

Artigo

Obtenção de SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C para Aplicação na Eletrocatalise da Reação de Redução de Oxigênio

Silva, R. N.; Pocrifka, L. A.; Passos, R. R.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (6), 1920-1933. Data de publicação na Web: 2 de janeiro de 2020

<http://rvq.sbq.org.br>

Obtaining SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C and NiSn@Pt/C for Application in the Electrocatalyst of Oxygen Reduction Reaction

Abstract: Recently, the use of Pt-based nanomaterials with core-shell structure as catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) has been demonstrated as a promising alternative. The aim of this work was to obtain nanostructures composed of Ni, Sn and Pt, supported on carbon powder (20 % of metallic charge), to be applied in the ORR catalysis. The XRD, SEM, EDX and cyclic voltammetric analyzes showed that the catalysts synthesized by sequential reduction of their precursors had a *core-shell* structure, i.e., SnO₂, Ni and Ni-Sn nuclei surrounded by Pt (SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C and NiSn@Pt/C, respectively). Rotating disk electrode analyzes showed that the highest catalytic activity was attributed to NiSn@Pt/C, 82 % higher than the commercial Pt-ETEK catalyst. Considering the activity against ORR in the presence of methanol, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C and NiSn@Pt/C presented higher tolerance to alcohol compared to Pt/C, mainly in low overpotentials, and NiSn@Pt/C continued to exhibit higher activity relative to the other catalysts and Pt-ETEK (approximately four times greater than the commercial catalyst). In this way, it is observed that especially NiSn@Pt/C presented as an interesting alternative for ORR catalysis in both PEMFCs and DMFCs.

Keywords: Fuel Cells; PEMFCs; oxygen reduction reaction; core-shell catalysts.

Resumo

Recentemente, a utilização de nanomateriais à base de Pt com estrutura *core-shell* como catalisadores para a reação de redução de oxigênio (RRO) demonstrou-se como uma alternativa promissora. Este trabalho teve como objetivo a obtenção de nanoestruturas compostas por Ni, Sn e Pt, suportadas em pó de carbono (carga metálica de 20 %), para aplicá-las na catálise da RRO. As análises por DRX, MEV, EDX e voltametria cíclica demonstraram indícios de que os catalisadores sintetizados por meio da redução sequenciada de seus precursores apresentaram estrutura do tipo *core-shell*, isto é, núcleos constituídos por SnO₂, Ni e Ni-Sn envolvidos por Pt (SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C, respectivamente). As análises de eletrodo de disco rotatório mostraram que a maior atividade catalítica foi atribuída a NiSn@Pt/C, 82 % superior ao catalisador comercial Pt-ETEK. Considerando a atividade frente à RRO na presença de metanol, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C apresentaram maior tolerância ao álcool em comparação com Pt/C, principalmente em baixos valores de sobrepotenciais, e NiSn@Pt/C continuou a exibir maior atividade em relação aos demais catalisadores e a Pt-ETEK (aproximadamente quatro vezes maior que o catalisador comercial). Desta forma, observa-se que especialmente NiSn@Pt/C apresentou-se como interessante alternativa para catálise da RRO tanto em PEMFCs como em DMFCs.

Palavras-chave: Células a Combustível; PEMFCs; reação de redução de oxigênio; catalisadores *core-shell*.

* Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Departamento Acadêmico de Química, Ambiente e Alimentos, Campus Manaus Centro, Av. 7 de Setembro 1975, Centro, CEP 69020-120, Manaus-AM, Brasil.

✉ rudyere.nascimento@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20190134](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190134)

Obtaining SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C and NiSn@Pt/C for Application in the Electrocatalyst of Oxygen Reduction Reaction

Rudyere Nascimento Silva,^{a,*} Leandro Aparecido Pocrifka,^b Raimundo Ribeiro Passos^b

^a Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Departamento Acadêmico de Química, Ambiente e Alimentos, Campus Manaus Centro, CEP 69020-120, Manaus-AM, Brasil.

^b Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química, Laboratório de Eletroquímica e Energia – LEEN, CEP 69080-900, Manaus-AM, Brasil.

rudyere.nascimento@gmail.com

Recebido em 30 de outubro de 2019. Aceito para publicação em 26 de novembro de 2019

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização física dos elerocatalisadores

3.2. Caracterização eletroquímica

3.3. Atividade catalítica para reação de redução de oxigênio

4. Conclusão

1. Introdução

Nas pesquisas envolvendo as reações que ocorrem nos eletrodos de Células a Combustível de Eletrólito Polimérico (PEMFC – *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*), 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 deste tipo de dispositivo. 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 melhores resultados na catálise da RRO em comparação com outros materiais já utilizados. Porém, o alto custo envolvendo a utilização deste metal nobre torna esta tecnologia menos acessível, sendo necessário, portanto, a busca pelo desenvolvimento de catalisadores que utilizem quantidades de Pt cada vez menores e mesmo assim possam apresentar bom desempenho na catálise desta reação.¹

