

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

MAKSON RANGEL DE MELO RODRIGUES

**PREPARO DE NANOESTRUTURAS DE AgPt OCAS RESISTENTES AO METANOL
EM CÁTODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

São Luís – MA

2022

MAKSON RANGEL DE MELO RODRIGUES

**PREPARO DE NANOESTRUTURAS DE AgPt OCAS RESISTENTES AO METANOL
EM CÁTODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia

São Luís – MA

2022

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

Rangel de Melo Rodrigues, Makson.

Preparo de nanoestruturas de AgPt ocas resistentes ao metanol em cátodos de células a combustível / Makson

Rangel de Melo Rodrigues. - 2022.

62 p.

Orientador(a): Marco Aurélio Suller Garcia.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Células a combustível de metanol direto. 2. Nanocascas de AgPt. 3. Reação de oxidação do metanol. 4. Reação de redução de oxigênio. I. Aurélio Suller Garcia, Marco. II. Título.

MAKSON RANGEL DE MELO RODRIGUES

**PREPARO DE NANOESTRUTURAS DE AgPt OCAS RESISTENTES AO METANOL
EM CÁTODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

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

Aprovada em: 21/09/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia (Orientador)
Departamento de Química / CCET - UFMA

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima
Departamento de Química / CCET - UFMA

Prof. Dr. Pedro Miguel Vidinha Gomes
Departamento de Química / USP

Dedico a Manoel Bezerra de Melo Rodrigues (*in memoriam*), meu Tio, por ser modelo de força e perseverança. Jamais te esquecerei.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, e todas as bênçãos concedidas diariamente.

À minha esposa Marcela Rodrigues, que sempre esteve do meu lado, com todo o seu apoio, compreensão, e motivação.

Agradeço a meus filhos, João e Vivian, pelos risos e abraços, pelos carinhos diários. Vocês tornaram essa jornada muito mais significativa, é por vocês.

A minha família, que sempre esteve presente em todos os momentos, principalmente nas adversidades. Em especial, às minhas mães, Antonia Bezerra, Maria das Graças e Maria dos Reis, amo muito vocês.

Agradeço à João Rodrigues Filho, Antonia França e Cristina França, pela acolhida, paciência e suporte em toda a minha estadia em São Luís-MA.

Aos amigos Hugo Reis, Vando Cesário, João Darlon, Agustinho Rodrigues, Matheus Castro, Willame Castro, Pedro Almir, Álvaro Carvalho, Rafael Ferreira e Antonio Carlos. Amigos estes os quais lembrarei por toda minha vida.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia, o qual além da orientação me conferiu grande estímulo durante todo o trabalho. Agradeço sua compreensão, e principalmente por sua amizade. O conhecimento que foi compartilhado comigo durante essa jornada foi transformador.

Aos meus colegas de curso, Marcelino Santos do Rosário, Raissa Soares Penha Ferreira, Charbel Nagib Mouchrek, Mayane Sousa Carvalho, Francisco Fernandes da Silva Cruz, por todos os momentos vividos, pelas alegrias, pelas dificuldades que juntos passamos e que conseguimos vencê-las. Em especial, à Fellipe dos Santos Pereira, você merece todo o sucesso do mundo, meu amigo.

Ao Laboratório de Eletroquímica (LELQ) da UFMA, professores e alunos pelo conhecimento compartilhado. À Mesaque Carvalho França, por sua amizade, ensinamentos e por ter contribuído com o meu desenvolvimento dentro deste programa de mestrado. Ao Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior, pela colaboração científica. Ao Prof. Dr. Iranaldo Santos da Silva, pela amizade. Ao Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka, pela confiança e cooperação. Ao Prof. Dr. Roberto Batista Lima, pela colaboração científica e por sempre se dispor a ajudar. Grato a todos

Aos colegas de Laboratório, Weliton Fonseca, Jhonatam Pinheiro, Matheus Fernandes, Karol Evelin, Eleilde Oliveira, Profa. Dra. Luiza Dantas, Profa. Dra. Illanna

Campelo, Gilvana Siqueira, Mateus Garcez, Carlos Eduardo, Gustavo Diniz, Geysel Ribeiro, Sayna Peixoto e Isael Pereira, pelo acolhimento e bons momentos.

Aos colegas Rayse Machado Ferreira, Felipe Anchieta e Silva, Augusto César Azevedo Silva, Hector Aguilar Vitorino, Thenner Silva Rodrigues pela colaboração científica.

A todos os professores que durante toda a minha vida contribuíram para minha formação. Em especial, ao Prof. Dr. José Sebastião Cidreira Vieira e à Profa. Dra. Davina Camelo Chaves, agradeço por todo o conhecimento, experiências e vivência compartilhada comigo.

Ao Instituto Federal do Maranhão, pela oportunidade de qualificação. Aos amigos do *Campus Zé Doca*, Vera Rejane, Elaine Dourado, Taffarel Moraes, Fábio Henrique, Francisco Fábio, Jefferson Santos, Luzilene Rosas, Mailson Martinho, Taciano Pessoa, Rogério Santos, pela compreensão, parceria e ajuda.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos vocês meu muito obrigado.

“Ninguém nasce odiando outra pessoa pela cor de sua pele, por sua origem ou ainda por sua religião. Para odiar, as pessoas precisam aprender, e se podem aprender a odiar, elas podem ser ensinadas a amar.”

