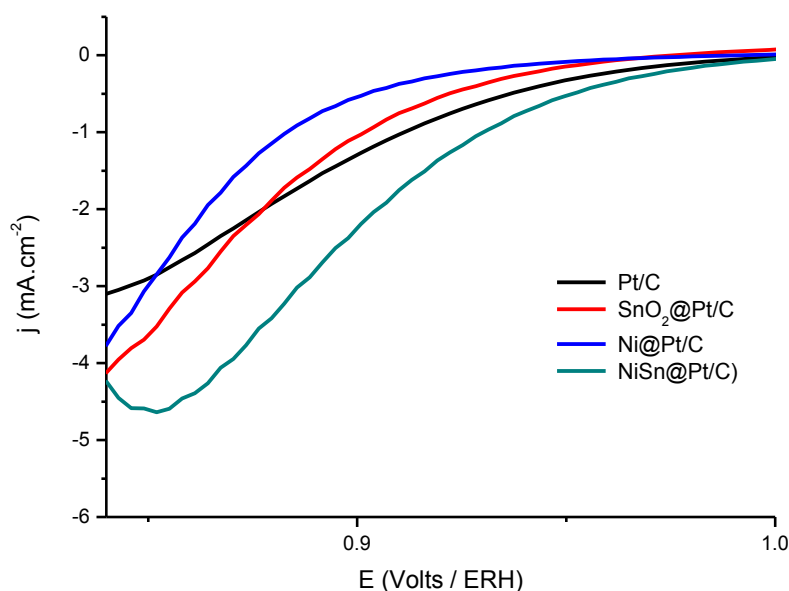
Sobre a amostra de Vulcan XC-72, a RRO inicia-se em torno de 0,82 V e atinge uma densidade de corrente limite de aproximadamente $2,6 \text{ mA.cm}^{-2}$. Já os catalisadores de Pt/C , $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ iniciam suas atividades em potenciais acima de 0,90 V e atingem valores de densidades de corrente limite superiores.

Ticianelli e Gonzalez (2005), Song e Zhang (2008) e Stephens et al. (2012) afirmam que, quanto mais positivo estiver o potencial de início da RRO, melhor será a atividade do catalisador, pois potenciais mais positivos indicam uma diminuição no sobrepotencial da reação, e quanto menor for o sobrepotencial, mais próxima da condição de equilíbrio estará a RRO. Em outras palavras, se o início da RRO se der em um potencial mais positivo, a condição termodinâmica para esta reação acontecer será mais favorável. Por consequência,

isso implica em um ganho no desempenho deste catalisador quando aplicado em uma célula a combustível, uma vez que esta reação é o fator limitante.

Na Figura 31, tem-se a comparação das curvas de polarização realizadas em velocidade de rotação de 1600 rpm para os catalisadores. Verifica-se que o início da RRO para o catalisador de NiSn@Pt/C está deslocado em aproximadamente 10 mV para potenciais mais positivos em comparação com Pt/C. Já os catalisadores de SnO₂@Pt/C e Ni@Pt/C apresentaram um deslocamento em torno de 30 e 50 mV, respectivamente, para potenciais menos positivos comparados com Pt/C.

Figura 31 – Comparação das curvas de polarização de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O₂; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s⁻¹.



Comparando-se as densidades de corrente para todas as amostras durante a faixa de potencial que compreende a região de controle misto, é possível observar que a densidade de corrente para SnO₂@Pt/C é maior do que Pt/C em potenciais abaixo de 0,87 V. Já para Ni@Pt/C, a densidade de corrente supera Pt/C em potenciais abaixo de 0,85 V. E, por fim, a densidade de corrente para NiSn@Pt/C é superior a Pt/C em toda a faixa da região de controle misto.

Em seguida, as Figuras 32 e 33 mostram gráficos comparativos da densidade de corrente cinética (j_k em mA.cm⁻²_{geo}) e das atividades específicas (j_k em mA.cm⁻²_{Pt}) para os quatro catalisadores em questão.

Figura 32 – Comparação das atividades específicas (j_k) de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O₂; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s⁻¹.

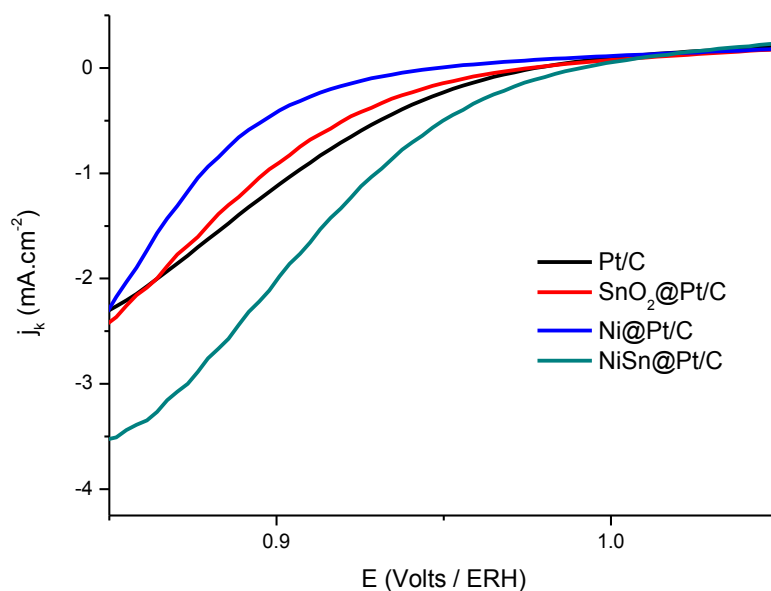
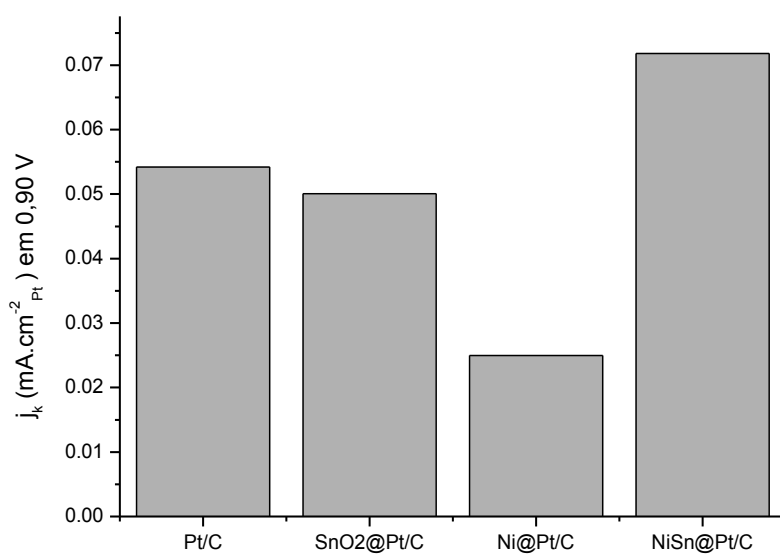


Figura 33 – Comparação das atividades específicas (j_k) em 0,90 V para os catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O₂; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s⁻¹.



Na Figura 32, constata-se que, dentre estes, o catalisador com maior atividade catalítica para a RRO é NiSn@Pt/C, afinal observa-se que ele apresenta maiores valores de densidade de corrente cinética em toda a região de controle misto. O catalisador de SnO₂@Pt/C apresenta uma atividade catalítica semelhante a Pt/C. Já Ni@Pt/C foi quem apresentou o pior desempenho dentre todos.

Por sua vez, a Figura 33 traz os valores de atividade específica para os catalisadores em 0,90 V vs ERH normalizados pela área eletroativa total de Pt depositada sobre o eletrodo (em cm²_{Pt}). Desta forma, observa-se que o catalisador de NiSn@Pt/C apresentou uma atividade de aproximadamente 35% maior em comparação com Pt/C.

A Tabela 4 traz os valores observados para as atividades específicas e atividades mássicas dos catalisadores com estrutura *core-shell* sintetizados, proporcionando a comparação com o catalisador comercial de Pt-ETEK (carga metálica = 20%).

Tabela 4 – Tabela comparativa das atividades específicas e atividades mássicas para os catalisadores de SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C e catalisador comercial Pt-ETEK.

Catalisador	SnO ₂ @Pt/C	Ni@Pt/C	NiSn@Pt/C	Pt-ETEK
Atividade Específica em 0,90 V (μA.cm ⁻² _{Pt})	50,07	24,96	71,82	13,60
Atividade Mássica em 0,90 V (mA.mg ⁻¹ _{Pt})	21,86	7,17	41,72	22,93

Nota-se que as atividades específicas apresentadas pelos catalisadores de SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C são consideravelmente superiores ao que é observado para Pt-ETEK.

Todavia, na relação que analisa a atividade do catalisador frente a RRO e a massa de Pt contida em sua composição, observa-se que NiSn@Pt/C foi o único a se mostrar superior ao catalisador comercial, cerca de 82% maior. Em suma, NiSn@Pt/C foi o único, dentre os catalisadores em estudo, a proporcionar maior atividade para a redução de O₂ mesmo utilizando uma quantidade de Pt inferior em comparação com o catalisador comercial.

Outro parâmetro importante a ser determinado para a RRO é o número de elétrons transferidos por molécula de O₂. É bastante conhecido que esta reação ocorre pelo mecanismo direto, isto é, via 4 elétrons em catalisadores de Pt (YEAGER, 1984; KINOSHITA, 1992; MARKOVIC et al., 1994; LEE et al., 2013; PEREZ et al., 1998; YU et al., 2012; STEPHENS et al., 2012; GE et al., 2015). Já em amostras de Ni, Sn e carbono é bastante

difundido que o mecanismo majoritário para a RRO é o via 2 elétrons (MA et al., 2010; ASSUMPÇÃO et al., 2011; FARJAMI e DEINER, 2015; DING et al., 2012; ANTONIN et al., 2013; DING et al., 2013; XU, PAN et al., 2015).

Além disso, ligas de Pt com outros metais (Co, Ni, Sn, Rh, V, Fe, Cr, entre outros) sintetizadas através de diversas metodologias apresentam o mecanismo via 4 elétrons como principal mecanismo na RRO (OEZASLAN et al., 2013; SANTOS, 2008; ANTOLINI et al., 2007; TODA et al., 1998; TODA et al., 1999; FERNANDES, 2009; HE e MUKERJEE, 2010; NARAYANAMOORTHY et al., 2016; LIMA et al., 2005; RAO e VISWANATHAN, 2009).

Quanto as nanoestruturas do tipo *core-shell*, diferentes pesquisadores vêm trabalhando com outros metais para compor um núcleo a ser revestido com Pt. Podem ser citados, por exemplo, os trabalhos desenvolvidos por Reyes-Rodriguez et al. (2013), Li et al. (2010), Lee e Do (2009), Chen et al. (2009), Dhavale e Kurungot (2012), Inoue et al. (2002), Oezaslan et al., (2012); Choi et al. (2011), Wu et al. (2013), Liu et al. (2015), Zhang et al. (2004) e Oliveira (2012) que utilizaram metais como Cu, Co, Au, Fe₂O₃, Ru e Pd, e obtiveram catalisadores apresentando, frente à RRO, o mecanismo via 4 elétrons.

Para determinar por qual mecanismo a RRO acontece, foram utilizadas curvas de polarização em diferentes velocidades de rotação associadas com a Equação de Koutecky-Levich (MARKOVIC et al., 1994; ADZIC et al., 1996; SONG e ZHANG, 2008).

Como mencionado anteriormente, na região de controle misto das curvas de polarização das Figuras 26, 27, 28 e 29, os valores para a densidade de corrente sofrem contribuição dos mecanismos de controle cinético e controle difusional. A relação dá-se conforme a Equação de Koutecky-Levich demonstrada a seguir (LIMA et al., 2005; XING et al., 2014; MASA et al., 2014; ADZIC, 1996):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde “ j ” é a densidade de corrente medida, “ j_k ” é a densidade de corrente cinética e “ j_d ” é a densidade de corrente limite difusional.

