FRANCISCA ELENICE RODRIGUES DE OLIVEIRA

Síntese e Estudo da Atividade Eletrocatalítica de Nanopartículas com Estruturas do Tipo *Core-Shell* e *Hollow* para a Redução de O_2

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências – Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

SÃO CARLOS

2012

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

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 O_2. / Francisca Elenice Rodrigues de Oliveira. -- São Carlos, IQSC, 2012.
58 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2012.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

1. Eletrocatálise. I.Título.

Referências Bibliográficas conferidas pelo SBI/IQSC

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos membros da minha família, Manoel Ferreira e Eliseth Ferreira e Endy Oliveira, em especial ao meu namorado Thairo Rocha. Muito obrigado pelas palavras de incentivo e apoio em todas etapas da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado força para prosseguir e lutar pelos meus objetivos.

Ao meu orientador, prof. Dr. Fabio Lima, pela integridade profissional e desempenho ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

Aos técnicos Jonas, Mauro, Valdecir, Paulo e Márcio pela solicitude em todos os momentos.

Ao prof. Dr. Edson Ticianelli pelo confiança depositada no início deste projeto.

Aos amigos do grupo de Eletroquímica: Adriana, Aniélli, Amanda, Drielly, Daniel, Liliane, Vanessa, Thaiane, Pietro, Waldemir, José, Jairo, Nyccolas, Leandro, Valter, Patrícia, Janaina, Luís, Márcia e a todos que direta ou indiretamente colaboraram para o andamento deste trabalho.

Aos meus grandes amigos: Adriano, Adriane, José Wilson, Sumária, Orlando, Washington, Alexandre e Mike que influenciaram positivamente para o meu bem-estar em São Carlos.

Aos meus queridos familiares que mesmo distantes sempre acreditaram no meu potencial, em especial ao meu avô, Francisco Xavier(*in memoriam).*

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncontron pelas análises de Espectroscopia de Absorção de Raios X.

Ao prof. Dr. Sydney Ferreira pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

RESUMO

A reação de redução de oxigênio (RRO) foi estudada em eletrocatalisadores com estruturas do tipo *core-shell* formadas por monocamadas de Pt depositadas sobre nanopartículas a base de Au e Pd, e estruturas *hollow* formadas de Pt. As nanopartículas *core-shell* foram sintetizadas por deposição em regime de subtensão utilizando-se substratos de Au e Pd. As estruturas *hollow* foram preparadas a partir de nanopartículas core-shell de Pt sobre Ni ou Co, seguido por ciclagem eletroquímica em eletrólito ácido. Os eletrocatalisadores foram caracterizados utilizando-se as técnicas de Energia Dispersiva, Difração e Espectroscopia de Absorção de Raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Os testes eletroquímicos foram feitos voltametria cíclica e curvas de polarização em eletrodo rotatório. Os catalisadores do tipo *core-shell* mostraram uma alta atividade para a RRO, o que foi associado a mudanças nas propriedades eletrônicas e geométricas da Pt, causadas pela presença dos átomos de Au e Pd, que conduzem a uma menor força de adsorção Pt-O. Neste caso, temos um melhor balanço de reatividade para as tendências opostas de quebra e formação de ligações nos intermediários reacionais adsorvidos na superficie do eletrocatalisador. As nanopartículas de Pt *hollow* apresentaram maior atividade que o electrocalisador de Pt/C. Isto foi atribuído aos fenômenos de contração da rede cristalina e abaixamento do centro de banda d da Pt devido à ligação da Pt com Ni ou Co remanescente na partícula. Estas estruturas mostraram que é possível o desenvolvimento de eletrocalisadores com baixa carga de platina, mas com atividade superior ao do material no estado-da-arte de Pt/C, através de modificações na estrutura e composição da nanopartícula.

Palavras-Chave: Células a Combustível Ácidas, Eletrocatalisadores, estruturas *core-shell*, estruturas *hollow*.

ABSTRACT

The oxygen reduction reaction (ORR) was studied on eletrocatalysts with core-shell structures formed by Pt monolayers deposited on Au and Pd, and by hollow strutures of Pt. The core-shell nanoparticles were synthesized by the Under Potention Deposition technique, using Au and Pd as substrates. The hollow structures were prepared starting foram core-shell nanoparticles of Pt deposited on Ni or Co, followed by electrochemical cycling in acid media. The eletrocatalysts were characterized using techniques of X Ray Diffration, Energy Dispersive X Ray Spectroscopy, X Ray Absorpion Spectroscopy, and Transmission Electron Microscopy. The electrochemical tests were cyclic voltammetry, and polarization curves with rotating disk electrode. The core-shell electrocatalysts howed high activity for the ORR, this increase being associated with changes in the geometric and electronic properties of Pt, caused by the presence of Au and Pd atoms, leading to a lower adsorpion strength of Pt-O. This effect conducts to a better balance of reactivity for the two opposing tendencies of breaking and bond formation in the reaction intermediates adsorbed on the catalyst surface. The Pt hollow nanoparticles showed higher activity in relation to that of Pt/C, which was attributed to the effects of contraction of the Pt lattice and the Pt electronic strutucture modification, which results ind down-shift of the Pt d-band center, leading to a lower Pt-O adsorption strength. This work has demonstrated that it is possible to design electrocatalyst structures with low Pt loading, but with higher electrocatalytic activity compared to that of the state-of-the-art Pt/C material, using changes in the nanoparticle structure and composition.

Keywords: *Polymer Electrolyte Fuel Cells, Electrocatalysts, Core-Shell, Hollow*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelos de adsorção da molécula de O_2 na superfície e possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio ácido.....14

Figura 2 - Difratogramas de raios X para os catalisadores Pt/C, Pd/C e Pt/Pd/C.....25

Figura 3 - Difratogramas de raios X para os catalisadores Pt/C, Au/C, Pt/Au/C e Pt/Pt/Au/C. 26

Figura 4 - Difratogramas de raios X para os catalisadores Pt/C, Pd/C, Au/C e Pt/Pd/Pd/Au/C.....26

Figura 5 - Espectros de XANES na borda L_3 da Pt(11564 eV) e Au(11918 eV) para o catalisador Pt/Pd/Pd/Au/C em dois diferentes potenciais; 400 mV e 900 mV *vs* ERH, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}.....27

Figura 6 - Voltamogramas cíclicos para a monocamada de Pt depositada em Pd/C, comparadas com as voltametrias obtidas para Pd/C e Pt/C, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....28

Figura 7 - Voltamogramas cíclicos para as monocamadas de Pt depositadas em Au/C, comparadas com as voltametrias obtidas para Pt/C, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....29

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos para a monocamada de Pt depositada em Pd/Pd/Au/C, comparadas com as voltametrias obtidas para Pd/C e Pt/C, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.....30

Figura 9 - Curvas de polarização em eletrodo de disco rotatório para a redução de O_2 na monocamada de Pt depositada no substrato de Pd em comparação com Pd/C e Pt/C, em $HClO_4$ mol L^{-1}. Velocidade de rotação de 1600 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-} 31

Figura 10 - Curvas de polarização em eletrodo de disco rotatório para a redução de O_2 na monocamada de Pt depositada no substrato de Au em comparação com Pt/C, em $HClO_4$ mol L^{-1}. Velocidade de rotação de 1600 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}.....32

Figura 11 - Curvas de polarização em eletrodo de disco rotatório para a redução de O_2 na monocamada de Pt depositada no substrato de Pd/Pd/Au em comparação com Pt/C, em $HClO_4$ mol L^{-1}. Velocidade de rotação de 1600 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}.....32

Figura 12 - Curvas de Koutecky-Levich para a RRO no eletrocatalisador Pt/Pd/C em diferentes potenciais do eletrodo em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25°C.....33

Figura 13 - Curvas de Koutecky-Levich para a RRO no eletrocatalisador Pt/Pt/Au/C em diferentes potenciais do eletrodo em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25°C.....33

Figura 14 – Curvas de Koutecky-Levich para a RRO no eletrocatalisador Pt/Pd/Pd/Au/C em diferentes potenciais do eletrodo em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25°C.....34

Figura 15 – Curvas de Tafel para RRO para o catalisador Pt/Pd/C em eletrólito de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25 °C. Pt/C e Pd/C foram incluídos para comparação. ω=1600 rpm. Catalisadores sem normalização(a); Catalisadores normalizados pela área ativa(b).....35

Figura 16 – Curvas de Tafel para RRO para os catalisadores Pt/Au/C e Pt/Pt/Au/C em eletrólito de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25 °C. Pt/C foi incluído para comparação. ω=1600 rpm.....36

Figura 17 – Curvas de Tafel para RRO para o catalisador Pt/Pd/Pd/Au/C em eletrólito de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25 °C. Pt/C e Pd/C foram incluídos para comparação. ω=1600 rpm.....37

Figura 18 - Difratogramas para os catalisadores Ni@Pt/C com os materiais não ciclados e ciclados.....38

Figura 19 - Difratogramas para os catalisadores Co@Pt/C com os materiais não ciclados e ciclados.....39

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos para o catalisador Ni@Pt/C em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 a 50 mVs^{-1} a 25ºC.....40

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos para o catalisador Co@Pt/C em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 a 50 mVs^{-1} a 25ºC.....41

Figura 22 – Imagens com contraste em Z corresponde as nanopartículas Ni@Pt/C, o elemento com maior número atômico.aparece mais clara; a) após a síntese; b)após a ciclagem eletroquímica.....42

Figura 23 – Análise química obtida a partir da imagem com contraste em Z corresponde as nanopartículas Ni@Pt/C ;a)após a síntese; b) após a ciclagem eletroquímica.....42

Figura 24 – Imagens com contraste em Z corresponde as nanopartículas Co@Pt/C, o elemento com maior número atômico.aparece mais clara; a) após a síntese; b)após a ciclagem eletroquímica.....42

Figura 25 - Figura 25 – Análise química obtida a partir da imagem com contraste em Z corresponde as nanopartículas Co@Pt/C ;a)após a síntese; b) após a ciclagem eletroquímica

Figura 26 - Espectros de XANES na borda L_3 da Pt para o eletrocatalisador Ni@Pt/C em diferentes potenciais, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}.Pt-folha foi incuído para comparação.....43

Figura 27 - Espectro de XANES na borda K do Ni para o eletrocatalisador Ni@Pt/C a 900 mV, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}.....44

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores Ni@Pt/C e Co@Pt/C em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1}.....45

Figura 29 - Curvas de polarização em diferentes rotações para o eletrocatalisador Ni@Pt/C em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}.....48

Figura 30 - Curvas de polarização em diferentes rotações para o eletrocatalisador Co@Pt/C em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}.....48

Figura 31 - Curvas de polarização a 1600 rpm dos catalisadores Ni@Pt/C e Co@Pt/C em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Pt/C E-TEK foi incluída para comparação.....49

Figura 32 - Curvas de Tafel para RRO para os catalisadores Ni@Pt/C e Co@Pt/C em eletrólito de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25 °C. Pt/C E-TEK foi incluído para comparação. ω=1600 rpm.....49

Figura 33 - Curvas de Koutecky-Levich para a RRO no eletrocatalisador Ni@Pt/C em diferentes potenciais do eletrodo em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25°C.....50

Figura 34 - Curvas de Koutecky-Levich para a RRO no eletrocatalisador Co@Pt/C em diferentes potenciais do eletrodo em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25°C.....50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características estruturais obtidas por EDX e DRX dos catalisadores. Composição atômica; composição em massa e diâmetro médio das nanopartículas(d).....24

Tabela 2: Características estruturais obtidas por EDX e DRX dos catalisadores. Composição atômica (EDX) e diâmetro médio das nanopartículas(d).....39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

1.1 Considerações gerais 12

1.2 A Reação de Redução de Oxigênio Molecular 13

1.2.1 RRO em catalisadores formados por monocamadas de Pt 16

1.2.2 RRO em metais de não-nobres 18

1.3 Objetivos 19

2. PARTE EXPERIMENTAL 20

2.1. Preparação dos eletrocatalisadores de Pt/C, Au/C e Pd/C 20

2.2 Preparação dos eletrocatalisadores formados por camadas de Pt sobre nanopartículas de Ni/C e Co/C. 20

2.3 Preparação dos eletrocatalisadores formados por camadas de Pt depositadas em nanopartículas a base de Au e Pd. 21

2.4 Caracterização dos eletrocatalisadores 21

2.4.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX) 21

2.4.2 Difratometria de Raios X (DRX) 22

2.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 22

2.4.4 Espectroscopia de Absorção de Raios (XAS) 23

2.5 Experimentos eletroquímicos 23

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 25

3.1 Catalisadores formados por monocamadas de Pt em substratos metálicos (Au e Pd) 25

3.1.1 Caracterização Física 25

3.1.2 Caracterização Eletroquímica 29

3.2 Catalisadores formados por "Hollow" 39

3.2.1 Caracterização física 39

3.2.2 Caracterização eletroquímica 47

4 CONCLUSÕES 53

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 54

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

O aquecimento global e o aumento do consumo de energia têm guiado pesquisas científicas para o desenvolvimento de dispositivos de conversão de energia mais eficientes [1]. No caso particular de aparelhos eletrônicos portáteis, os geradores no estado-da-arte são baseados em baterias íons de lítio. No entanto, estes geradores "fechados" de energia apresentam densidade de energia intrisicamente limitada (200 Wh Kg^{-1}). Uma alternativa para solucionar este problema, são os geradores "abertos" como as células a combustível.

Células a combustível operam como uma célula galvânica convencional com exceção de que os reagentes são supridos pelo lado de fora da célula ao invés de formar uma parte integrante de sua construção [2, 3]. Mesmo em sistemas alimentados com metanol e etanol a emissão desses gases é muito menor comparado com sistemas convencionais, devido à alta eficiência teórica das células [2, 3, 4, 5, 6]. As células a combustível são constituídas por dois eletrodos separados por um eletrólito. No ânodo ocorre a oxidação do combustível, e o cátodo tem-se a redução do oxigênio molecular, e o eletrólito participa no processo de transporte das cargas íons [7].

A reação no ânodo é a oxidação de hidrogênio molecular:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = 0{,}0\ V \qquad (1)$$

E a reação no cátodo é a redução de oxigênio molecular:

$$O_2 + 4H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}229\ V \qquad (2)$$

Sendo a reação global:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}229V \qquad (3)$$

(o potencial padrão para cada reação e ao longo deste plano é dado em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio, $E^0 = 0{,}0$ V).

Embora o hidrogênio puro no ânodo permita obter maior eficiência elétrica em relação aos alcoóis em células a combustível operando com eletrólitos ácidos, sua produção, armazenamento e distribuição estão ainda em baixo grau de desenvolvimento [8, 9]. Assim, a

eletrocatálise de oxidação de alcoóis como o metanol e o etanol tem sido objeto de estudos nos últimos anos para a aplicação direta em células a combustível [9, 10].

A reação de eletro-oxidação no ânodo, em uma célula a combustível operando com etanol direto é dada pela equação (4):

$$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12\ e^- \qquad E^0 = 0{,}084\ V \tag{4}$$

Sendo a reação no cátodo a mesma redução de oxigênio, como descrito por (2):

$$3O_2 + 12H^+ + 12\ e^- \rightarrow 6H_2O \qquad E^0 = 1{,}229\ V \tag{5}$$

A reação global é:

$$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O \tag{6}$$

1.2 A Reação de Redução de Oxigênio Molecular

A reação de redução de oxigênio (RRO) tem sido amplamente estudada ao longo dos anos, devido ao seu papel importante para a eletroquímica na conversão de energia em células a combustível e baterias metal/ar. A RRO é responsável por sobrepotenciais de aproximadamente 0,4 V em células a combustível e, por isso tem sido grande foco das pesquisas. A reação é complexa do ponto de vista cinético/mecanístico. Isso em função da RRO ser extremamente lenta quando comparada a outras reações eletródicas como a reação de oxidação de hidrogênio. Além disso, a reação ocorre em uma região de altos potenciais. Nesta região, a maioria dos metais dissolve-se ou formam óxidos. Assim, o número de eletrocatalisadores que pode ser usado para a RRO em meio ácido é limitado efetivamente a materiais formados por metais nobres.

A RRO ocorre por dois mecanismos gerais em eletrólito ácido, conforme ilustrado abaixo [10]:

Mecanismo direto:

$$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O \qquad E_0 = 1{,}229\ V \tag{7}$$

Mecanismo via peróxido:

$$O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E_0 = 0{,}67\ V \tag{8}$$

Seguido por:

$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$ $E_0 = 1{,}77$ V (9)

ou por:

$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$ (10)

Os potenciais apresentados correspondem aos valores no estado padrão *vs* eletrodo de referência de hidrogênio a 25 °C.

O mecanismo direto, envolvendo 4 elétrons, pode envolver uma série de etapas até que o O_2 seja reduzido a H_2O, sem que haja formação de peróxido. Entretanto, não significa que esse processo, não envolva a produção de peróxido como intermediário [11]. Para o mecanismo via quatro elétrons, podem existir dois tipos de reações: (i) que envolve a produção de peróxido adsorvido, denominado como mecanismo em série; (ii) que não envolve a produção de peróxido adsorvido como intermediário, denominado mecanismo direto [12]. A RRO ocorre através do mecanismo peróxido em um grande número de superfícies eletródicas, particularmente em meio alcalino. Nesse processo, o H_2O_2 gerado se dessorve da superfície do eletrodo e migra para o seio da solução.

A reação envolvendo 4 elétrons, que é de maior interesse, visto o maior número de elétrons para cada mol de O_2, deve envolver a quebra da ligação O-O e a formação da ligação O-H, conforme abaixo [13]:

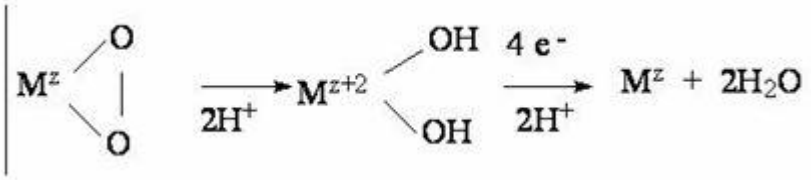
$O_2 \rightarrow O + O$ (11)

$O + H \rightarrow OH$ (12)

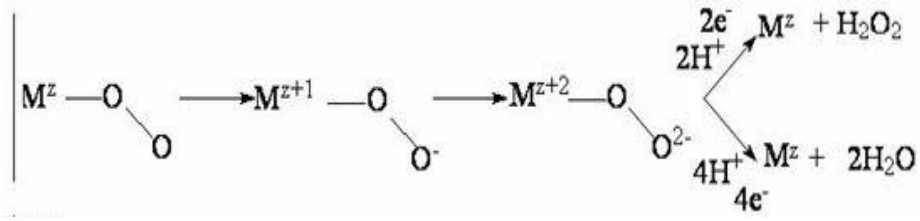
Em eletrocatalisadores modelo, como os formados por monocristais de Pt, o mecanismo da RRO, com as possíveis formas de adsorção de O_2, pode ser esquematizado de acordo com a Figura 1. Como pode ser observado, há três formas pelas quais as moléculas de oxigênio podem se adsorve na superfície do sítio catalítico ativo [14]. Se a adsorção seguir o primeiro e o terceiro caso, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. Por outro lado, se a adsorção seguir o segundo caso, eventualmente a redução dar-se-á segundo um mecanismo envolvendo 2 elétrons, resultando como produto o HO_2^-. Adicionalmente, estas etapas de adsorção poderão ocorrer simultaneamente e 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.