Recentemente tem surgido um novo conceito de arquitetura para catalisadores utilizados em PEMFCs, que é a de nanopartícula com estrutura tipo *core-shell* (em português: casca-núcleo). Tem se utilizado metais de transição para compor um

núcleo a ser revestido por uma camada de Pt, com o intuito diminuir significativamente a quantidade de Pt a ser utilizada e com a consequente redução do custo do catalisador. Além disso, dados experimentais comprovam que a combinação de Pt com metais de transição neste tipo de estrutura proporciona maior atividade catalítica em relação a catalisadores de Pt pura.^{2,3}

Diferentes combinações de Pt com outros metais em catalisadores com estrutura do tipo *core-shell* são citadas para aplicação na RRO, dentre as quais podem ser citadas Pt-Cu, Pt-Co, Pt-Ni, entre outras. 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.^{3,4}

A formação de nanoestruturas *core-shell* proporciona mudanças significativas nas propriedades eletrônicas e geométricas do metal que está na superfície. Estas 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 daquele que é observado para catalisadores à base de Pt pura.^{3,5}

Para a realização deste trabalho, o objetivo consistiu na 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 um seu precursor. Em sequência, é realizada a adição de um 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.³

2. Materiais e Métodos

Com o intuito de obter catalisadores com estrutura *core-shell*, seguiu-se como base a metodologia de síntese descrita por Silva *et al.*⁶ com devidas adequações. Os catalisadores avaliados neste estudo foram SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C com carga metálica de 20 %.

Para produzir os catalisadores supracitados, primeiramente adicionou-se os sais precursores de Sn, SnO₂ e Ni (SnCl₂.2H₂O–Sigma-Aldrich e NiCl₂.6H₂O–Sigma-Aldrich) além de citrato de sódio (Synth) em 50,0 mL de água ultrapura (Milli-Q). Então a mistura foi aquecida até 90 °C sob agitação. Após atingir a temperatura desejada, NaBH₄ (Fluka Analytical) foi adicionado em excesso para promover a redução destes sais. Em seguida, deixou-se a solução sob agitação por cerca de 30 minutos.

Em sequência, adicionou-se mais 25,0 mL de água ultrapura à solução contendo as nanopartículas formadas por SnO₂, Ni ou Ni-Sn. Então adicionou-se uma solução aquosa (5 %) de H₂PtCl₆.6H₂O (Sigma-Aldrich). A seguir, adicionou-se ácido ascórbico (Chimie Test) em excesso, para que este promovesse a redução do sal redutor de Pt, e deixou-se que a solução permanecesse sob agitação por 3 horas.

A proporção entre Pt e os demais metais nos catalisadores sintetizados foi de 1:1 para SnO₂@Pt/C e Ni@Pt/C, e de 0,5:0,5:1 para NiSn@Pt/C.

Em seguida, foi adicionado à solução pó de carbono Vulcan XC-72 (Cabot), suporte de carbono com tamanho de partícula de aproximadamente 30 nm e área superficial em torno de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, 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.

Os catalisadores contidos na solução foram filtrados utilizando-se sistema de filtração a vácuo e membrana de filtração com $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade, suficiente para evitar perdas de material durante esta etapa, posteriormente foram submetidos à secagem por 2 horas numa temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Em sequência, as amostras foram maceradas e submetidas a um tratamento térmico a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de N_2 por 1 hora em forno tubular.

A caracterização física dos materiais foi realizada por meio de medidas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). A caracterização eletroquímica, por sua vez, foi realizada através da técnica de voltametria cíclica, enquanto que a atividade para a redução de oxigênio foi investigada pela técnica de eletrodo de disco rotatório.⁸

As medidas de DRX foram executadas em um difratômetro SHIMADZU XRD-6000 usando radiação $\text{K}\alpha$ 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 $0,05^\circ$ a cada 2 segundos. As medidas de MEV e EDX foram efetuadas por meio do microscópio eletrônico VEGA 3 (TESCAN).

Tanto as medidas de voltametria cíclica quanto as de eletrodo de disco rotatório foram obtidas através da utilização de um potenciostato digital da fabricante AUTOLAB Metrohm, modelo PGSTAT 302N, acoplado a um microcomputador. Para ambas as técnicas, o eletrólito utilizado foi de KOH com concentração de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Durante as medições, um eletrodo de placa de platina foi utilizado como contra-eletródo 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: $3,0 \mu\text{m}$, $1,0 \mu\text{m}$ e $0,3 \mu\text{m}$.