Por sua vez, a Equação de Koutecky-Levich prevê que a densidade de corrente limite difusional seja dada pela seguinte relação:

$$j_d = 0,62nFC_{O_2}D^{2/3}\nu^{-1/6}\Omega^{1/2} \quad \text{Eq. (16)}$$

Na Equação 16, “ n ” é o número de elétrons transferidos, “ F ” é a constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹), “ C_{O_2} ” é a concentração de O₂ dissolvido no eletrólito, “ D ” é a difusividade de O₂ pelo eletrólito, “ ν ” é viscosidade do eletrólito e “ Ω ” é velocidade de rotação em rpm. Esta Equação pode ser simplificada para ser representada como:

$$j_d = nB\Omega^{1/2} \quad \text{Eq. (17)}$$

Onde

$$B = 0,62FC_{O_2}D^{2/3}\nu^{-1/6} \quad \text{Eq. (18)}$$

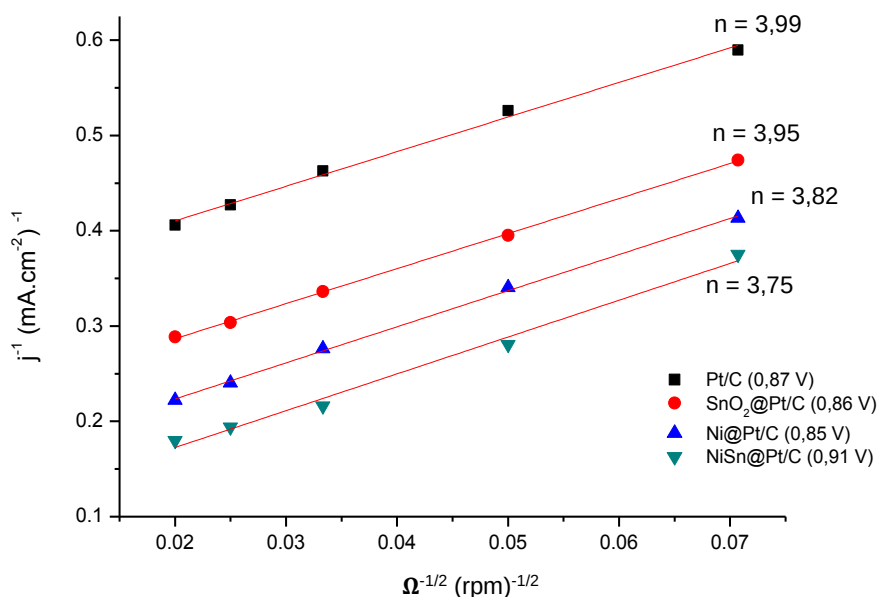
Portanto, a Equação de Koutecky-Levich se torna:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{nB\Omega^{1/2}} \quad \text{Eq. (19)}$$

Os valores das constantes C_{O_2} , D e ν são dependentes do tipo de eletrólito, de sua concentração e da temperatura. Para o eletrólito utilizado (KOH 1,0M em temperatura de aproximadamente 25 °C), Qiao et al. (2013) mencionam que estas constantes assumem os seguintes os valores: $C_{O_2} = 0,78.10^{-6}$ (mol.cm⁻³), $D = 1,8.10^{-5}$ (cm².s⁻¹) e $\nu = 0,01$ cm².s⁻¹.

Sendo assim, a partir da Equação 19 e dos dados obtidos nas curvas de polarização das Figuras 26, 27, 28 e 29, fixou-se valores de potenciais e plotou-se gráficos do inverso da densidade de corrente (j^{-1}) em função do inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação ($\Omega^{-1/2}$) a fim de se determinar o número de elétrons transferidos na RRO para os diferentes catalisadores. Os gráficos de Koutecky-Levich obtidos para os catalisadores em estudo são mostrados na Figura 34, a seguir.

Figura 34 – Gráficos de Koutecky-Levich para Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C.



Como observado, utilizando a Equação de Koutecky-Levich verificou-se que o número de elétrons transferidos por O₂ para o catalisador sintetizado de Pt/C ficou em torno de 4, concordando com o que é amplamente divulgado na literatura.

Os catalisadores de SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C apresentam valores de “n” bastante próximos ao que foi observado para Pt/C. Isto implica que para estes o principal mecanismo para a RRO é o via 4 elétrons.

De forma semelhante, tanto ligas simples de Pt e Ni sintetizadas em diferentes proporções atômicas por Ometto (2014), Cortés-Escobedo et al. (2014), Zou et al. (2015), Yang et al. (2004) e Zignani et al. (2016) quanto catalisadores de Ni@Pt/C com estrutura *core-shell* desenvolvidos por Godínez-Salomón et al. (2012), Tegou et al. (2011) e Cantane et al. (2013) apresentaram o mecanismo via 4 elétrons como sendo o principal mecanismo na catálise da RRO. Além destes, catalisadores de Pt-Sn e Pt-SnO₂ sintetizados por Jeyabharathi et al. (2008) e Hoque et al. (2014), assim como ligas ternárias de Pt-Sn-Ni estudadas por Beyhan et al. (2015) também exibiram o mecanismo direto para a catálise da redução de O₂.

As atividades dos catalisadores também foram comparadas através das curvas de Tafel. Utilizando os resultados obtidos com as curvas de polarização em velocidade de rotação de 1600 rpm, foram construídos diagramas do potencial aplicado (E) em função da densidade de corrente corrigida pelo transporte de massa para os catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C conforme a relação a seguir:

$$E = b \cdot \log(j_0) - b \cdot \log(j_k) \quad \text{Eq. (20)}$$

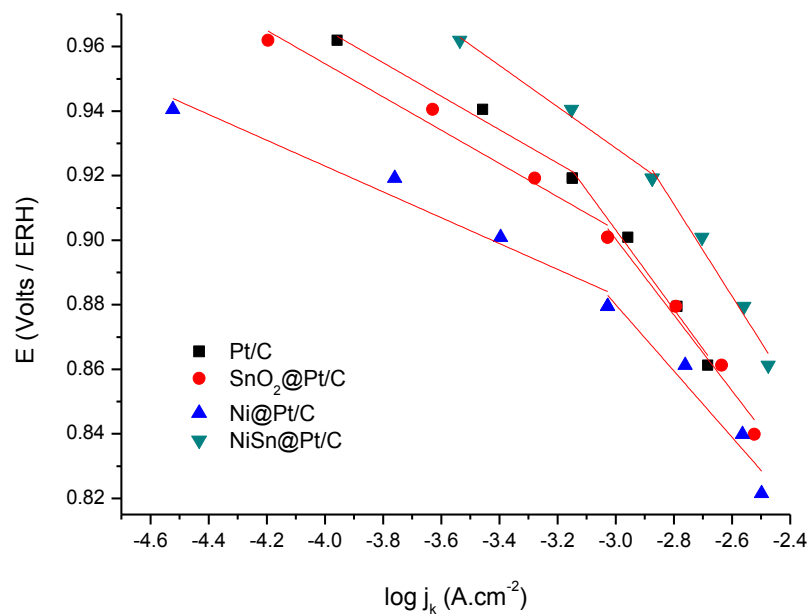
Onde “ b ” é o inclinação de Tafel, “ j_0 ” é a densidade de corrente de troca e “ j_k ” é a densidade de corrente corrigida pelo transporte de massa (SANTOS, 2008; SALGADO, 2005; TICIANELLI e GONZALEZ, 2005; RUIZ-CAMACHO et al., 2014).

A densidade de corrente corrigida pelo transporte de massa, por sua vez, é obtida através da seguinte relação:

$$j_k = \frac{j_d \cdot j}{j_d - j} \quad \text{Eq. (21)}$$

Os diagramas de Tafel dos catalisadores são demonstrados na Figura 35. A partir de suas inclinações é possível extrair os coeficientes de Tafel. Nota-se que cada diagrama possui duas regiões lineares evidentes, uma de menor inclinação (b_1) e outra de maior inclinação (b_2). A região linear com menor inclinação é referente a faixa de potencial na qual os valores para as densidades de corrente são baixos. Já a região linear com maior inclinação é referente a faixa de potencial na qual se apresenta valores de densidade de corrente mais elevados.

Figura 35 – Diagramas de Tafel para RRO sobre os catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C em eletrólito de KOH 1,0M saturado com O₂. Rotação: 1600 rpm.



De acordo com o que é amplamente exposto na literatura, para b1, espera-se valores próximos de 60 mV.decada⁻¹, ao passo que, para b2, os valores aguardados são de 120 a 140 mV.decada⁻¹. Essa diferença se deve ao grau de recobrimento da superfície de Pt por óxidos. Na faixa de potencial onde há baixos valores de densidade de corrente, o grau de recobrimento da superfície do catalisador por oxigênio adsorvido ou por óxidos hidratados é elevado. Já para a região linear com grandes valores para a densidade de corrente, o grau de recobrimento da superfície por oxigênio é baixo, o que permite que o catalisador apresente maior atividade frente à RRO (LIMA et al., 2005; FERNANDES, 2009; TICIANELLI e GONZALEZ, 2005; KOH et al., 2007; MARKOVIC et al., 1996; SINGH et al., 2014; MURTHI et al., 2004; ADZIC, 1996; GE et al., 2015).

Para os catalisadores em estudo, Pt/C apresentou valores para b1 e b2 muito próximos ao valor teórico. SnO₂@Pt/C e NiSn@Pt/C também demonstraram valores de b1 semelhantes ao valor divulgado na literatura (52 e 64 mV.decada⁻¹, respectivamente). Da mesma forma, os valores para o coeficiente de Tafel em altos sobrepotenciais (b2) apresentaram-se parecidos a Pt/C (118 e 142 mV.decada⁻¹). Entretanto, Ni@Pt/C exibiu, tanto para b1 (40 mV.decada⁻¹) quanto para b2 (103 mV.decada⁻¹), os valores mais inferiores, evidenciando sua baixa atividade em comparação com os demais catalisadores.

Pela equação de Koutecky-Levich, a contribuição relacionada à transferência de carga para a densidade de corrente é dada pela seguinte relação (Equação 22):

$$j_k = nFk_c^m C_{O_2} \quad \text{Eq. (22)}$$

Na qual “ j_k ” trata-se da densidade de corrente cinética, “ n ” é o número de elétrons transferidos, “ F ” a constante de Faraday, “ k_c ” a velocidade de transferência de carga, “ m ” a ordem de reação e “ C_{O_2} ” é a concentração de O₂ no eletrólito.

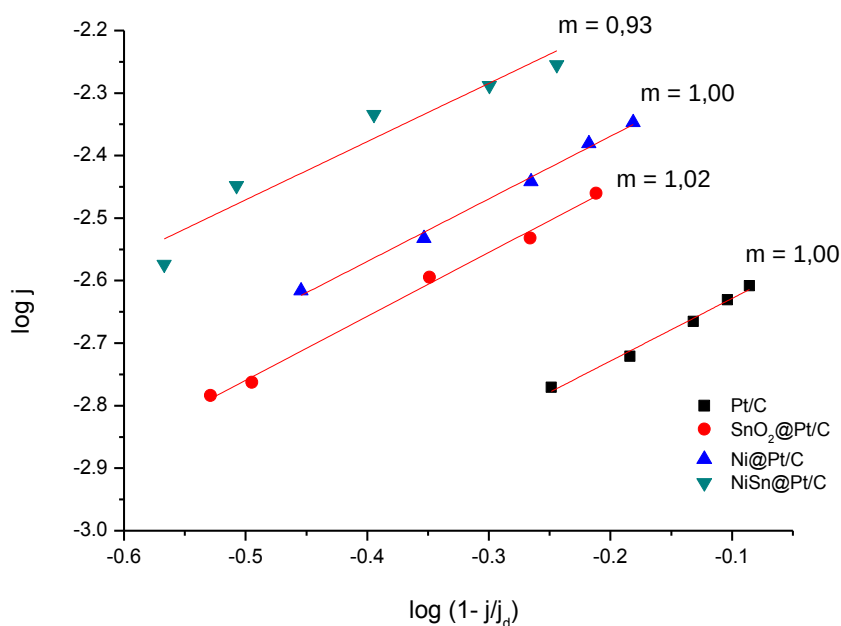
Como mencionado anteriormente, o mecanismo para a RRO sobre os catalisadores à base de Pt envolve a transferência de 4 elétrons. Admite-se que o mecanismo para estes catalisadores tende a permanecer o mesmo em toda faixa de potencial analisada em uma curva de polarização. De forma mais específica, o valor de “ m ” para a RRO sobre catalisadores à base de Pt fica em torno de 1 (MASA et al., 2014; SANTOS, 2008; FERNANDES, 2009; VARELA JÚNIOR, 2006; MARTINS, 2014; XING et al., 2014).