Figura 1- Modelos de adsorção da molécula de O_2 na superfície e possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio ácido.

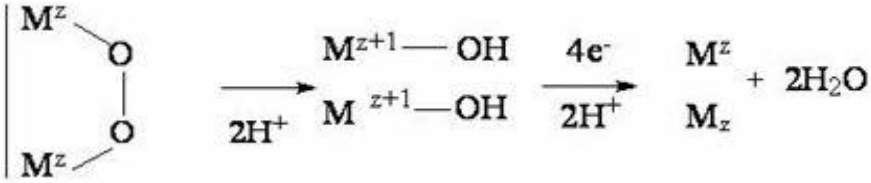
Modelo de Griffith



Modelo de Paulling



Modelo de Ponte



Assim, um eletrocatalisador com alta atividade para esta reação deve apresentar uma estrutura eletrônica que conduza a uma força de adsorção que permita um balanço entre essas duas tendências opostas: enquanto uma alta força de adsorção tende a facilitar a quebra da ligação O-O, uma menor força tende a facilitar formação de ligação no átomo de oxigênio (adição de hidrogênio).

Um caminho promissor na tentativa de aumentar a atividade eletrocatalítica e, ao mesmo tempo, reduzir a massa do metal, envolve o uso de materiais constituídos por monocamadas dos metais ativos, depositadas em nanopartículas constituídas por metais menos nobres. Esse tipo de estrutura, denominada *core-shell*, permite a "modulação" da estrutura eletrônica dos átomos na monocamada, o que é alcançado por meio de dois efeitos principais [22]: (1) *Eletrônico*: pura interação eletrônica e; (2) *Geométrico*: devido à diferença entre os parâmetros de rede entre os metais. Em conseqüência disto, esse tipo de estrutura permite a alteração da força de adsorção de adsorbatos na superfície do metal na monocamada e uma redução substancial da massa de metais nobres na nanopartícula.

1.2.1 RRO em catalisadores formados por monocamadas de Pt

As propriedades catalíticas de superfícies bimetálicas consistindo de monocamadas de um metal depositadas em superfícies monocristalinas de outros metais têm sido extensivamente estudadas em ultra-alto vácuo [15] e, em menor extensão, em sistemas eletroquímicos [16, 17]. Em muitos casos, a formação de uma superfície com ligação metal-metal produz significantes mudanças nas propriedades eletrônicas do metal na monocamada e pronunciadas diferenças foram observadas na reatividade de metais de transição depositados em vários substratos.

Em trabalhos recentes, Nørskov *et al.* [18, 19, 20] mostraram que a reatividade dos metais pode ser racionalizada em termos do centro de energia da banda d, ε_d. O modelo de Nørskov é baseado no deslocamento do centro de energia da banda, que aumenta ou diminui a reatividade do metal catalisador. Quando o ε_d desloca-se para cima, um estado antiligante distinto aparece acima do nível de Fermi. Como os orbitais ou estados antiligantes estão acima do nível de Fermi, eles estão vazios, e a ligação torna-se gradativamente mais forte com o aumento do número de orbitais antiligantes vazios. Dessa forma, os cálculos para o modelo são baseados em um princípio geral sobre ligação química. Ligações fortes ocorrem se orbitais antiligantes são deslocados para cima do nível de Fermi (e tornam-se vazios). O oposto é verdadeiro se orbitais antiligantes são deslocados para abaixo do nível de Fermi (e tornam-se ocupados).

Estudos recentes mostram que diferentes metais propiciam diferentes forças de adsorção de adsorbatos, o que está associado à posição de seus centros de banda d [21, 22], a atividade catalítica, em função do metal catalisador fornece curvas do tipo “vulcão”. Neste caso, Pt e Pd possuem as maiores atividades, pois apresentam um balanço mais próximo para as duas tendências opostas. Entretanto, a atividade desses dois materiais ainda pode ser aumentada por meio de interações eletrônicas entre si ou com outros metais de transição, o que leva esses dois metais para posições mais próximas do topo da curva “vulcão”. Mesmo possuindo altas atividades quando comparadas com a de outros metais, os eletrocatalisadores no “estado-da-arte” ainda possuem altas massas de Pt e Pd na nanopartícula, o que inviabiliza suas aplicações em sistemas práticos.

Tem sido demonstrado que monocamadas de um metal depositadas em diferentes substratos metálicos são sujeitas a tensões compressivas ou extensivas, o que é determinado pelo parâmetro de rede do substrato metálico [18, 23]. Isto pode causar um aumento ou diminuição da largura da banda d do metal, conduzindo a um deslocamento do centro em

energia da banda d para conservar o grau de ocupação da mesma. A tensão extensiva causa o distanciamento entre os átomos, resultando em um afunilamento em energia da banda d dos metais, o que conduz ao aumento do centro em energia da banda. Contrariamente, a tensão compressiva leva a um alargamento em energia da banda d, conduzindo a um abaixamento do centro da banda d do metal. A variação do centro da banda d também tem sido demonstrada quando se obtém ligas entre dois ou mais metais, ou em ligas com estruturas com segregação superficial de um dos elementos na superfície do outro metal, como em nanopartículas metálicas [12, 24].

Adzic *et al.* [12, 22, 24] têm estudado a cinética da reação de redução de O_2, usando a técnica de disco/anel rotatórios, em monocamadas de Pt depositadas na superfície de diferentes monocristais e em nanopartículas desses metais dispersas em carbono. Tem sido observado um comportamento da atividade catalítica das monocamadas de Pt em diferentes monocristais seguindo uma curva tipo "vulcão" em função do centro de energia da banda d da Pt [25]. Nos diferentes catalisadores observa-se que Pt/Ru (0001), Pt/Rh (111) e Pt/Ir (111) aparecem na parte da curva "Vulcão" com mais baixo ε_d e, tendo assim uma menor força na ligação com oxigênio em relação a Pt (111). Neste caso, Pt/Ru (0001), Pt/Rh (111) e Pt/Ir (111) são menos ativos para a redução de oxigênio que platina porque a quebra da ligação O-O é mais dificultada nessas superfícies em relação a Pt/Pd (111). Por outro lado, Pt/Au (111) deve possuir uma forte ligação com oxigênio atômico ou lenta cinética de hidrogenação de OH, conduzindo a uma menor atividade em relação à Pt/Pd (111).

A monocamada de Pt depositada sobre Pd (111) está no topo da curva vulcão e mostra um aumento de atividade em relação à Pt (111). Foi demonstrado que o comportamento é determinado por duas tendências opostas: enquanto um alto ε_d tende a facilitar a quebra da ligação O-O, devido à formação de ligação Pt-O mais forte, um menor ε_d tende a facilitar formação de ligação no átomo de oxigênio (exemplo: adição de hidrogênio). A alta cinética da RRO em Pt/Pd (111) e/ou Pt/Pd/C foi associada ao melhor balanço entre a cinética de dissociação de O-O e a cinética de formação de OH, que foi atingido devido a mais fraca ligação Pt-O em relação à Pt pura [24].

O aumento da atividade eletrocatalítica da Pt pode ser alcançado, portanto, por uma ligeira diminuição da força da ligação Pt-O. Assim, depósitos de Pt na superfícies de nanopartículas formadas por Pd-metal não-nobre ou de Pt na superfície de nanopartículas de metais não-nobres puros, da primeira fila de transição, por apresentarem parâmetros de rede menores que o da Pt, conduziriam a uma diminuição da força Pt-O, em função da tensão compressiva na camada da Pt.

1.2.2 RRO em metais de não-nobres

Nas últimas décadas tem sido estudado vários catalisadores à base de Pt e ligas bimetálicas de metais de transição Pt-M, com M = Co, V, Cr, Ti e Ni. Esses catalisadores apresentaram melhor atividade para a RRO comparados a platina pura [26, 27]. Markovic *et al*, mostraram que superfícies mocristalinas de Pt_3Ni (111) apresentam uma melhoria para a RRO em quase 10 vezes quando comparados a Pt (111). Sintetizando diferentes nanopartículas, Zhang *et al* [28], mostraram que a utilização de Ni no *core* pode provocar mudanças nas propriedades catalíticas da Pt no *shell*.

Alguns estudos têm relatado o efeito *Kirkendall* [29, 30, 31] em nanopartículas metálicas. Esse efeito foi observado primeiramente em nanopartículas metálicas sólidas que foram convertidas em materiais hollow (ocas) de óxido ou sulfeto, quando expostas em atmosferas de oxigênio ou H_2S. Esse fenômeno ocorre quando se tem diferentes reatividades químicas e diferentes velocidades de difusão entre os metais que compõem o material [32, 33]. Em situações onde se tem um metal nobre em combinação um um não-nobre e a exposição à um ambiente ácido, por exemplo, o metal menos nobre presente na núcleo da partícula tende a difundir para a superfície através das vacâncias de rede, e as vacâncias se difundem para dentro. Quando o metal não-nobre alcança a superfície, sofre dissolução, causando um aumento na diferença entre os potenciais químicos do núcleo e da superfície, aumentando ainda mais sua difusão para fora. Em última instância, tem-se a formação de estruturas ocas (hollow) formadas pelo metal nobre.

1.3 Objetivos

Diante do cenário apresentando acima, os objetivos deste trabalho foram definidos como:

-Síntese de nanopartículas formadas por depósitos de Pt sobre nanopartículas a base de Pd, Au;
Síntese de nanopartículas hollow de Pt por meio da síntese de estruturas core-shell de Pt sobre Ni e Co;

-Caracterização estrutural por Difratometria de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Absorção de Raios-X em condições *in situ*;

-Investigação da atividade eletrocatalítica das nanopartículas para a reação de redução de oxigênio em eletrólito ácido;

Em cada caso, a meta foi elucidar a relação entre mecanismo e a atividade para a RRO com as características eletrônicas e estruturais dos eletrocatalisadores. A interpretação dos resultados obtidos foi efetuada com base nas previsões de modelos teóricos do mecanismo reacional global. O tratamento dos dados foi feito tendo-se como ponto de partida as bases conceituais e o formalismo já desenvolvidos em trabalhos prévios.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos eletrocatalisadores de Pt/C, Au/C e Pd/C

As nanopartículas metálicas de Pt, Au e Pd suportadas sobre pó de carbono (Vulcan XC-72R, 20-30 nm), foram formadas por 20% em massa dos metais sobre carbono. A síntese foi feita por redução química dos íons metálicos, utilizando os precursores $PtCl_2$, $PdSO_4$ e $HAuCl_4$, na presença de citrato de sódio, utilizando-se $NaBH_4$ em uma solução alcalina previamente preparada de citrato de sódio[34]. O citrato de sódio foi utilizado como agente estabilizante, que impede ou limita o crescimento das nanopartículas. Uma solução alcalina de $NaBH_4$ foi rapidamente adicionada, levando à redução dos íons e formando as nanopartículas metálicas em suspensão de pó de carbono em uma mistura de isopropanol/água (3:1 em volume), previamente preparada em ultrassom, e mantida em agitação por 24 h (Pt, Pd) e 48 h (Au) para o ancoramento das nanopartículas no carbono. Em seguida, a suspensão foi filtrada a vácuo e mantida em estufa a 80 ^{0}C por 24 h. Todas as etapas foram conduzidas em temperatura ambiente (~25 ^{0}C). Em diversos casos, para comparação, foram introduzidos os resultados obtidos em nanopartículas de Pt/C e Pd/C, sendo obtidos comercialmente da E-TEK Inc.

2.2 Preparação dos eletrocatalisadores formados por camadas de Pt sobre nanopartículas de Ni/C e Co/C.

Os eletrocatalisadores de Ni@Pt/C e Co@Pt/C foram preparados a partir dos sais de $Ni(NO_3)_2$ e $Co(NO_3)_2$. Primeiramente, os sais foram dissolvidos em uma suspensão de pó de carbono (Vulcan XC-72R) em dimetilformamida (DMF) para gerar com 20% em massa do metal em carbono, previamente mantida em ultrassom por 20 min, seguida por evaporação do DMF sob aquecimento com agitação magnética. Após a impregnação do precursor do metal não-nobre, o material foi levado a um forno tubular, onde os íons Ni^{2+} e Co^{2+} foram reduzidos em atmosfera de H_2 a 400 ^{0}C, por 1 h. Logo após a redução e consequente formação das nanopartículas de Ni/C e Co/C, os materiais foram imersos em uma solução de acetilacetonato de platina [$Pt(acac)_2$] em DMF e colocados em refluxo por 30 min sob agitação magnética, seguida por evaporação do solvente. Os catalisadores foram lavados copiosamente com etanol para retirada das moléculas do solvente e finalmente levado a estufa a 80 ^{0}C por uma hora para secagem. [35, 36]

2.3 Preparação dos eletrocatalisadores formados por camadas de Pt depositadas em nanopartículas a base de Au e Pd.

No caso particular dos eletrocatalisadores formados por Pt sobre nanopartículas a base de Au e Pd, como as deposições de Pt foram feitas por meio do deslocamento galvânico pelo metal nobre de uma monocamada de Cu obtida por deposição em regime de subtensão (UPD, Under-Potential Deposition) no substrato de Au e Pd em uma célula eletroquímica multicompartimento [37, 38]. As sub-monocamadas de Pd também foram depositadas nas nanopartículas de Au, utilizando o método do UPD. O eletrodo de trabalho para o UPD foi formado pela deposição física das nanopartículas de Au/C sobre um disco de carbono vítreo de 0,196 cm^2, embutido em Teflon, na forma de uma camada ultrafina. Em seguida, uma alíquota de 10 μL de uma solução 0,005 wt.% de Nafion em álcool isopropílico foi pipetada e depositada no eletrodo, com o objetivo de fixar a camada catalítica na superfície de carbono. Neste método, após o depósito de Cu, o eletrodo de trabalho foi transferido para o compartimento com solução de Pd^{2+} para a troca galvânica da camada de Cu. O depósito de Pt acima da monocamada de Pd foi preparada da mesma forma. Para o caso do Pd, o procedimento foi repetido duas vezes, tendo-se, portanto, a deposição de mais de uma monocamada (catalisador representado como Pt/Pd/Pd/Au/C). Depois da deposição de Cu a partir de uma solução de $CuSO_4$ 50 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mmol L^{-1}, as superfícies das nanopartículas cobertas pela monocamada de Cu foram lavadas em água para a remoção de Cu^{2+} presente no filme de solução e colocadas em solução de K_2PtCl_4 1,0 mmol L^{-1} em H_2SO_4 50 mmol L^{-1} em atmosfera saturada com argônio. Depois de 5 min de imersão para completo deslocamento do Cu por Pt, os eletrodos foram lavados novamente. Todas as operações foram conduzidas em uma célula eletroquímica de multi-compartimento e em atmosfera de argônio, que previne a oxidação da monocamada de Cu por contato com oxigênio do ar.

2.4 Caracterização dos eletrocatalisadores

2.4.1 Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX)

A composição dos eletrocatalisadores foi estimada por meio da técnica de energia dispersiva de raios X (EDX) em um microscópio de varredura de elétrons LEO, 440 SEM-EDX (Leica-Zeiss, DSM-960) com microanalisador (Link Analytical QX 2000), tendo SiLi como detector, e usando um feixe de elétrons com 20 KeV de energia.

2.4.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Propriedades físicas como o parâmetro de rede [39] e o tamanho de cristalito foram estimados por DRX (Difração de Raios X), utilizando-se um difratômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV, sendo usada radiação Cu K_{α}(com velocidade de $0{,}2^{0}$/min). O tamanho médio dos cristalitos será por meio da equação de Scherrer [40]:

$$D = k\lambda/B\cos\theta \qquad (12)$$

onde D é a média do tamanho de partícula em Å, k é um coeficiente igual a 0.9, assumindo-se as partículas de forma esférica [40] λ o comprimento de onda dos Raios-X usado (1,5406 Å), B a largura do pico de difração à meia altura (em radianos) e θ o ângulo da posição de seu máximo. Neste caso, a área superficial dos eletrocatalisadores será obtida a partir do valor do diâmetro médio das partículas (considerando o tamanho do cristalito próximo ao tamanho da partícula) [41].

Para os experimentos de Difratometria de Raios X, as nanopartículas metálicas foram depositadas fisicamente em uma placa de ouro e fixadas por depósito de Nafion (0,005 wt.% em isopropanol). Os eletrodos de trabalho foram submetidos a sucessivos ciclos e, em seguida, as nanopartículas foram removidas em isopropanol com auxílio de um ultrassom. O isopropanol foi evaporado em temperatura ambiente e o pó catalisador foi submetido à análise por XRD.

2.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia da superfície dos catalisadores foi determinada por microscopia eletrônica de transmissão. As imagens de MET foram adquiridas em um microscópio eletrônico de transmissão, modelo TECNAI G_2F_{20} , operando com energia do feixe de 200 KV, em modo de transmissão de varredura(STEM) para microanalises e imagens HAADF[42], além da utilização de imagens do modo convencional no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. As amostras foram preparadas com a dispersão dos catalisadores em álcool isopropílico e tratamento em um banho ultrasônico durante 10 minutos. Posteriormente, o material foi depositado sobre uma grade de Cu (3 mm de diâmetro e 300 mesh) recoberta com grafite. Após a deposição, os porta-amostra contendo os materiais forma deixados em vácuo em um

dessecador por 8 horas. As imagens de MET foram analisadas com a utilização do software *Analysis*.

2.4.4 Espectroscopia de Absorção de Raios (XAS)

A análise da natureza e a comparação qualitativa dos metais presentes nas nanopartículas, em função do potencial do eletrodo, foram realizadas por XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) *in situ* nas bordas K do Ni, L_3 da Pt e do Au. A borda K do espectro de XANES para metais de transição 3d envolve promoções sucessivas de elétrons do orbital 1s para as bandas de valência, altos estados de energia de ligação e eventualmente para o contínuo. Em ambientes centrossimétricos, a menor energia de transição envolvendo excitações 1s – 3d é proibida por simetria. Entretanto, em baixas simetrias, a hibridização ou combinação de orbitais d-p permite um ganho em intensidade dessa transição. Em energias acima da excitação 1s – 3d, a absorção principal ocorre, a qual pode incluir transições para mais altos estados de energia de ligação como 1s – 4p e 1s –np [43, 44]. Já a absorção na borda L_3 da Pt (11564 eV) e Au (11918 eV) [45], inicia-se com a transição eletrônica $2p_{3/2}$ – 5d e a área do pico de adsorção ou linha branca, localizado em 5 eV é diretamente relacionado à ocupação dos estados eletrônicos 5d. Quanto maior a absorção, menor é a ocupação e vice-versa.