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

Para a aplicação da técnica de eletrodo de disco rotatório, foi utilizado o equipamento da fabricante *Pine Research Instrumentation*, modelo AFMSRCE, 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 com velocidade de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para obtenção de curvas de polarização, com as quais os parâmetros da RRO foram investigados.

Um catalisador de Pt pura (Pt/C, com 20 % de carga metálica) foi sintetizado através da redução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por NaBH_4 para fins de comparação nas caracterizações física e eletroquímica. Já o catalisador comercial Pt-ETEK foi utilizado como parâmetro de comparação na investigação das atividades dos catalisadores sintetizados frente a RRO.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização física dos electrocatalisadores

Na Figura 1, observa-se que todas as amostras apresentaram cinco picos de difração característicos da estrutura cúbica de face centrada da Pt policristalina, os quais correspondem respectivamente aos planos 111, 200, 220, 311 e 222.⁹

Além dos planos de Pt identificados, nota-se também que no difratograma de SnO₂@Pt/C são observados outros dois picos em valores 2θ de 34,1° e 52,0°. Estes picos

podem ser atribuídos aos planos 101 e 211 de SnO₂.¹⁰ Já para as amostras de Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C não são observados outros picos de difração além daqueles atribuídos à Pt.

Comparando os picos de difração da Pt policristalina, observa-se que os valores 2θ para os catalisadores de SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C são muito semelhantes àqueles apresentados por Pt/C. O mesmo foi observado em diversos trabalhos^{6, 11-16}, e como aqui, observa-se 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.

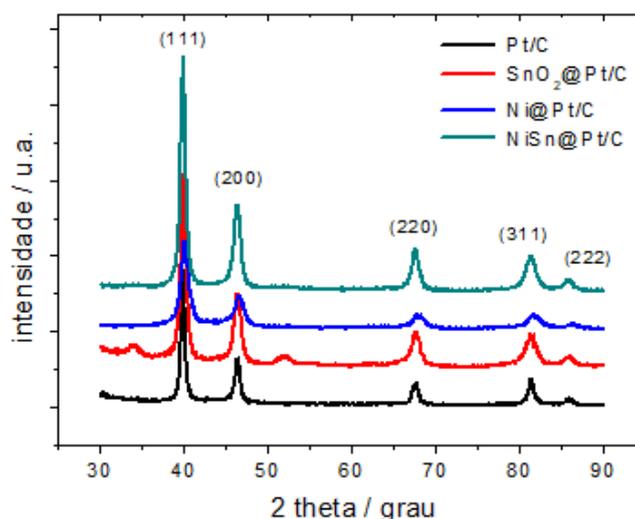


Figura 1. Difratogramas de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C

Outro ponto importante a ser enfatizado trata-se do não aparecimento de picos característicos de Ni, Sn ou SnO₂ nos catalisadores de Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C, indicando que houve um efetivo recobrimento dos núcleos por Pt em suas sínteses. Já no difratograma de SnO₂@Pt/C, o aparecimento

de picos isolados de SnO₂ confirma que Sn foi transformado em SnO₂ e que não houve a formação de liga de Sn com Pt. Porém, este resultado demonstra também que não houve um recobrimento completo do núcleo de SnO₂ por Pt.

Tabela 1. Características estruturais de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C

Catalisador	2θ (°)					d* (nm)	a** (nm)
	111	200	220	311	222		
Pt/C	39,9	46,4	67,6	81,5	85,9	2,6	0,3915
SnO ₂ @Pt/C	40,0	46,4	67,6	81,5	85,9	2,2	0,3914
Ni@Pt/C	40,1	46,6	68,0	81,9	86,5	1,8	0,3895
NiSn@Pt/C	40,1	46,6	68,0	81,9	86,5	1,9	0,3894

* Parâmetro determinado através da Equação de Scherrer ^{9,17}

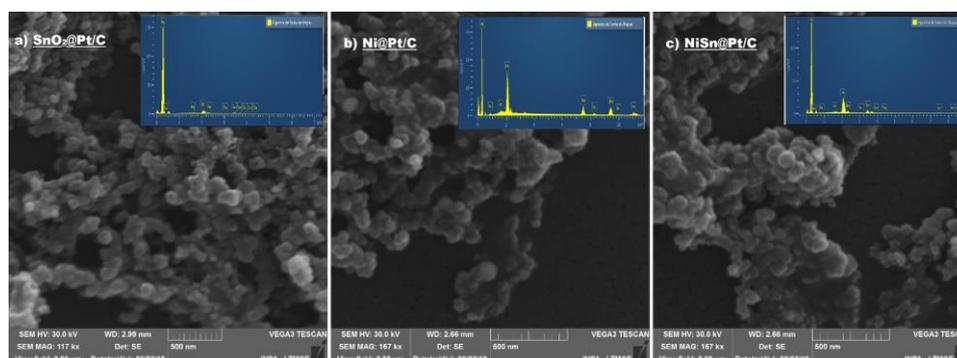
** Parâmetro determinado a partir da associação das equações da Lei de Bragg e da equação que relaciona tamanho de partícula e parâmetro de rede para uma estrutura cristalina cúbica: $a_c = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ ^{9,17}