(Nelson Mandela)

RESUMO

A manipulação a nível atômico de catalisadores é uma ferramenta versátil no controle de diversas propriedades do material, permitindo melhorar o seu desempenho em aplicações de interesse. Aqui, o foco principal foi propor um catalisador que pudesse ser utilizado como modificador de eletrodos de carbono vítreo, com potencial utilização em dispositivos alternativos de energia. Com base em simulações teóricas, desvendou-se o melhor sistema nanométrico para obter um sistema ativo para a Reação de Redução de Oxigênio (RRO) com alta tolerância ao metanol, visto que o efeito *crossover* (passagem do metanol de um eletrodo a outro) acontece rotineiramente durante a operação de Células a Combustível de Metanol Direto (Direct Methanol Fuel Cells – DMFCs). Descobriu-se que a interação do oxigênio é significativamente mais favorável na superfície das nanocascas (materiais vazios) de AgPt, dificultando a Reação de Oxidação do Metanol (ROM) que pode acontecer. A esse processo foi creditada a aleatoriedade da disposição atômica de Ag e Pt, diminuindo o arranjo de três sítios de Pt vizinhos. Experimentalmente, prepararam-se as nanocascas por substituição galvânica e estas foram imobilizadas em sílica, o que permitiu uma estabilidade significativa após 1000 ciclos catalíticos. Além disso, a alta área superficial das nanocascas promoveu alta condutividade, mesmo considerando a imobilização do material em sílica. Importante salientar que o sistema produziu um mecanismo de RRO de 4 elétrons com apenas 1,0% em massa de carga de Pt e, mesmo com um cinética menor quando comparado ao catalisador comercial Pt/C (20,0% em massa de Pt), o sistema mostrou alta tolerância ao efeito *crossover*.

Palavras-chave: nanocascas de AgPt, reação de oxidação do metanol, reação de redução de oxigênio, células a combustível de metanol direto.

ABSTRACT

The maneuvering of catalysts at an atomic level is a versatile tool to control different properties, improving performance in applications of interest. Here, the main focus was to propose an energy device that could be used as a modifier of glassy carbon electrodes, with potential for use in alternative devices. Based on theoretical simulations, we found the best nanometric system to obtain an active system for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) with a high tolerance to methanol (once the crossover effect - passage of methanol from one electrode to the other) happens routinely during the operation of Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs). It was found that the interaction of oxygen is significantly more favorable in nanoshells of AgPt (empty materials), hampering the Methanol Oxidation Reaction (ROM) that can take place. This process was credited to the randomness of the arrangement of the atoms, lowering the possibility of three adjacent Pt sites. Nanoshells were prepared using a galvanic replacement approach and immobilized on silica, allowing remarkable stability after 1000 catalytic cycles. In addition, the high surface of the nanoshells promoted a high conductivity, even considering the immobilization of the material in silica. Notably, the system produced a 4-electron RRO mechanism with only 1.0 wt% Pt charge, and even with significantly lower kinetics when compared to the commercial Pt/C 20.0 wt% Pt, the system showed high tolerance to the crossover effect.

Keywords: AgPt nanoshells, methanol oxidation reaction, oxygen reduction reaction, direct methanol fuel cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Características que podem aumentar a atividade catalítica de NPs. Imagem disponível no trabalho publicado por Ryczkowski, 2011 [20].	18
Figura 2. Pilares que sustentam os conceitos necessários para a preparação de um nanocatalisador com interior vazio [21].	19
Figura 3. Diferentes formas de nanocristais metálicos. Imagem disponível no trabalho publicado por Geonmonond, 2018 [25].	20
Figura 4. Nanoestruturas bimetálicas contendo interiores vazios (nanocascas), produzidas a partir de nanoesferas de Ag como <i>templates</i> de sacrifício na reação de substituição galvânica com íons PtCl_6^{2-} .	22
Figura 5. Célula a combustível de metanol direto. Imagem disponível no trabalho publicado por Mosińska, 2020 [41].	23
Figura 6. Esquema simplificado para eletro-oxidação de metanol. [52]	24
Figura 7. Instrumentos para os ensaios eletroquímicos; A - microcomputador; B - potenciostato Autolab PGSTAT 302N; C - controlador; D - motor rotatório; E - célula eletroquímica.	31
Figura 8. Célula eletroquímica de 2 compartimentos, interligados por meio de um capilar do tipo Luggin, utilizada nos ensaios eletroquímicos. A – eletrodo de trabalho; B – eletrodo auxiliar; C – eletrodo de referência; D – Tubo de alimentação de gás; E - capilar de Luggin.	31
Figura 9. Deposição da suspensão dos eletrocatalisadores, AgPt/SiO_2 e Pt/C , sobre o eletrodo de trabalho (CV).	32
Figura 10. Caminho de reação correspondente à interação das cascas de AgPt com as moléculas de oxigênio e metanol. No estágio 1 estão representados os produtos típicos da RRO; no estágio 2 observa-se o estado de transição da ROM; no estágio 3, a oxidação do metanol a ácido fórmico (HCOOH) está representada. Na imagem, as esferas de cor rosa correspondem aos átomos de Pt e as de cor cinza aos átomos de Ag.	35
Figura 11. Esquema das três etapas sequenciais para a preparação do eletrocatalisador: (A) síntese das esferas Ag, (B) obtenção das nanocascas de AgPt , e (C) eletrocatalisador AgPt/SiO_2 .	36