Os eletrodos de trabalho para as medidas e XAS foram formados com o material catalisador aglutinado com Nafion (ca. 30 wt. %) e contendo 6 mg_{Pt} cm^{-2}. As medidas foram feitas em vários potenciais do eletrodo de trabalho, tendo como referência o eletrodo reversível de hidrogênio. O contra eletrodo foi formado por uma tela de platina, cortada no centro para permitir a livre passagem do feixe de raios-X. Os experimentos de XAS foram feitos em diferentes potenciais do eletrodo de trabalho. Todos os experimentos foram conduzidos na linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A análise dos dados foi feita de acordo com os procedimentos descritos em detalhes na literatura [46, 47, 48].

2.5 Experimentos eletroquímicos

Os eletrodos de trabalho foram compostos pelas nanopartículas metálicas na forma de uma camada ultrafina (1-2 μm) sobreposta a um disco de carbono vítreo em um eletrodo de disco/anel rotatório. Para a preparação da camada catalítica [49, 50] para cada

eletrocatalisador, uma suspensão aquosa de metal/C foi produzida em isopropanol por dispersão em ultrassom. Uma alíquota de 20 μl desta suspensão foi pipetada e colocada sobre a superfície do substrato de carbono vítreo, seguida por evaporação do solvente em baixo vácuo em um dessecador. Depois disso, uma alíquota de 10 μl de uma solução 0,005 wt.% de Nafion foi colocada sobre a camada catalítica, para a fixação do material catalisador, e também seguida por evaporação do solvente em dessecador.

Uma célula eletroquímica convencional de um compartimento, com camisa para controle de temperatura, foi usada nos experimentos eletroquímicos, sendo utilizada uma tela de platina de alta área (platinizada) como contra-eletrodo. O eletrólito utilizado foi formado por uma solução de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} e o eletrodo de referência será o eletrodo reversível de hidrogênio. Em todos os casos foi utilizada água destilada e purificada em um sistema Milli-Q (Millipore). O eletrólito foi saturado com N_2 ou O_2 de alta pureza, dependendo do experimento. Em todos os casos, voltametria cíclica foi utilizada para avaliar a área eletroquimicamente ativa e a reatividade eletroquímica dos eletrocatalisadores. Curvas de polarização de estado estacionário foram obtidas em eletrodos de disco rotatório em várias velocidades de rotação do eletrodo, obtidas em modo potenciostático, usando um potenciostato AUTOLAB (PGSTAT30). A área ativa foi obtida integrando-se a carga da região de adsorção/dessorção de hidrogênio[51], conforme procedimento amplamente descrito na literatura. Todos os experimentos foram realizados em temperatura controlada a 25 ^{o}C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Catalisadores formados por monocamadas de Pt em substratos metálicos (Au e Pd)

3.1.1 Caracterização Física

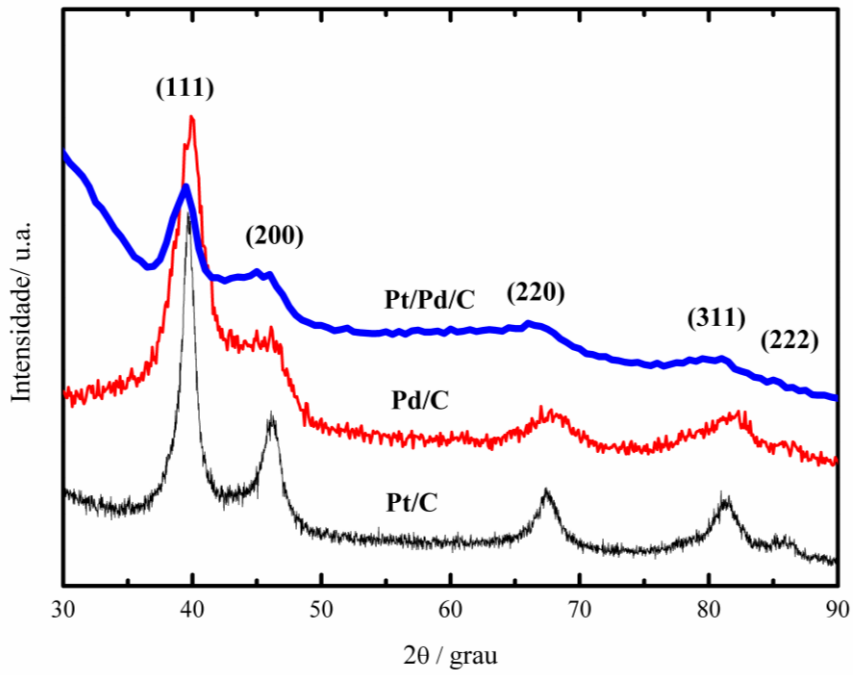
Os catalisadores formados por monocamadas de Pt sobre as nanopartículas de Au/C e Pd/C obtidos a partir do método de UPD de Cu foram analisados por Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX). A Tabela 1 apresenta a composição atômica média dos materiais, obtidas por meio de medidas em diferentes regiões da amostra. Os resultados indicam que as sub-monocamadas de Pt resultam em 10% dos átomos em relação ao metal do substrato.

Tabela 1 - Características estruturais obtidas por EDX e DRX dos catalisadores. Composição atômica; composição em massa e diâmetro médio das nanopartículas(d) e parâmetros de rede(a).

Material	Composição atômica Pt:M	Composição em massa Pt:M	d/nm	a/nm
Pt/C	_	_	6,41	3,94
Pd/C	_	_	2,56	4,01
Au/C	_	_	4,26	4,10
Pt:Pd	12: 88 (Pt: Pd)	19: 81	5,08	4,03
Pt:Au	10: 90 (Pt: Au)	10:90	3,82	3,99
Pt:Pt:Au	20: 80 (Pt: Au)	20:80	7,11	4,05
Pt:Pd:Pd:Au	20: 30: 50 (Pt: Pd: Au)	23:21:56	7,34	4,09

Os perfis de XRD obtidos para os diferentes catalisadores estão apresentados nas Figuras 2, 3 e 4. Observa-se para todos os casos picos alargados, indicando materiais nano-estruturados com pequenos tamanhos de cristalitos. Os difratogramas apresentam os planos cristalográficos: (111), (200), (220), (311) e (222) [52], indicando estruturas cfc. Para a estrutura *core-shell* (Pt/Pd/C), nota-se picos mais alargados, com um pequeno “ombro“ no pico (111) relacionando ao Pd, apresentado na Figura 2. Isso indica que o Pd está na forma de sub-monocamada ao invés de clusters cristalinos.

Figura 2 - Difratogramas de raios X para os catalisadores Pt/C, Pd/C e Pt/Pd/C.



As Figuras 3 e 4 referentes os difratogramas de DRX cujo substrato metálico foram formadas por nanopartículas de ouro suportadas em carbono. Nestes resultados foram incluídos Pt/C, Pd/C e Au/C para comparação. Nota-se que os picos de reflexão dos materiais Pt/Au/C, Pt/Pt/Au/C e Pt/Pd/Pd/Au/C são referentes ao padrão do Au/C, característico da estrutura cúbica de face centrada (fcc), sem picos referentes à difração de Pt ou Pd, também indicando sub-monocamadas de Pt ou Pd ao invés da pesença de cluster.

Figura 3 - Difratogramas de raios X para os catalisadores Pt/C, Au/C, Pt/Au/C e Pt/Pt/Au/C.

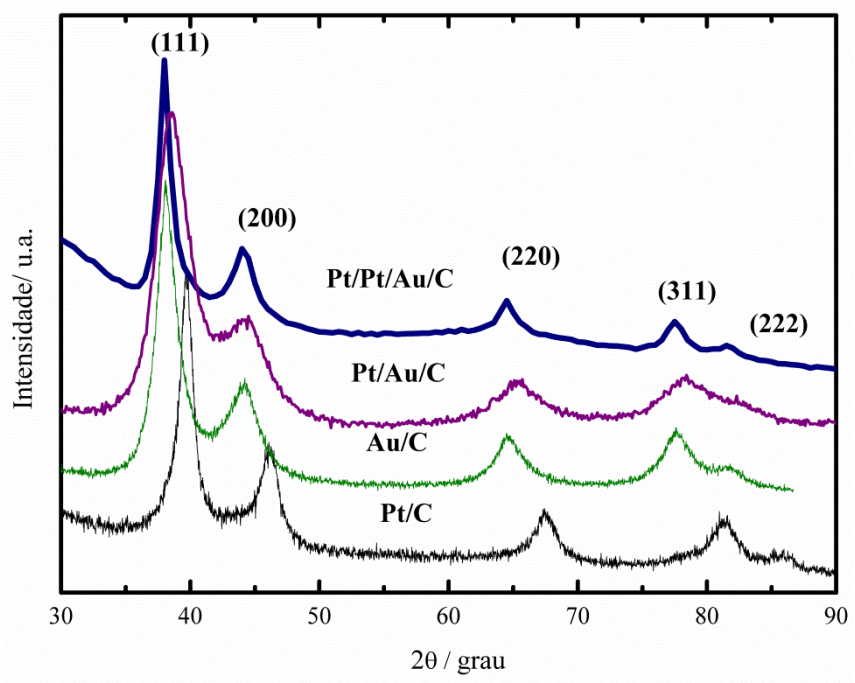
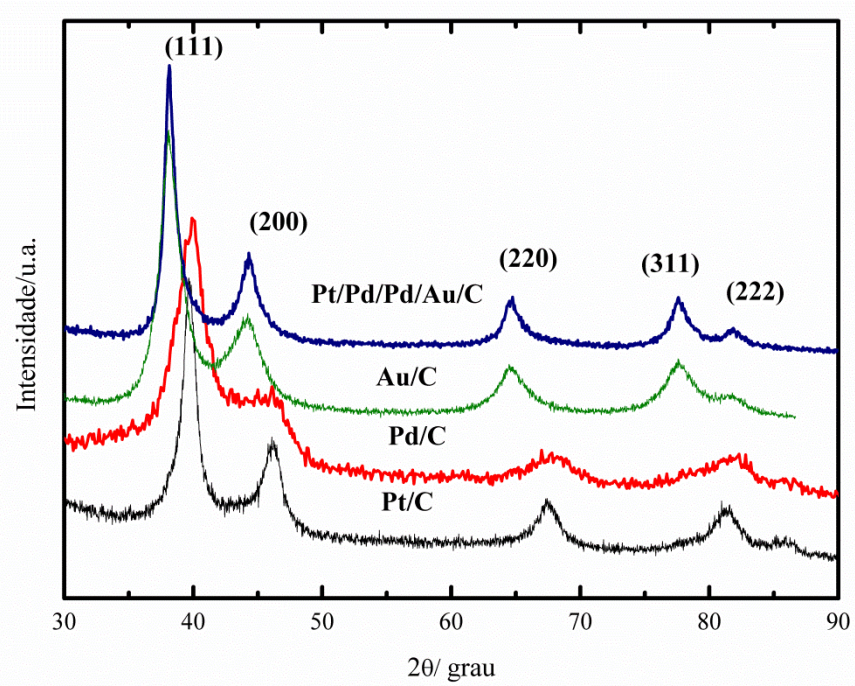


Figura 4 - Difratogramas de raios X para os catalisadores Pt/C, Pd/C, Au/C e Pt/Pd/Pd/Au/C.

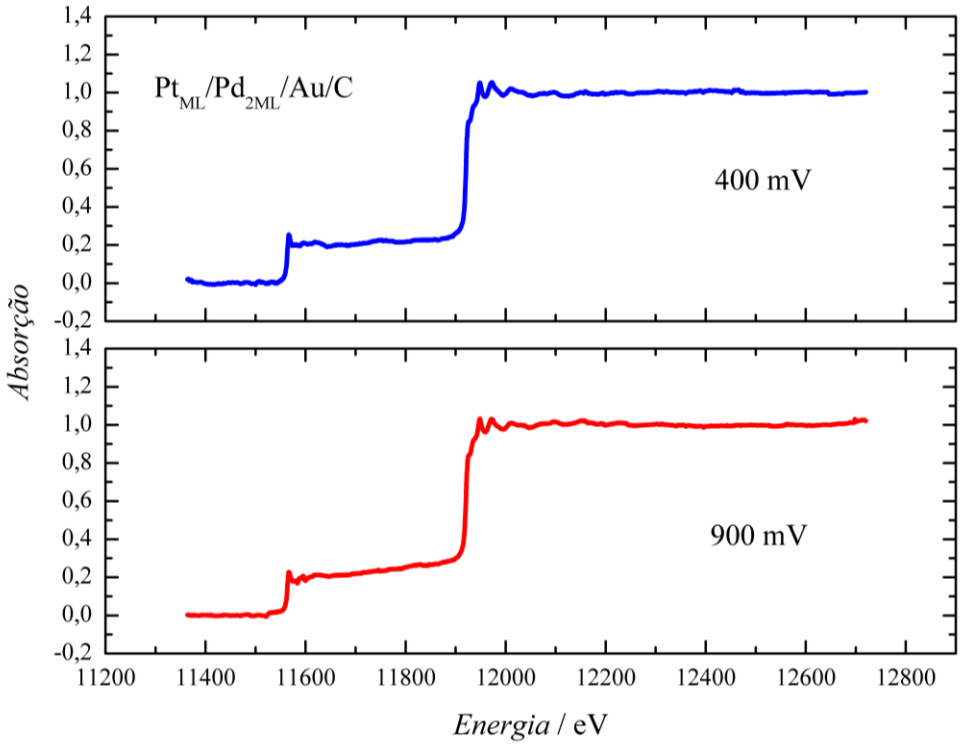


Os valores dos tamanhos dos cristalitos calculados para os materiais também estão apresentados na Tabela 1. Os resultados apresentam tamanhos de cristalitos entre 2,56 - 7,34

nm, sendo que os catalisadores que tiveram maior tamanho de cristalitos foram os formados por mais de uma monocamada.

A Figura 5 apresenta os resultados de Espectroscopia de Absorção de Raios X(XAS) in situ para o Pt/Pd/Pd/Au/C. Os resultados mostram diferentes magnitudes de adsorção para o Pt e para o Au. Isso é uma evidência indireta da menor quantidade de Pt (20% - indicado por EDX), que está na forma de sub-monocamadas depositados no substrato de Au (maior quantidade – núcleo da nanopartícula). Outro importante aspecto que pode ser observado é a razão entre as magnitudes de absorção não variam quando o potencial do eletrodo é aumentado para 900 mV, mesmo após 2 h de polarização. Isso indica que a sub-monocamada de Pt é estável e ainda, não variação da magnitude de absorção da Pt indica menor reatividade de Pt no material de Pt/Pd/Pd/Au/C. Este fato evidência menor força ou grau de cobertura de adsorção Pt-O, quando comparado com o espectro obtido para Pt/C (não mostrado) [53].

Figura 5 - Espectros de XANES na borda L_3 da Pt(11564 eV) e Au(11918 eV) para o catalisador Pt/Pd/Pd/Au/C em dois diferentes potenciais; 400 mV e 900 mV *vs* ERH, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}.

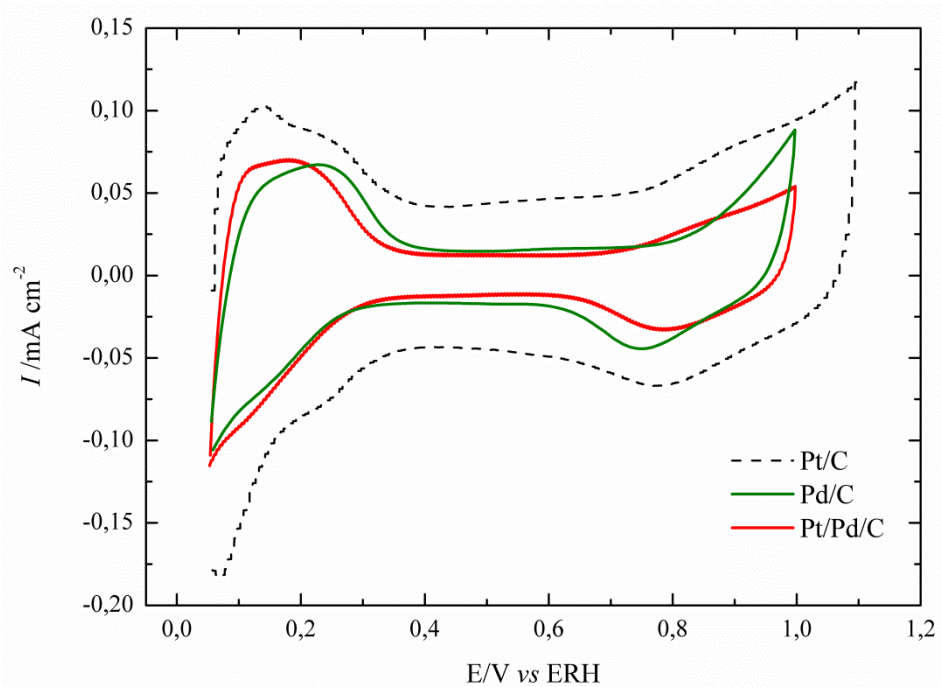


3.1.2 Caracterização Eletroquímica

Inicialmente, foram realizados experimentos para a obtenção dos voltamogramas cíclicos dos catalisadores formados por sub-monocamadas de Pt sobre os diferentes substratos em uma solução de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} saturada em N_2. Nas Figuras 6, 7 e 8 são apresentados os voltamogramas normalizados pela área ativa.

Na Figura 6 observa-se os perfis da voltametrias cíclicas da estrutura *core-shell* Pt/Pd/C comparadas com Pt/C e Pd/C. Nota-se um deslocamento do pico de redução dos óxidos de platina do Pt/Pd/C para maiores valores de potenciais(próximos de 0,80 V), indicando que a redução dos óxidos superficiais é facilitada, devido a diminuição da força de adsorção destas espécies com sítios de platina.

Figura 6 - Voltamogramas cíclicos para a monocamada de Pt depositada em Pd/C, comparadas com as voltametrias obtidas para Pd/C e Pt/C, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.



As Figuras 7 e 8 apresentam a comparação com os materiais de Pt/Pt/Au/C e Pt/Pd/Pd/Au/C, que apresenta o maior deslocamento. Os voltamogramas apresentam um decréscimo das cargas associadas ao processo de adsorção/dessorção de hidrogênio com a diminuição da quantidade de platina, o que indica um pequeno decréscimo da área total de Pt.