Como pode ser observado na Tabela 1, os catalisadores SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C apresentaram menores valores para o parâmetro de rede e conseqüentemente para a distância interatômica Pt-Pt se comparados com Pt/C. Tal fato é também observado em outros trabalhos na literatura ¹⁷⁻²³, nos quais foram encontrados valores de parâmetros de rede levemente menores para catalisadores com estrutura *core-shell* se comparados com Pt/C. Conforme observado na literatura, 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 visto para os catalisadores em estudo.

De acordo com Cantane *et al.*¹², esta diminuição do parâmetro de rede pode ser explicada da seguinte forma: logo após o recobrimento de Pt (*shell*), o segundo metal presente no núcleo, pode se associar à 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.

Por meio das micrografias demonstradas na Figura 2, observa-se que os catalisadores exibiram estruturas morfológicas predominantemente globulares, as quais aparentam uma distribuição granulométrica bastante uniforme e homogênea. A análise da composição química superficial de SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C, realizada por meio de EDX, evidencia a presença amplamente majoritária de Pt na superfície destes materiais. Esta observação, corrobora, portanto, na conclusão de que há camadas de Pt recobrendo núcleos compostos pelos outros metais nos catalisadores sintetizados. Fato semelhante é ressaltado em trabalhos desenvolvidos por Habibi e Ghaderi ^{24,25}, nos quais os autores demonstram espectros de EDX para nanoestruturas *core-shell* e em suas observações vislumbraram a predominância de picos de Pt.

**Figura 2.** Medidas de MEV e EDX de SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C

3.2. Caracterização eletroquímica

Comparando os voltamogramas cíclicos de $\text{SnO}_2@Pt/C$, $Ni@Pt/C$ e $NiSn@Pt/C$ com Pt/C (Figura 3), nota-se que há uma região de hidrogênio definida para estes catalisadores,

ou seja, seus respectivos voltamogramas apresentam os picos relacionados a adsorção/dessorção de hidrogênio para a Pt policristalina de forma semelhante ao que é observado para Pt/C .

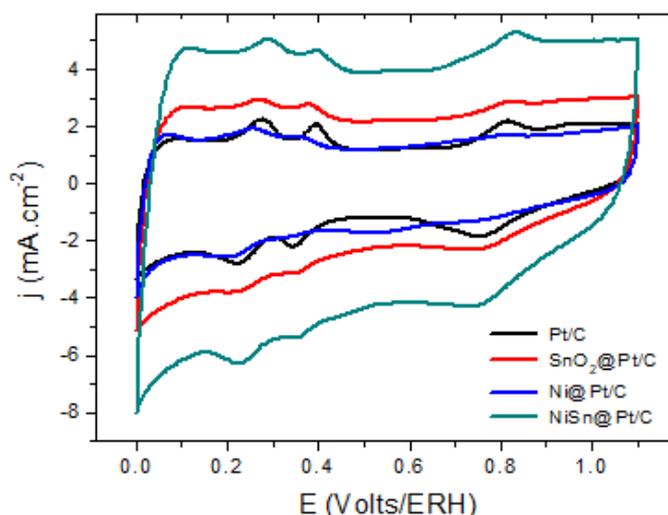


Figura 3. Voltamogramas cíclicos de $\text{SnO}_2@Pt/C$, $Ni@Pt/C$ e $NiSn@Pt/C$ comparados com Pt/C . Eletrólito: KOH 1,0M saturado com N_2 ; velocidade de varredura: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Este fato não é observado em ligas simples de Pt com SnO_2 . Nos trabalhos desenvolvidos por Kim *et al.*²⁶ e Silva *et al.*,⁶ 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 .^{27, 28}

Além disso, catalisadores com estrutura *core-shell* de Pt e Sn sintetizados em diferentes proporções ($Pt:Sn = 1:1, 2:1$ e $3:1$) por Pupo *et al.*²⁹ e de Pt e SnO_2 na proporção de 1:1 sintetizados por Silva *et al.*⁶ 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 $\text{SnO}_2@Pt/C$ 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 $\text{SnO}_2@Pt/C$ é mais larga do que aquela observada em Pt/C . Isto é devido a um maior caráter capacitivo para a amostra de $\text{SnO}_2@Pt/C$. O mesmo foi notado nos trabalhos de Silva *et al.*⁶ e Alayoglu *et al.*,³⁰ 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. No caso de catalisadores de Pt e Ni com estrutura *core-shell*, este comportamento é observado também por Chen *et al.*³¹, Godínez-Salomón *et al.*¹⁸ e Yuan *et al.*³²

Segundo Chen *et al.*,³¹ 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 o recobrimento do núcleo de Ni por uma camada de átomos de Pt formando a estrutura *core-shell*.

