

## NANOMATERIAIS COM ESTRUTURA CORE-SHELL: UMA ALTERNATIVA PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL?

Rudyere Nascimento Silva<sup>1</sup>, Leandro Aparecido Pocrifka<sup>2</sup>, Raimundo Ribeiro Passos<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas  
(rudyere.nascimento@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Amazonas  
(pocrifka@gmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Federal do Amazonas  
(rrpassos@ufam.edu.br)

### RESUMO

A reação de redução de oxigênio (RRO) assume importante função em conversores eletroquímicos de energia, como as células a combustível de eletrólito polimérico (PEMFCs) por exemplo. Recentemente, catalisadores à base de Pt com estrutura do tipo *core-shell* têm se apresentado como alternativa promissora na eletrocatalise da RRO, pois demonstram bom desempenho ao mesmo tempo que proporcionaram redução significativa deste metal nobre em sua composição. Nanomateriais com este tipo de arquitetura apresentam, em suma, superfícies ricas em Pt, todavia apresentando um interior composto majoritariamente por metais menos nobres (Co, Ni Sn, Cu, entre outros). Este trabalho tem o intuito de apresentar alguns aspectos introdutórios e enumerar algumas das principais estratégias utilizadas na obtenção de catalisadores com a referida estrutura. Com a observação dos resultados obtidos por diferentes pesquisadores, nota-se que a aplicação de catalisadores com estrutura *core-shell* objetiva a possibilidade de tornar esta tecnologia mais acessível.

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

### ABSTRACT

The oxygen reduction reaction (ORR) assumes important role in electrochemical energy converters, such as polymer electrolyte fuel cells (PEMFCs) for example. Recently, Pt-based catalysts with core-shell structure have been presented as a

1 Professor do Ensino, Básico, Técnico e Tecnológico; Departamento Acadêmico de Química, Ambiente e Alimentos; Campus Manaus Centro; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas.

2 Professor do Magistério Superior; Departamento de Química; Instituto de Ciências Exatas; Universidade Federal do Amazonas.

3 Professor do Magistério Superior; Departamento de Química; Instituto de Ciências Exatas; Universidade Federal do Amazonas.

promising alternative in the ORR electrocatalysis, since they demonstrate good performance while providing a significant reduction of this noble metal in its composition. Nanomaterials with this type of architecture have, in short, Pt-rich surfaces, however, with an interior composed mainly of less noble metals (Co, Ni Sn, Cu, among others). This work intends to present some introductory aspects and to enumerate some of the main strategies used in obtaining catalysts with the mentioned structure. With the observation of the results obtained by different researchers, it is noticed that the application of catalysts with core-shell structure aims the possibility of making this technology more accesible

**Keywords:** PEMFCs, Oxygen Reduction Reaction, Core-shell Catalysts

Submetido em: 03/10/2018

Aceito em: 28/11/2018

## INTRODUÇÃO

Células a combustível aparecem como alternativa promissora para obtenção de energia limpa, pois utilizam fontes renováveis durante seu funcionamento, não emitem praticamente nenhum poluente tóxico e apresentam grande eficiência, podendo ser aplicadas como fontes de energia elétrica tanto para sistemas estacionários e móveis quanto para dispositivos portáteis. Elas podem ser classificadas de acordo com o eletrólito usado e a temperatura de operação, além do tipo de aplicação. Dentre os principais tipos, as células do tipo PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* ou *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) têm as características de aplicação mais versáteis (TICIANELLI et al., 2005).

As PEMFCs são dispositivos que geram energia elétrica a partir de reações eletroquímicas que ocorrem em seu interior. O esquema básico (Figura 1) consiste em um eletrólito em contato com um eletrodo negativo e outro eletrodo positivo, ânodo e cátodo, respectivamente. Seu funcionamento baseia-se na oxidação do gás hidrogênio ( $H_2$ ) no ânodo ao mesmo tempo em que ocorre a redução do oxigênio gasoso ( $O_2$ ) no cátodo. Este é o modo de operação mais comum. Porém, há alguns casos nos quais se utilizam álcoois de baixo peso molecular (metanol e etanol, por exemplo) ao invés de hidrogênio, e outros em que o sistema é alimentado com ar atmosférico em substituição ao oxigênio puro (HOLTON e STEVENSON, 2013).