Figura 12. (A) MET, (B-C) HRTEM, (D-E) mapeamento químico, e (F) FEG-MEV do electrocatalisador AgPt/SiO ₂	37
Figura 13. Espectro XPS de baixa resolução do electrocatalisador AgPt/SiO ₂	39
Figura 14. Espectros XPS de alta resolução do electrocatalisador AgPt/SiO ₂ de A) Ag e B) Pt.	40
Figura 15. Curva VC para o electrocatalisador AgPt/SiO ₂ obtido em uma faixa de potencial de -0,8 a 1,0 V em solução KOH 0,1 M saturada com N ₂ , $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	41
Figura 16. A) Curvas de polarização para RRO sobre o electrocatalisador AgPt/SiO ₂ em solução KOH 0,1 mol L ⁻¹ saturada com O ₂ , $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, adquiridas em diferentes taxas de rotação. B) Gráficos de K-L (dados extraídos das curvas de polarização).....	42
Figura 17. Diagrama de Tafel para os eletrodos Pt/C e AgPt/SiO ₂ , em KOH 0,1 mol L ⁻¹ saturado em O ₂ . Dados extraídos da curva de polarização a $f = 1600 \text{ rpm}$	43
Figura 18. A) Diagrama de Nyquist para eletrodos modificados com Pt/C e AgPt/SiO ₂ . B) Cronoamperometria do electrocatalisador em -0,172 V vs. Ag/AgCl, KCl (3M).	44
Figura 19. Comparação do efeito crossover entre AgPt/SiO ₂ e electrocatalisadores Pt/C abaixo de 0,5 M de concentração de metanol.	45
Figura 20. Curvas de polarização RRO registradas no AgPt/SiO ₂ em concentrações variáveis de metanol (0,5; 1,0 e 2,0 M) Condições da RRO: $\omega = 1600 \text{ rpm}$; $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; saturação com O ₂ ; 0,1 M solução KOH.	46
Figura 21. Potencial vs. Concentração de metanol para os eletrodos modificados com Pt/C e AgPt/SiO ₂	47
Figura 22. Curvas de polarização para a RRO dos electrocatalisadores AgPt/SiO ₂ e Pt/C ($\omega = 1600 \text{ rpm}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, solução KOH 0,1 M saturada com O ₂).	48
Figura 23. Curvas de polarização para a RRO obtidas antes e após 1000 ciclos de 0,1 a -1,3 V vs. Ag/AgCl (3M KCl) sob 0,1 mol L ⁻¹ KOH saturado com O ₂ a uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1}	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem de átomos na superfície de uma nanopartícula metálica em função do aumento do número total de átomos e camadas, do número de átomos na superfície e seu diâmetro médio [17, 18].	17
Tabela 2. Materiais e reagentes utilizados	28

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

NPs	Nanopartículas
RRO	Reação de Redução de Oxigênio
ROM	Reação de Oxidação de metanol
FEG-SEM	<i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy</i> – Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão por Campo
DMFCs	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> – Célula a combustível de metanol direto
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> – Microscopia Eletrônica de Transmissão
HRTEM	<i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
HAADF	<i>High-Angle Annular Dark Field</i> – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Campo Escuro Anular de Alto Ângulo
EDX	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
XPS	<i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i> – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X
MSR	<i>Modulated Speed Rotator</i> – rotor de velocidade modulada
CV	Carbono Vítreo
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy</i> – Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Nanopartículas Metálicas	16
1.2 Controle Estrutural e Composicional: Nanoengenharia na Catálise	18
1.3 Síntese de Nanomateriais Contendo Interiores Vazios ou Polimetálicos	21
1.4 Aplicações de Materiais Ocos em Reação de Redução de Oxigênio	22
2. OBJETIVOS	26
2.1 Objetivo Geral	26
2.2 Objetivos Específicos	26
3 EXPERIMENTAL	28
3.1 Materiais e reagentes	28
3.2 Detalhes computacionais	28
3.3 Preparação do eletrocatalisador	29
3.3.1 Síntese de nanoesferas de Ag	29
3.3.2 Síntese de nanocascas AgPt	29
3.3.3 Imobilização de nanocascas de AgPt em SiO ₂ (1% wt Pt)	29
3.4 Caracterização do eletrocatalisador	29
3.4.1 Microscopia eletrônica	29
3.5 Experimentos eletroquímicos	30
3.5.1 Equipamentos	30
3.5.2 Célula Eletroquímica	31
3.5.3 Preparação do eletrodo de trabalho	32
3.5.4 Medidas eletroquímicas	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Simulação computacional do efeito <i>crossover</i> e mecanismos de RRO	34
4.3 Caracterização física e química do eletrocatalisador	36
4.3.1 Caracterização por Microscopia eletrônica	36
4.3.2 Caracterização por ICP-OES	38

4.3.3 Caracterização por XPS	38
4.4 Caracterização eletroquímica do eletrocatalisador	40
5 CONCLUSÕES.....	50
6 REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanopartículas Metálicas

Nanoestruturas metálicas apresentam propriedades químicas, eletrônicas, magnéticas e ópticas singulares, o que possibilita novas aplicações em áreas como a catálise, eletrônica, armazenamento de informação, medicina, e plasmônica [1-10]. As nanoestruturas metálicas podem ser definidas como estruturas com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (entre 1 e 99 nm).

Na catálise, área de grande interesse industrial, as nanopartículas (NPs) metálicas tornaram-se importantes devido à ampla razão entre área superficial e volume que apresentam [11], o que possibilita um maior número de átomos na superfície, menor número de coordenação superficial – que corresponde ao número de átomos ao redor de um determinado átomo – e maior energia, tornando sua superfície muito mais reativa. Um exemplo típico desse fenômeno é o ouro, que apresentou atividades catalíticas excepcionais quando preparado na forma de NPs [12, 13]. Atualmente, é usado em diversas reações catalíticas, como carreador de medicamentos, tratamento de doenças, como agente de imagem, entre outros [14].

Dito isso, é evidente que o tamanho das NPs importa. Assim, sabe-se que o aumento do número de átomos na partícula causa uma alteração dos níveis de energia destes, levando à formação de bandas de energia [15, 16]. Portanto, alterações estruturais nanométricas podem facilitar a condução eletrônica de um determinado metal, seja mono-, bi-, ou trimetálico (sinergia entre metais diferentes) ou transformar um material que é condutor em seu estado *bulk* (não nanométrico) em um semiconductor, o que pode ser interessante para processos catalíticos. A diferença de energia nesses casos é $E/2N$ (E é a largura da banda de energia e N é o número de átomos). A **Tabela 1** mostra as relações entre porcentagem de átomos na superfície de uma nanopartícula metálica em função do número total de átomos e camadas.

Tabela 1. Porcentagem de átomos na superfície de uma nanopartícula metálica em função do aumento do número total de átomos e camadas, do número de átomos na superfície e seu diâmetro médio [17, 18].