Resultados obtidos por Artem *et al.*³³ 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.*³⁴ que possuíam em torno de 50 % de Pt. Por sua vez, Almeida *et al.*²⁸ e Beyhan *et al.*³⁵ 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, o que pode ser atribuído, portanto, a um efetivo recobrimento de átomos de Pt sobre o núcleo formado por Ni e Sn.

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

3.3. Atividade catalítica para reação de redução de oxigênio

Visando a possibilidade de aplicação em células a combustível que utilizam metanol como combustível (*Direct Methanol Fuel Cells* – DMFCs),³⁶ nas quais costuma ocorrer o efeito *cross-over*,³⁷ as atividades de SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C frente à RRO foram analisadas na ausência e na presença de metanol, a fim de investigar a tolerância dos eletrocatalisadores e a eficiência na presença do álcool.

Com as curvas de polarização obtidas para os testes com e sem metanol (Figura 4), é possível visualizar que a presença de metanol interfere, de forma significativa, a RRO. Os perfis obtidos mostram a contribuição mista da redução de O₂ ocorrendo simultaneamente com a oxidação do álcool, pois ambas as espécies competem pelos sítios catalíticos de Pt.^{38, 39}

O primeiro ponto a ser destacado nas curvas de polarização obtidas 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 à formação de um potencial misto bastante diferente daquele registrado sem a presença de metanol.^{37, 40}

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.⁴¹

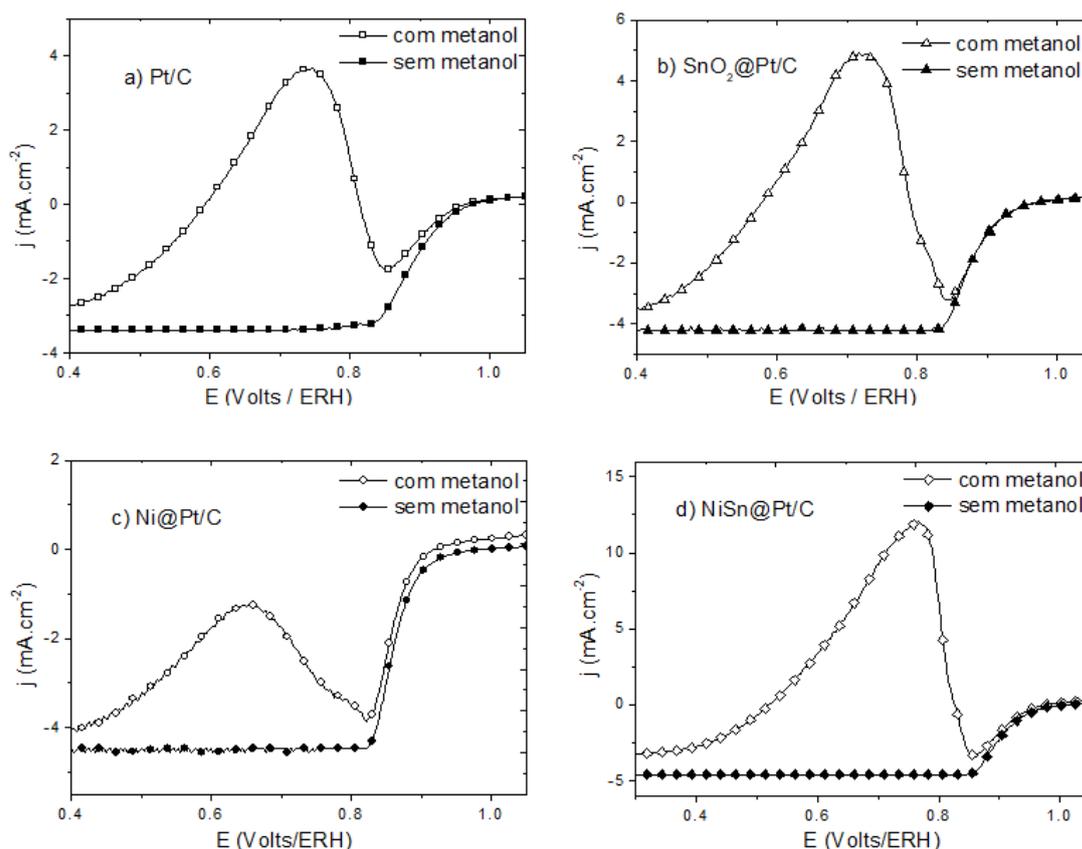


Figura 4. Curvas de polarização para RRO com ausência e presença de metanol. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O_2 ; Concentração de CH_3OH : $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s^{-1} . Catalisadores: a) Pt/C; b) $SnO_2@Pt/C$; c) Ni@Pt/C; d) NiSn@Pt/C

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 $SnO_2@Pt/C$, 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.^{37, 41}

Além disso, é válido destacar que os catalisadores de Pt/C, $SnO_2@Pt/C$ 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.