Os perfis voltamétricos apresentados para as estruturas *core-shell* mostram o comportamento típico Pt em meio ácido, relacionado as regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio e formação de óxidos. Os deslocamentos dos picos de redução, podemos atribuí-

los a diminuição da energia livre de adsorção (ΔG_{ads}) de Pt-OH, Pt-O ou Pt-O_2, devido a presença do segundo metal no substrato metálico, fato este que facilita a redução das espécies oxigenadas. Vale ressaltar que não foi verificada diferença significativa nos voltamogramas durante a realização das medidas, mostrando que os catalisadores apresentam estabilidade durante os experimentos.

Figura 7 - Voltamogramas cíclicos para as monocamadas de Pt depositadas em Au/C, comparadas com as voltametrias obtidas para Pt/C, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.

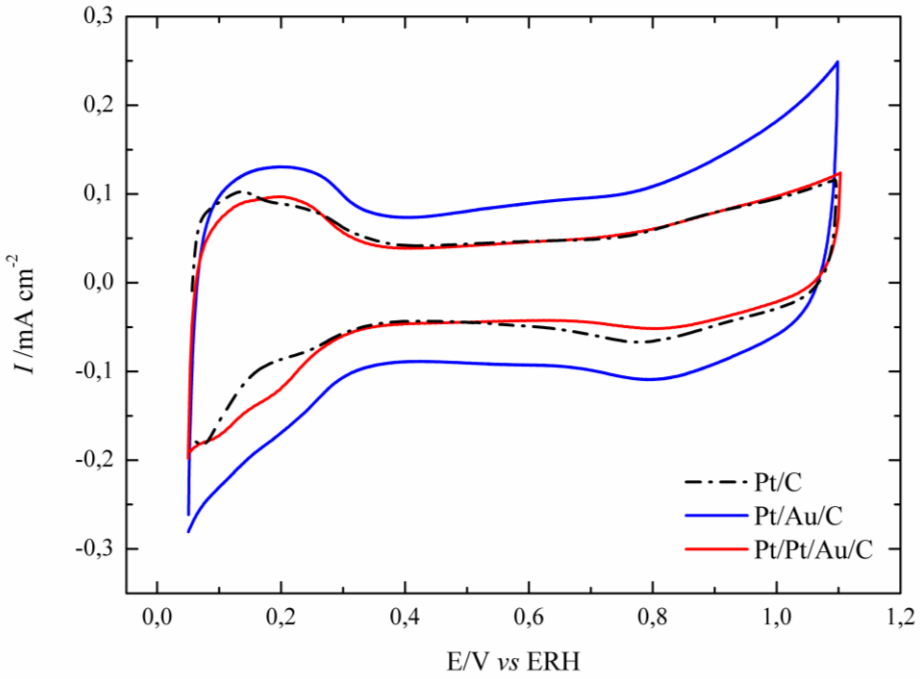
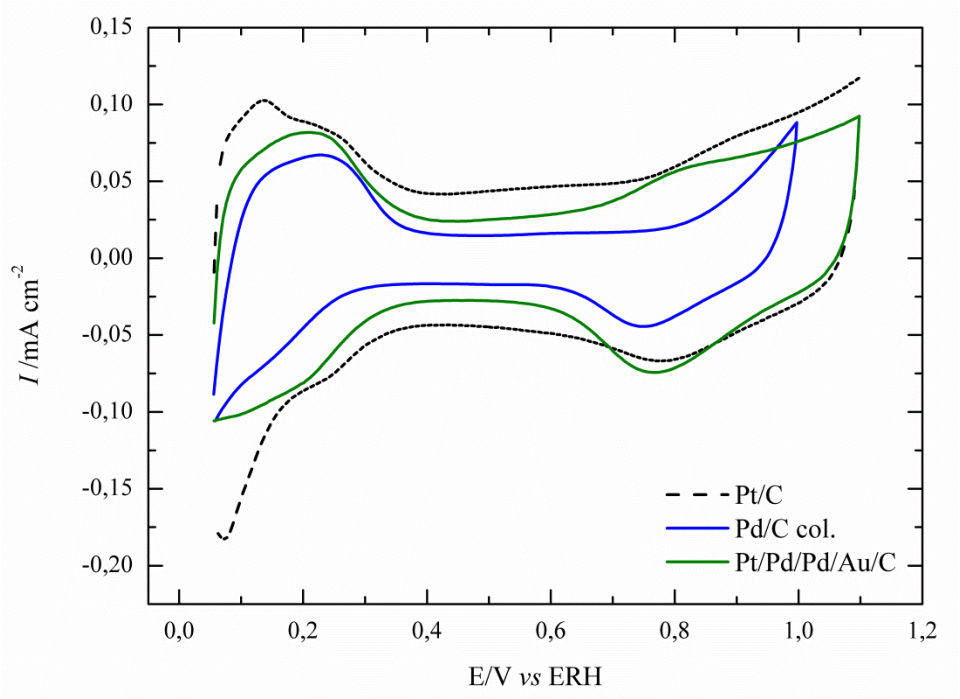


Figura 8 - Voltamogramas cíclicos para a monocamada de Pt depositada em Pd/Pd/Au/C, comparadas com as voltametrias obtidas para Pd/C e Pt/C, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1}.



As curvas de polarização para a reação de redução de O_2 dos materiais preparados por UPD de Cu estão apresentadas nas Figuras 9, 10 e 11. Os resultados foram normalizados pela área geométrica correspondente a 0,196 cm^2. A Figura 9 apresenta as curvas de polarização obtidas a 1600 rpm para a redução de O_2 nas monocamadas de Pt depositadas nos substratos de Pd/C. Os resultados obtidos para a redução O_2 nos substratos puros (sem a monocamada de Pt) e em Pt/C foram incluídos para comparação. Um maior potencial de meia-onda pode ser observado para Pt/Pd/C. Na Figura 10 observa-se que o catalisador com mais de uma monocamada Pt apresenta aumento de atividade em relação ao material com apenas uma monocamada de platina. Na Figura 11 estão os resultados para o eletrocatalisador formado por monocamadas de Pt e Pd sobre Au/C. As curvas indicam maiores atividades eletrocatalíticas para Pt/Pt/Au/C e Pt/Pd/Pd/Au/C em ao material no estado-da-arte de Pt E-TEK.

Figura 9 - Curvas de polarização em eletrodo de disco rotatório para a redução de O_2 na monocamada de Pt depositada no substrato de Pd em comparação com Pd/C e Pt/C, em $HClO_4$ mol L^{-1}. Velocidade de rotação de 1600 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}.

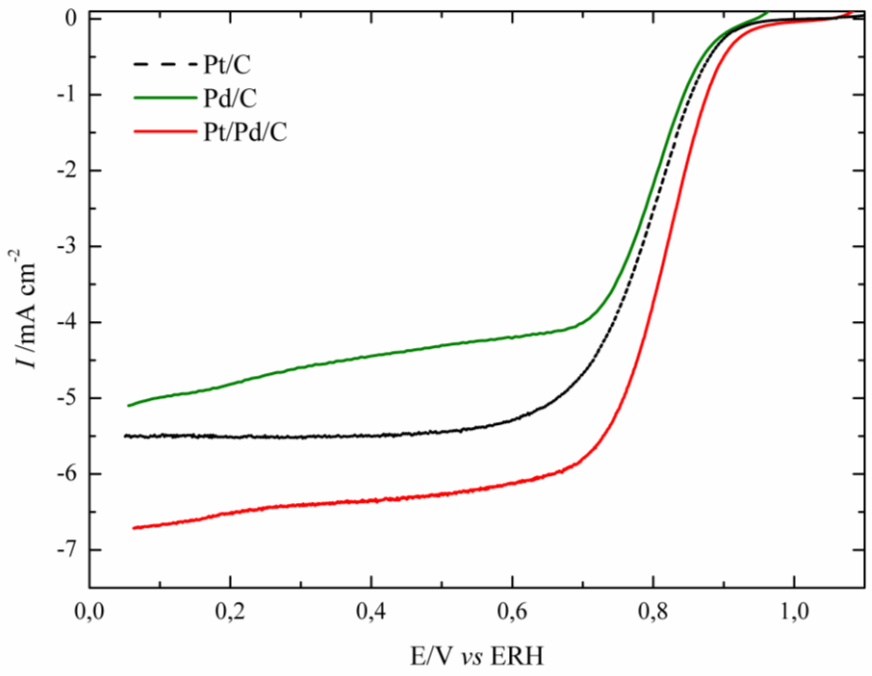


Figura 10 - Curvas de polarização em eletrodo de disco rotatório para a redução de O_2 na monocamada de Pt depositada no substrato de Au em comparação com Pt/C, em $HClO_4$ mol L^{-1}. Velocidade de rotação de 1600 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}.

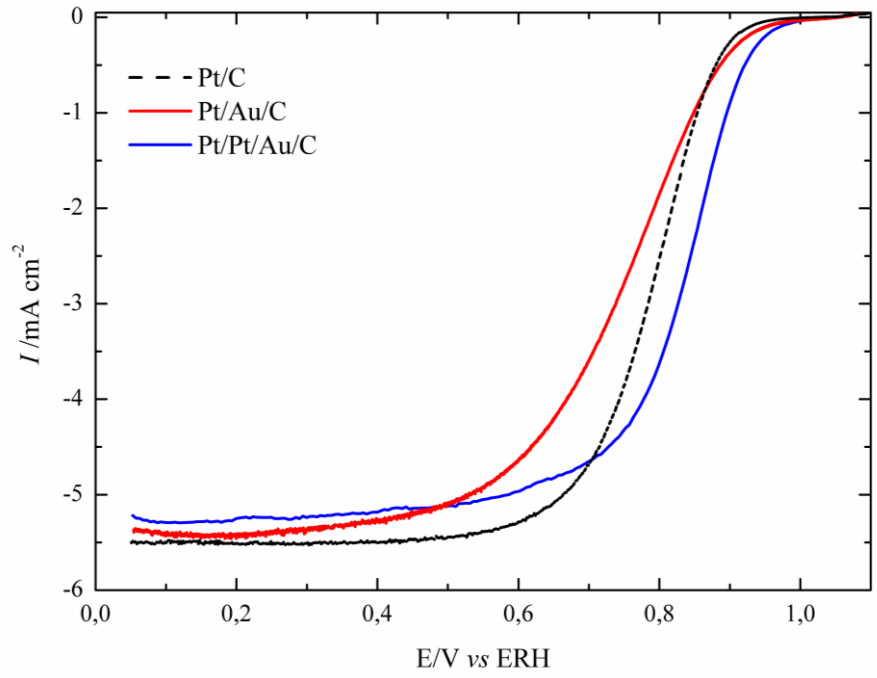
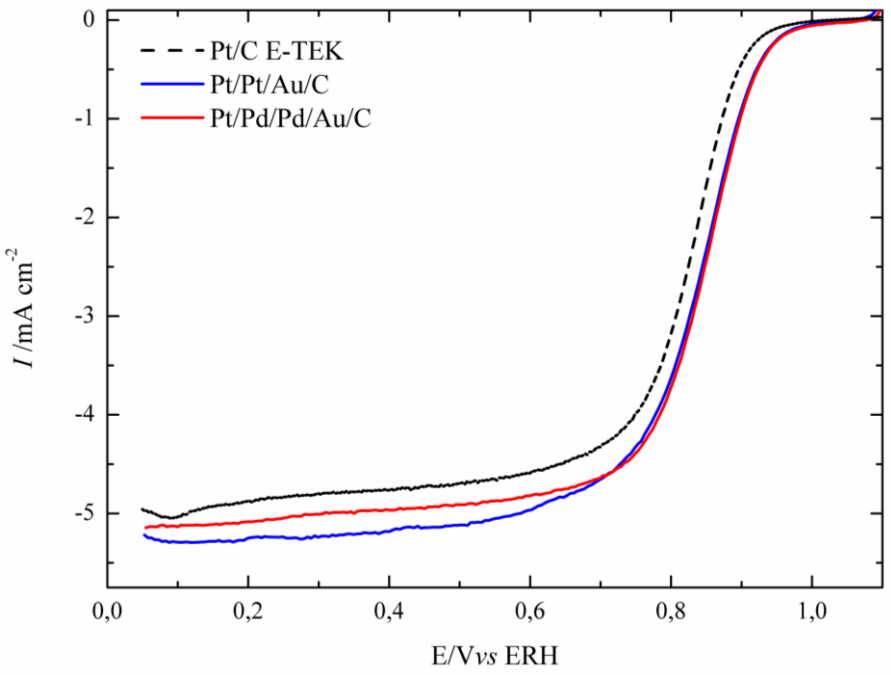


Figura 11- Curvas de polarização em eletrodo de disco rotatório para a redução de O_2 na monocamada de Pt depositada no substrato de Pd/Pd/Au em comparação com Pt/C, em $HClO_4$ mol L^{-1}. Velocidade de rotação de 1600 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}.



Com o objetivo de avaliar o número de elétrons envolvidos em disco rotatório em várias velocidades de rotação e em diferentes regiões de potenciais, para cada eletrocatalisador investigado, foram usados para a construção de curvas de Koutecky-Levich(j^{-1}vs. $\omega^{-1/2}$) [54]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{dl}} = -\frac{1}{nFkC^b{}_{o_2}} - \frac{1}{0.62nFD^{3/2}{}_{o_2}v^{-1/6}C^b{}_{o_2}\omega^{1/2}} \qquad (13)$$

onde, j_k e j_{dl} são a corrente cinética e a corrente limite difusional, F é a constante de Faraday; k é a constante de velocidade para a transferência do primeiro elétron no mecanismo da redução do O_2, que é considerada a etapa determinante de velocidade, Do_2 é o coeficiente de difusão do oxigênio, ω é a velocidade de rotação em rpm, e $C^b{}_{O2}$ é referente a solubilidade do oxigênio no eletrólito. A estimativa de n foi feita assumindo-se a curva de Koutecky-Levich para Pt/C (20 wt%), obtida nas mesmas condições como referência e considerando n = 4 para as condições de altos sobrepotenciais e baixas velocidades de rotação [55].

As curvas de Koutecky-Levich estão apresentadas nas Figuras 12, 13 e 14. Os resultados foram comparados com as curvas obtidas para 20% Pt/C (n=4,0), obtidas para todos os eletrocatalisadores nota-se que as inclinações das curvas são muito próximas muito próximas da obtida para Pt/C. Além disso, observa-se que as curvas não sofrem alteração de

inclinação com a variação do potencial com a variação ou com a variação da rotação do eletrodo. Este resultado indica que a reação de redução de O_2, em todos os materiais investigados, segue via 4 elétrons e, provavelmente, a via direta (evidenciado pela não variação da inclinação com a velocidade de rotação).

Figura 12 - Curvas de Koutecky-Levich para a RRO no eletrocatalisador Pt/Pd/C em diferentes potenciais do eletrodo em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25°C.

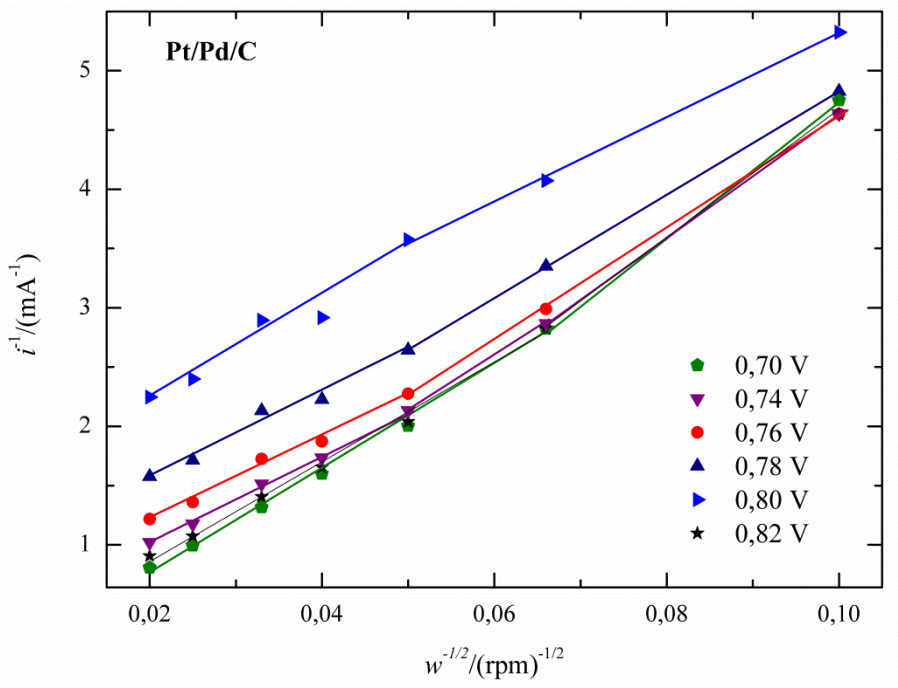


Figura 13 - Curvas de Koutecky-Levich para a RRO no eletrocatalisador Pt/Pt/Au/C em diferentes potenciais do eletrodo em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25°C.