Conforme demonstrado na Equação 23, a ordem de reação (m) pode ser definida através da inclinação do gráfico de $\log j$ em função de $\log (1 - j/j_d)$ (LEE e DO, 2009; CHANG et al., 1997; GOJKOVIC et al., 1994). Assim sendo, a Figura 36 mostra os diagramas construídos para a determinação da ordem de reação para os catalisadores sintetizados.

$$\log j = \log j_k + m \cdot \log \left(1 - \frac{j}{j_d} \right) \quad \text{Eq. (23)}$$

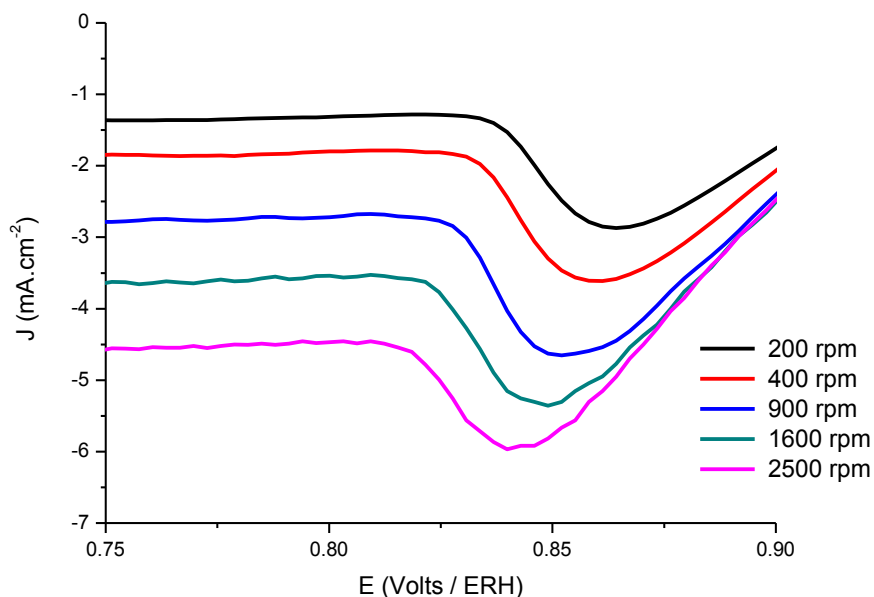
Nota-se, deste modo, que a ordem de reação para Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C assume valores próximos de 1. Em resumo, este resultado demonstra que a RRO sobre os catalisadores em estudo apresenta pouca tendência em mudar o mecanismo de reação durante a faixa de potencial analisada (LEE e DO, 2009; CHANG et al., 1997; GOJKOVIC et al., 1994).

Figura 36 – Diagramas para a determinação da ordem de reação da RRO para os catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C em eletrólito de KOH 1,0M saturado com O₂.



No entanto, para o catalisador de NiSn@Pt/C observa-se que a ordem de reação determinada foi de 0,93. Dessa forma, este catalisador foi quem apresentou maior tendência dentre os demais a sofrer percas de atividade conforme a variação do potencial durante a análise da RRO. Isto pode ser observado nas curvas de polarização apresentadas por este catalisador, na qual observa-se um decréscimo da densidade de corrente logo após a região controlada por difusão ser atingida, aproximadamente no potencial de 0,85 V (Figura 37).

Figura 37 – Decréscimo da densidade de corrente observado logo após a região controlada por difusão ser atingida nas curvas de polarização de NiSn@Pt/C para RRO. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O₂; rotações: 200, 400, 900, 1600 e 2500 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s⁻¹.



Tal acontecimento provavelmente está relacionado a uma mudança de mecanismo de reação, partindo de um valor próximo de 4 para outro mais distante deste valor, ou seja, com a variação do potencial, o mecanismo via peróxido apresenta-se mais constante em valores de sobrepotenciais mais altos para este catalisador.

Os valores calculados para o número de elétrons (n), ordem de reação (m) e coeficientes de Tafel (b_1 e b_2) para a RRO sobre os catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C são demonstrados na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos da RRO sobre os catalisadores em estudo: número de elétrons transferidos por molécula de O₂, ordem de reação e coeficientes de Tafel.

	n	m	b_1 (mV.decada ⁻¹)	b_2 (mV.decada ⁻¹)
Pt/C	3,99	1,00	52	123
SnO₂@Pt/C	3,95	1,02	52	118
Ni@Pt/C	3,82	1,00	40	103
NiSn@Pt/C	3,75	0,93	64	142

5.4 ATIVIDADE NA PRESENÇA DE METANOL

Células a combustível que utilizam metanol como combustível (*Direct Methanol Fuel Cell* – DMFC) apresentam-se como uma alternativa promissora na conversão de energia eletroquímica para uma variedade de aplicações. Estes dispositivos consistem de sistemas simples e oferecem grandes vantagens de operação. Como exemplo dessas vantagens, é possível citar a baixa temperatura de operação, o baixo índice de umidificação exigido e, além disso, as DMFCs não exibem grandes dificuldades no controle de temperatura como aqueles observados em células que utilizam H_2 como combustível (ANTOLINI et al., 2006; SELVARANI et al., 2009; LIN et al., 2008).

Contudo, em DMFCs costuma ocorrer o efeito *cross-over*, no qual parte do álcool injetado no ânodo passa para o cátodo competindo com as moléculas de O_2 pelos sítios catalíticos. A principal implicação disto é a diminuição do potencial da célula e a consequente redução de seu desempenho. Sendo assim, se faz necessário obter catalisadores que apresentem boa atividade para a RRO e maior tolerância à presença de metanol tendo em vista a possibilidade deste tipo de aplicação (JUSYS e BEHM, 2004; SINGH et al., 2014).

Uma das principais alternativas para esta problemática é a associação de Pt com diferentes metais. A adição de um segundo metal proporciona aos catalisadores maior tolerância ao metanol quando comparados com Pt pura (JEYABHARATHI et al., 2008; ASTEAZARAN et al., 2014). Por exemplo, ligas como Pt-Sn, Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Ru, Pt-Cr e Pt - V têm oferecido consideráveis melhorias para a atividade da RRO perante a presença de metanol (COLMENARES et al., 2007; GENTIL e VILLULLAS, 2016; ZIGNANI et al., 2016; ASTEAZARAN et al., 2014; KOFFI et al., 2005; ZOU et al., 2015).

Além disso, pesquisadores como Yang, Jiang et al., (2010), Wu e Cheng (2015), Trinh et al. (2012) e Wang, Deli et al. (2010) têm demonstrado recentemente que a combinação de Pt com outros metais como Pd, Co, Ni, Fe, Au e Ag em estruturas *core-shell* também se mostra promissora na obtenção de catalisadores que apresentem maior tolerância a metanol.

Com isso, as atividades dos catalisadores Pt/C, $SnO_2@Pt/C$, $Ni@Pt/C$ e $NiSn@Pt/C$ frente à RRO também foram analisadas na presença de metanol a fim de investigar sua tolerância ao álcool.

As Figuras 38, 39, 40 e 41 trazem, respectivamente, comparações de curvas de polarização para Pt/C, $SnO_2@Pt/C$, $Ni@Pt/C$ e $NiSn@Pt/C$ realizadas em eletrólito de KOH 1,0 M saturado com O_2 com e sem a presença de 0,1 M de CH_3OH .

Figuras 38, 39, 40 e 41 – Curvas de polarização para RRO com ausência e presença de metanol. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O_2 ; Concentração de CH_3OH : $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s^{-1} .

Figura 38 – Pt/C

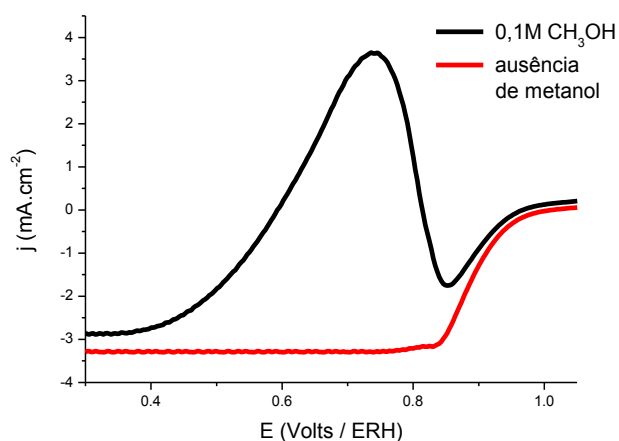


Figura 39 – $SnO_2@Pt/C$

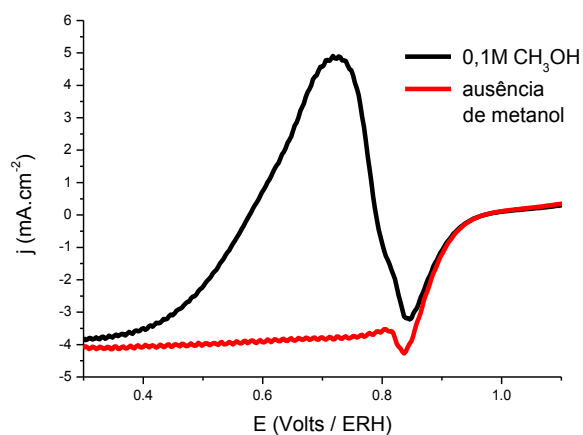


Figura 40 – Ni@Pt/C

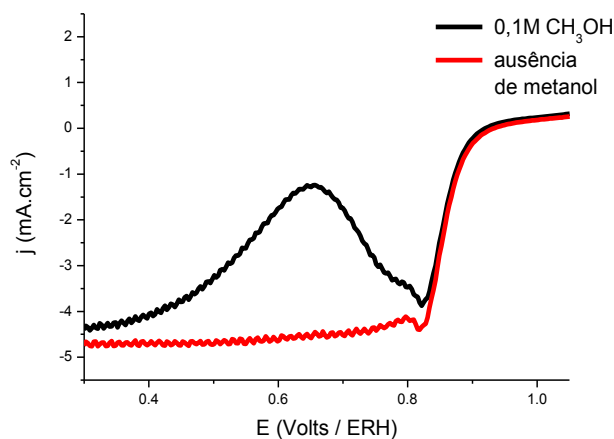
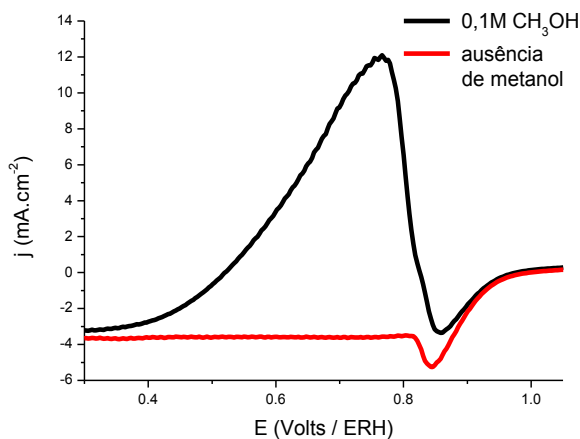


Figura 41 – NiSn@Pt/C



Nas Figuras acima, é possível notar que a presença de metanol interfere, de forma significativa, a RRO. Os perfis obtidos mostram a contribuição mista da redução de O_2 ocorrendo simultaneamente com a oxidação do álcool, pois ambas as espécies competem pelos sítios catalíticos de Pt (COLMENARES et al., 2007; TODA et al., 1999; ANTOLINI et al., 2008; ZIGNANI et al., 2016).

O primeiro ponto a ser destacado trata-se do potencial no qual a RRO tem início sobre os catalisadores. Para Pt/C, observa-se que a diferença do potencial de início entre as

atividades ocorrendo com e sem a presença de metanol fica em torno de 30 mV para potenciais menos positivos.

Quanto aos catalisadores com estrutura *core-shell*, para Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C, a presença do álcool proporcionou um deslocamento em torno de 10 mV para potenciais menos positivos do início da RRO. Enquanto que, para o catalisador de SnO₂@Pt/C, não se observa mudança significativa para o início da reação.

O deslocamento do potencial no qual a RRO tem início deve-se às reações de oxidação e redução que ocorrem de forma simultânea. Com isso, o processo eletroquímico global conduz a formação de um potencial misto bastante diferente daquele registrado sem a presença de metanol (CHU e GILMAN, 1994; JUSYS e BEHM, 2004).

Dessa forma, é possível compreender que os catalisadores com estrutura *core-shell* sintetizados apresentaram menor atividade para a oxidação de metanol em baixos sobrepotenciais se comparados com Pt/C, tendo destaque o catalisador de SnO₂@Pt/C.