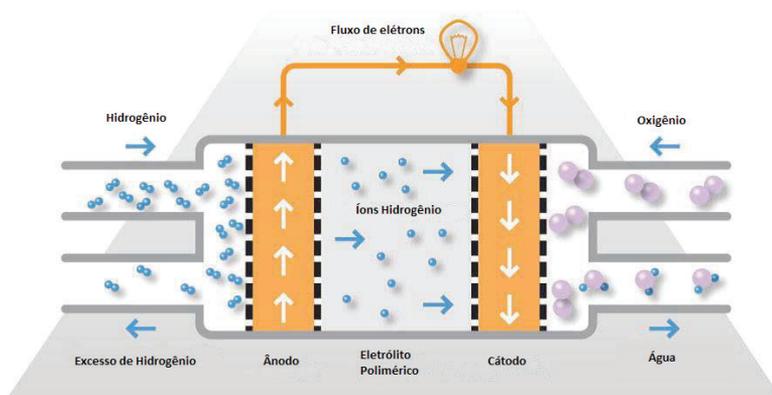
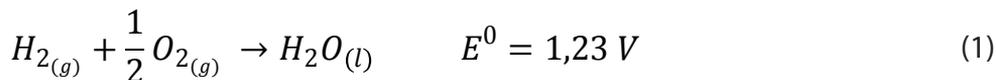


Figura 1: Esquema simplificado de um sistema de célula a combustível do tipo PEMFC. (Fonte: adaptado de HOLTON e STEVENSON, 2013)

De forma sucinta, a reação global para o funcionamento de uma PEMFC, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser descrita da seguinte forma (Equação 1):



Destaca-se que as quebras das moléculas de  $H_2$  e  $O_2$ , por ocorrerem na interface eletrodo/eletrólito, tratam-se de reações heterogêneas que necessitam, portanto, do auxílio de um catalisador e a platina (Pt) tem sido o catalisador mais utilizado em meio ácido, por apresentar bom desempenho tanto para o processo de oxidação quanto de redução na célula.

Nas pesquisas envolvendo o estudo das reações que ocorrem nos eletrodos da célula, a reação de redução de oxigênio (RRO) exige atenção especial. Isto porque é uma reação que apresenta cinética lenta, o que a torna um dos fatores limitantes no desempenho de uma PEMFC (LEE et al., 2013; VIGNAROUBAN et al., 2015). Sendo assim, o desenvolvimento de catalisadores que melhorem o desempenho desta reação no eletrodo é imprescindível para a aplicação desta tecnologia. E neste ponto, a platina (Pt) tem demonstrado melhor desempenho na catálise da RRO, o que levou ao estudo desta reação em larga escala, principalmente impulsionado pelo desenvolvimento da tecnologia das células a combustível. No entanto, o alto custo envolvendo a utilização deste metal nobre torna esta tecnologia menos acessível, sendo necessário, portanto, que os catalisadores desenvolvidos utilizem quantidades de Pt cada vez menores ou até mesmo não contenha este metal e mesmo assim apresentem bom desempenho (LEE et al., 2015).

Neste intuito, pesquisas envolvendo a busca por melhores catalisadores e com quantidades menores de Pt estão sendo desenvolvidas há décadas. O principal artifício é a utilização de ligas de Pt com metais menos nobres como catalisadores para a RRO. Estes têm proporcionado melhorias na atividade catalítica e consequente diminuição do teor de Pt, tornando-os alternativas atraentes. Vários catalisadores binários e ternários, nos quais Pt é combinada com outros metais de transição (Pt-M ou Pt-M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>, onde M = Co, Cu, Ni, V, Cr), têm sido estudados em diversos grupos de pesquisas pelo mundo. Em geral, eles apresentam melhor atividade para a RRO em comparação à Pt pura (KRISTIAN et al., 2010; LEE et al., 2013; SHAO et al., 2016; VIGNAROUBAN et al., 2015).