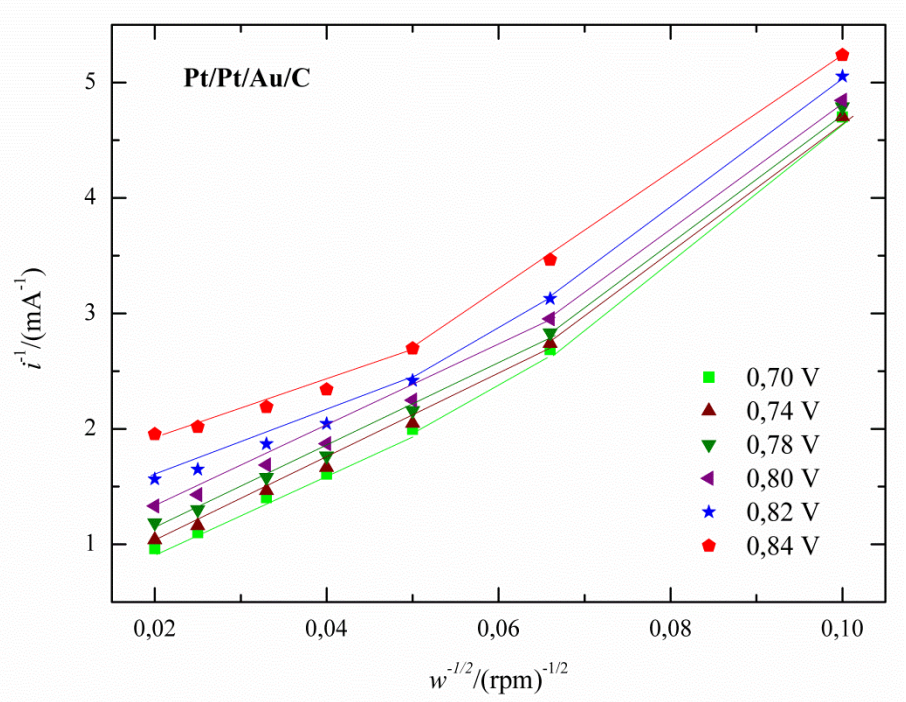
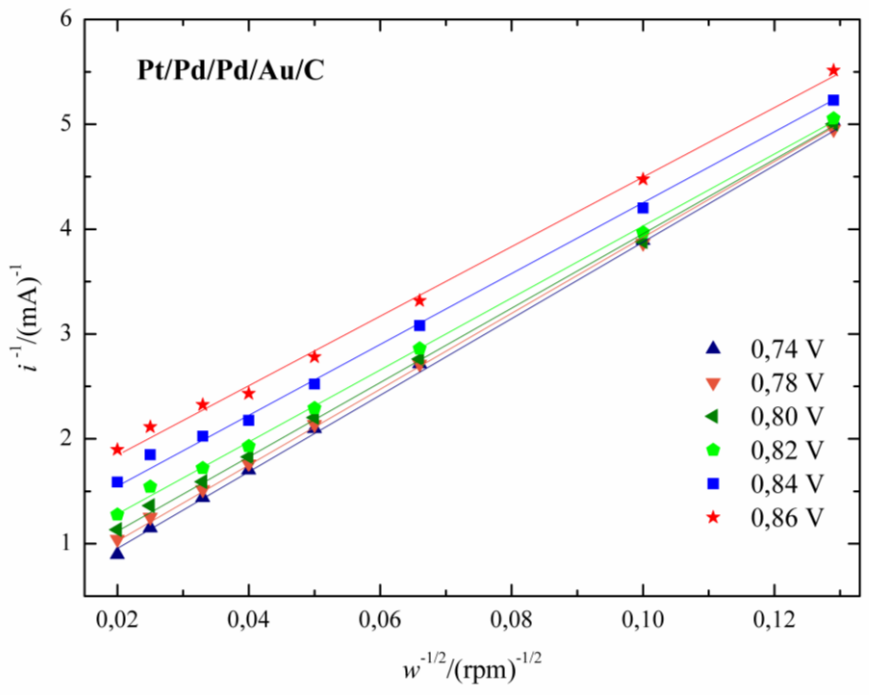


Figura 14 - Curvas de Koutecky-Levich para a RRO no eletrocatalisador Pt/Pd/Pd/Au/C em diferentes potenciais do eletrodo em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25°C.

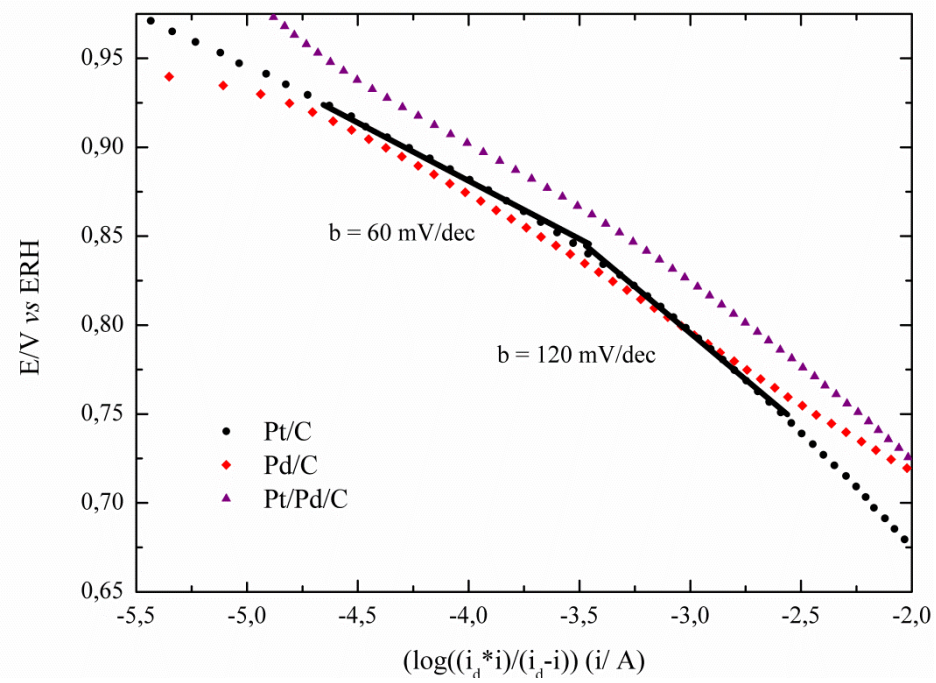


As atividades eletrocatalíticas foram comparadas através de curvas de Tafel. Para comparação as correntes foram corrigidas pela área ativa dos eletrocatalisadores. As curvas foram utilizadas para determinar a corrente cinética i_k para cada material, no potencial a 0,85 V *vs* ERH ($i_k = i_d * i / i_d i$; quando $i << i_d$ então $i_k \approx i$). As curvas para os catalisadores com monocamadas de platina depositadas em de Au/C e Pd/C estão apresentadas nas Figuras 15, 16 e 17. Em todos os casos para os materiais com Pt, são observadas duas regiões lineares com coeficientes angulares (inclinações de Tafel) próximas de 60 e 120 mV.dec^{-1} para as regiões de baixas e altas densidades de corrente, o que é concordante os valores apresentados na literatura para os eletrocatalisadores de Pt. A inclinação de aproximadamente 60 mVdec^{-1} ocorre na região de potenciais onde o eletrodo encontra-se recoberto por óxidos superficiais e a mudança na inclinação para aproximadamente 120 mV dec^{-1} onde inicia-se na região de potenciais abaixo do qual superfície de platina torna-se livre dos óxidos. Neste cenário, alterações nas forças de adsorção Pt-O levam a diferentes graus de cobertura da platina por oxigênio, o que pode resultar em sensíveis variações do coeficiente de Tafel (isto será discutido abaixo).

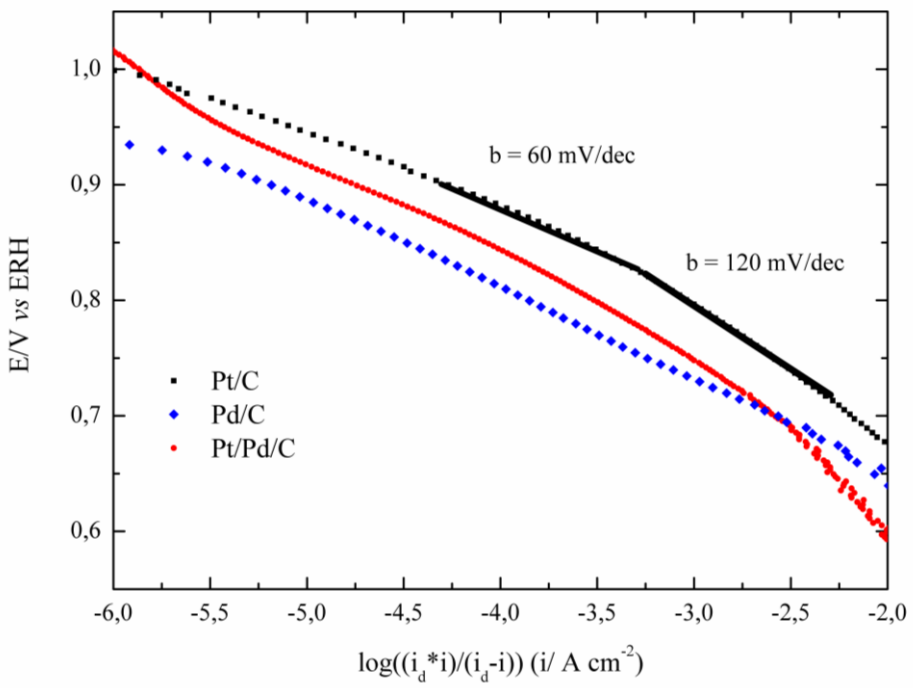
Na Figura 15 (a) a alta atividade catalítica para monocamada de Pt no substrato de Pd parece ser uma consequência de modificações nas propriedades da banda d da Pt, causadas por diferenças nos parâmetros de rede e forte interação eletrônica entre os átomos de Pt na monocamada e os de Pd no substrato. No entanto, essa melhora na atividade é desconsiderada

quando os materiais foram normalizados pela área ativa, mostrado na Figura 15 (b), provavelmente isso se deve a contribuição do paládio no *core*, como o eletrocatalisador é formado por uma monocamada de Pt, possivelmente os átomos de Pd ficaram expostos para participar dos processos reacionais.

Figura 15 - Curvas de Tafel para RRO para o catalisador Pt/Pd/C em eletrólito de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25 °C. Pt/C e Pd/C foram incluídos para comparação. ω=1600 rpm. Catalisadores sem normalização(a); Catalisadores normalizados pela área ativa(b).



a)



b)

Nas curvas de Tafel, apresentadas na Figura 16, observa-se o aumento da atividade quando se tem a deposição de mais de uma (1) monocamada de Pt em Au/C. Isto é decorrente da minimização da tensão extensiva sobre os átomos de Pt na superfície, onde a deposição de duas monocamadas de platina diminui a força de adsorção do Pt-O. A Figura 17 mostra as curvas para o catalisador Pt/Pt/Au/C, comparadas com Pt/Pd/Pd/Au/C e Pt E-TEK. Maior atividade é observada para a estrutura *core-shell* formada por monocamadas de Pt sobre Au. Isso se deve a modificação da estrutura da platina, pelos átomos de Pd conduzindo a uma menor força de adsorção Pt-O. Neste caso, platina tenha um melhor balanço de reatividade para as tendências opostas de quebra e formação de ligação nos intermediários reacionais.

Figura 16 - Curvas de Tafel para RRO para os catalisadores Pt/Au/C e Pt/Pt/Au/C em eletrólito de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25 °C. Pt/C foi incluído para comparação. ω=1600 rpm.

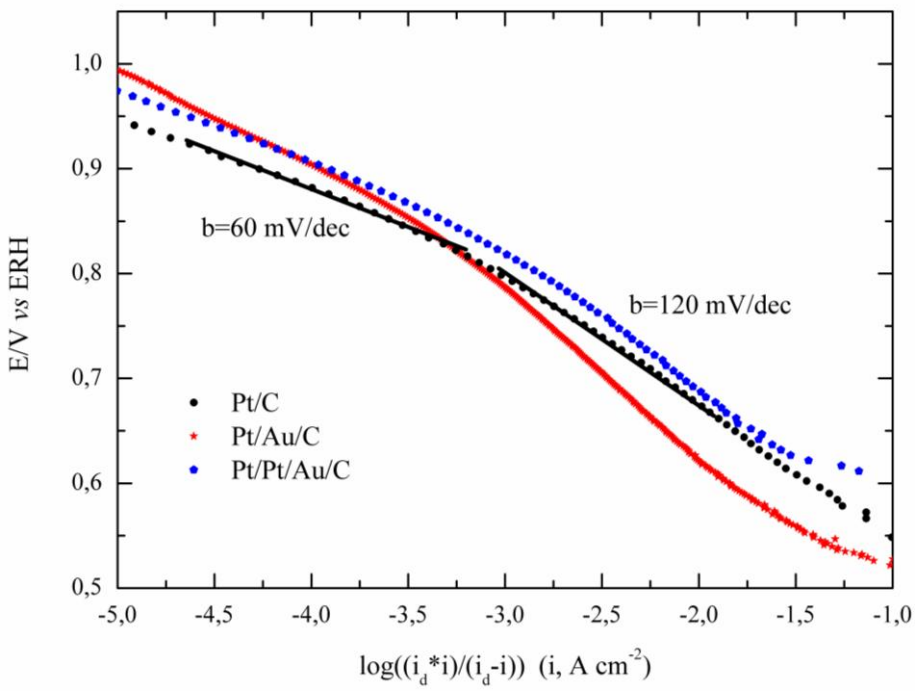
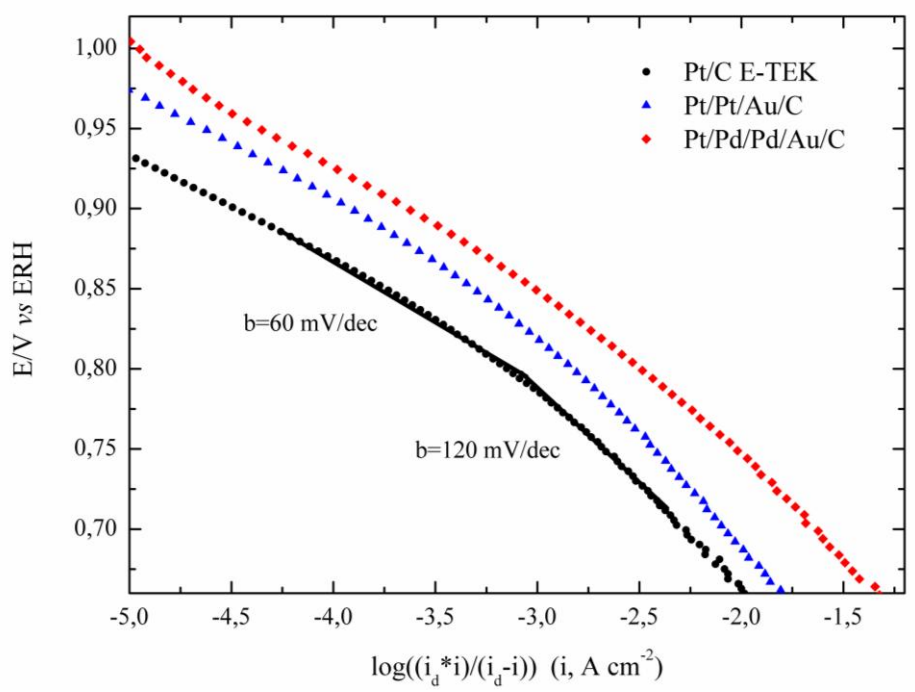


Figura 17- Curvas de Tafel para RRO para o catalisador Pt/Pd/Pd/Au/C em eletrólito de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25°C. Pt/C e Pd/C foram incluídos para comparação. ω=1600 rpm.



3.2 Catalisadores formados por "Hollow"

3.2.1 Caracterização física

As figuras 18 e 19 apresentam os difratogramas para os catalisadores a base de Pt com metais não-nobres, sintetizados a partir de estruturas *core-shell* de Ni@Pt/C e Co@Pt/C. Os difratogramas foram registrados antes e depois da ciclagem do material. Para o Ni@Pt/C, o difratograma evidência os picos principais da estrutura cúbica de face centrada (cfc) [52] da Pt (maior pico no difração). Os cincos picos de difração da Pt apresentam ângulos de reflexão deslocados para maiores valores de 2-teta, possivelmente indicando contração dos parâmetros de rede, devido a interação com Ni. No entanto, o espectro apresenta duas pequenas reflexões nos ângulos 44,23° e 51,38° (ficha catalográfica, 4-850 87) [52], que são picos característicos de Ni metálico, evidenciando a formação de núcleos de Ni ou fase de Ni segregada. No espectro obtido após a ciclagem eletroquímica os picos de níquel metálico desaparecem, sendo então refletidos apenas os planos cristalográficos da platina. Para o material Co@Pt/C, observam-se os cinco picos referentes à Pt sem deslocamentos para ângulos maiores ou menores, segundo a ficha catalográfica (4-802 Pt) [52], além dos picos característicos de óxido de cobalto (Co_3O_4). No entanto, após o teste de estabilidade os picos desaparecem totalmente.

Figura 18 - Difratogramas para os catalisadores Ni@Pt/C com os materiais não ciclados e ciclados

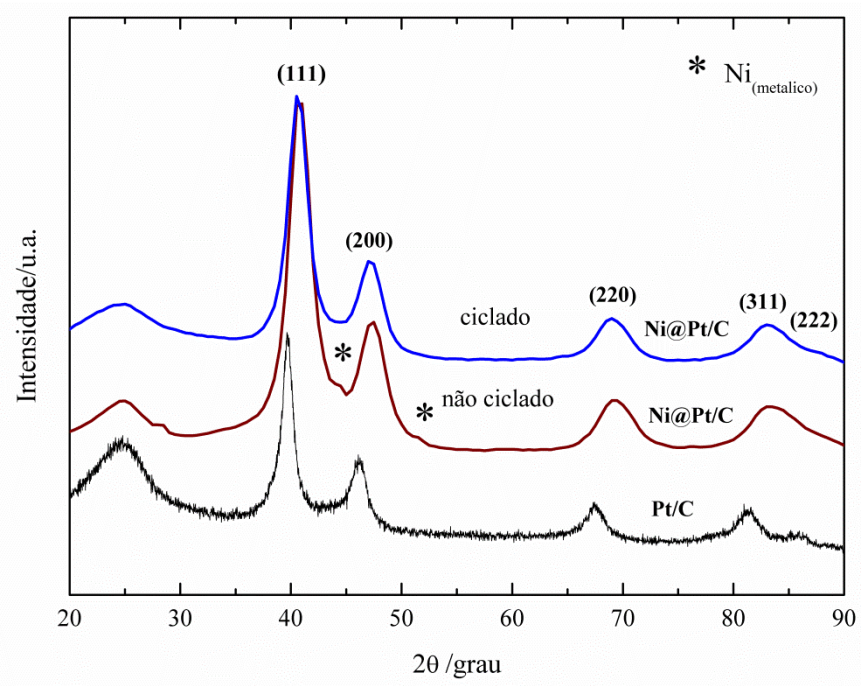
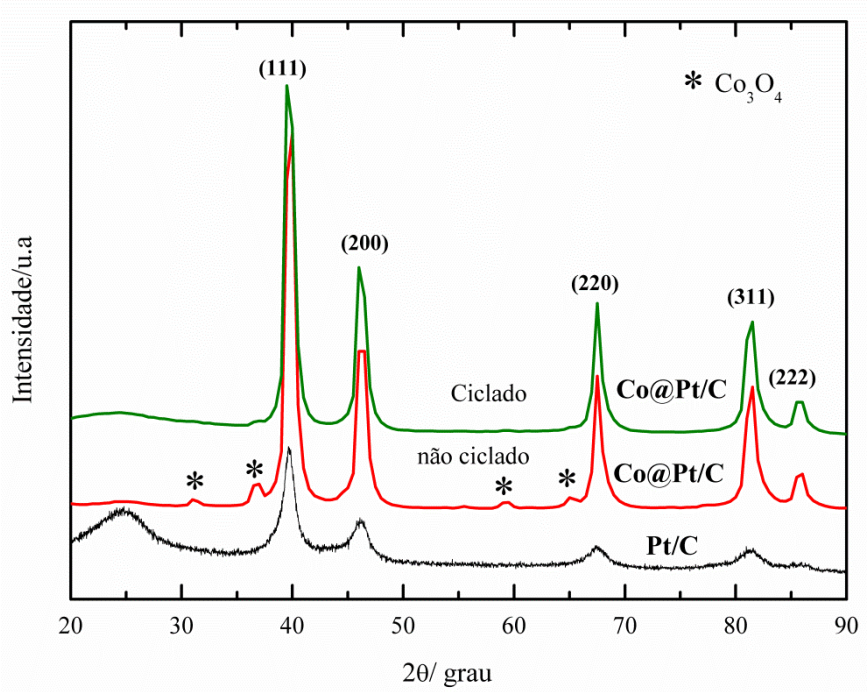


Figura 19 - Difratogramas para os catalisadores Co@Pt/C com os materiais não ciclados e ciclados



A composição atômica dos metais nos catalisadores foi analisada por Espectroscopia Dispersiva de Raios X(EDX), sendo apresentados na Tabela 2. Para o Ni@Pt/C a composição atômica inicial é próxima de 1:1 em átomos de Pt e Ni, e após a ciclagem a proporção atômica muda para 2:1 (2 átomos de Pt para 1 de Ni). Para o material de Co@Pt/C, a composição inicial foi de aproximadamente 1:1 (Pt:Co) e, após a ciclagem eletroquímica, produziu uma partícula com composição Pt:Co de 9:1.