Foram observados também os valores de corrente cinética (i_k) obtidos para os catalisadores no potencial de 0,90 V vs ERH e normalizados pela área eletroativa total de Pt depositada sobre o eletrodo (atividade específica - j_k) (Figura 5). Este parâmetro permite avaliar o comportamento catalítico intrínseco de cada material.⁴²

Desta forma, observa-se que o catalisador de NiSn@Pt/C foi o único a apresentar atividade catalítica superior quando comparado com o catalisador de Pt pura sintetizado (Pt/C), aproximadamente 35 % maior.

As atividades específicas (j_k) obtidas no potencial de 0,90 V no teste realizado com a presença de metanol para os catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C também são demonstradas na Figura 5, na qual fica evidente a queda no desempenho dos catalisadores quando o álcool se faz presente. A exceção coube ao catalisador de

SnO₂@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.

Na relação que analisa a atividade do catalisador frente a RRO e a massa de Pt contida em sua composição (atividade mássica), parâmetro este que tem implicação prática quanto ao custo operacional de uma PEMFC,⁴² 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.

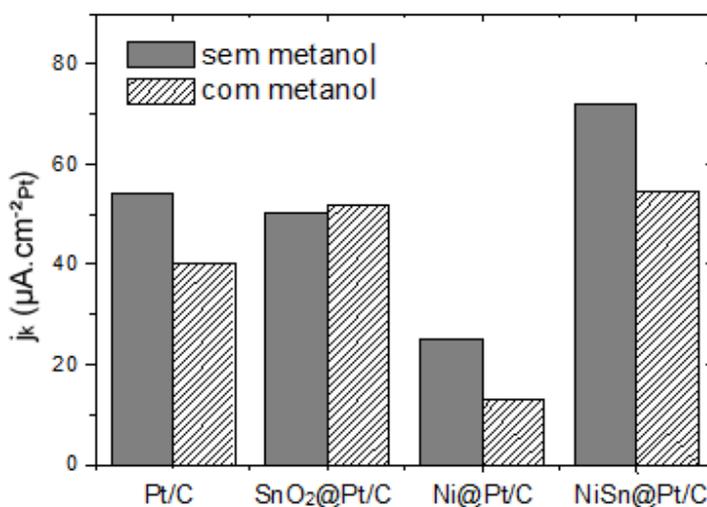


Figura 5. Comparação das atividades específicas (j_k) em 0,90 V para os catalisadores de Pt/C, SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C na presença e ausência de metanol. Eletrólito: KOH 1,0M saturado com O₂; rotação: 1600 rpm; velocidade de varredura: 5 mV.s⁻¹

Os catalisadores com estrutura *core-shell* sintetizados neste estudo também foram submetidos a uma comparação com o catalisador comercial Pt-ETEK de suas atividades para a redução de O₂ na presença de metanol (Tabela 2). Nota-se que SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C apresentaram atividade específica superior

àquela para o 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.

Tabela 2. Tabela comparativa das atividades mássicas (em mA.mg⁻¹Pt) para os catalisadores de SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C em comparação com o catalisador comercial Pt-ETEK na catálise da redução de O₂ sem e com a presença de metanol

Atividade Mássica em 0,90 V (mA.mg ⁻¹ Pt)	SnO ₂ @Pt/C	Ni@Pt/C	NiSn@Pt/C	Pt-ETEK
Sem metanol	21,86	7,17	41,72	22,93
Com metanol	22,69	3,73	31,78	7,92

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 maior desempenho em comparação com os demais.

4. Conclusão

A combinação dos resultados obtidos pelas técnicas de DRX, MEV e EDX e voltametria cíclica dão o indicativo de que as superfícies dos catalisadores SnO₂@Pt/C, Ni@Pt/C e NiSn@Pt/C apresentaram, após a síntese, um caráter majoritariamente de Pt. Isto é, Pt permaneceu na superfície do material ao passo que os metais menos nobres (Ni e Sn) conservaram-se no interior das nanopartículas. SnO₂@Pt/C, no entanto, apresentou pequenos traços característicos de SnO₂ na superfície do material, fato atribuído a um recobrimento incompleto do núcleo.

Analisando as atividades frente à RRO, observou-se que NiSn@Pt/C apresentou melhor desempenho dentre os catalisadores sintetizados, sendo o único a apresentar atividade superior ao catalisador Pt-ETEK.