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

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

Segundo Oezaslan et al. (2013), o estado da arte requer uma carga total de Pt em torno de 0,5 mg/cm<sup>2</sup>. Nos últimos anos, a carga de Pt no ânodo para a reação de oxidação de hidrogênio (ROH) pôde ser reduzida para valores menores que 0,05 mg/cm<sup>2</sup>, isso sem perda de atividade. Entretanto, para o cátodo ainda são exigidas cargas de Pt em torno de 0,4 mg/cm<sup>2</sup>. Os referidos pesquisadores também apontam que o objetivo técnico é a redução da carga de Pt no cátodo para valores em torno de 0,125 mg/cm<sup>2</sup> com uma atividade maior que 0,44 A/mg de Pt a 0,90 V. Em relação à estabilidade requerida, o alvo é que as perdas de atividade catalítica não sejam maiores que 40% após 5.000 horas de operação.

## A UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES TIPO *CORE-SHELL* PARA RRO

Uma alternativa considerada promissora na tentativa de melhorar a atividade eletrocatalítica e, ao mesmo tempo, reduzir a quantidade de Pt envolve a utilização de catalisadores com estrutura do tipo *core-shell* (em português: casca-núcleo). Como pode ser observado na Figura 2, estes catalisadores são constituídos por camadas de Pt envolvendo núcleos formados por outros metais. A utilização de metais de transição (Ni, Co, Cu, Fe, Sn, ) como metais a compor o núcleo é de grande interesse, pois proporciona ao catalisador menores custos e potenciais efeitos estruturais e eletrônicos, além do mais, dados experimentais comprovam que a combinação de Pt com metais de transição proporcionam maior atividade catalítica em comparação com a Pt pura (ZHANG et al., 2005; ADZIC et al., 2007; KRISTIAN et al., 2010; LEE et al., 2013).

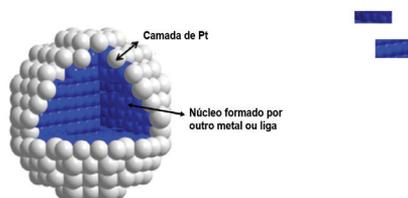


Figura 2: Representação de um catalisador com estrutura *core-shell*.  
(Fonte: adaptado de OEZASLAN et al., 2013)

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

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

A preparação de catalisadores com estrutura *core-shell* para aplicação em células a combustível foi primeiramente investigada pelo grupo do pesquisador Adzic (ADZIC et al., 2007). Pertencente ao mesmo grupo de pesquisa, o trabalho produzido por Inoue et al. (2002) foi o primeiro a aplicar este tipo de catalisador à RRO, no qual demonstrou-se que foram preparados catalisadores com monocamadas de Pt sobre núcleos de Ru. Após os testes, foi observada uma atividade catalítica levemente inferior que a de Pt/C. Os autores atribuíram este desempenho a uma maior dificuldade na quebra da ligação O–O. Entretanto, a grande vantagem ressaltada pelos pesquisadores foi a diminuição na quantidade de Pt utilizada no catalisador.

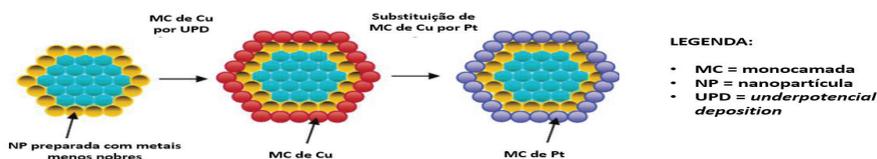


Figura 3: Método para obtenção de monocamada de Pt em catalisadores com estrutura tipo *core-shell* reportado pelo grupo do pesquisador Adzic. (Fonte: adaptado de ZHANG et al., 2005)

A técnica para a síntese dos primeiros catalisadores *core-shell* utilizada no grupo do pesquisador Adzic foi a eletrodeposição dos átomos de Pt por meio da substituição galvânica da Pt por Cu. Neste método, nanopartículas previamente sintetizadas e compostas por outros metais, as quais atuarão como núcleo, recebem uma monocamada de Cu através da aplicação da técnica de UPD (*underpotential deposition*). Em seguida, promove-se a substituição desta camada de Cu por uma monocamada de Pt, conforme demonstrado na Figura 3 (ADZIC et al., 2007; ZHANG et al., 2005).