Verifica-se ainda que os deslocamentos do potencial de início para a RRO na presença de metanol para os catalisadores *core-shell* em estudo apresentaram-se menores se comparados com aqueles observados para ligas simples de Pt. Na pesquisa divulgada por Yang et al. (2005), por exemplo, ligas de Pt e Ni foram sintetizadas em diferentes proporções atômicas (Pt:Ni = 2:1, 3:2 e 1:1). Avaliando suas atividades para a RRO na presença de metanol, estes catalisadores apresentaram deslocamentos de 30 a 60 mV para potenciais menos positivos.

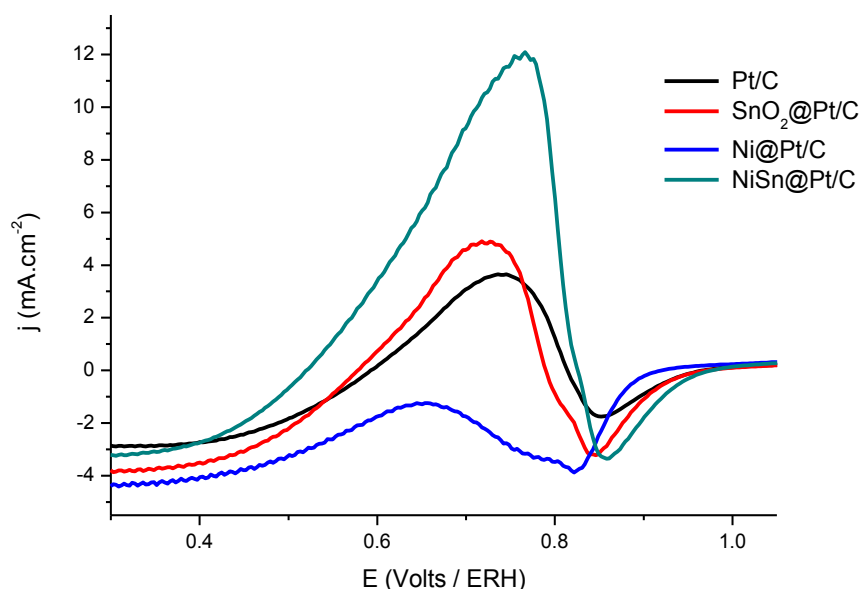
Comparando as medições realizadas com a presença e com a ausência de metanol, observa-se que as densidades de corrente para Pt/C são inferiores com a presença do álcool em toda faixa de potencial analisada. Já os catalisadores SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C, na presença de metanol, exibem um perfil de atividade bastante semelhante àquele observado para a RRO com a ausência do álcool até 0,88 V, 0,83 V e 0,90 V, respectivamente. Apenas a partir destes potenciais, os valores para as densidades de corrente são significativamente inferiores para o teste com a presença de metanol. Portanto, até atingir estes potenciais, percebe-se que a RRO ocorre de forma predominante em relação à oxidação de metanol.

Nota-se ainda que, na presença de metanol, as densidades de corrente na região de controle difusional são atingidas apenas em potenciais abaixo de 0,4 V, dentre as quais, para os catalisadores com estrutura *core-shell*, são observados valores levemente inferiores àqueles obtidos com a ausência do álcool. Isto provavelmente deve-se ao envenenamento de parte dos sítios catalíticos pelos subprodutos oriundos da oxidação do álcool, fato que conduz a uma perda da atividade do catalisador (YANG et al., 2005; JUSYS e BEHM, 2004).

Além disso, é válido destacar que os catalisadores de Pt/C, $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$ e NiSn@Pt/C apresentaram picos de corrente anódica na varredura com presença de metanol em torno dos potenciais de 0,74 V, 0,72 V e 0,76 V, respectivamente. Para Ni@Pt/C , no entanto, observa-se que, entre os potenciais aproximados de 0,83 a 0,35 V, a oxidação do álcool é predominante, entretanto, sem formar um pico tão elevado quanto aqueles observados para os demais catalisadores.

A Figura 42, a seguir, exibe a comparação entre as curvas de polarização dos testes realizados na presença de metanol para os catalisadores de Pt/C, $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C .

Figura 42 – Comparação entre as curvas de polarização para os catalisadores Pt/C, $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C para RRO na presença de metanol. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O_2 ; Concentração de CH_3OH : $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s^{-1} .

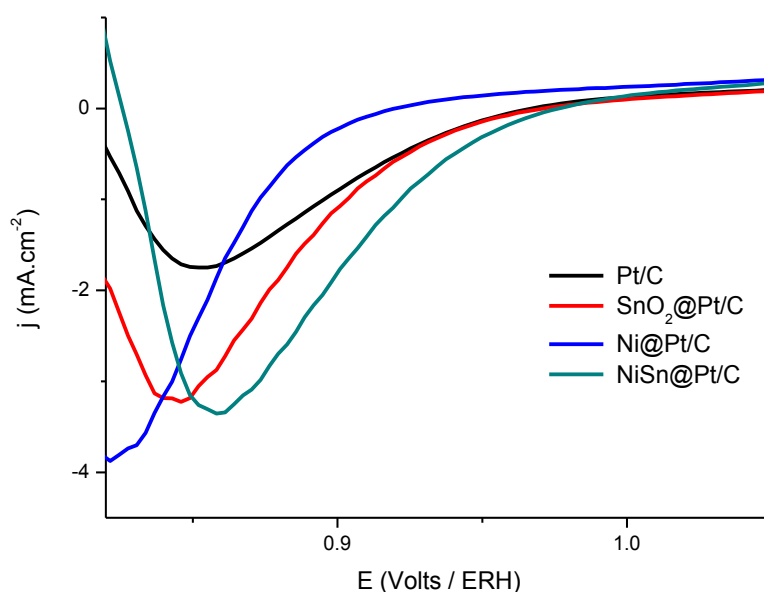


Observa-se que o catalisador de NiSn@Pt/C apresenta os maiores valores de densidade de corrente em menores sobrepotenciais. No entanto, a ele também foi conferida a maior atividade para a oxidação de metanol entre os demais catalisadores estudados, isso graças ao pico de oxidação apresentar-se o mais amplo dentre todos.

Ni@Pt/C mostrou-se o mais tolerante à presença de metanol considerando toda a faixa de potencial da curva de polarização, fato que pode ser comprovado através da pequena

alteração do potencial de início da RRO e por ter apresentado o menor pico associado à reação de oxidação do álcool em comparação com os outros catalisadores. Contudo, este catalisador apresentou o maior sobrepotencial de início para a atividade frente à RRO, conforme demonstrado na Figura 43.

Figura 43 – Influência da presença de metanol sobre o início da RRO para os catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O₂; Concentração de CH₃OH: 0,1 mol.L⁻¹; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s⁻¹.



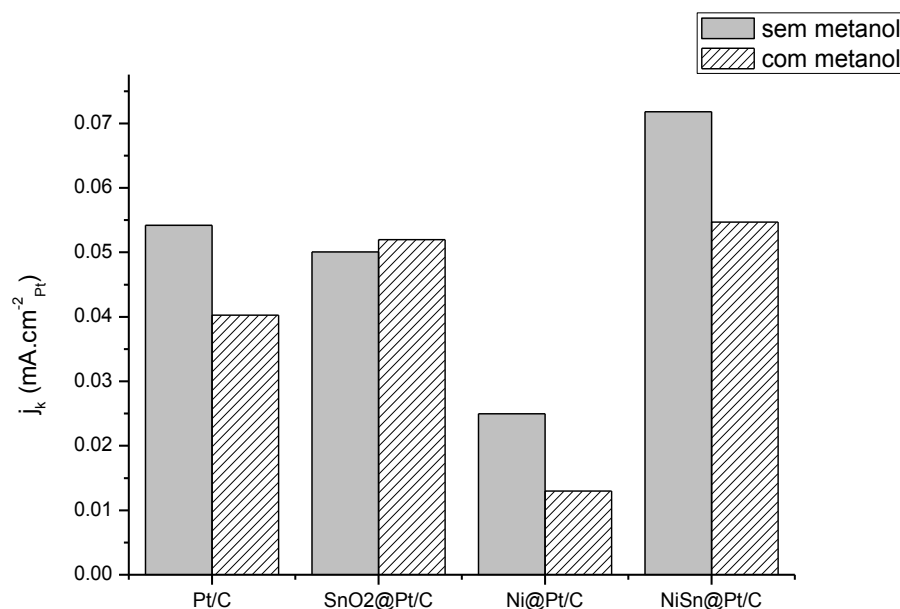
Já SnO₂@Pt/C também demonstrou apreciável tolerância a presença de metanol, pois não apresentou mudanças significativas no potencial de início para a redução de O₂ e porque a atividade catalítica frente à RRO supera a de oxidação até atingir o potencial de 0,88 V. Após esse ponto, ele apresenta um pico de corrente anódica superior ao que é observado para Pt/C.

Por conseguinte, fica evidente que os catalisadores sintetizados com estrutura *core-shell* apresentaram maior tolerância a presença de metanol. Esta característica pode estar relacionada com os seguintes fatores: i) diminuição do parâmetro de rede, fato que desfavorece a adsorção de metanol (JEYABHARATHI et al., 2008); e, ii) a presença de óxidos como SnO₂, que aumenta a tolerância ao álcool (ZIGNANI et al., 2016; ASTEAZARAN et al., 2014; SIMÕES e OLIVI, 2010). Além destes pontos, Jeyabharathi et al. (2008) e Zignani et al. (2016) demonstram que catalisadores submetidos a tratamentos térmicos apresentam maior tolerância a metanol. Dessa forma, o tratamento térmico a 300 °C na etapa de síntese também

pode ter contribuído para o melhor desempenho para a atividade para a RRO na presença do álcool dos catalisadores *core-shell* sintetizados em comparação com Pt/C.

Por fim, as atividades específicas (j_k em $\text{cm}^{-2}_{\text{Pt}}$) obtidas no potencial de 0,90 V no teste realizado com a presença de metanol para os catalisadores de Pt/C, $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C são demonstradas na Figura 44.

Figura 44 – Comparação das atividades específicas (j_k) em 0,90 V para os catalisadores de Pt/C, $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C na presença e ausência de metanol. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O_2 ; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s^{-1} .



Neste gráfico, fica evidente a queda no desempenho dos catalisadores quando o álcool se faz presente. A exceção coube ao catalisador de $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$ que apresentou atividade bastante semelhante ao que foi observado na ausência de metanol. Contudo, NiSn@Pt/C continuou a exibir a maior atividade para a RRO em comparação com os demais catalisadores, aproximadamente 36% superior à de Pt/C.

Os catalisadores com estrutura *core-shell* sintetizados neste estudo também foram submetidos a uma comparação com o catalisador comercial Pt-EOTEK de suas atividades para a redução de O_2 na presença de metanol (Tabela 6).

Tabela 6 – Tabela comparativa das atividades específicas e atividades mássicas para os catalisadores de $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C e catalisador comercial Pt-ETEK na catálise da redução de O_2 na presença de metanol.

Catalisador	$\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$	Ni@Pt/C	NiSn@Pt/C	Pt-ETEK
Atividade Específica em 0,90 V ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}_{\text{Pt}}$)	51,96	12,97	54,72	4,70
Atividade Mássica em 0,90 V ($\text{mA}.\text{mg}^{-1}_{\text{Pt}}$)	22,69	3,73	31,78	7,92

Nota-se que $\text{SnO}_2\text{@Pt/C}$, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C apresentaram atividade específica superior àquela do catalisador comercial. Além disso, comparando a relação da corrente obtida pela quantidade de massa de Pt do catalisador, também se observa que NiSn@Pt/C continua a apresentar um desempenho de destaque, 4 vezes maior que Pt-ETEK.

Dessa forma, fica evidente os benefícios da utilização de catalisadores à base de Pt com estrutura *core-shell*. A utilização deste tipo de estrutura e a associação de Pt com metais menos nobres proporcionam consideráveis melhorias na atividade catalítica para a RRO, inclusive quando metanol está presente. Para os catalisadores em estudo, verifica-se, portanto, que NiSn@Pt/C apresentou-se como o de melhor desempenho em comparação com os demais.

6 CONCLUSÃO

O método de redução sequencial, utilizado neste estudo, foi eficiente para proporcionar catalisadores com estrutura core-shell, com núcleo de metais menos nobres revestidos por platina. Utilizando NaBH_4 como agente redutor sintetizou-se núcleos de SnO_2 , Ni e Ni-Sn. Posteriormente, ácido ascórbico foi utilizado para reduzir o precursor de Pt ao passo que ocorreu o recobrimento dos núcleos previamente preparados.