Camadas	Número total de átomos	Número de átomos na superfície	Átomos na superfície (%)	Diâmetro médio (nm)
1	13	12	92	1.1
2	55	42	76	1.6
3	147	92	63	2.2
4	309	162	52	2.7
5	561	252	45	3.3

É possível observar que um aumento na porcentagem de átomos na superfície pode ser obtido à medida que o tamanho das NPs diminui. Assim, como discutido anteriormente, a relação superfície e volume de nanoestruturas metálicas é a origem de uma série de propriedades únicas, especialmente a reatividade química que serve de base para catálise [19]. Além disso, vale ressaltar que o número total de átomos (segunda coluna da **Tabela 1**) é conhecido como “número mágico”. Isso significa que uma nanoestrutura esférica formada por 13 átomos tem tendência a ter um diâmetro médio de 1.1 nm (quinta coluna da **Tabela 1**), e uma de 55 átomos tende a ter um diâmetro de 1,6 nm, e assim sucessivamente. Portanto, é possível fazer uma relação quase direta entre o diâmetro de uma nanoestrutura e o número que átomos que a compõe.

Em função da diminuição do tamanho das partículas metálicas, algumas outras características das nanoestruturas também podem influenciar a atividade catalítica. Algumas características são: comportamento não metálico de pequenas partículas (efeito quântico de tamanho), presença de elevadas quantidades de átomos de baixa coordenação localizados em defeitos superficiais como cantos (*corners*), terraços (*terraces*), arestas (*edges*), alteração axial na orientação do crescimento de uma nanopartícula (*kinks*) e degraus (*steps*), como vistos na **Figura 1**, entre outros parâmetros [20].

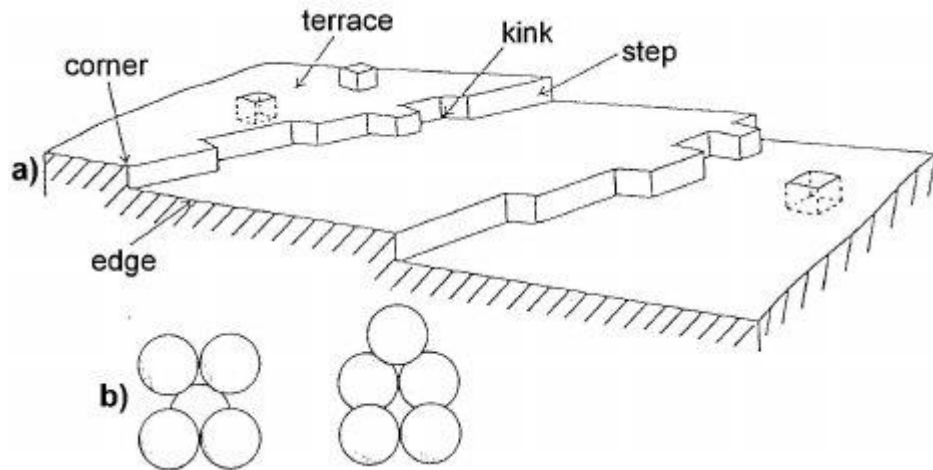


Figura 1. Características que podem aumentar a atividade catalítica de NPs. Imagem disponível no trabalho publicado por Ryczkowski, 2011 [20].

1.2 Controle Estrutural e Composicional: Nanoengenharia na Catálise

A síntese de partículas metálicas com formas e tamanhos controlados é fundamental para aplicações catalíticas em reações sensíveis à estrutura porque as velocidades dependem significativamente da orientação dos planos cristalinos preferencialmente expostos. Ao conseguir estruturar essas NPs, é possível obter catalisadores metálicos que apresentem um aumento na seletividade dos sistemas reacionais nos quais são aplicados, possibilitando estudar os principais parâmetros que influenciam o desempenho catalítico. Sendo que a redução de tamanho leva a um aumento de área, permitindo assim um acréscimo na eficiência catalítica.

Nesse contexto, podemos pensar na síntese um material oco, foco desse trabalho, de acordo com a **Figura 2**. Primeiramente, a escolha dos precursores com os quais o nanocatalisador será formado, e a proporção ideal entre esses materiais para que seja alcançada a maior sinergia possível. Então, quando os nanomateriais ocos estão prontos, há um aumento significativo da área superficial e, portanto, de economia atômica e razão superfície/volume. A preparação desses materiais ocos leva a formação de paredes porosas e ultrafinas, as quais permitem fluxo de moléculas, disponibilizando tanto a superfície externa do nanocatalisador quanto a superfície interna como sítios catalíticos [21].

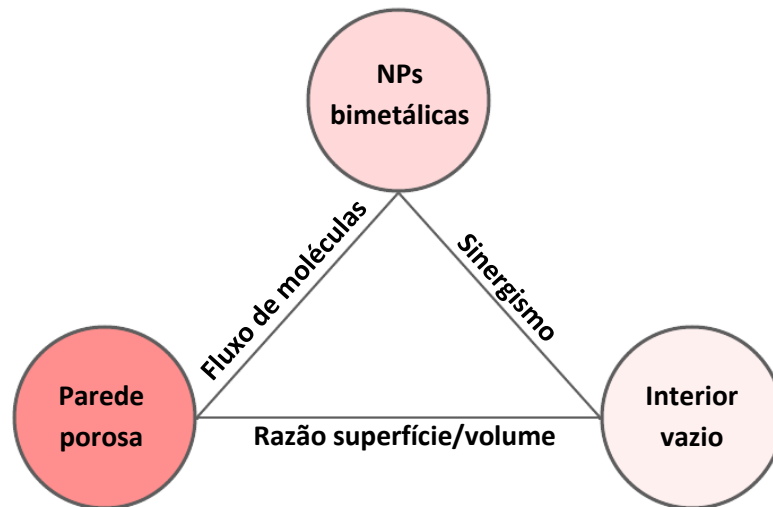


Figura 2. Pilares que sustentam os conceitos necessários para a preparação de um nanocatalisador com interior vazio [21].