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

Já nos trabalhos desenvolvidos por Zhang et al. (2005), foi investigada a atividade para a redução de O<sub>2</sub> com os catalisadores ternários Pt/Au/Ni, Pt/Pd/Co, e Pt/Pt/Co com estrutura tipo *core-shell* obtidos também através do método de UPD com Cu. Os resultados obtidos evidenciaram maior atividade frente à RRO para estes catalisadores em comparação com Pt/C.

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

Para melhor compreensão deste método, conforme demonstrado na Figura 4, Kristian et al. (2010) desenvolveram nanopartículas de cobalto para formar o núcleo. Então, submeteram este núcleo a uma solução ausente de qualquer agente redutor, porém contendo a quantidade desejada de Pt a fim de formar uma nanoestrutura *core-shell*.

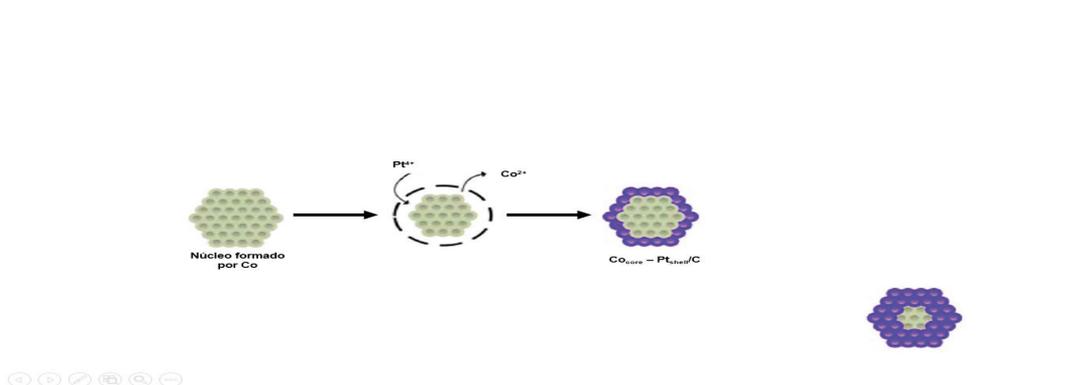
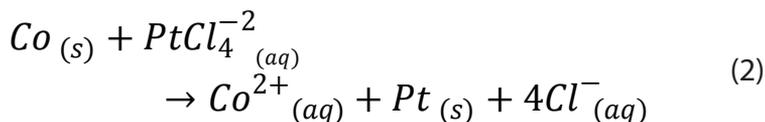


Figura 4: Síntese de catalisador contendo Pt e Co com estrutura tipo *core-shell* reportada por Kristian et al. (2010).

(Fonte: adaptado de KRISTIAN et al., 2010)

Em resumo, a formação da monocamada de Pt é explicada pela diferença do potencial (*ddp*) padrão de redução entre Pt e Co (0,67 V e -0,277 V vs ERH, respectivamente). Dessa forma, a *ddp* da reação de oxirredução entre Pt e Co (Equação 2) proporcionou a substituição dos átomos de Co presentes na superfície do núcleo por átomos de Pt, os quais, conseqüentemente, formaram uma camada superficial.



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

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

Nos trabalhos desenvolvidos por Chen et al. (2008), Godínez-Salomón et al. (2012) e Ramos-Sanchez et al. (2015) foram obtidos, também por meio da substituição galvânica espontânea, catalisadores com estrutura tipo *core-shell* formados por Pt e Ni em diferentes proporções atômicas. Nos testes de atividade para a redução de  $\text{O}_2$ , também foram constatadas melhorias consideráveis em comparação com Pt/C.