As análises de difração de raios-X e voltametria cíclica indicaram que as superfícies dos catalisadores possuem caráter majoritariamente de Pt. Com isso, é possível afirmar que os átomos de Pt permaneceram na superfície do material enquanto que os átomos dos metais menos nobres se conservaram no interior das nanopartículas. $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$, no entanto, apresentou pequenos traços característicos de SnO_2 na superfície do material, fato atribuído a um recobrimento incompleto do núcleo.

Quanto aos parâmetros cinéticos referentes à reação de redução de oxigênio, a análise das medições realizadas com o eletrodo de disco rotatório evidenciou que os catalisadores com estrutura core-shell sintetizados neste estudo demonstraram que o número de elétrons transferidos por molécula de O_2 ficou próximo de 4, conforme amplamente divulgado na literatura. A ordem de reação exibiu valores em torno de 1. Para os coeficientes de Tafel, foi observado que $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$ exibiu um perfil de atividade bastante semelhante à Pt/C , $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$ apresentou-se como o de menor atividade e $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ demonstrou ser o catalisador com maior atividade catalítica frente à RRO dentre todos.

Analisando as atividades específicas no potencial de 0,90 V, os catalisadores com estrutura core-shell demonstraram-se superiores em comparação com o catalisador comercial de Pt-ETEK. Comparando, por sua vez, a relação entre corrente medida e a massa de Pt contida no catalisador, no mesmo potencial, observou-se que $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ foi o único a apresentar atividade superior ao catalisador comercial.

Para a atividade da reação de redução de oxigênio na presença de 0,1 M de CH_3OH , observou-se que a presença do álcool altera, de forma significativa, as respostas dos catalisadores. As curvas de polarização obtidas na realização deste teste demonstram a competição gerada pelas reações de oxidação e de redução que ocorrem simultaneamente sobre os sítios catalíticos. Considerando toda a faixa de potencial analisada, nota-se que a menor influência da presença de metanol foi para o catalisador de $\text{Ni}@\text{Pt}/\text{C}$, enquanto que para $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ observou-se a maior atividade para a oxidação do álcool. Porém, comparando a relação da corrente obtida com a massa de Pt contida no catalisador no potencial de 0,90 V, $\text{NiSn}@\text{Pt}/\text{C}$ continuou a exibir maior atividade dentre os demais

catalisadores estudados, sendo, inclusive, 4 vezes superior à atividade observada para o catalisador comercial de Pt-ETEK.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADZIC, Radoslav. **Recent Advances in the Kinetics of Oxygen Reduction**. SciTech Connect, 1996.

ADZIC, R. R.; ZHANG, J.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; SHAO, M.; WANG, J. X.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; VALERIO, J. A.; URIBE, F. Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts. **Topics in Catalysis**, 46 (2007), pg. 249–262.

ALAYOGLU, Selim; NILEKAR, Anand U.; MAVRIKAKIS, Manos; EICHHORN, Bryan. Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. **Nature Materials**, vol. 7 (2008), pg. 333–338.

ALMEIDA, T. S.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36 (2011), pg. 3803–3810.

ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; SANTOS, L. G. R. A.; GARCIA, G.; TICIANELLI, E. A.; PASTOR, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt–Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct metanol fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, 36 (2006), pg. 355–362.

ANTOLINI, Ermete; SALGADO, Jose R.C.; DA SILVA, Robson M.; GONZALEZ, Ernesto R. Preparation of carbon supported binary Pt–M alloy catalysts (M = first row transition metals) by low/medium temperature methods. **Materials Chemistry and Physics**, 101 (2007), pg. 395–403.

ANTOLINI, E.; LOPES, T.; GONZALEZ, E. R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, 461 (2008), pg. 253–262.

ANTONIN, V. S.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SILVA, J. C. M.; PARREIRA, L. S.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Synthesis and characterization of nanostructured electrocatalysts based on nickel and tin for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrochimica Acta**, 109 (2013), pg. 245–251.

APPLEBY, A. J.; FOULKES, F. R. **Fuel Cell Handbook**. Van Nostrand Reinhold, 1989.

ARTEM, L. M.; SANTOS, D. M.; DE ANDRADE, A. R.; KOKOH, K. B.; RIBEIRO, J. Development of Ternary and Quaternary Catalysts for the Electrooxidation of Glycerol. **The Scientific World Journal**, Volume 2012, pg. 1–6.

ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; DE 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**, 49 (2011), pg. 2842–2851.

ASTEAZARAN, M.; BENGIÓ, S.; TRIACA, W. E.; LUNA, A. M. Castro. Methanol tolerant electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal Applied Electrochemistry**, 44 (2014), pg. 1271–1278.

BAI, Yunshan; LU, Lude; BAO, Jianchun. Preparation of Pt/C Catalyst with a Novel Solid Phase Reaction at Room Temperature and its Electrocatalytic Active for Methanol Oxidation. **International Journal Electrochemical Science**, 11 (2016), pg. 2046–2057.

BALL, Michael; WEEDA, Marcel. The hydrogen economy – Vision or reality?. **International Journal of Hydrogen Energy**, 40 (2015), pg. 7903–7919.

BEYHAN, Seden; ŞAHİN, Nihat Ege; PRONIER, Stéphane; LÉGER, Jean-Michel; KADIRGAN, Figen. Comparison of oxygen reduction reaction on Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-Ni/C, and Pt-Sn-Ni/C catalysts prepared by Bönnermann method: A rotating ring disk electrode study. **Electrochimica Acta**, 151 (2015), pg. 565–573.

BEZERRA, Cicero W. B.; ZHANG, Lei; LIU, Hansan; LEE, Kunchan; MARQUES, Aldaléa L. B.; MARQUES, Edmar P.; WANG, Haijiang; ZHANG, Jiujun. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, 173 (2007), pg. 891–908.

BOGDANOVSKAYA, V. A.; TARASEVICH, M. R. Electrochemical Processes on Multi-Component Cathodic Catalysts PtM and PtM₁M₂ (M = Co, Ni, Cr): the Effect of Surface Composition on the Catalyst Stability and Its Activity in O₂ Reduction. **Russian Journal of Electrochemistry**, Vol. 47, No. 4 (2011), pg. 380–386.

BORGES, Jairo. Desenvolvimento de catalisadores nanoparticulados do tipo Pt-M₁-M₂ (M₁ e M₂ = Sn e Re) para aplicação em células a combustível direta de etanol. **Dissertação** (Mestrado). Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2008.

BRANKOVIC, S. R.; WANG, J. X.; ADZIC, R. R. Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces. **Surface Science**, 474 (2001), pg. L171–L179.

CANTANE, D.A.; OLIVEIRA, F.E.R.; SANTOS, S.F.; LIMA, F.H.B. Synthesis of Pt-based hollow nanoparticles using carbon-supported Co@Pt and Ni@Pt core-shell structures as templates: Electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, 136–137 (2013), pg. 351–360.

CHANG, Chia-Chin; WEN, Ten-Chin; TIEN, Hsien-Ju. Kinetics of oxygen reduction at oxide-derived Pd electrodes in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, vol. 42, n. 4 (1997), pg. 557–565.

CHEN, Shuo; SHENG, Wenchao; YABUUCHI, Naoaki; FERREIRA, Paulo J.; ALLARD, Lawrence F.; SHAO-HORN, Yang. Origin of Oxygen Reduction Reaction Activity on “Pt 3 Co” Nanoparticles: Atomically Resolved Chemical Compositions and Structures. **The Journal of Physical Chemistry C**, 113 (2009), pg. 1109–1125.

CHEN, Yougui; WANG, Jiajun; MENG, Xiangbo; ZHONG, Yu; LI, Ruying; SUN, Xueliang; YE, Siyu; KNIGHTS, Shanna. Atomic layer deposition assisted Pt-SnO₂ hybrid catalysts on nitrogen-doped CNTs with enhanced electrocatalytic activities for low temperature fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36 (2011), pg. 11085–11092.

CHEN, Yumei; LIANG, Zhixiu; YANG, Fan; LIU, Yuwen; CHEN, Shengli. Ni-Pt Core-Shell Nanoparticles as Oxygen Reduction Electrocatalysts: Effect of Pt Shell Coverage. **The Journal of Physical Chemistry C**, 115 (2011), pg. 24073–24079.

CHEN, Yumei; YANG, Fan; DAI, Yu; WANG, Weiqi; CHEN, Shengli. Ni@Pt Core - Shell Nanoparticles: Synthesis, Structural and Electrochemical Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, 112 (2008), pg. 1645-1649.

CHOI, Insoo; AHN, Sang Hyun; KIM, Jae Jeong; KWON, Oh Joong. Preparation of Pt_{shell} – Pd_{core} nanoparticle with electroless deposition of copper for polymer electrolyte membrane fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, 102 (2011), pg. 608–613.

CHU, Deryn; GILMAN, Sol. The Influence of Methanol on O₂ Electroreduction at a Rotating Pt Disk Electrode in Acid Electrolyte. **Journal Electrochemical Society**, vol. 141, n. 7 (1994), pg. 1770–1773.

CIAPINA, Eduardo Gonçalves. Oxidação eletroquímica de monóxido de carbono sobre nanopartículas de platina não suportados e influência do suporte na atividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores suportados. **Tese** (Doutorado). Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2010.

COLMATI, Flavio; ANTOLINI, Ermete; GONZALEZ, Ernesto R. Pt–Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. **Electrochimica Acta**, 50 (2005), pg. 5496–5503.

COLMENARES, L.; GUERRINI, E.; JUSYS, Z.; NAGABHUSHANA, K. S.; DINJUS, E.; BEHRENS, S.; HABICHT, W.; BONNEMANN, H.; BEHM, R. J. tivity, selectivity, and methanol tolerance of novel carbon-supported Pt and Pt₃Me (Me = Ni, Co) cathode catalysts. **Journal Applied Electrochemistry**, 37 (2007), pg. 1413–1427.

CORTÉS-ESCOBEDO, Claudia A.; GONZÁLEZ-HUERTA, Rosa de G.; BOLARÍN-MIRÓ, Ana M.; DE JESÚS, Félix Sánchez; ZHU, Q.; CANTON, S.E.; SUAREZ-ALCANTARA, Karina; TUFÍÑO-VELAZQUEZ, M. Mechanically activated PteNi and PteCo alloys as electrocatalysts in the oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39 (2014), pg. 16722–16730.

CRISAFULLI, Rudy. Preparação de Eletrocatalisadores PtSnCu/C e PtSn/C e Ativação por Processos de Dealloying para Aplicação na Oxidação Eletroquímica do Etanol. **Tese** (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley, Series in Metallurgy and Materials. Second Edition, 1978.

DHAVALÉ, Vishal M.; KURUNGOT, Sreekumar. Tuning the Performance of Low-Pt Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrodes Derived from Fe₂O₃@Pt/C Core–Shell Catalyst Prepared by an in Situ Anchoring Strategy. **The Journal of Physical Chemistry C**, 116 (2012), pg. 7318–7326.

DING, Lei; XU, Li; LIU, Lingling; QIAO, Jinli; LIU, Yuyu. Effect of heat-treatment on the activity of nickel phthalocyanine catalysts for oxygen reduction reaction in acid and alkaline electrolytes. **Advanced Materials Research**, vols. 535-537 (2012), pg. 2104-2107.

DING, Lei; XIN, Qing; ZHOU, Xuejun; QIAO, Jinli; LI, Hui; WANG, Haijang. Electrochemical behavior of nanostructured nickel phthalocyanine (NiPc/C) for oxygen reduction reaction in alkaline media. **Journal Applied Electrochemistry**, 43 (2013), pg. 43–51.

DO, Jing-Shan; CHEN, Ya-Ting; LEE, Mei-Hua. Effect of thermal annealing on the properties of Co_{rich} core – Pt_{rich} shell /C oxygen reduction electrocatalyst. **Journal of Power Sources**, 172 (2007), pg. 623–632.

DUAN, Donghong; LIU, Shibin; YANG, Chunying; ZHANG, Zhonglin; HAO, Xiaogang; WEI, Guoqiang; LI, Yibing. Electrocatalytic performance of Ni_{core}@Pt_{shell}/C core-shell nanoparticle with the Pt in nanoshell. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38 (2013), pg. 14261-14268.

DUN, Sun; JIAN-PING, He; JIAN-HUA, Zhou; TAO, Wang; ZHI-YONG, Di; XIAO-CHUN, Ding. Galvanic Replacement Strategy for a Core-Shell Like Ni-Pt Electrocatalyst with High Pt Utilization. **Acta Physico-Chimica Sinica**, vol. 26, n. 5 (2010), pg. 1219-1224.