Existem duas abordagens básicas empregadas na síntese de NPs metálicas. A primeira é a abordagem *top-down* (de cima para baixo) [22, 23], na qual são empregados materiais macroscópicos e técnicas avançadas, como o *sputtering*, visando diminuir sucessivamente as dimensões do material ou incorporar recursos em nanoescala [22, 23]. O segundo método baseia-se na abordagem *bottom-up* (de baixo para cima), na qual as nanoestruturas são obtidas utilizando átomos, íons ou pequenas moléculas como os blocos de construção. Essa abordagem ganhou enorme atenção, pois geralmente é mais barata e pode ser controlada manipulando parâmetros experimentais. Além disso, é uma técnica que apresenta grandes possibilidades de atingir escala industrial [22, 23].

Dentro desse contexto, escolher bem o método de síntese é importante, pois define as características físico-químicas do material, que refletirão em usos avançados. O conjunto de processos de controle em nanoescala de materiais chama-se nanoengenharia. Assim, as propriedades de um nanomaterial metálico são determinadas por parâmetros que incluem tamanho, forma, composição e estrutura (sólido ou vazio) [18]. Portanto, as propriedades podem ser ajustadas através do controle sobre estes fatores, abrindo a possibilidade do *design* de nanomateriais apresentando desempenho otimizado para uma aplicação de interesse (**Figura 3**) [25]. Por causa disso, a síntese de nanoestruturas metálicas com tamanho e forma controlados (tal como esferas, cubos, fios, bastões, etc.) tem sido intensamente pesquisada nos últimos anos [1].

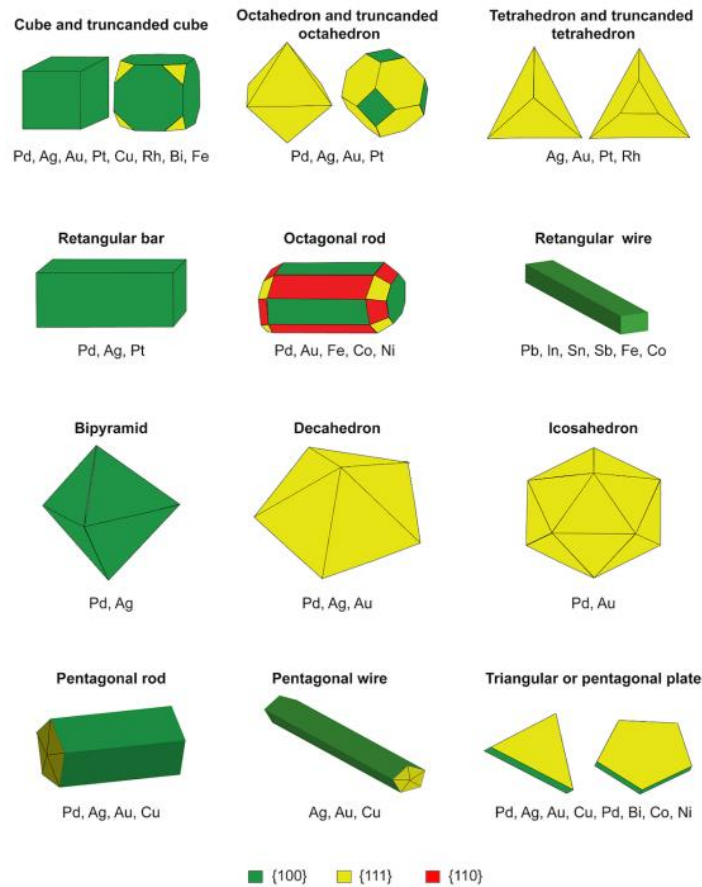


Figura 3. Diferentes formas de nanocristais metálicos. Imagem disponível no trabalho publicado por Geonmonond, 2018 [25].

Sendo assim, a atividade e a seletividade de um catalisador serão determinadas pela sua estrutura de superfície, e isso pode ser chamado de relação estrutura-atividade. Além do tamanho, a morfologia das partículas também é um fator crucial que se afina com a superfície do catalisador. NPs com diferentes formas expõe facetas cristalográficas que diferem em sua densidade de empacotamento de átomos (número de coordenação), e diferentes estados dos átomos que constituem a faceta exposta. Tais diferenças estruturais oferecem configuração de ligação diferente para moléculas de reagentes e produtos, fornecendo diferentes locais de adsorção, tornando cada faceta única quando comparada a outras.

Assim, nos últimos anos têm-se estudado muito a utilização de *templates* preparados com metais baratos, como a prata, que não só oferecem a disposição facetas específicas, mas também servem como molde para a síntese de materiais controlados com metais mais caros, e que, portanto, devem ser utilizados em menor quantidade. Além disso, podem-se conseguir materiais ocos, que apresentam um confinamento quântico especial, que impactará diretamente em suas aplicações.

1.3 Síntese de Nanomateriais Contendo Interiores Vazios ou Polimetálicos

A atividade catalítica de uma nanoestrutura pode ser otimizada e/ou melhorada significativamente quando mais de um metal é incorporado, devido ao sinergismo entre os metais e maior controle sobre a estrutura e composição química de sua superfície.

Um método simples e acessível para a síntese de nanoestruturas vazias baseia-se na utilização de um *template* no qual o material de interesse é depositado. Então, o *template* é removido em uma etapa posterior, permitindo a síntese de um material oco [24]. Os *templates* mais empregados nessa abordagem são microesferas de sílica e polímeros (poliestireno) com diâmetros superiores a 200 nm, devido à facilidade de sua síntese e uniformidade. Entretanto, essa abordagem, normalmente, se limita à obtenção de materiais esféricos de tamanhos grandes (> 200 nm), uma vez que esses *templates*, quando sintetizados com tamanhos menores ou morfologias outras que não as esféricas, não apresentam controle satisfatório, tanto no tamanho quanto na forma. Além disso, a necessidade do pós-tratamento para a remoção do *template* emprega solventes ou reagentes perigosos (como o HF, no caso da sílica), aumentando a possibilidade de deformação estrutural e incorporação de impurezas no produto.