Como citado anteriormente, nanoestruturas *core-shell* podem ser obtidas ainda através da produção de ligas (binárias ou ternárias, por exemplos) com a posterior remoção dos metais de menor interesse da superfície. Mani et al. (2008) foram os primeiros a utilizar esta metodologia na obtenção de catalisadores de Pt e Cu com estrutura tipo *core-shell*. Como demonstrado na Figura 5, eles sintetizaram ligas de Pt-Cu e posteriormente proporcionaram a dissociação (remoção) seletiva dos átomos de Cu. Com isso, obteve-se uma nanoestrutura rica em Pt na superfície, ao mesmo tempo apresentando um núcleo interno formado por Pt-Cu. Tal processo foi denominado de *dealloying* (ou *lixiviação seletiva*), e a aplicação deste catalisador na catálise da RRO demonstrou atividade bastante superior se comparado com Pt/C. De acordo com os autores, além das interações entre Pt e Cu, outro fator que auxilia no aumento da atividade para este tipo de catalisador trata-se da porosidade proporcionada pela dissociação do segundo metal.



Figura 5: Processo de obtenção do catalisador Pt-Cu/C com estrutura tipo *core-shell* segundo Mani et al. (2008).

(Fonte: adaptado de MANI et al., 2008)

Utilizando esta abordagem, várias pesquisas foram realizadas a fim de obter nanoestruturas *core-shell*, nas quais a superfície dos catalisadores apresentou-se rica em Pt ao passo que o seu interior continha uma liga Pt-M em maior quantidade. Como exemplo disso, é possível citar a aplicação do método de lixiviação seletiva na obtenção de catalisadores de Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Cu e Pt-Ag, os quais foram produzidos com objetivo de investigar suas atividades ante à RRO (MANI et al., 2011; OEZASLAN et al., 2013).

Com outra técnica, Mayrhofer et al. (2009) desenvolveram nanoestruturas *core-shell* baseando-se na tendência de um segundo metal migrar para o interior da partícula ao mesmo tempo que os átomos de Pt se aglomeram na superfície utilizando um método de segregação induzida. Como pode ser observado na Figura 6, os autores prepararam ligas de Pt e Co e as submetem a um aquecimento de 200 °C em atmosfera de CO na ausência de O<sub>2</sub>. Após o processo, foi observado que a superfície do catalisador se encontrava rica em Pt e contendo em seu interior predominantemente a liga Pt-Co. Além disso, nos testes de atividade frente à RRO, ficou evidenciado que o seu desempenho foi superior àqueles observados para Pt/C e para a liga Pt-Co/C.



Figura 6: Método de obtenção de estrutura tipo *core-shell* descrito por Mayrhofer et al. (2009), a partir de uma liga de Pt-Co.

(Fonte: adaptado de MAYRHOFER et al., 2009)

Por fim, destaca-se o método pelo qual a deposição de Pt sobre núcleos compostos por outros metais é realizada por meio da redução sequenciada de seus precursores. Conhecido também como síntese por redução química coloidal sequencial, este método consiste de duas etapas principais. A primeira envolve a utilização de um agente redutor em precursores metálicos que formarão o núcleo. A segunda, por sua vez, também se trata da redução dos precursores de Pt por um agente redutor, mas com a finalidade de que camadas do metal mais nobre sejam formadas sobre o núcleo preparado na etapa anterior.

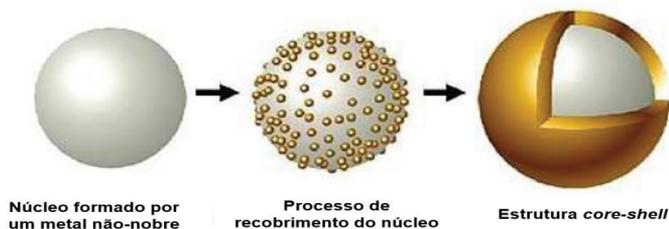


Figura 7: Representação do processo de obtenção de nanoestruturas *core-shell* pelo método de redução química coloidal sequencial. (Fonte: adaptado de PUPO, 2014.)

A Figura 7 traz um esquema representativo de como este método proporciona estruturas do tipo *core-shell*. Em outras palavras, os núcleos pré-formados atuarão como bases (ou sementes) para as camadas de Pt a serem obtidas posteriormente (OEZASLAN et al., 2013; XU et al., 2015).