FARJAMI, Elaheh; DEINER, L. Jay. Kinetic Study of the Oxygen Reduction Reaction on α -Ni(OH)₂ and α -Ni(OH)₂ Supported on Graphene Oxide. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 162, n. 9 (2015), pg. H571-H578.

FENG, Y. Y.; MA, J. H.; ZHANG, G. R.; LIU, G.; XU, B. Q. Dealloyed carbon-supported PtAg nanostructures: enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction. **Electrochemistry Communications**, v. 12 (2010), pg. 1191-1194.

FERNANDES, Adriano Caldeira. Estudo do Desempenho e Degradação de Catalisadores e Membranas em Células a Combustível de Eletrólito Polimérico. **Tese** (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

FERNANDES, Valéria Cristina; DA CUNHA, Edgar Ferrari; BONIFÁCIO, Rafael Nogueira; DRESCH, Mauro André; DOUBEK, Gustavo; SANTIAGO, Elisabete Inacio; LINARDI, Marcelo. Desenvolvimento de Tecnologia para Confecção de Eletrodos e Conjuntos Eletrodo-Membrana-Eletrodo (MEA) por Impressão à Tela para Aplicação em Módulos de Potência de Células PEMFC. **Química Nova**, Vol. 35, No. 4 (2012), pg. 775-779.

GAN, Lin; HEGGEN, Marc; RUDI, Stefan; STRASSER, Peter. Core – Shell Compositional Fine Structures of Dealloyed Pt_xNi_{1-x} Nanoparticles and Their Impact on Oxygen Reduction Catalysis. **Nano Letters**, 12 (2012), pg. 5423–5430.

GARCIA, Amanda Cristina. Eletrocatalise das reações catódica e anódica em célula a combustível alcalina de borohidreto direto. **Tese** (Doutorado). Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2011.

GE, Xiaoming; SUMBOJA, Afriyanti; WUU, Delvin; AN, Tao; LI, Bing; GOH, Fu Wei Thomas; HOR, Tzi Sum Andy; ZONG, Yun; LIU, Zhaolin. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. **ACS Catalysis**, vol. 5, n. 8 (2015), pg. 4643–4667.

GENTIL, R.; VILLULLAS, H. M. Oxygen reduction activity and methanol tolerance of carbon-supported PtV nanoparticles and the effects of heat treatment at low temperatures. **Journal Solid State Electrochemistry**, 20 (2016), pg. 1119–1129.

GLOAGUEN, F.; ANDOLFATTO, F.; DURAND, R.; OZIL, P. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling. **Journal of Applied Electrochemistry**, 24 (1994), pg. 863–869.

GODÍNEZ-SALOMÓN, F.; HALLEN-LÓPEZ, M.; SOLORZA-FERIA, O. Enhanced electroactivity for the oxygen reduction on Ni@Pt core-shell nanocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37 (2012), pg. 14902-14910.

GOJKOVIC, S. LJ.; ZECEVIC, S. K.; DRAZIC, D. M. Oxygen Reduction on Iron—Part VI. Processes in Alkaline Solutions. **Electrochimica Acta**, vol. 39, n. 1 (1994), pg. 975–982.

GOMES, Thiago Bueno. Estudo da reação de redução do oxigênio utilizando eletrocatalisadores à base de platina e terras raras (La, Ce, Er) para aplicação em células a combustível tipo PEM. **Dissertação** (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Autarquia associada à Universidade de São Paulo). São Paulo, 2013.

GONZALEZ, Ernesto R. Eletrocatálise e Poluição Ambiental. **Química Nova**, 23 (2000), pg. 262.

GUINIER, A. **X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**. W. H. FREEMAN and COMPANY, 1963.

HASCHÉ, F.; OEZASLAN, M.; STRASSER, P. Activity, Structure and Degradation of Dealloyed PtNi₃ Nanoparticle Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in PEMFC. **Journal Electrochemical Society**, 159 (2012), pg. B25 – B34.

HE, Qinggang; MUKERJEE, Sanjeev. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported PtCo catalysts prepared by water-in-oil micro-emulsion. **Electrochimica Acta**, 55 (2010), pg. 1709–1719.

HIRSCHENHOFER, J. H.; STAUFFER, D. B.; ENGLEMAN, R. R.; KLETT, M. G. **Fuel Cell Handbook** (4th ed.). U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Federal Energy Technology Center: Morgantown, VA (1998).

HOLTON, Oliver T.; STEVENSON, Joseph W. The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Platinum Metals Review**, Vol. 57, n. 04 (2013), pg. 259–271.

HOQUE, Md Ariful; HIGGINS, Drew C.; HASSAN, Fathy M.; CHOI, Ja-Yeon; PRITZKER, Mark D.; CHEN, Zhongwei. Tin oxide–mesoporous carbon composites as platinum catalyst supports for ethanol oxidation and oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, 121 (2014), pg. 421–427.

HSU, Ryan S.; HIGGINS, Drew; CHEN, Zhongwei. Tin-oxide-coated single-walled carbon nanotube bundles supporting platinum electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. **Nanotechnology**, 21 (2010), pg. 1-10.

INOUE, H.; BRANKOVIC, S.R.; WANG, J.X. ADZIC, R.R. Oxygen reduction on bare and Pt monolayer-modified Ru(0001), Ru(1010) and Ru nanostructured surfaces. **Electrochimica Acta**, 47 (2002), pg. 3777-3785.

JEYABHARATHI, C.; VENKATESHKUMAR, P.; MATHIYARASU, J.; PHANI, K. L. N. Platinum–tin bimetallic nanoparticles for methanol tolerant oxygen-reduction activity. **Electrochimica Acta**, 54 (2008), pg. 448–454.

JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; SUN, G. Q.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. **Electrochimica Acta**, 53 (2007), pg. 377–389.

JIANG, Luhua; SUN, Gongquan; ZHOU, Zhenhua; SUN, Shiguo; WANG, Qi; YAN, Shiyu; LI, Huanqiao; TIAN, Juan; GUO, Junsong; ZHOU, Bing; XIN, Qin. Size-Controllable Synthesis of Monodispersed SnO₂ Nanoparticles and Application in Electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, 109 (2005), pg. 8774–8778.

JUNG, Namgee; CHUNG, Dong Young; RYU, Jaeyune; YOO, Sung Jong; SUNG, Yung-Eun. Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications. **Nano Today**, 9 (2014), pg. 433–456.

JUODKAZIS, K.; JUODKAZYT, J.; VILKAUSKAIT, R.; JASULAITIEN, V. Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution. **Journal Solid State Electrochemistry**, 12 (2008), pg. 1469–1479.

JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Simultaneous oxygen reduction and methanol oxidation on a carbon-supported Pt catalyst and mixed potential formation-revisited. **Electrochimica Acta**, 49 (2004), pg. 3891–3900.

KANG, Jian; WANG, Rongfang; WANG, Hui; LIAO, Shijun; KEY, Julian; LINKOV, Vladimir; JI, Shan. Effect of Ni Core Structure on the Electrocatalytic Activity of Pt-Ni/C in Methanol Oxidation. **Materials**, 6 (2013), pg. 2689–2700.

KHUDHAYER, Wisam J.; KARIUKI, Nancy N.; WANG, Xiaoping; MYERS, Deborah J.; SHAIKH, Ali U.; KARABACAK, Tansel. Oxygen Reduction Reaction Electrocatalytic Activity of Glancing Angle Deposited Platinum Nanorod Arrays. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 158, n.8 (2011), pg. B1029–B1041.

KIM, Jae Hong; CHOI, Sung Mook; NAM, Sang Hoon; SEO, Min Ho; CHOI, Sun Hee; KIM, Won Bae. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C₁–C₃ alcohols. Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, 82 (2008), pg. 89–102.

KINOSHITA, Kim. **Electrochemical Oxygen Technology**, John Wiley & Sons, New York 1992.

KOFFI, R.C.; COUTANCEAU, C.; GARNIER, E.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Synthesis, characterization and electrocatalytic behaviour of non-alloyed PtCr methanol tolerant nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). **Electrochimica Acta**, 50 (2005), pg. 4117–4127.

KOH, Shirlaine; YU, Chengfei; MANI, Prasanna; SRIVASTAVA, Ratndee; STRASSER, Peter. Activity of ordered and disordered Pt-Co alloy phases for the electroreduction of oxygen in catalysts with multiple coexisting phases. **Journal of Power Sources**, 172 (2007), pg. 50–56.

KRISTIAN, Noel; YU, Yaolun; LEE, Jong-Min; LIU, Xuwei; WANG, Xin. Synthesis and characterization of Co_{core}–Pt_{shell} electrocatalyst prepared by spontaneous replacement reaction for oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, 56 (2010), pg. 1000–1007.

LARMINIE, James; DICKS, Andrew. **Fuel Cell Systems Explained** – Second Edition. Wiley, New York. (2003).

LEE, Jaeyoung; JEONG, Beomgyun; OCON, Joey D. Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies. **Current Applied Physics**, 13 (2013), pg. 309–321.

LEE, Mei Hua; DO, Jing Shan. Kinetics of oxygen reduction reaction on Co_{rich core}-Pt_{rich shell}/C electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, 188 (2009), pg. 353–358.

LEE, Young-Woo; CHA, SeungNam; PARK, Kyung-Won; SOHN, Jung Inn; KIM, Jong Min. High Performance Electrocatalysts Based on Pt Nanoarchitecture for Fuel Cell Applications. **Journal of Nanomaterials** - Hindawi Publishing Corporation, Volume 2015, pg. 1-20.

LI, Hui; TSAY, Ken; WANG, Haijiang; WU, Shaohong; ZHANG, Jiujun; JIA, Nengyou; WESSEL, Silvia; ABOUATALLAH, Rami; JOOS, Nathan; SCHROOTEN, Jeremy. Effect of Co²⁺ on oxygen reduction reaction catalyzed by Pt catalyst, and its implications for fuel cell contamination. **Electrochimica Acta**, 55 (2010), pg. 2622–2628.

LI, Yang; XU, Hongfeng; ZHAO, Hong; LU, Lu; SUN, Xin. Improving the durability of Pt/C catalyst in PEM fuel cell by doping vanadium phosphate oxygen. **Journal Applied Electrochemistry**, 46 (2016), pg. 183–189.

LIMA, Fabio H.B.; TICIANELLI, Edson A. Oxygen electrocatalysis on ultra-thin porous coating rotating ring/disk platinum and platinum–cobalt electrodes in alkaline media. **Electrochimica Acta**, 49 (2004), pg. 4091–4099.

LIN, Cheng-Lan; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, Carlos M.; BARD, Allen J. Methanol Tolerance of Pd–Co Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts Using Scanning Electrochemical Microscopy. **Electrochemical and Solid-State Letters**, vol. 11, n. 08 (2008), pg. B136-B139.

LIN, Rui; CAO, Chunhui; ZHAO, Tiantian; HUANG, Zhen; LI, Bing; WIECKOWSKI, Andrzej; MA, Jianxin. Synthesis and application of core-shell Co@Pt/C electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 223 (2013), pg. 190–198.

LIU, Licheng; SAMJESKE, Gabor; NAGAMATSU, Shin-ichi; SEKIZAWA, Oki; NAGASAWA, Kensaku; TAKAO, Shinobu; IMAIZUMI, Yoshiaki; YAMAMOTO, Takashi; URUGA, Tomoya; IWASAWA, Yasuhiro. Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity and Characterization of Pt–Pd/C Bimetallic Fuel Cell Catalysts with Pt-Enriched Surfaces in Acid Media. **The Journal of Physical Chemistry C**, 116 (2012), pg. 23453–23464.

LIU, Xiaoteng; YU, Eileen H.; SCOTT, Keith. Preparation and evaluation of a highly stable palladium yttrium platinum core–shell–shell structure catalyst for oxygen reduction reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, 162 (2015), pg. 593–601.

LIU, Y.; HANGARTER, C. M.; BERTOCCI, U.; MOFFAT, T. P. Oxygen Reduction Reaction on Electrodeposited Pt_{100-x}Ni_x: Influence of Alloy Composition and Dealloying. **Journal Physical Chemistry C**, 116 (2012), pg. 7848–7862.

LIU, Zhaolin; GAN, Leong Ming; HONG, Liang; CHEN, Weixiang; LEE, Jim Yang. Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 139 (2005), pg. 73–78.

LUO, Mingchuan; WEI, Lingli; WANG, Fanghui; HAN, Kefei; ZHU, Hong. Gram-level synthesis of core-shell structured catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 270 (2014), pg. 34–41.