Apesar da existência de vários protocolos para a síntese de NPs monometálicas com tamanhos uniformes, a obtenção de nanoestruturas bimetálicas com controle fino sobre tamanho, morfologia e composição ainda permanece desafiadora. As metodologias de síntese empregadas atualmente, por exemplo, são baseados na co-redução, co-decomposição térmica, e crescimento por semente (*seeded-growth*, em que um nanocristal metálico é empregado como *template* para nucleação e crescimento de outro metal) [18, 26, 28-30]. Entretanto, muitas metodologias descritas para a síntese de nanoestruturas metálicas e bimetálicas empregam solventes orgânicos, reagentes de elevada toxicidade e envolvem reações em temperaturas relativamente elevadas [29, 31-33]. Para superar esta limitação, algumas metodologias têm sido desenvolvidas para a obtenção de nanoestruturas metálicas vazias com dimensões < 100 nm, dentre as quais podemos citar a dissolução química e a utilização de *nanotemplates* [34, 35]. Na dissolução química, o interior de uma nanoestrutura metálica é dissolvido de maneira controlada. A utilização de *nanotemplates*, por sua vez, consiste na utilização de nanoestruturas uniformes como *templates* sobre os quais o material de interesse é depositado sobre sua superfície. Então, uma reação de substituição galvânica é realizada, permitindo a síntese de um material oco e estável.

Na reação de substituição galvânica, a diferença no potencial eletroquímico de

redução entre um metal empregado como *template* de sacrifício (M) e íons de outro metal presente em solução (X^{n+}) constitui a força direcionadora da reação, isto é, a oxidação e dissolução do *template* metálico (componente menos nobre) acompanhado pela redução dos íons metálicos presentes em solução (componente mais nobre) e sua deposição sobre a superfície do *template* de sacrifício (**Figura 4**). Nesta rota, a morfologia do material final pode ser manipulada através da utilização de *templates* de sacrifício com diferentes morfologias e através do controle da extensão de reação entre *templates* de sacrifício e íons metálicos em solução (razão molar entre M e X^{n+}) [36].

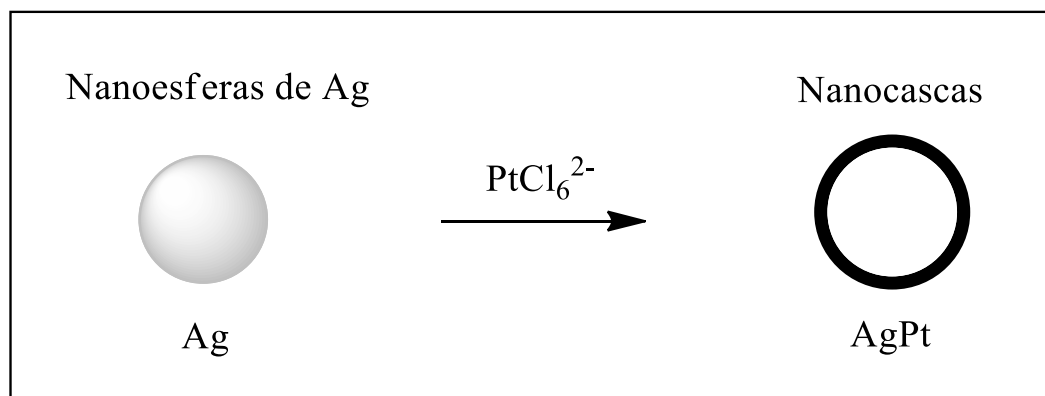


Figura 4. Nanoestruturas bimetálicas contendo interiores vazios (nanocascas), produzidas a partir de nanoesferas de Ag como *templates* de sacrifício na reação de substituição galvânica com íons PtCl_6^{2-} .

Assim, esse método é termodinamicamente favorável, não necessita de condições especiais, é realizado em pressão atmosférica, e apresenta grande versatilidade de síntese morfológica. Além disso, dada sua configuração, em que dois metais ficam dispostos aleatoriamente, a aplicação em processos catalíticos avançados é muito incentivada.

1.4 Aplicações de Materiais Ocos em Reação de Redução de Oxigênio

A reação de RRO tem atraído grande interesse devido à sua presença e potencialidade em reações de corrosão, combustão, conversão e processos de armazenamento de energia [37]. A reação pode apresentar uma ou mais etapas elementares no mecanismo reacional, dependendo de sua aplicação. No contexto de células a combustível, a RRO em soluções aquosas em meio básico e meio ácido ocorre por dois mecanismos gerais já conhecidos [38].

O primeiro envolve a transferência de quatro elétrons, no qual o O_2 é completamente reduzido a H_2O . O segundo abrange a transferência de dois elétrons, no qual o O_2 é parcialmente reduzido a H_2O_2 . As células a combustível apresentam um importante papel não apenas como dispositivos para produção de energia renovável, como também para a geração de energia em locais remotos e aplicações em equipamentos.

De fato, essa reação é altamente complexa do ponto de vista cinético/mecanístico, pois é uma reação lenta comparada a outras reações eletroquímicas, sendo influenciada por vários parâmetros. A Platina e ligas de Platina ainda são consideradas as melhores opções para a RRO, tanto em termos dos mais baixos sobrepotenciais, quanto em cinética de reação [39].

Uma célula a combustível de metanol direto (Direct Methanol Fuel Cell - DMFC) é um dispositivo onde a energia é gerada a partir do combustível metanol (**Figura 5**). Apesar de o metanol ser um líquido tóxico, existem diversas vantagens para o seu uso como combustível, podendo ser citadas: biodegradabilidade, baixo custo e alta densidade energética [40].