Utilizando esta abordagem, Alayoglu et al. (2008), por exemplo, prepararam nanopartículas de Ru e posteriormente promoveram o recobrimento destas com camadas de Pt, desenvolvendo, dessa forma, catalisadores do tipo *core-shell* Ru@Pt/C. No referido trabalho, etileno glicol (EG) foi utilizado como agente redutor tanto para Ru quanto para Pt. Já Pupo et al. (2015), em seus experimentos, fizeram uso de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente redutor na obtenção do núcleo e também na formação da camada superficial de Pt. Com esta metodologia, foram produzidos catalisadores de Sn@Pt/C e Rh@Pt/C com diferentes proporções atômicas entre Pt:Sn e Pt:Rh.

De acordo com Xu et al. (2015),  $\text{NaBH}_4$  é considerado um agente redutor bastante forte. A sua utilização promove uma nucleação consideravelmente rápida, característica esta que o torna de grande interesse em sínteses de materiais compósitos. Entretanto, devido sua alta velocidade de reação, a aplicação de  $\text{NaBH}_4$  pode dificultar a obtenção de camadas de Pt sobre núcleos de outros metais. Com isso, alguns pesquisadores optam por utilizá-lo preferencialmente na obtenção dos núcleos e a formação da camada superficial de Pt fica a cargo de outro agente redutor mais fraco, tais como: etileno glicol, ácido fórmico, citrato de sódio, ácido ascórbico, entre outros.

Seguindo esta linha, Silva et al. (2010) e Ma et al. (2010) produziram catalisadores de  $\text{SnO}_2$ @Pt/C e Au@Pt/C, respectivamente, utilizando  $\text{NaBH}_4$  na síntese dos núcleos e ácido ascórbico na obtenção do recobrimento com camadas de Pt sobre os núcleos previamente preparados.

Tratando-se da aplicação de catalisadores preparados pela metodologia de redução sequenciada na RRO, Ma et al. (2010) aplicaram catalisadores de Pt e Au com estrutura tipo *core-shell* na catálise da redução de  $\text{O}_2$ , os quais demonstraram atividade superior em comparação com Pt pura.

Na pesquisa desenvolvida por Liu et al. (2012), os autores utilizaram EG para a redução sequenciada de Pt e Pd. Com isso, foram preparados catalisadores do tipo Pt@Pd/C e Pd@Pt/C para serem aplicados na redução de O<sub>2</sub>. Após as devidas análises, os catalisadores com estrutura tipo *core-shell* demonstraram atividade superior a Pt/C.

Combinando Co e Pt, Do et al. (2007) e Lin et al. (2013) prepararam catalisadores *core-shell* com atividade para a RRO aproximadamente 2 vezes maior que Pt/C e, além disso, apresentando maior durabilidade de operação.

Utilizando trietil borohidreto de lítio como agente redutor, Duan et al., 2013 produziram núcleos de Ni que posteriormente foram recobertos com Pt através da redução de seu precursor com tetrahidrofurano, proporcionando, dessa forma, catalisadores de Ni@Pt/C. Nos testes para a redução de O<sub>2</sub>, os catalisadores sintetizados demonstraram atividade até 3 vezes superior à Pt/C.

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

Deste modo, ressalta-se que diferentes combinações M<sub>core</sub>@Pt<sub>shell</sub>/C (onde M = Co, Ni, Fe, Cu, Ru, Sn, Au) podem ser obtidas por este método. Além daquelas relacionadas anteriormente, podem ser destacadas outras combinações de catalisadores com estrutura do tipo *core-shell* produzidos pela redução sequenciada, tais como: Au@Pt/C, Co@Pt/C; SnO<sub>2</sub>@Pt/C, Cu@Pt/C, Ni@Pt/C, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Pt/C e Au@Pd/C (OEZASLAN, et al., 2013).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observa-se que a reação de redução de oxigênio é um parâmetro bastante importante para o desempenho de uma célula a combustível de eletrólito polimérico. A condição de possuir uma cinética lenta acarreta a necessidade da utilização de catalisadores constituídos por metais nobres, em especial, catalisadores à base de Pt. E tal fato faz com que esta tecnologia se torne menos acessível, o que conduz, portanto, à necessidade de desenvolvimento de catalisadores com quantidades de Pt cada vez menores.