No teste contendo a presença de metanol, nota-se que o álcool altera, de forma

significativa, as respostas dos catalisadores. Contudo, NiSn@Pt/C continuou a exibir maior atividade dentre os demais catalisadores estudados, sendo, inclusive, 4 vezes superior à atividade observada para o catalisador comercial.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas (PPGCEM-UFAM e PPGQ-UFAM, respectivamente), ao Laboratório Temático Microscopia Óptica e Eletrônica do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (LMTOE/INPA), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento (Projetos 554613/2010-7 e 456336/2013-3).

Referências Bibliográficas

- Lee, Y.-W.; Cha, S. N.; Park, K.-W.; Sohn, J. I.; Kim, J. M. High Performance Electrocatalysts Based on Pt Nanoarchitecture for Fuel Cell Applications. *Journal of Nanomaterials - Hindawi Publishing Corporation* **2015**, 1. [CrossRef]
- Lee, J.; Jeong, B.; Ocon, J. D. Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies. *Current Applied*

- Physics* **2013**, *13*, 309. [[CrossRef](#)]
- ³ Oezaslan, M.; Hasché, F.; Strasser, P. Pt-Based Core–Shell Catalyst Architectures for Oxygen Fuel Cell Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 3273. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Lima, F. H. B., Giz, M. J., Ticianelli, E. A., Electrochemical Performance of Dispersed Pt–M (M =V, Cr and Co) Nanoparticles for the Oxygen Reduction Electrocatalysis. *Journal Brazilian Chemical Society* **2005**, *16*, 328. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.-P.; Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 3594. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Silva, J. C. M.; De Souza, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; Teixeira Neto, E.; Calegari, M. L.; Santos, M. C. Ethanol oxidation reactions using SnO₂@Pt/C as an electrocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *99*, 265. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Choudhury, S. R.; Em *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*; Basu, S., eds.; Springer: Nova Iorque, 2007, cap. 8.
- ⁸ Silva, R. N.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Amazonas, Brasil, 2016. [[Link](#)]
- ⁹ Antolini, E.; Salgado, J. R. C.; Da Silva, R. M.; Gonzalez, E. R. Preparation of carbon supported binary Pt–M alloy catalysts (M = first row transition metals) by low/medium temperature methods. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, *101*, 395. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Jiang, L.; Sun, G.; Zhou, Z.; Sun, S.; Wang, Q.; Yan, S.; Li, H.; Tian, J.; Guo, J.; Zhou, B.; Xin, Q. Size-Controllable Synthesis of Monodispersed SnO₂ Nanoparticles and Application in Electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8774. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Dun, S., Jian-Ping, H., Jian-Hua, Z., Tao, W., Zhi-Yong, D., Xiao-Chun, D., Galvanic Replacement Strategy for a Core-Shell Like Ni–Pt Electrocatalyst with High Pt Utilization. *Acta Physico-Chimica Sinica* **2010**, *26*, 1219. [[CrossRef](#)]
- ¹² 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* **2013**, *136*, 351. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Mintsouli, I., Georgieva, J., Valova, E., Armyanov, E., Kakaroglou, 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* **2013**, *17*, 435. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Lee, M. H., Do, J. S., Kinetics of oxygen reduction reaction on Co_{rich} core –Pt_{rich} shell /C electrocatalysts. *Journal of Power Sources* **2009**, *188*, 353. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Wu, H., Peng, T., Kou, Z., Zhang, J., Cheng, K., He, D., Pan, M., Mu, S., Core-shell graphene@amorphous carbon composites supported platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *Chinese Journal of Catalysis* **2015**, *36*, 490. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Lin, R., Cao, C., Zhao, T., Huang, Z., Li, B., Wieckowski, A., Ma, J., Synthesis and application of core-shell Co@Pt/C electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **2013**, *223*, 190. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Kristian, N.; Yu, Y.; Lee, J.-M.; Liu, X.; Wang, X. Synthesis and characterization of Co_{core}–Pt_{shell} electrocatalyst prepared by spontaneous replacement reaction for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 1000. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ 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* **2012**, *37*, 14902. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Luo, M., Wei, L., Wang, F., Han, K., Zhu, H., Gram-level synthesis of core-shell structured catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **2014**, *270*, 34. [[CrossRef](#)]