MA, Yuanwei; ZHANG, Huamin; ZHONG, Hexiang; XU, Ting; JIN, Hong; GENG, Xiaoying. High active PtAu/C catalyst with core–shell structure for oxygen reduction reaction. **Catalysis Communications**, 11 (2010 a), pg. 434–437.

MA, Yuanwei; ZHANG, Huamin; ZHONG, Hexiang; XU, Ting; JIN, Hong; TANG, Yongfu; XU, Zhuang. Cobalt based non-precious electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, 55 (2010 b), pg. 7945–7950.

MANI, Prasanna; SRIVASTAVA, Ratndeeep; STRASSER, Peter. Dealloyed Pt–Cu Core–Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes. **The Journal Physical Chemistry C**, 112 (2008), pg. 2770–2778.

MANI, P.; SRIVASTAVA, R.; STRASSER, P. Dealloyed binary PtM_3 ($M = Cu, Co, Ni$) and ternary $PtNi_3M$ ($M = Cu, Co, Fe, Cr$) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 196 (2011), pg. 666–673.

MARKOVIC, N. M.; ADZIC, R. R.; CAHAN, B. D.; YEAGER, E. B. Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 377 (1994), pg. 249–259.

MARKOVIC, Nenad M.; GASTEIGER, Hubert A.; ROSS, Philip N. Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring Disk $Pt_{(hkl)}$ Studies. **The Journal of Physical Chemistry**, 100 (1996), pg. 6715–6721.

MASA, Justus; BATCHELOR-MCAULEY, Christopher; SCHUHMANN, Wolfgang; COMPTON, Richard G. Koutecky–Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation?. **Nano Research**, vol. 7, n. 1 (2014), pg. 71–78.

MAYRHOFER, Karl J. J.; JUHART, Viktorija; HARTL, Katrin; HANZLIK, Marianne; ARENZ, Matthias. Adsorbate-Induced Surface Segregation for Core–Shell Nanocatalysts. **Angewandte Chemie**, 48 (2009), pg. 3529–3531.

MIN, Myoung-ki; CHO, Jihoon; CHO, Kyuwoong; KIM, Hasuck. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, 45 (2000), pg. 4211–4217.

MINTSOULI, I.; GEORGIEVA, J.; VALOVA, E.; ARMYANOV, E.; KAKAROGLU, A.; HUBIN, A.; STEENHAUT, O.; DILLE, J.; PAPADERAKIS, A.; KOKKINIDIS, G.; SOTIROPOULOS, S. Pt–Ni carbon-supported catalysts for methanol oxidation prepared by Ni electroless deposition and its galvanic replacement by Pt. **Journal Solid State Electrochemistry**, 17 (2013), pg.435–443.

MURTHI, Vivek S.; URIAN, R. Craig; MUKERJEE, Sanjeev. Oxygen Reduction Kinetics in Low and Medium Temperature Acid Environment: Correlation of Water Activation and Surface Properties in Supported Pt and Pt Alloy Electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, 108 (2004), pg. 11011–11023.

NARAYANAMOORTHY, B.; LINKOV, V.; SITA, C.; PASUPATHI, S. Pt_3M ($M: Co, Ni$ and Fe) Bimetallic Alloy Nanoclusters as Support-Free Electrocatalysts with Improved Activity and Durability for Dioxygen Reduction in PEM Fuel Cells. **Electrocatalysis**, 7 (2016), pg. 400–410.

OEZASLAN, M.; HASCHÉ, F.; STRASSER, P. Oxygen Electroreduction on $PtCo_3$, $PtCo$ and Pt_3Co Alloy Nanoparticles for Alkaline and Acidic PEM Fuel Cells. **Journal Electrochemical Society**, 159 (2012), pg. B394–B405.

OEZASLAN, Mehtap; HASCHÉ, Frédéric; STRASSER, Peter. Pt-Based Core-Shell Catalyst Architectures for Oxygen Fuel Cell Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 4 (2013), pg. 3273–3291.

OEZASLAN, M.; STRASSER, P. Activity of Dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ Nanoparticle Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. **Journal of Power Sources**, 196 (2011), pg. 5240–5249.

OLIVEIRA, Francisca Elenice Rodrigues de. Síntese e Estudo da Atividade Eletrocatalítica de Nanopartículas com Estruturas do Tipo Core-Shell e Hollow para a Redução de O₂. **Dissertação** (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, São Paulo, vol. 31, n. 1 (2006), pg. 81–88.

OLIVEIRA, V. L.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K. B. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 703 (2013), pg. 56–62.

OMETTO, Felipe Berto. Estudo do efeito da composição e da nanoestrutura de nanopartículas de PtNi suportadas em carbono na eletrocatalise da reação de redução do oxigênio. **Dissertação** (Mestrado). Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista. Araraquara-SP, 2014.

PASSOS, Raimundo Ribeiro. Estudos teóricos e experimentais do transporte de água na membrana em células a combustível de eletrólito polimérico sólido. **Dissertação** (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.

PASSOS, Raimundo Ribeiro. Pesquisa e Desenvolvimento de Cátodo a Combustível de Eletrólito Polimérico. **Tese** (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.

PEREZ, Joelma; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, 44 (1998), pg. 1329–1339.

PERRY, Mike L.; NEWMAN, John; CAIRNS, Elton J. Mass Transport in Gas-Diffusion Electrodes: A Diagnostic Tool for Fuel-Cell Cathodes. **Journal of the Electrochemical Society**, Vol. 145, No. 1 (1998), pg. 5-15.

PIELA, Piotr; MITZEL, Jens. Polymer electrolyte membrane fuel cell efficiency at the stack level. **Journal of Power Sources**, 292 (2015), pg. 95–103.

PU, Hongting. **Polymers for PEM fuel cells**. Wiley. Shanghai, 2014.

PUPO, Marília Moura de Salles. Síntese de Nanopartículas Casca-Núcleo de Rh_x@Pt_y e Sn_x@Pt_y para a Eletrooxidação de Glicerol Em Meio Ácido. **Dissertação** (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – PEP. Universidade Tiradentes – UNIT. Aracaju-SE, 2014.

PUPO, Marilia M. S.; LÓPEZ-SUÁREZ, Franz E.; BUENO-LÓPEZ, Agustín; MENESES, Cristiano T.; EGUILUZ, Katlin I. B.; SALAZAR-BANDA, Giancarlo R. Sn@Pt and Rh@Pt core-shell nanoparticles synthesis for glycerol oxidation. **Journal Applied Electrochemistry**, 45 (2015), pg. 139–150.

QIAO, Jinli; XU, Li; DING, Lei; SHI, Penghui; ZHANG, Lei; BAKER, Ryan; ZHANG, Jiujun. Effect of KOH Concentration on the Oxygen Reduction Kinetics Catalyzed by Heat-Treated Co-Pyridine/C Electrocatalysts. **International Journal Electrochemical Science**, 8 (2013), pg. 1189–1208.

QIAO, Yan; LI, Chang Ming. Nanostructured catalysts in fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, 21 (2011), pg. 4027–4036.

RABIS, Annett; RODRIGUEZ, Paramaconi; SCHMIDT, Thomas J. Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges. **ACS Catalysis**, 2 (2012), pg. 864-890.

RAMOS-SANCHEZ, G.; PRASERTHDAM, S.; GODINEZ-SALOMON, F.; BARKER, C.; MOERBE, M.; CALDERON, H. A.; LARTUNDO, L. A.; LEYVA, M. A.; SOLORZA-FERIA, O.; BALBUENA, P. B. Challenges of Modelling Real Nanoparticles: Ni@Pt Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics** (2015), pg. 1-19.

RAO, Ch. Venkateswara; VISWANATHAN, B. ORR Activity and Direct Ethanol Fuel Cell Performance of Carbon-Supported Pt–M (M = Fe, Co, and Cr) Alloys Prepared by Polyol Reduction Method. **The Journal of Physical Chemistry C**, 113 (2009), pg. 18907–18913.

RAZA, Rizwan; AKRAM, Nadeem; JAVED, Muhammad Sufyan; RAFIQUE, Asia; ULLAH, Kaleem; ALI, Amjad; SALEEM, M.; AHMED, Riaz. Fuel cell technology for sustainable development in Pakistan – An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 53 (2016), pg. 450–461.

REYES-RODRÍGUEZ, J. L.; GODÍNEZ-SALOMÓN, F.; LEYVA, M.A.; SOLORZA-FERIA, O. RRDE study on Co@Pt/C core-shell nanocatalysts for the oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38 (2013), pg. 12634-12639.

RIBEIRO, Vilmaria Aparecida. Estudo da preparação de eletrocatalisadores Pt-Sn/C por meio da deposição superficial de Pt sobre Sn/C utilizando diferentes metodologias para aplicação na oxidação eletroquímica do etanol. **Tese** (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

RUDI, S.; TUADEV, X.; STRASSER, P. Electrocatalytic Oxygen Reduction on Dealloyed Pt_{1-x}Ni_x Alloy Nanoparticle Electrocatalysts. **Electrocatalysis**, 3 (2012), pg. 265–273.

RUIZ-CAMACHO, B.; MARTÍNEZ-GONZÁLEZ, J. H.; GONZÁLEZ-HUERTA, R. G.; TUFIÑO-VELÁZQUEZ, M. Kinetic study of oxygen reduction reaction and PEM fuel cell performance of Pt/TiO₂-C electrocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39 (2014), pg. 16731–16739.

SALGADO, José Ricardo Cezar. Desenvolvimento de catalisadores de Pt-Co/C para a reação de redução de oxigênio em células a combustível de membrana de troca de prótons. **Tese** (Doutorado). Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2005.

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, São Paulo, vol. 28, n. 2 (2013), pg. 77-86.

SANTOS, Luis Gustavo Ribeiro de Amorim. Eletrocatalise da Reação de Redução de Oxigênio em Meio Ácido em Ligas de Platina Dispersas em Carbono. **Tese** (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2008.

SARKAR, A.; MANTHIRAM, A. Synthesis of Pt@Cu Core–Shell Nanoparticles by Galvanic Displacement of Cu by Pt^{4+} Ions and Their Application as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, 114 (2010), pg. 4725–4732.

SASAKI, K.; MO, Y.; Wang, J. X.; BALASUBRAMANIAN, M.; URIBE, F.; McBREEN, J.; ADZIC, R. R. Pt submonolayers on metal nanoparticles–novel electrocatalysts for H_2 oxidation and O_2 reduction. **Electrochimica Acta**, 48 (2003), pg. 3841–3849.

SCOTT, K.; SHUKLA, A.K. Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances. **Reviews in Environmental Science & Bio/Technology**, 3 (2004), pg. 273–280.

SELVARANI, G.; MAHESWARI, S.; SRIDHAR, P.; PITCHUMANI, S.; SHUKLA, A. K. Carbon-Supported Pt– TiO_2 as a Methanol-Tolerant Oxygen-Reduction Catalyst for DMFCs. **Journal of The Electrochemical Society**, vol.156, n. 11 (2009), B1354-B1360.

SEVONKAEV, Igor V.; NJAGI, John I.; LOPEZ, Marco; GOIA, Dan V. Core-Shell Ni-Pt Electrocatalysts With Controlled Depth-Gradient of Platinum. **Revue Roumaine de Chimie**, 60 (2015), pg. 743-750.

SHAO, Minhua; CHANG, Qiaowan; DODELET, Jean-Pol; CHENITZ, Regis. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. **Chemical Reviews**, vol. 116, n. 6 (2016), pg. 3594–3657.

SHAO, Minhua; PELES, Amra; SHOEMAKER, Krista. Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles: Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity. **Nano Letters**, 11 (2011), pg. 3714–3719.

SILVA, J. C. M.; DE SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; TEIXEIRA NETO, E.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. Ethanol oxidation reactions using $SnO_2@Pt/C$ as an electrocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, 99 (2010), pg. 265–271.

SIMÕES, Fernando Carmona; OLIVI, Paulo. Oxygen Reduction Reaction on Pt– NiO_x/C , Pt– CoO_x/C , and Pt– SnO_2/C Electrodes in the Presence of Ethanol. **Electrocatalysis**, 1 (2010), pg. 163–168.

SINGH, R.N.; AWASTHI, R.; SHARMA, C.S. Review: An Overview of Recent Development of Platinum-Based Cathode Materials for Direct Methanol Fuel Cells. **International Journal Electrochemical Science**, Vol. 9 (2014), pg. 5607–5639.

SONG, Chaojie; ZHANG, JiuJun. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. In: ZHANG, JiuJun (Editor). **PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Applications**. Springer, Vancouver, 2008.

SONG, Chunshan. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, 77 (2002), pg. 17–49.