Recentemente, observa-se que nanomateriais apresentando arquitetura do tipo *core-shell* (casca-núcleo) têm possibilitado a obtenção de catalisadores bastante eficientes na catálise da RRO. Verifica-se também que os principais métodos para obtenção de nanopartículas com este tipo de estrutura podem ser classificados, em suma, de acordo com as seguintes metodologias: 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. Ressalta-se que estas metodologias têm como objetivo alcançar nanomateriais contendo uma superfície rica em Pt, ao passo que é constituído interiormente por um metal menos nobre (exemplos: cobre, níquel, cobalto, rutênio, entre outros)

E, por fim, baseando-se em quantidade considerável de resultados obtidos por diferentes pesquisadores, nota-se que catalisadores com estrutura tipo *core-shell* têm demonstrado atividades em relação à RRO significativamente superiores quando comparados aos catalisadores de Pt pura, apesar de apresentarem quantidades inferiores deste metal nobre em sua composição. Estes resultados, por sua vez, tendem a possibilitar que a tecnologia dos dispositivos PEMFCs torne-se mais acessível.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas (PPGCEM-UFAM), 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

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

ALAYOGLU, S.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; EICHHORN, B. **Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen**. Nature Materials, vol. 7, pg. 333–338, 2008.

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, 112, pg. 1645-1649, 2008.

DO, J.-S.; CHEN, Y.-T.; LEE, M.-H. **Effect of thermal annealing on the properties of Co<sub>rich core</sub> – Pt<sub>rich shell</sub> /C oxygen reduction electrocatalyst**. Journal of Power Sources, 172, pg. 623–632, 2007.

DUAN, D.; LIU, S.; YANG, C.; ZHANG, Z.; HAO, X.; WEI, G.; LI, Y. **Electrocatalytic**

**performance of Ni<sub>core</sub>@Pt<sub>shell</sub>/C core-shell nanoparticle with the Pt in nanoshell.** International Journal of Hydrogen Energy, 38, pg. 14261-14268, 2013.

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

HOLTON, O. T.; STEVENSON, J. W. **The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells.** Platinum Metals Review, 57, n. 4, pg. 259-271, 2013.

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

KRISTIAN, N.; YU, Y.; LEE, J.-M.; LIU, X.; WANG, X. **Synthesis and characterization of Co<sub>core</sub>-Pt<sub>shell</sub> electrocatalyst prepared by spontaneous replacement reaction for oxygen reduction reaction.** Electrochimica Acta, 56, pg. 1000-1007, 2010.

LEE, J.; JEONG, B.; OCON, J. D. **Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies.** Current Applied Physics, 13, pg. 309-321, 2013.

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, Volume 2015, pg. 1-20.

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, 223, pg. 190-198, 2013.

LIU, L.; SAMJESKE, G.; NAGAMATSU, S.-I.; SEKIZAWA, O.; NAGASAWA, K.; TAKAO, S.; IMAIZUMI, Y.; YAMAMOTO, T.; URUGA, T.; IWASAWA, Y. **Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity and Characterization of Pt-Pd/C Bimetallic Fuel Cell Catalysts with Pt-Enriched Surfaces in Acid Media.** The Journal of Physical Chemistry C, 116, pg. 23453-23464, 2012.

MA, Y.; ZHANG, H.; ZHONG, H.; XU, T.; JIN, H.; GENG, X. **High active PtAu/C catalyst with core-shell structure for oxygen reduction reaction.** Catalysis Communications, 11, pg. 434-437, 2010.