- ²⁰ Wu, Y., Liao, S., Guo, H., Hao, X., Preparation of high-performance PdPt-Pt core-shell catalyst with shortened carbon nanotubes as support. *Journal of Power Sources* **2013**, *235*, 135. [CrossRef]
- ²¹ Zhao, J., Manthiram, A., Preleached Pd-Pt-Ni and binary Pd-Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *101*, 660. [CrossRef]
- ²² 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* **2011**, *47*, 380. [CrossRef]
- ²³ Zhao, J., Jarvis, K., Ferreira, P., Manthiram, A. Performance and stability of Pd-Pt-Ni nanoalloy electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 4515. [CrossRef]
- ²⁴ Habibi, B.; Ghaderi, S. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of Co@Pt nanoparticles supported on carbon-ceramic substrate for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 5115. [CrossRef]
- ²⁵ Habibi, B.; Ghaderi, S. Ni@Pt core-shell nanoparticles as an improved electrocatalyst for ethanol electrooxidation in alkaline media. *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell* **2015**, *2*, 109. [CrossRef]
- ²⁶ Kim, J. H.; Choi, S. M.; Nam, S. H.; Seo, M. H.; Choi, S. H.; Kim, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C₁-C₃ alcohols. Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *82*, 89. [CrossRef]
- ²⁷ Jeyabharathi, C.; Venkateshkumar, P.; Mathiyarasu, J.; Phani, K. L. N. Platinum-tin bimetallic nanoparticles for methanol tolerant oxygen-reduction activity. *Electrochimica Acta* **2008**, *54*, 448. [CrossRef]
- ²⁸ 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* **2011**, *36*, 3803. [CrossRef]
- ²⁹ Pupo, M. M. S.; López-Suárez, F. E.; Bueno-López, A.; Meneses, C. T.; Eguiluz, K. I. B.; Salazar-Banda, G. R. Sn@Pt and Rh@Pt core-shell nanoparticles synthesis for glycerol oxidation. *Journal Applied Electrochemistry* **2015**, *45*, 139. [CrossRef]
- ³⁰ Alayoglu, S.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, M.; Eichhorn, B. Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials* **2008**, *7*, 333. [CrossRef]
- ³¹ Chen, Y.; Yang, F.; Dai, Y.; Wang, W.; Chen, S. Ni@Pt Core - Shell Nanoparticles: Synthesis, Structural and Electrochemical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 1645. [CrossRef]
- ³² Yuan, Q.; Duan, D.; Ma, Y.; Wei, G.; Zhang, Z.; Hao, X.; Liu, S. Performance of nano-nickel core wrapped with Pt crystalline thin film for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources* **2014**, *245*, 886. [CrossRef]
- ³³ 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* **2012**, *1*. [CrossRef]
- ³⁴ Spinacé, E. V.; Farias, L. A.; Linardi, M.; Oliveira Neto, A. Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process. *Materials Letters* **2008**, *62*, 2099. [CrossRef]
- ³⁵ Beyhan, S.; Şahin, N. E.; Pronier, S.; Léger, J.-M.; Kadırgan, F. Comparison of oxygen reduction reaction on Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-Ni/C, and Pt-Sn-Ni/C catalysts prepared by Bönemann method: A rotating ring disk electrode study. *Electrochimica Acta* **2015**, *151*, 565. [CrossRef]
- ³⁶ Selvarani, G.; Maheswari, S.; Sridhar, P.; Pitchumani, S.; Shukla, A. K. Carbon-Supported Pt-TiO₂ as a Methanol-Tolerant Oxygen-Reduction Catalyst for DMFCs. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, B1354. [CrossRef]
- ³⁷ Jusys, Z.; Behm, R.J. Simultaneous oxygen reduction and methanol oxidation on a carbon-supported Pt catalyst and mixed potential formation-revisited. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 3891. [CrossRef]

- ³⁸ Colmenares, L.; Guerrini, E.; Jusys, Z.; Nagabhushana, K. S.; Dinjus, E.; Behrens, S.; Habicht, W.; Bonnemann, H.; Behm, R. J. Activity, selectivity, and methanol tolerance of novel carbon-supported Pt and Pt₃Me (Me = Ni, Co) cathode catalysts. *Journal Applied Electrochemistry* **2007**, *37*, 1413. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Zignani, S. C.; Baglio, V.; Sebastián, D.; Rocha, T. A.; Gonzalez, E. R.; Aricó, A. S. Investigation of PtNi/C as methanol tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, *763*, 10. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Chu, D.; Gilman, S. The Influence of Methanol on O₂ Electroreduction at a Rotating Pt Disk Electrode in Acid Electrolyte. *Journal Electrochemical Society* **1994**, *141*, 1770. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Yang, H.; Coutanceau, C.; Léger, J.; Alonso-Vante, N.; Lamy, C. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt–Ni alloy nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *576*, 305. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Khudhayer, W. J.; Kariuki, N. N.; Wang, X.; Myers, D. J.; Shaikh, A. U.; Karabacak, T. Oxygen Reduction Reaction Electrocatalytic Activity of Glancing Angle Deposited Platinum Nanorod Arrays. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, B1029. [[CrossRef](#)]