SOPIAN, Kamaruzzaman; DAUD, Wan Ramli Wan. Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. **Renewable Energy**, 31 (2006), pg. 719–727.

SPINACÉ, Estevam V.; LINARDI, Marcelo; OLIVEIRA NETO, Almir. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, 7 (2005), pg. 365–369.

SPINACÉ, Estevam V.; FARIAS, Luciana A.; LINARDI, Marcelo; OLIVEIRA NETO, Almir. Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process. **Materials Letters**, 62 (2008), pg. 2099–2102.

SPRINGER, T. E.; ZAWODZINSKI, T. A.; WILSON, M. S.; GOLFESFELD, S. Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, Vol. 143, No.2 (1996), pg. 587–599.

STEPHENS, Ifan E. L.; BONDARENKO, Alexander S.; GRØNBJERG, Ulrik; ROSSMEISL, Jan; CHORKENDORFF, Ib. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. **Energy & Environmental Science**, 5 (2012), pg. 6744–6762.

STRASSER, Peter; KÜHL, Stefanie. Dealloyed Pt-based Core-Shell Oxygen Reduction Electrocatalysts. **Nano Energy**, (2016). No prelo.

TEGOU, A.; PAPADIMITRIOU, S.; MINTSOULI, I.; ARMYANOV, S.; VALOVA, E.; KOKKINIDIS, G.; SOTIROPOULOS, S. Rotating disc electrode studies of borohydride oxidation at Pt and bimetallic Pt–Ni and Pt–Co electrodes. **Catalysis Today**, 170 (2011), pg. 126–133.

TICIANELLI A.E.; CAMARA A.G.; SANTOS, L.G.R. de A. Eletrocatálise da reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4 (2005), pg. 664–669.

TODA, Takako; IGARASHI, Hiroshi; UCHIDA, Hiroyuki; WATANABE, Masahiro. Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 146, n. 10 (1999), pg. 3750–3756.

TODA, Takako; IGARASHI, Hiroshi; WATANABE, Masahiro. Role of Electronic Property of Pt and Pt Alloys on Electrocatalytic Reduction of Oxygen. **Journal Electrochemical Society**, vol. 145, n. 12 (1998), pg. 4185–4188.

TOPLER, Johannes; LEHMANN, Jochen. **Hydrogen and Fuel Cell** – Technologies and Market Perspectives, Springer. Berlin, 2014.

TRINH, Quang Thang; YANG, Jinhua; LEE, Jim Yang; SAEYS, Mark. Computational and experimental study of the Volcano behavior of the oxygen reduction activity of PdM@PdPt/C (M = Pt, Ni, Co, Fe, and Cr) core–shell electrocatalysts. **Journal of Catalysis**, 291 (2012), pg. 26–35.

United States of American. DEPARTMENT OF ENERGY. **Fuel Cell Handbook** – 5 ed. EG&G Services, Parsons, Inc., Science Applications International Corporation (2010).

VARELA JÚNIOR, Jaldyr de Jesus Gomes. Desempenho de Eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C para Aplicações em Cátodos de Células a Combustível de Metanol Direto. **Dissertação** (Mestrado). Universidade Federal do Maranhão. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química. São Luís, 2006.

VIGNAROOBAN, K.; LIN, J.; ARVAY, A.; KOLLI, S.; KRUUSENBERG, I.; TAMMEVESKI, K.; MUNUKUTLA, L.; KANNAN, A. M. Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: A review. **Chinese Journal of Catalysis**, 36 (2015), pg. 458–472.

VISINTIN, A.; TRIACA, W. E.; ARVIA, A. J. A phenomenological approach to hydrous nickel oxide electrodes prepared by applying periodic potential routines. **Journal of Applied Electrochemistry**, 26 (1996), pg. 493-502.

WANG, Bin. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, 152 (2005), pg. 1–15.

WANG, Deli; XIN, Huolin L.; YU, Yingchao; WANG, Hongsen; RUS, Eric; MULLER, David A.; ABRUÑA, Hector D. Pt-Decorated PdCo@Pd/C Core-Shell Nanoparticles with Enhanced Stability and Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, 132 (2010), pg. 17664–17666.

WANG, Guoxiu; WU, Huimin; WEXLER, David; LIU, Huakun; SAVADOGO, Oumarou. Ni@Pt core-shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, 503 (2010), pg. L1–L4.

WANG, Yun; CHEN, Ken S.; MISHLER, Jeffrey; CHO, Sung Chan; ADROHER, Xavier Cordobes. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, 88 (2011), pg. 981–1007.

WARD, Timothy; DELANNOY, Laurent; HAHN, Ruth; KENDELL, Shane; PURSELL, Christopher J.; LOUIS, Catherine; CHANDLER, Bert D. Effects of Pd on Catalysis by Au: CO Adsorption, CO Oxidation, and Cyclohexene Hydrogenation by Supported Au and Pd-Au Catalysts. **ACS Catalysis**, vol. 3, n. 11 (2013), pg. 2644–2653.

WENDT, Hartmut; GÖTZ, Michael; LINARDI, Marcelo. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, 23 (2000), pg. 538-546.

WU, Dengfeng; CHENG, Daojian. Core/shell AgNi/PtAgNi nanoparticles as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, 180 (2015), pg. 316–322.

WU, Hui; PENG, Tao; KOU, Zongkui; ZHANG, Jian; CHENG, Kun; HE, Daping; PAN, Mu; MU, Shichun. Core-shell graphene@amorphous carbon composites supported platinum catalysts for oxygen reduction reaction. **Chinese Journal of Catalysis**, 36 (2015), pg. 490–495.

WU, Yan-Ni; LIAO, Shi-Jun; GUO, Hai-Fu; HAO, Xiang-Ying. Preparation of high-performance PdPt-Pt core-shell catalyst with shortened carbon nanotubes as support. **Journal of Power Sources**, 235 (2013), pg.135–141.

XING, Wei; YIN, Geping; ZHANG, Jiu Jun. **Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts**. Amsterdam – The Netherlands. Elsevier B.V., 2014.

XU, Pan; CHEN, Wenzhao; WANG, Qiang; ZHU, Taishan; WU, Mingjie; QIAO, Jinli; CHEN, Zhongwei; ZHANG, Jiujun. Effects of transition metal precursors (Co, Fe, Cu, Mn, or Ni) on pyrolyzed carbon supported metal-aminopyrine electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **RSC Advances**, 5 (2015), pg. 6195–6206.

XU, You; ZHANG, Bin. Recent advances in porous Pt-based nanostructures: synthesis and electrochemical applications. **The Royal Society of Chemistry**, 43 (2014), 2439–2450.

XU, Yong; CHEN, Lei; WANG, Xuchun; YAO, Weitang; ZHANG, Qiao. Recent Advances in Noble Metal Based Composite Nanocatalysts: Colloidal Synthesis, Properties, and Catalytic Applications. **Nanoscale**, 7 (2015), pg. 10559–10583.

YANG, Hui; COUTANCEAU, Christophe; LÉGER, Jean-Michel; ALONSO-VANTE, Nicolas; LAMY, Claude. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt–Ni alloy nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 576 (2005), pg. 305–313.

YANG, Hui; VOGEL, Walter; LAMY, Claude; ALONSO-VANTE, Nicolás. Structure and Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Pt - Ni Alloy Nanoparticles Toward the Oxygen Reduction Reaction. **The Journal of Physical Chemistry B**, 108 (2004), pg. 11024–11034.

YANG, Jinhua; ZHOU, Weijiang; CHENG, Chin Hsien; LEE, Jim Yang; LIU, Zhaolin. Pt-Decorated PdFe Nanoparticles as Methanol-Tolerant Oxygen Reduction Electrocatalyst. **ACS Applied Materials & Interfaces**, vol. 2, n. 1 (2010), pg. 119–126.

YANG, R.; LEISCH, J.; STRASSER, P.; Toney, M. F. Structure of Dealloyed PtCu₃ Thin Films and Catalytic Activity for Oxygen Reduction. **Chemistry of Materials**, 22 (2010), pg. 4712–4720.

YANG, R.; STRASSER, P.; TONEY, M. F. Dealloying of Cu₃Pt (111) Studied by Surface X-ray Scattering. **The Journal of Physical Chemical C**, 115 (2011), pg. 9074–9080.

YANG, Xiaojing; CHENG, Fangyi; LIANG, Jing; TAO, Zhanliang; CHEN, Jun. Carbon-supported Ni_{1-x}@Pt_x (x = 0.32, 0.43, 0.60, 0.67, and 0.80) core-shell nanoparticles as catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36 (2011), pg. 1984–1990.

YANG, Xu; CHEN, Dan; LIAO, Shijun; SONG, Huiyu; LI, Yingwei; FU, Zhiyong; SU, Yunlan. High-performance Pd–Au bimetallic catalyst with mesoporous sílica nanoparticles as support and its catalysis of cinnamaldehyde hydrogenation. **Journal of Catalysis**, 291 (2012), pg. 36–43.

YEAGER, Ernest. Electrocatalyst for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, vol. 29, n. 11 (1984), pg. 1527–1537.

YEAGER, Ernest. Dioxygen Electrocatalysis: Mechanisms In Relation To Catalyst Structure. **Journal of Molecular Catalysis**, 38 (1986), pg. 5–25.

YUAN, Qinbo; DUAN, Donghong; MA, Yanhua; WEI, Guoqiang; ZHANG, Zhonglin; HAO, Xiaogang; LIU, Shibin. Performance of nano-nickel core wrapped with Pt crystalline thin film for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, 245 (2014), pg. 886–891.

YU, Weiting; POROSOFF, Marc D.; CHEN, Jingguang G. Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, 112 (2012), pg. 5780–5817.

ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; HANSON, J.; ADZIC, R. R. Platinum Monolayer on Nonnoble Metal - Noble Metal Core - Shell Nanoparticle Electrocatalysts for O₂ Reduction. **The Journal of Physical Chemistry B**, 109 (2005), pg. 22701–22704.

ZHANG, J.; MO, Y.; VUKMIROVIC, M. B.; KLIE, R.; SASAKI, K.; ADZIC, R. R. Platinum Monolayer Electrocatalysts for O₂ Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles. **The Journal Physical Chemistry B**, 108 (2004), pg. 10955–10964.

ZHANG, K.; YUE, Q.; CHEN, G.; ZHAI, Y.; WANG, L.; WANG, H.; ZHAO, J.; LIU, J.; JIA, J.; LI, H. Effects of acid treatment of Pt-Ni alloy nanoparticles@graphene on the kinetics of the oxygen reduction reaction in acidic and alkaline solutions. **The Journal of Physical Chemistry C**, 115 (2011), pg. 379–389.

ZHAO, Dan; XU, Bo-Qing. Platinum covering of gold nanoparticles for utilization enhancement of Pt in electrocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 8 (2006), pg. 5106–5114.

ZHAO, Juan; JARVIS, Karalee; FERREIRA, Paulo; MANTHIRAM, Arumugam. Performance and stability of Pd–Pt–Ni nanoalloy electrocatalysts in próton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 196 (2011), pg. 4515–4523.

ZHAO, Juan; MANTHIRAM, Arumugam. Preleached Pd–Pt–Ni and binary Pd–Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, 101 (2011) pg. 660–668.

ZHOU, Shenghu; VARUGHESE, Bindhu; EICHHORN, Bryan; JACKSON, Greg; MCILWRATH, Kevin. Pt–Cu Core–Shell and Alloy Nanoparticles for Heterogeneous NO_x Reduction: Anomalous Stability and Reactivity of a Core–Shell Nanostructure. **Angewandte Chemie**, 117 (2005), pg. 4615–4619.

ZIGNANI, Sabrina C.; BAGLIO, Vincenzo; SEBASTÍAN, David; ROCHA, Thairo A.; GONZALEZ, Ernesto R.; ARICÓ, Antonino S. Investigation of PtNi/C as methanol tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 763 (2016), pg. 10–17.

ZOU, Liangliang; FAN, Jing; ZHOU, Yi; WANG, Congmin; LI, Jun; ZOU, Zhiqing; YANG, Hui. Conversion of PtNi alloy from disordered to ordered for enhanced activity and durability in methanol-tolerant oxygen reduction reactions. **Nano Research**, 8 (2015), pg. 2777–2788.

ZUCARO, Amalia; FIORENTINO, Gabriela; ZAMAGNI, Alessandra; BARGIGLI, Silvia; MASONI, Paolo; MORENO, Angelo; ULGIATI, Sergio. How can life cycle assessment foster environmentally sound fuel cell production and use? **International Journal of Hydrogen Energy**, 38 (2013), pg. 453–468.