Objetivando-se determinar o tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas, utilizou-se a equação de Scherrer [32], assumindo que as nanopartículas têm formato esférico, sendo os resultados apresentados na Tabela 2. Os tamanhos observados entre os materiais apresentaram valores bem diferentes, tendo para o catalisador a base de Ni@Pt o menor tamanho de cristalito com 3,38 nm após a síntese das nanopartículas e 3,60 nm depois da ciclagem eletroquímica. Esses valores concordam com os espectros de DRX, onde os picos são mais alargados. Para o Co@Pt/C, os resultados mostraram tamanho de partícula 11,29 nm após a síntese e 11,58 nm após a ciclagem.

Tabela 2 - Características estruturais obtidas por EDX e DRX dos catalisadores. Composição atômica (EDX) , diâmetro médio das nanopartículas(d) e parâmetro de rede(a).

Material	EDX	d/nm	a/nm
Ni@Pt/C	54:46 (Pt:Ni)	3,38	3,97
Ni@Pt/C(ciclado)	64:36 (Pt:Ni)	3,60	3,97
Co@Pt/C	55:45 (Pt:Co)	11,29	3,92
Co@Pt/C(ciclado)	87:13 (Pt:Co)	11,58	3,92

As Figuras 20 e 21, mostram os resultados para o comportamento dos eletrocatalisadores após sucessivos ciclos em eletrólito de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}. Para o eletrocatalisador Ni@Pt/C observa-se que uma significativa alteração do perfil voltamétrico em função do número de ciclos. Como os potenciais de redução dos pares Ni^{2+}/Ni^0 (E°/ V = -0,257) e Co^{2+}/Co^0 (E°/ V = -0,28) são menores do que o par $2H^+/H_2$, é possível que a dissolução dos metais tenham ocorrido sem a produção de corrente faradaica.

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos para o catalisador Ni@Pt/C em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 a 50 mVs^{-1} a 25ºC.

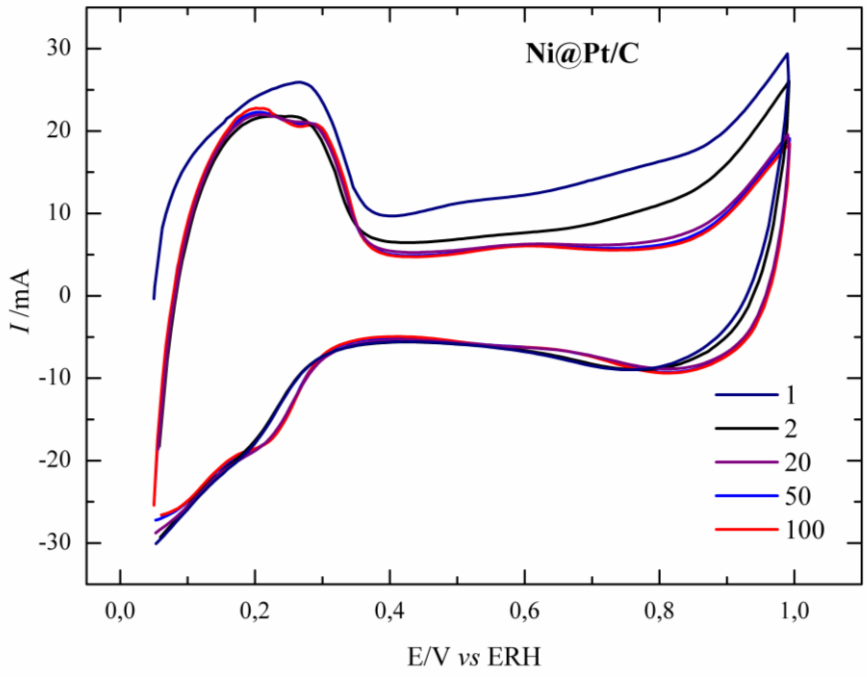
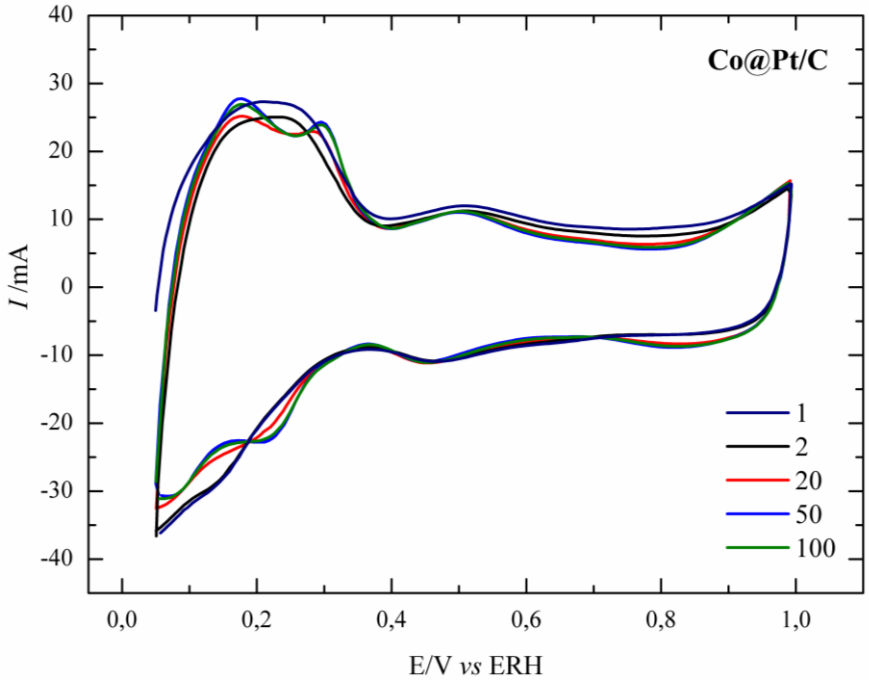


Figura 21 - Voltamogramas cíclicos para o catalisador Co@Pt/C em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 a 50 mVs^{-1} a 25ºC.



Uma vez que as nanopartículas de Ni@Pt/C e Co@Pt/C apresentaram variação em sua composição, foram feitas medidas de microscopia eletrônica antes e após a ciclagem eletroquímica para este material. As Figuras 22(a-b) apresentam os resultados obtidos por STEM-HAADF das nanopartículas Ni@Pt/C ,.as imagens obtidas em campo escuro para o material, nota-se maior intensidade de difração de elétrons nas bordas da nanopartícula, que refere-se a presença de Pt no *shell* e Ni no *core*. A análise química das nanopartículas realizada a partir do EDX, mostrada Figura 23(a-b), apresenta uma maior contagem de Pt nas bordas e contagem de Ni no interior do material condizente com uma partícula esférica e *core-shell* (Ni@Pt/C) [31]. Por outro lado, a imagem da nanopartícula obtida após ciclagem, apresentada na Figura 22(b) (campo claro), mostra a formação de partículas do tipo hollow (ocas); a contagem nas bordas do material também foi realizada mostrando que o Ni presente no interior do catalisador difundiu-se para a superfície. Resultados semelhantes foram obtidos para o caso de Co@Pt, conforme as Figuras 24(a-b) e 25(a-b), entretanto a velocidade de dissolução dos átomos de Co para a superfície foi mais acelerada devido as características do material.

Figura 22 – Imagens com contraste em Z corresponde as nanopartículas Ni@Pt/C, o elemento com maior número atômico.aparece mais clara; a) após a síntese; b)após a ciclagem eletroquímica.

a) b)

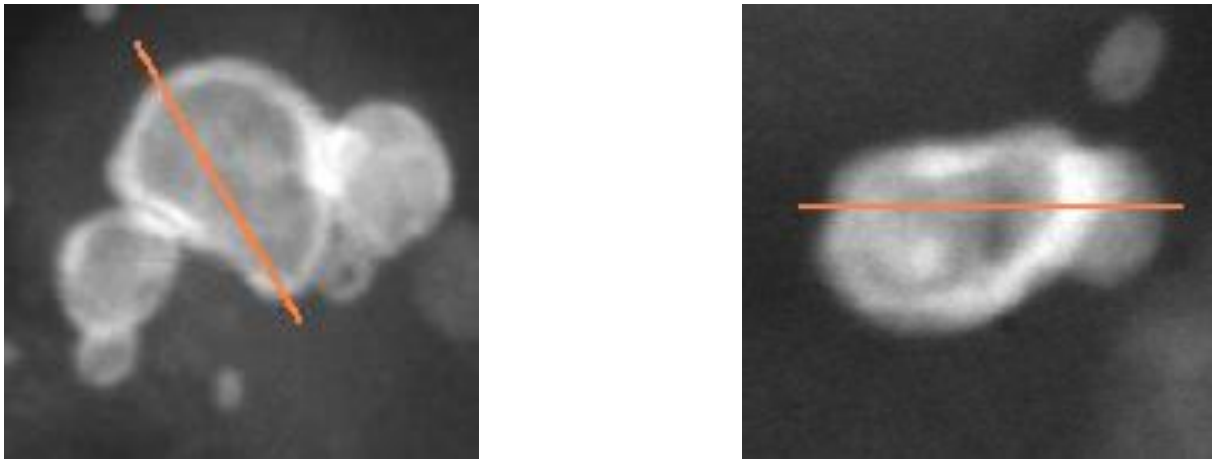
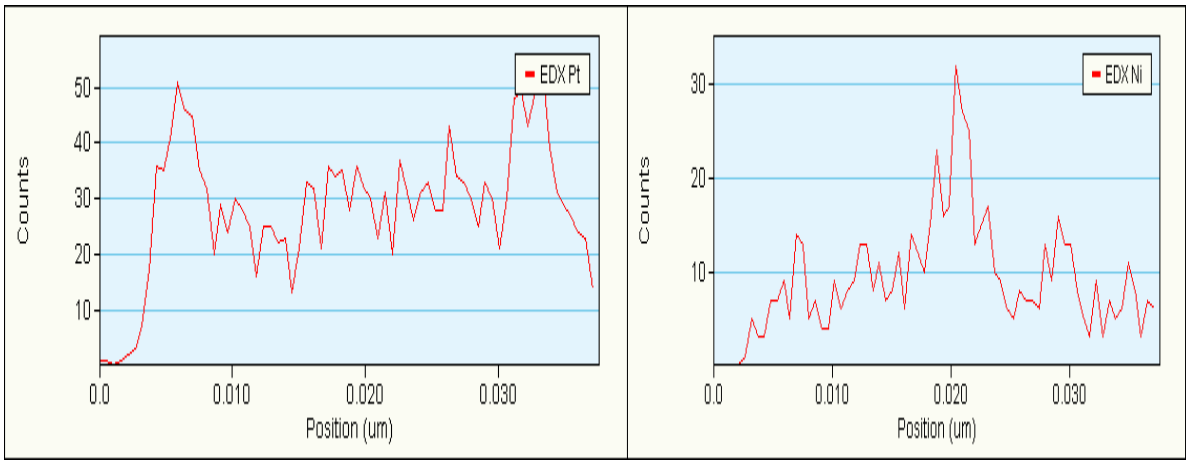


Figura 23 – Análise química obtida a partir da imagem com contraste em Z corresponde as nanopartículas Ni@Pt/C ;a)após a síntese; b) após a ciclagem eletroquímica

a)



b)

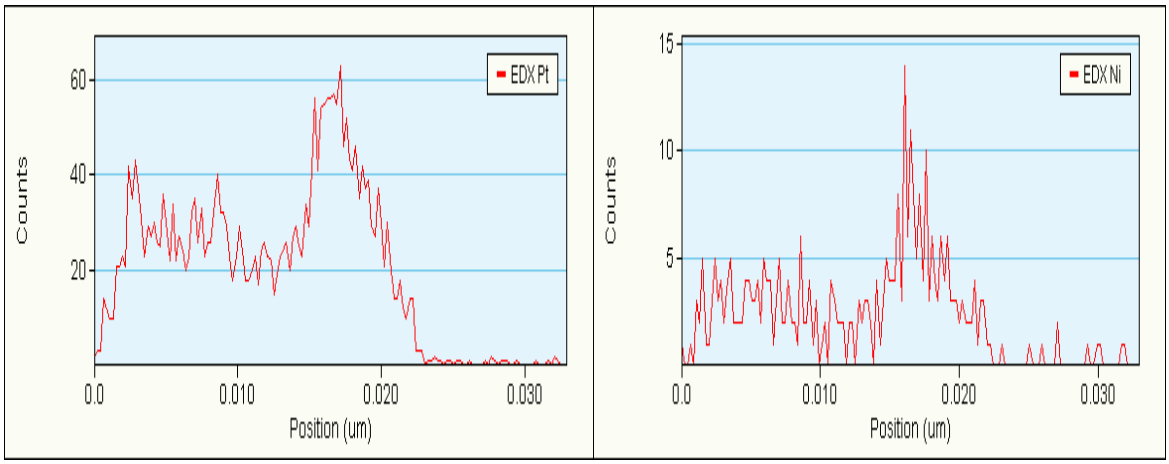
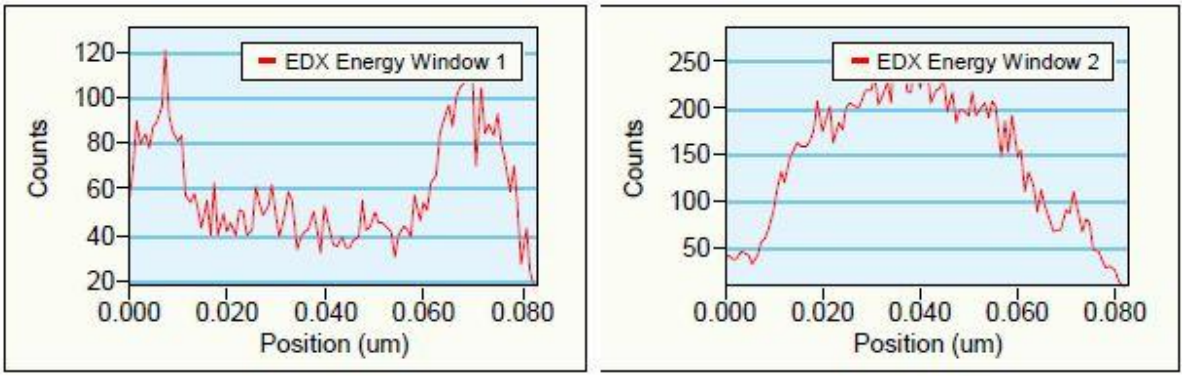


Figura 24 – Imagens com contraste em Z corresponde as nanopartículas Co@Pt/C, o elemento com maior número atômico.aparece mais clara; a) após a síntese; b)após a ciclagem eletroquímica.

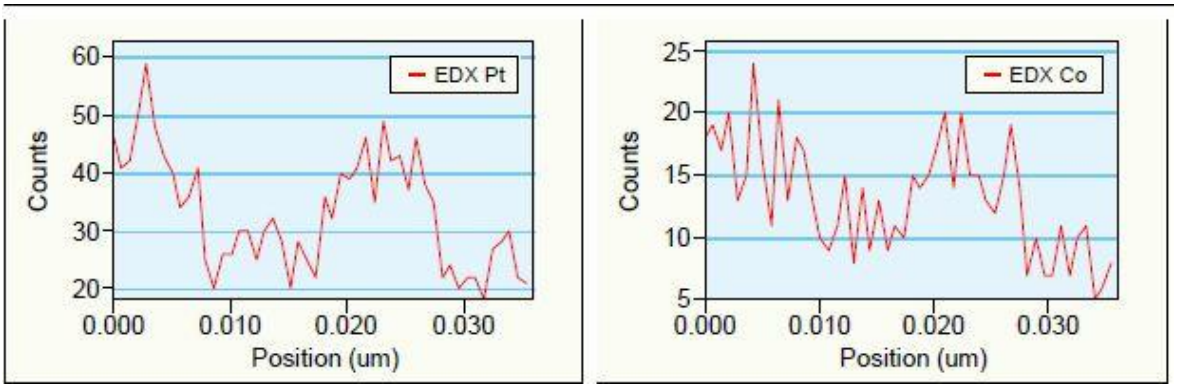
a) b)

Figura 25 – Análise química obtida a partir da imagem com contraste em Z corresponde as nanopartículas Co@Pt/C ;a)após a síntese; b) após a ciclagem eletroquímica

a)



b)

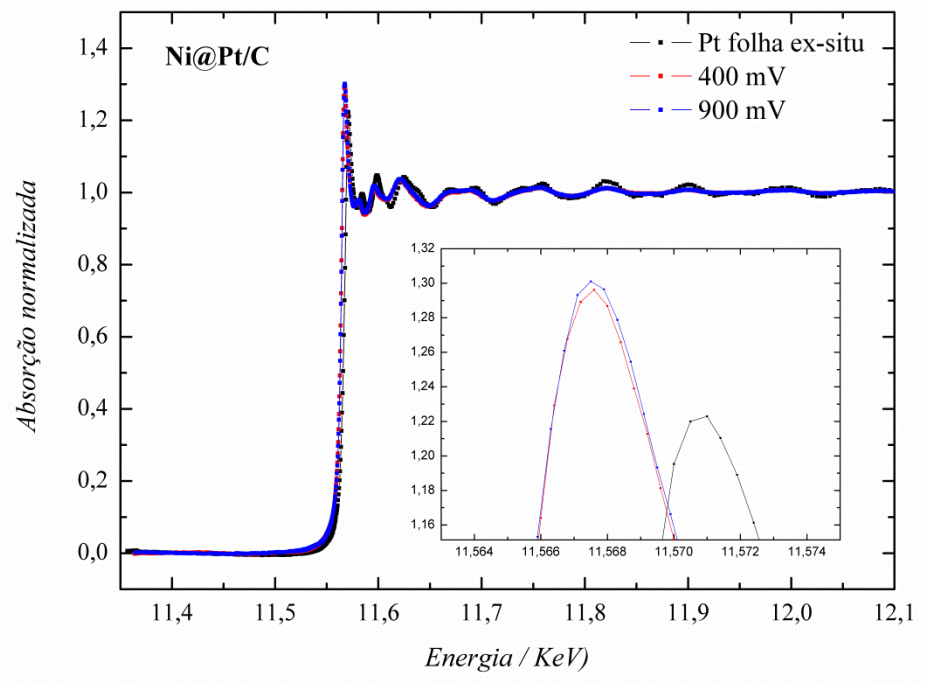


Este fato este associado com o *Efeito Kirkendall* [33], que rege o comportamento de átomos metálicos em ligas metálicas em diferentes ambientes. Para os casos de estruturas de

Ni@Pt e Co@Pt, como a energia livre de Gibbs superficial da Pt é mais negativa do que dos átomos de Ni ou Co, a Pt tende a segregar para a superfície, quando a partícula está em ultra-alto vácuo. Entretanto, quando a partícula bimetálica é exposta em atmosfera de oxigênio ou em ambiente eletroquímico, como Ni ou Co têm maior afinidade por oxigênio ou por próton (eletrólito ácido) em relação à Pt, tem-se a difusão dos átomos de Ni ou Co para a superfície. No caso do eletrólito ácido, quando o metal não-nobre atinge a superfície, este sofre dissolução, causando uma força motriz ainda maior devido ao aumento da diferença de potencial químico entre o *bulk* e a superfície da nanopartícula. Vale mencionar que, mesmo se a superfície ou o *Shell* de Pt é livre de "buracos", o metal não-nobre difunde pelas vacâncias de rede e as vacâncias difundem para dentro formando, finalmente, uma estrutura do tipo *hollow* de Pt [32]. Portanto, para os dois casos estudados neste trabalho, as nanopartículas de Ni@Pt e Co@Pt serviram como precursoras que geraram, após ciclagem em eletrólito ácido, nanopartículas de Pt do *hollow* de Pt.