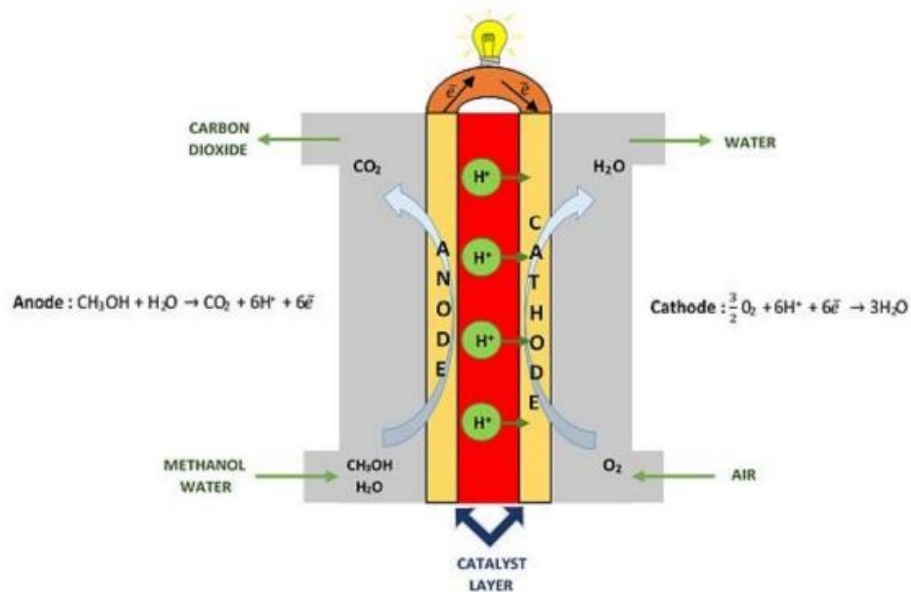


Figura 5. Célula a combustível de metanol direto. Imagem disponível no trabalho publicado por Mosińska, 2020 [41].

As células mais eficientes operam oxidando hidrogênio no ânodo e reduzindo oxigênio no cátodo. O desempenho da atividade de uma célula a combustível pode ser prejudicado por diversos motivos, podendo destacar: baixa atividade dos eletrocatalisadores, envenenamento no ânodo por intermediários fortemente adsorvidos como o CO formados na oxidação do metanol, e a despolarização do cátodo da célula. Pesquisas estão sendo desenvolvidas para

obter eletrocatalisadores seletivos (tolerantes ao metanol), e que apresentem estabilidade sob condições operacionais. A tolerância ao metanol (efeito *crossover*) reduz o desempenho da célula, uma vez que a redução de oxigênio e a oxidação do metanol ocorrem simultaneamente, causando despolarização no cátodo da DMFC. Isso reduz a quantidade de oxigênio disponível para geração de corrente através da obstrução do canal de entrada do deste [42].

O mecanismo da reação de oxidação do metanol, tanto em ácido meio como em meio básico, é bastante complexo, incluindo além de várias etapas, vias paralelas que podem levar a formação de subprodutos que impedem a formação de CO_2 e a liberação de sítios ativos [43].

Korzeniewski et al. [44-46] sugeriram que o produto secundário predominante por via direta é o formaldeído. E que este requer tamanhos de conjuntos significativamente menores do que para a ocorrência por via indireta. Osawa et al. [47-49] por outro lado, utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho com realce de superfície, sugeriram que a via dupla prossegue por meio de formação de intermediários de formiato na superfície em potenciais superiores a 0,7 V (vs. RHE - *Reversible hydrogen electrode*) e subsequentemente oxidam para formar ácido fórmico em vez de formaldeído. Já Koper et al. [50-51] mostraram que o formaldeído e o ácido fórmico poderiam reagir um com o outro. A **Figura 6** apresenta um esquema simplificado que mostra as vias paralelas deste processo de oxidação, podendo ser aplicado tanto em meio ácido quanto em meio alcalino.

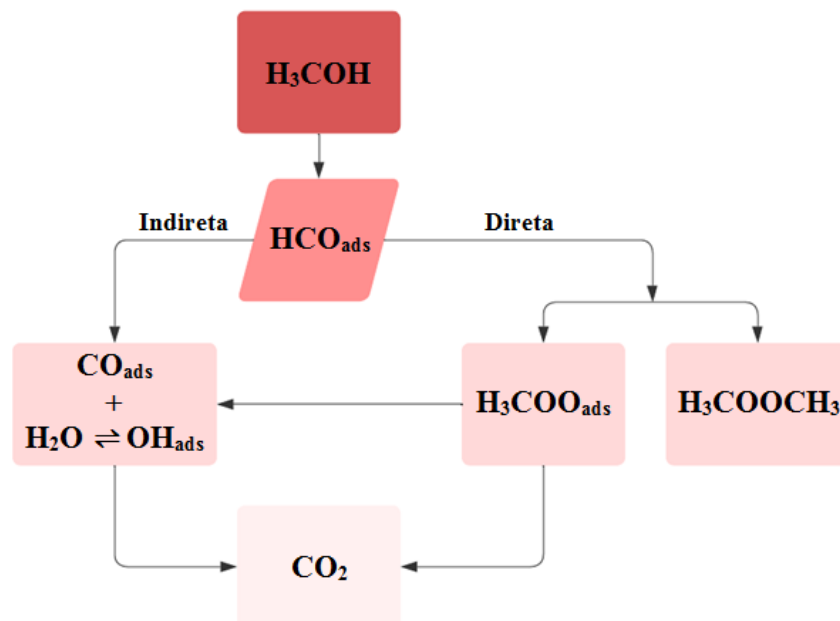


Figura 6. Esquema simplificado para eletro-oxidação de metanol. [52]

A ROM é lenta e requer sítios múltiplos ativos do catalisador para adsorção de CH_3OH e de sítios que possam doar espécies oxigenadas para dessorção dos resíduos de metanol adsorvidos [53,54].