MANI, P.; SRIVASTAVA, R.; STRASSER, P. **Dealloyed Pt-Cu Core-Shell Nanoparticle**

**Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes.** The Journal Physical Chemistry C, 112, pg. 2770–2778, 2008.

MANI, P.; SRIVASTAVA, R.; STRASSER, P. **Dealloyed binary PtM<sub>3</sub> (M = Cu, Co, Ni) and ternary PtNi<sub>3</sub>M (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells.** Journal of Power Sources, 196, pg. 666-673, 2011.

MAYRHOFER, K. J. J.; JUHART, V.; HARTL, K.; HANZLIK, M.; ARENZ, M. **Adsorbate-Induced Surface Segregation for Core–Shell Nanocatalysts.** Angewandte Chemie, 48, pg. 3529–3531, 2009.

OEZASLAN, M.; HASCHÉ, F.; STRASSER, P. **Pt-Based Core–Shell Catalyst Architectures for Oxygen Fuel Cell Electrodes.** The Journal of Physical Chemistry Letters, 4, pg. 3273–3291, 2013.

PUPO, M. M. de S. **Síntese de Nanopartículas Casca-Núcleo de Rh<sub>x</sub>@Pt<sub>y</sub> e Sn<sub>x</sub>@Pt<sub>y</sub> para a Eletrooxidação de Glicerol Em Meio Ácido.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – PEP. Universidade Tiradentes – UNIT. Aracaju–SE, 2014.

PUPO, 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, 45, pg. 139–150, 2015.

QU, J.; LIU, H.; YE, F.; HU, W.; YANG, J. **Cage-bell structured Au-Pt nanomaterials with enhanced electrocatalytic activity toward oxygen reduction.** International Journal of Hydrogen Energy, 37, pg. 13191–13199, 2012.

RAMOS-SANCHEZ, G.; PRASERTHDAM, S.; GODINEZ-SALOMON, F.; BARKER, C.; MOERBE, M.; CALDERON, H. A.; LARTUNDO, L. A.; LEYVA, M. A.; SOLORZA-FERIA, O.; BALBUENA, P. B. **Challenges of Modelling Real Nanoparticles: Ni@Pt Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction.** Physical Chemistry Chemical Physics, 42, pg. 1-19, 2015.

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

SARKAR, A.; MANTHIRAM, A. **Synthesis of Pt@Cu Core–Shell Nanoparticles by Galvanic Displacement of Cu by Pt<sup>4+</sup> Ions and Their Application as**

**Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells.** The Journal of Physical Chemistry C, 114, pg. 4725–4732, 2010.

SASAKI, K.; MO, Y.; Wang, J. X.; BALASUBRAMANIAN, M.; URIBE, F.; McBREEN, J.; ADZIC, R. R. **Pt submonolayers on metal nanoparticles–novel electrocatalysts for H<sub>2</sub> oxidation and O<sub>2</sub> reduction.** Electrochimica Acta, 48, pg. 3841–3849, 2003.

SHAO, M.; CHANG, Q.; DODELET, J.-P.; CHENITZ, R. **Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction.** Chemical Reviews, vol. 116, n. 6, pg. 3594–3657, 2016.

SILVA, J. C. M.; DE SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; TEIXEIRA NETO, E.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. **Ethanol oxidation reactions using SnO<sub>2</sub>@Pt/C as an electrocatalyst.** Applied Catalysis B: Environmental, 99, pg. 265–271, 2010.

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

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

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

XU, Y.; CHEN, L.; WANG, X.; YAO, W.; ZHANG, Q. **Recent Advances in Noble Metal Based Composite Nanocatalysts: Colloidal Synthesis, Properties, and Catalytic Applications.** Nanoescale, 7, pg. 10559–10583, 2015.

ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; HANSON, J.; ADZIC, R. R. **Platinum Monolayer on Nonnoble Metal - Noble Metal Core - Shell Nanoparticle Electrocatalysts for O<sub>2</sub> Reduction.** The Journal of Physical Chemistry B, 109, pg. 22701–22704, 2005.

ZHANG, J.; MO, Y.; VUKMIROVIC, M. B.; KLIE, R.; SASAKI, K.; ADZIC, R. R. **Platinum Monolayer Electrocatalysts for O<sub>2</sub> Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles.** The Journal Physical Chemistry B, 108, pg. 10955–10964, 2004.