A Figura 26 apresenta os resultados obtidos por espectroscopia de absorção de raios X, *in situ* nas bordas L_3 da Pt, para o material de Ni@Pt/C em 400 e 900 mV. Nota-se somente um ligeiro aumento da absorção quando o potencial aumenta de 400 para 900 mV. que a ocupação da banda 5d da platina é alterada quando se varia o potencial do eletrodo, sendo que na região onde se inicia a RRO, em torno de 900 mV. Essa reduzida na reatividade da Pt deve-se a presença do Ni que retira densidade eletrônica da Pt. Isso reduz a força de adsorção, consequentemente a cobertura de óxidos provenientes do eletrólito.

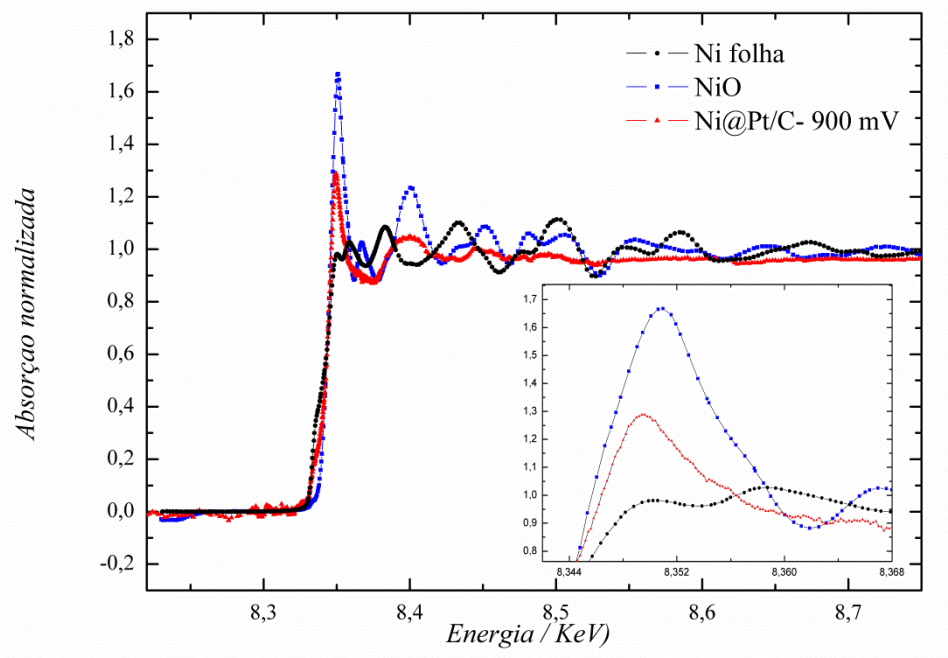
Figura 26 - Espectros de XANES na borda L_3 da Pt para o eletrocatalisador PtNi/C em diferentes potenciais, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}.Pt-folha foi incluído para comparação.



A Figura 27 mostra a média de 10 espectros obtidos na borda K do Ni (8333 eV) submetidos ao potencial de 900 mV. Os espectros de materiais padrão de Ni^0 e NiO foram incluídos para comparação. Nota-se que o espectro para Ni@Pt/C possui características de Ni^0 e NiO o que indica a presença das duas fases na nanopartícula. Possivelmente, a fase de Ni^0 encontra-se no interior da nanopartícula, enquanto que o NiO deve estar presente na interface entre Ni^0 e a Pt, como evidenciado na ref.[32]

Aqui vale mencionar que a magnitude da absorção da borda K do Ni para o material de Ni@Pt apresenta-se estável mesmo após 4 h de polarização em 900 mV. Isso indica que a difusão de Ni na Pt é lenta (a dissolução de Co foi muito mais rápido, indicando maior velocidade de difusão). Portanto, a estrutura *hollow* de Pt, formada após a ciclagem de Ni@Pt, ainda apresenta Ni nas "paredes" da estrutura, como também é evidenciado pelos resultados de EDX na partícula (Figura 23).

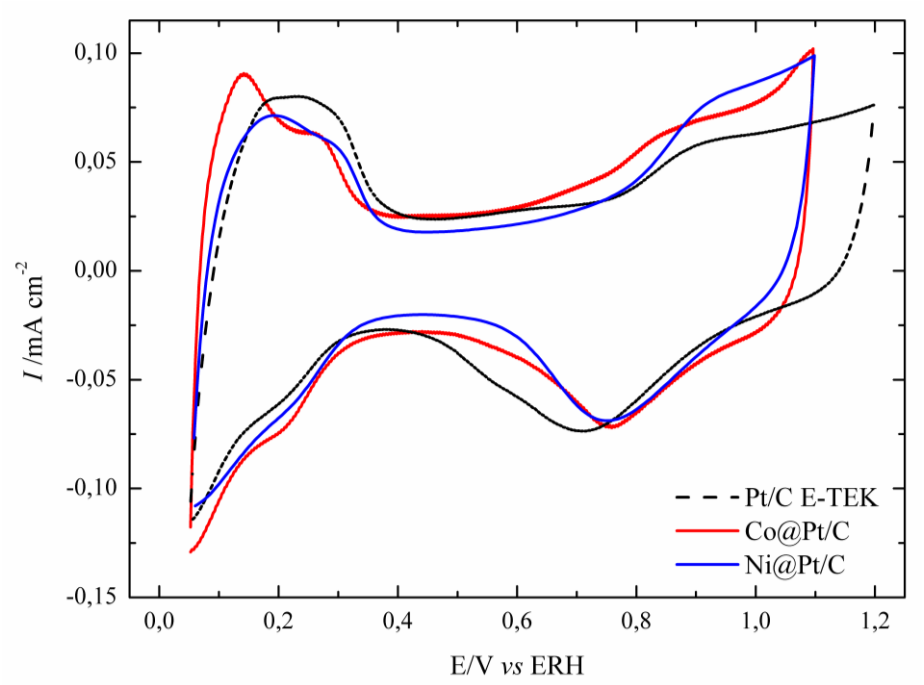
Figura 27 - Espectro de XANES na borda K do Ni para o eletrocatalisador PtNi/C a 900 mV, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}.



3.2.2 Caracterização eletroquímica

A Figura 28 apresenta os perfis das voltamerias cíclicas dos materiais Ni@Pt/C e Co@Pt/C comparado com Pt/C E-TEK. Observa-se que os voltamogramas assumem o perfil semelhante ao da platina pura, com as regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio e a região de quebra da água formando óxidos superficiais e a subsequente redução na varredura inversa. Destaca-se, o deslocamento do pico de redução do óxido em platina para os materiais para maiores valores de potencial em relação a Pt/C E-TEK. Essa é uma evidência indireta da presença (mesmo que com baixa quantidade) de átomos de Ni ou Co na estrutura da Pt. Isso porque, como mencionado anteriormente, Ni e Co abaixam o centro da banda ε_d da Pt, reduzindo a força da ligação Pt-O e, portanto, deslocando o pico de redução de Pt-O para maiores potenciais.

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores Ni@Pt/C e Co@Pt/C em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1}.



As Figuras 29 e 30 mostram as curvas de polarização obtidas em diferentes rotações. Observa-se valores de correntes limites difusionais aumentam com o aumento da velocidade de rotação que a reação é limitado por transporte de massa em altos sobrepotenciais. Na Figura 31, mostra a comparação entre as curvas de polarização de Ni@Pt/C, Co@Pt/C e Pt/C, nota-se maior potencial meia-onda para o material Ni@Pt/C, seguido por Co@Pt/C com melhor atividade quando comparado a Pt/C E-TEK. O menor sobrepotencial para a RRO, ou a maior atividade eletrocatalítica pode ser melhor visualizada nas curvas de Tafel apresentadas na Figura 32, onde se tem a linearização das curvas de polarização. As curvas foram normalizadas pela área total, obtida pela carga da região de dessorção de hidrogênio apresentaram a mesma tendência de atividade. Os resultados mostram maior atividade eletrocatalítica para o material Ni@Pt/C se deve a modificação na estrutura eletrônica, conduzindo a menor força de adsorção Pt-O, fazendo com que a platina tenha um melhor balanço entre as tendências opostas de quebra e formação de intermediários reacionais.

Figura 29 - Curvas de polarização em diferentes rotações para o eletrocatalisador Ni@Pt/C em $HClO_4$ 0,1 mol L^{1}.

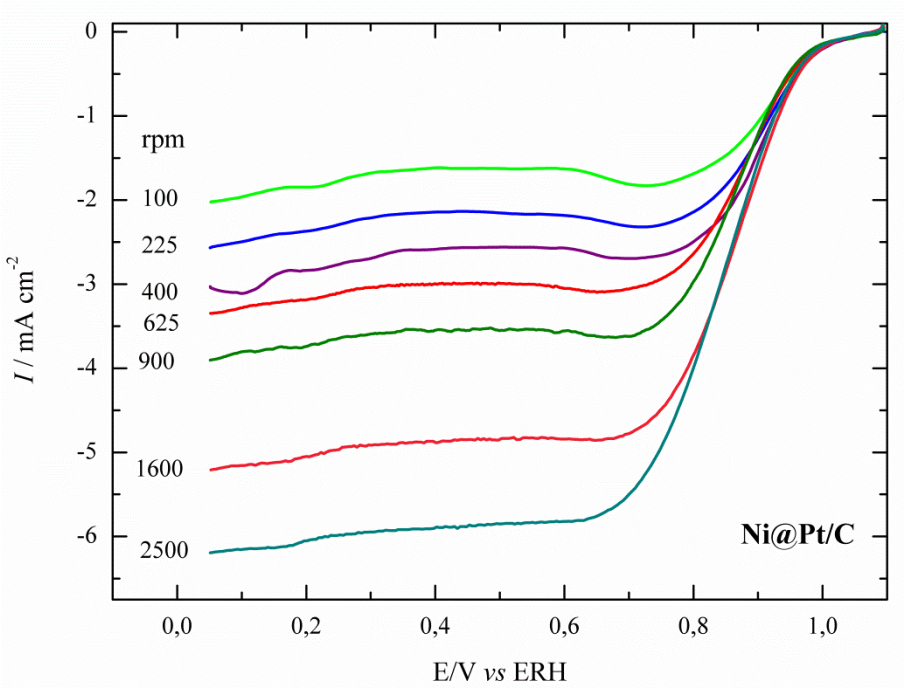


Figura 30 - Curvas de polarização em diferentes rotações para o eletrocatalisador Co@Pt/C em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}.

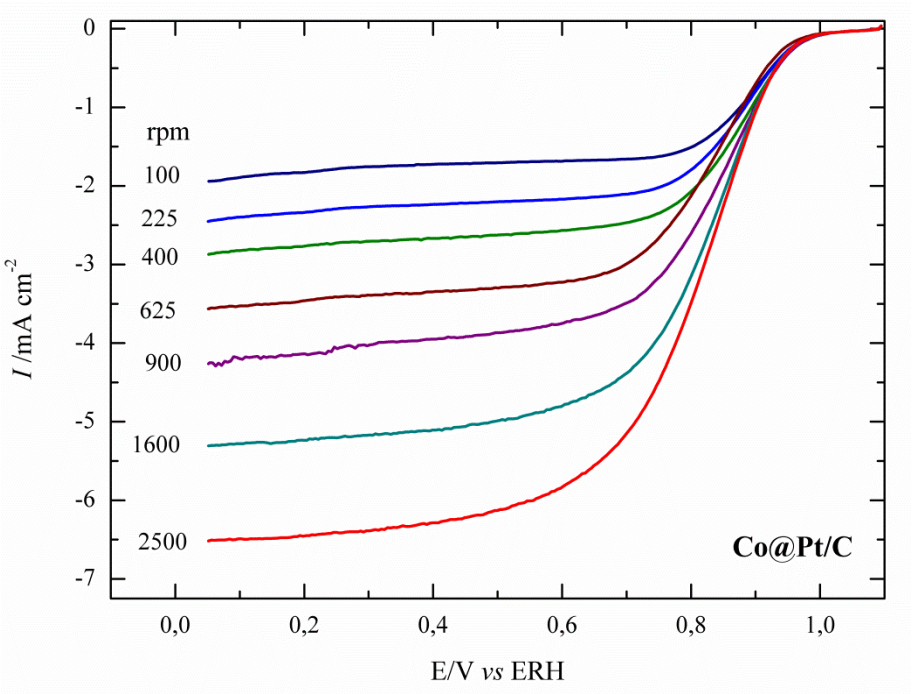


Figura 31 - Curvas de polarização a 1600 rpm dos catalisadores Ni@Pt/C e Co@Pt/C em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Pt/C E-TEK foi incluída para comparação.

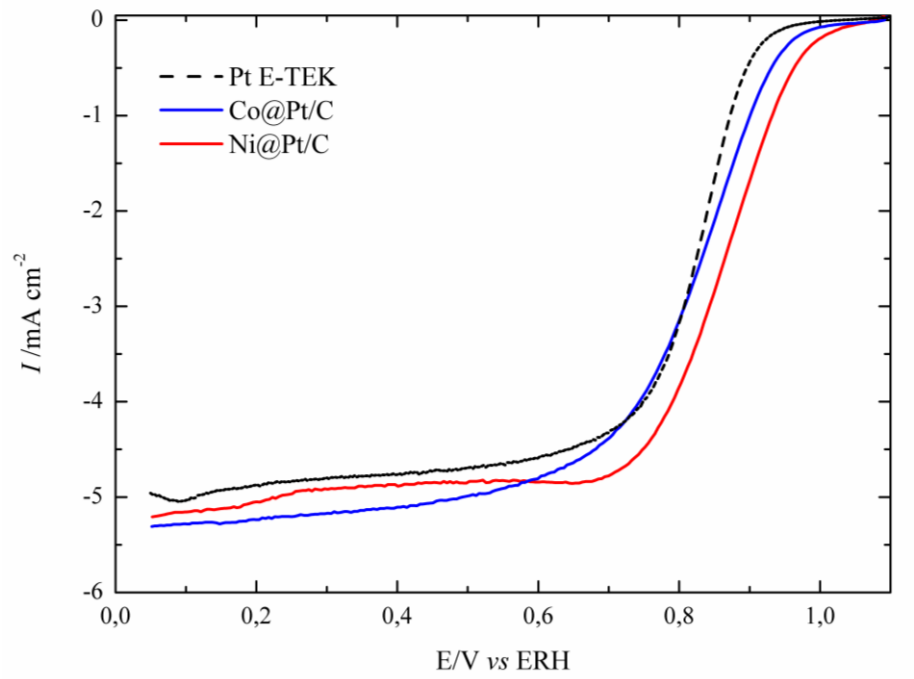
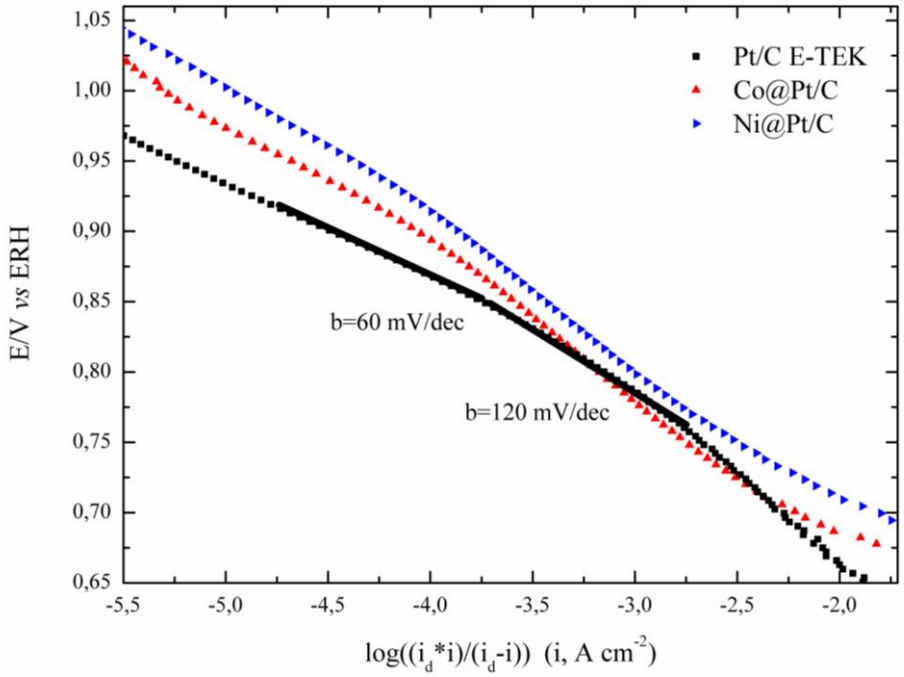


Figura 32- Curvas de Tafel para RRO para os catalisadores Ni@Pt/C e Co@Pt/C em eletrólito de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25 °C. Pt/C E-TEK foi incluído para comparação. ω=1600 rpm.



Além disso, as curvas de Koutecky-Levich para os eletrocatalisadores Ni@Pt/C e Co@Pt/C estão apresentadas nas Figuras 33 e 34, apresentam duas regiões lineares, com inclinações indicando o número de elétrons tendendo a 4,0 em altas velocidades de rotação e

tendendo a 2,0 em baixas velocidades de rotação. Isso evidencia que a RRO pode ocorrer seguindo um mecanismo de dois elétrons seguido por um passo de readsorção, a reação com mais dois elétrons, resultando em total de 4 elétrons.

Figura 33 - Curvas de Koutecky-Levich para a RRO no eletrocatalisador Ni@Pt/C em diferentes potenciais do eletrodo em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25°C.

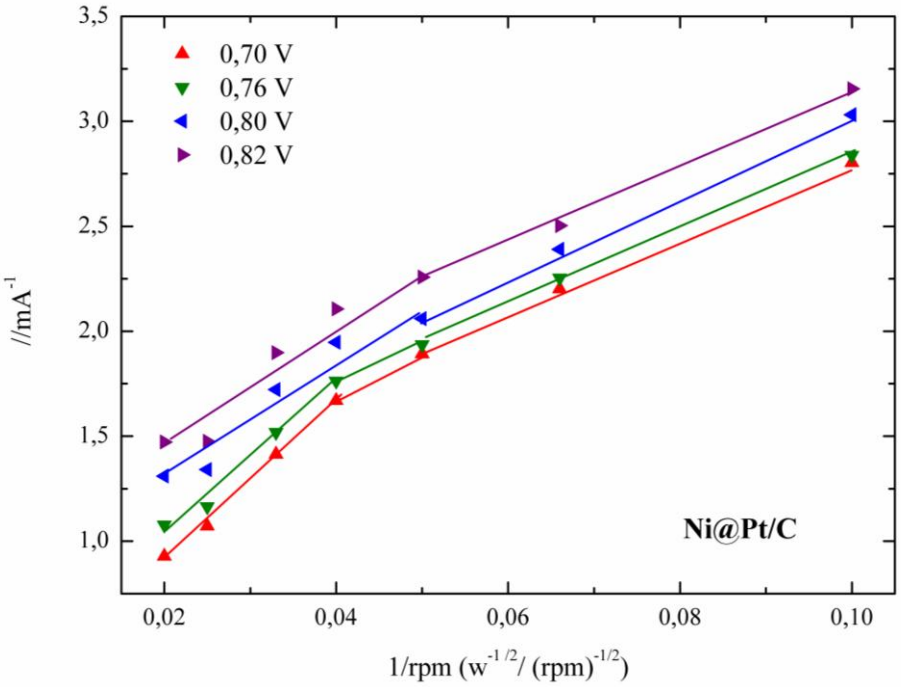
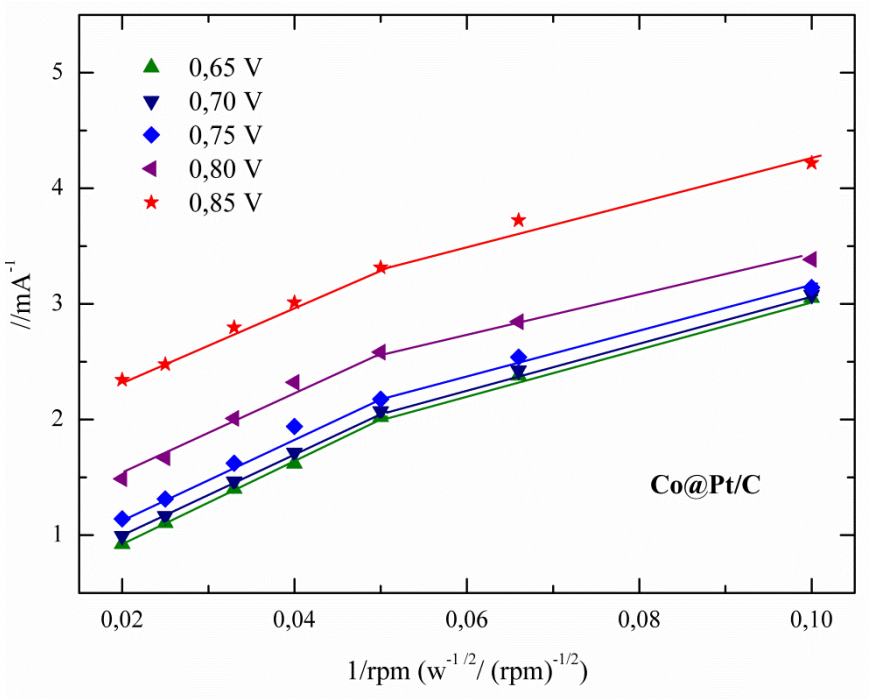


Figura 34 - Curvas de Koutecky-Levich para a RRO no eletrocatalisador Co@Pt/C em diferentes potenciais do eletrodo em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} a 25°C.



A maior atividade eletrocatalítica das partículas de Pt hollow, obtidas a partir de nanopartículas core-shell de Ni@Pt/C e Co@Pt/C pode ser associada a dois efeitos principais: (1) mesmo após a ciclagem eletroquímica, resultando na formação das partículas *hollow*, tem-se a presença de átomos de Ni ou Co em baixa quantidade (maior no caso do Ni). A presença do metal não-nobre nas camadas logo abaixo da camada mais externa de Pt induz o abaixamento do centro da banda 5d da Pt, causando uma diminuição de sua reatividade e, conseqüência disto, a força de adsorção Pt-O se torna mais fraca. A menor força de adsorção Pt-O produz menor cobertura de óxidos na Pt provenientes do eletrólito, o que aumenta o número de sítios para a RRO (adsorção de O_2). Além disso, durante a RRO, favorece a adição de hidrogênio em Pt-O, levando, assim, a um melhor balanço nas tendências opostas de quebra e formação de ligação, como apresentado nas equações (11 e 12); (2) Nas partículas de Pt *hollow*, formadas com a dissolução da maior quantidade de Ni ou Co, tem-se a contração da rede de Pt, o que também redução a força de adsorção Pt-O, o que é evidencia na Ref. [32]. Embora os átomos de Pt que estão na parte interna da parede da nanopartícula *hollow* não participe da reação, tem-se uma aumento do número de coordenação Pt-Pt de sítios de Pt superficiais, quando comparado, por exemplo, com nanopartículas formadas por monocamadas de Pt. O aumento do número de coordenação também induz o abaixamento do centro da banda da Pt, diminuindo a força de adsorção Pt-O. Vale ser mencionado que, mesmo com a total dissolução do metal não-nobre na estrutura, o que retira o efeito eletrônico do item (1), o efeito de contração da rede da Pt, apresentado no item (2), ainda mantém a atividade da estrutura *hollow* mais alta do que a da Pt/C (nanopartícula sólida) para a RRO.

4 CONCLUSÕES

- Os resultados de DRX e XANES forneceram evidências para formação de estruturas do tipo *core-shell* para os catalisadores sintetizados a partir da deposição em regime de subtensão.

- Os eletrocatalisadores formados por sub-monocamadas de Pt sobre nanopartículas de Au/C e Pd/C, apresentaram maiores atividades eletrocatalíticas em relação a Pt/C pura.

- Os eletrocatalisadores formados pela técnica de UPD, além da alta atividade, apresentaram a maior atividade mássica. A maior atividade foi obtida para Pt/Pd/Pd/Au/C, onde a maior parte de massa da nanopartícula é composta por Au. As altas atividades obtidas para os materiais com núcleo de Au e Pd foram associados com a diminuição do espaço Pt-O.

- Os resultados de TEM mostraram a formação de estruturas *core-shell* de Ni@Pt/C e Co@Pt/C, que evoluem para estruturas do tipo *hollow* ou Pt, com baixa quantidade do metal não-nobre. Em longos tempos de ciclagem, a quantidade de metal não-nobre tende a zero.

- As maiores atividades obtidas para as nanopartículas *hollow* de Pt a partir de Ni@Pt/C e Co@Pt/C foram atribuídas ao efeito eletrônico induzido pelos átomos de Ni e Co remanescentes, que diminui a força Pt-O, e ao efeito e contração da rede da Pt na estrutura *hollow*, que também leva a uma diminuição da platina, resultando em menor força da ligação Pt-O.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GHONIEM, A. F. Needs, resources and climate change: clean and efficient conversion technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 1, p. 15-51, 2011.

[2] KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and their applications**. New York: Willey, 1996. 375 p.

[3] VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A. **Handbook of fuel cells:** fundamentals, technology and applications. Weinheim: Willey, 2003. v. 4.

[4] KINOSHITA, K. **Electrochemical oxygen technology**. New York: Wiley, 1992, 431p.

[5] BOCKRIS, J. O´M.; SRINIVASAN, S. **Fuel cells:** their electrochemistry. New York: McGraw Hill, 1969. 659 p.

[6] TICIANELLI, E. A.;CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, p. 664-669, 2005.

[7] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica:** princípios e aplicações. 2. ed. São Paulo: EDUSP, 2005, 220p.

[8] GOSSELINK, J. W. Pathways to a more sustainable production of energy: sustainable hydrogen—a research objective for Shell. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 27, p. 1125-1129, 2002.

[9] DEMIRCI, U. B. Direct liquid-feed fuel cells: thermodynamic and environmental concerns. **Journal of Power Sources**, v. 169, n. 2, p. 239-246, 2007.

[10] YEAGER, E. Electrocatalysts for O2 reduction. **Electrochimica Acta,** v. 29, p.1527-1537, 1984.

[11] YEARGER, E. Recent advances in the science of electrocatalysis. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 128, p. 160C-171C, 1981.

[12] ADZIC, R. R. Recent advances in the kinetics of oxygen reduction. In: LIPKOWSKI, I.; ROSS, P.N. **Electrocatalysis**. New York: Wiley, 1998. p. 197-242.

[13] LIMA, F. H. B.; ZHANG, J.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; TICIANELLI, E. A.; ADZIC, R. R.; Catalytic activity-d-band center correlation for the O2 reduction reaction on platinum in alkaline solutions. **The Journal Physical Chemistry C**, v. 111, p. 404-410, 2007.

[14] TARASEVICH, M. R.; SADKOWSKIA, A.; YEAGER, E. In: CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O'M.; YEAGER, E.; KHAN, S. U. M.; WHITER, R. E. **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Plenum, 1983, v. 7.

[15] RODRIGUEZ, J. A. Physical and chemical properties of bimetallic surfaces. **Surface Science**, v. 24, p. 225-287, 1996.

[16] ADZIC, R. R. In: BARD, A., STRATMANN, M. Electrochemical Modification of Catalytic Activity. **Encyclopedia of electrochemistry**. New York: Wiley, 2002, v. 1, p. 1905-1933.

[17] SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; ARENZ, M.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Oxygen electrocatalysis in alkaline electrolyte: Pt(hkl), Au(hkl) and the effect of Pd-modification**. Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3765-3776, 2002.

[18] HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Theoretical surface science and catalysis - Calculations and concepts. **Advances in Catalysis**, v. 45, p. 71-129, 2000.

[19] GREELEY, J.; NØRSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 53, p. 319-348, 2002.

[20] ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n.14, p. 2132-2135, 2005.

[21] KITCHIN, J. R.; NØRSKOV, J. K.; BARTEAU, M. A.; CHEN, G. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. **Journal of Chemical Physical**, v. 120, p. 10240-10246, 2004.

[22] ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; ADZIC, R. R. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O-2 reduction. **The Journal Physical Chemistry B**, v. 109, p. 22701-22704, 2005.

[23] MAVRIKAKIS, M.; HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces. **Physical Review Letters**, v. 81, p. 2819-2822, 1998.
[24] ZHANG, J.; MO, Y.; VUKIMIROVIC, 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**, v. 108, p. 10955-10964, 2004.

[25] LIMA, F. H. B. **Desenvolvimento de eletrocatalisadores dispersos para o cátodo de células á combustível**. 2006. 126f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

[26] ZHANG, J.; YANG, H.Z.; FANG, J.Y.; ZOU, S. Z. Synthesis and oxygen reduction activity of shape-controlled Pt_3Ni nanopolyhedra. **Nano Letters,** v. 10, n. 2, p. 638-644, 2010.

[27] STAMENKOVIC, V. R; MUN, B. S.; MAYRHOFER, K. J. J.; ROSS, P. N. MARKOVIC, N. M. Effect of surface composition on electronic properties of Pt-Transition Metal alloys: Pt-Skin versus Pt-Skeleton surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 27, p. 8813–8819, 2006

[28] ZHANG, H. T.; DING, J.; CHOW, G.; RAN, M.; YI, J. Engineering magnetic properties of Ni nanoparticles by non-magnetic cores. **Chemistry of materials**, v. 21, p. 5222-5228, 2009.

[29] 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**, v. 196, p. 666-673, 2011.

[30] WANG, G.; WU, H.; WEXLER, D.; LIU, H.; SAVADOGO, O. Ni@Pt core-shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction. **Journal of Alloys and compounds**, v. 503, p. L1-L4, 2010.

[31] DUBAU, L.; DURST, J.; MAILLARD, F.; GUÉTAZ, L.; CHATENET, M.; ANDRÉ, J.; ROSSINOT, E. Further insights into the durability of Pt_3Co/C electrocatalysts: formation of “hollow” Pt nanoparticles induced by the kirkendall effect. **Electrochimica Acta**, v. 56; p. 10658-10667, 2011.

[32] WANG, J. X.; MA, C.; CHOI, Y. SU, D.; ZHU, Y.; LIU, P.; SI, R.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, Y.; ADZIC, R. R. Kirkendall effect and lattice contraction in nanocatalysts: a new strategy to enhance sustainable activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 13551-13557, 2011.

[33]YIN, Y.; RIOUX, R. M.; ENDONMEZ, C. K.; HUNHES, S.; SOMORJAI, G. A.; ALIVISATOS, A. P. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect. **Science**, v. 30, p. 711-714, 2004.

[34] KRISTIAN, N.; WANG, X. Pt_{shell}–Au_{core}/C electrocatalyst with a controlled shell thickness and improved Pt utilization for fuel cell reactions . **Chemical Communications**, v. 10, p. 12-15, 2008.

[35] SÃO-JOAO, S.; GIORGIO, S.; PENISSON, J. M.; CHAPON, C; BOURGEOIS, S; HENRY, C. Structure and deformations of Pd-Ni core-shell nanoparticles. **Journal of the Physical Chemistry B**, v. 109, p .342-347, 2005.

[36] MASSARD, R.; UZIO, D.;THOMAZEAU, C.; PICHON, C.;ROSSEUT, J. L.;BERTONILI, J. C. Strained Pd overlayers on Ni nanoparticles supported on alumina and catalytic activity for buta-1,3-diene selective hydrogenation. **Journal of Catalysis,** v. 245, p. 133-143, 2007.

[37] BRANKOVIC, S. R; WANG, J. X.; ADZIC, R. R. Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces. **Surface Science**, v. 474, L173-L179, 2001.

[38] LIMA, F. H. B.; ZHANG, J.; SHAO, M. H.; SASAKI, K; VUKMIROVIC, M. B.; TICIANELLI, E. A.; ADZIC, R. R. Pt monolayer electrocatalysts for O2 reduction: PdCo/C substrate-induced activity in alkaline media. **Journal Solid State Electrochemistry**, v.12, p. 399-407, 2008.

[39] MASCARENHAS, Y. P.; PINHEIRO, J. M. V. **Programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados**. São Carlos: SBPC, 1985. 1CD-ROM

[40] WEST, A.R. **Solid state chemistry and its applications.** New York: Wiley, 1984. 742 p.

[41] ANTOLINI, E.; PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 263-270, 2002.

[42] STROPPA, D. G.; ZAGONEL, L. F.; MONTORO, L. A.; LEITE, E. R.; RAMIREZ, A. J. High-resolution scanning transmission electron microscopy (HRSTEM) techniques: high-resolution imaging and spectroscopy side by side. **ChemPhysChem**, v. 13, p. 437-443, 2012.

[43] TOTIR, D.; MO, Y.; KIM, S.; ANTÔNIO, M. R.; SCHERSON, D. A. In situ CoK-edge X-ray absorption fine structure of cobalt hydroxide film electrodes in alkaline solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v.147, p. 4594–4597, 2000.

[44] FUJITA, E.; FURENLID, L. R.; RENNER, M. W. Direct XANES evidence for charge transfer in Co-CO2 complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, 1997, p. 4549-4550.

[45] QI, B.; PERZ, I.; ANSARI, P. H.; LU, F.; CROFT, M. L_2 e L_3 measurements of transition-metal 5d orbital occupancy, spin-orbit effects, and chemical bonding. **Physical Review B,** v. 36, n. 5, p. 2972-2975, 1987.

[46] PANDYA, K. I.; ROFFMAN, R. W.; MCBREEN, J.; GRADY, W. E. O'. In situ x-ray absorption spectroscopic studies of nickel-oxide electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v.137, p. 383–388, 1990.

[47] ZON, J. B. A. D. VAN; KONINGSBERGER, D. C.; VAN'T BLIK, H. F. J.; SAYERS, D. E. An EXAFS study of the structure of the metal-support interface in highly dispersed Rh/Al2O3 catalysts. **Journal Chemical Physics**, v. 82, p. 5742-5754, 1985.

[48] RESSELER, T. WinXAS: A new software package not only for the analysis of energy-dispersive XAS data. Part 1. **Journal of Physique IV**, v. 7, p. 269-270, 1997.

[49] GLOAGUEN, F.; ANDOLFATTO, F.; DURAND, R.; OZIL, P. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modeling. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, p. 863-869, 1994.

[50] SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; STAB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of high-surface area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society,** Pennington, v. 145, p. 2354-2358, 1998.

[51] WANG, C; DAIMON , C; KODA, T; SUN, S. A general approach to the size – and shape – controlled synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic reduction of oxygen. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p. 3588-3591, 2008.

[52] OXFORD CRYOSYSTEM. Programa crystallographic search-match. Versão 2.0. Oxford, 1999. **Programa de computador.**

[53] LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2963, 2008.

[54] MAO, L.; ZHANG, D.; SOTOMURA, T.; NAKATSU, K.; KOSHIBA, N.; OHAKA, T. Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 1015-1021, 2003.

[55] PEREZ, J.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. **Electrochimica. Acta**, v. 44, p. 1329–1339, 1998.