Para a adsorção dissociativa do metanol são necessários vários sítios adjacentes de Pt livres e a presença de um segundo metal pode bloquear os sítios livres devido ao efeito de diluição, mas a adsorção do O_2 geralmente considerada como quimissorção dissociativa precisa apenas de dois sítios adjacentes e não é afetada pela presença do segundo metal [55].

O desenvolvimento de catalisadores eficientes, economicamente viáveis e não agressivos ao meio ambiente, é fundamental para obtenção de tecnologias capazes de otimizar estes processos. Estudos recentes mostram que nanocatalisadores consistindo de uma camada única de átomos de Pt sobre núcleos de NPs de outro metal ou ligas são capazes de alcançar maior atividade e estabilidade para RRO em comparação com Pt pura [56].

O conceito de monocamada contribui para um teor de Pt ultrabaixo, e a possibilidade de ajustar a atividade do material por meio de interações com diferentes suportes. Estas estruturas oferecem algumas vantagens sobre os seus homólogos sólidos: reduzem o consumo de material e os custos.

A aplicação de nanoestruturas ocas surge como uma alternativa promissora e isso se deve ao fato que esses materiais apresentam alta área metálica ativa por volume total de metal utilizado. Nas nanoestruturas ocas, tanto a superfície externa quanto a superfície interna da nanoestrutura podem servir de área metálica exposta para a reação. Diversos métodos, como a deposição química direta, a adsorção química na camada de superfície, e a substituição galvânica têm sido utilizados na síntese de nanoestruturas com interiores vazios [57]. Como a Pt é cara, abordagens que permitam maximizar seu desempenho catalítico (e assim reduzir a carga de Pt necessária no catalisador) são altamente desejáveis. Uma estratégia eficiente para maximizar a razão de carga de área ativa/Pt é baseada na dispersão de NPs de Pt sobre diferentes suportes de óxidos metálicos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar por cálculo teórico o potencial que nanoestruturas ocas (nanocascas) de AgPt poderiam ter no efeito *crossover*, que pode acontecer em células a combustível de metanol direto, e, a partir desse conhecimento, preparar e avaliar a estabilidade catalítica e seletividade de nanocascas de AgPt suportadas em sílica (AgPt/SiO₂) para aplicações em cátodos de DMFCs.

2.2 Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Utilizar o método *xTB* (*Extending Tight Binding*) para avaliar a atividade catalítica na RRO de nanocascas de AgPt e sua resistência ao efeito *crossover*;
- Preparar nanoesferas de Ag pelo método poliol;
- Preparar materiais bimetálicos de AgPt com interiores ocas (nanocascas) a partir das nanoestruturas feitas anteriormente, através do processo de substituição galvânica;
- Imobilizar as nanocascas em SiO₂, que embora não esteja entre os materiais mais condutores, promove uma grande estabilização das nanocascas;
- Estudar a atividade catalítica das nanoestruturas em RRO;
- Avaliar o efeito *crossover* em um meio rico em O₂, ou seja, avaliar a seletividade do material obtido;
- Caracterizar o eletrocatalisador obtido (assim como suas etapas sintéticas posteriores à síntese final, quando for o caso) através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão por Campo (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy* – FEG-SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy* – HRTEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão de Campo Escuro Anular de Alto Ângulo (*High-Angle Annular Dark Field* – HAADF), Mapeamento Químico por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy* - EDX) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

(X-ray photoelectron spectroscopy – XPS), Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy – ICP-OES*).

3 EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e reagentes

Os dados sobre os materiais e reagentes utilizados nos procedimentos experimentais estão descritos na tabela abaixo:

Tabela 2. Materiais e reagentes utilizados

MATERIAL/REAGENTE	FÓRMULA/PUREZA	MARCA
Nafion [®] 5%	-----	Sigma-Aldrich [®]
Pt/C Vulcan XC-72	-----	E-TEK
Ácido cloroplátinico hexahidratado	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 37,50\%$ base de Pt	Sigma-Aldrich [®]
Nitrato de prata	AgNO_3 , 99%	Sigma-Aldrich [®]
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 99,8%	Sigma-Aldrich [®]
Hidroquinona	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, 99%	Sigma-Aldrich [®]
Polivinilpirrolidona	PVP, M.W. 55,000 g mol^{-1}	Sigma-Aldrich [®]
Ácido clorídrico	HCl , 37%);	Sigma-Aldrich [®]
Sílica	(tamanho do poro 22 Å, 800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).	Sigma-Aldrich [®]
Álcool Metílico	CH_3OH	Merk [®]

3.2 Detalhes computacionais

As nanocascas foram simuladas usando o módulo de construção do software OpenMD [58–64]. A análise do efeito *crossover* e mecanismos de RRO foi realizada calculando as coordenadas de reação usando o Hamiltoniano GFN1-xTB do software e a metodologia xTB (*Extending Tight Binding*) [65], um método semelhante ao *Density Functional Tight Binding* (DFTB) [66].

3.3 Preparação do eletrocatalisador

3.3.1 Síntese de nanoesferas de Ag

Em um procedimento típico, inicialmente foram dissolvidos 5,0 g de polivinilpirrolidona (PVP) em etilenoglicol (EG; 37,5 mL). Nesta reação, o EG funcionou como solvente e agente redutor. Em seguida, 200 mg de AgNO_3 foram adicionados à mistura e a suspensão foi agitada a temperatura ambiente até sua total dissolução. Então, a solução foi aquecida a 125°C e mantida sob agitação nessa temperatura por 2,5 h. A solução de cor amarelo-esverdeada resultante foi resfriada até a temperatura ambiente e diluída com água até completar um volume de 125 mL [67].

3.3.2 Síntese de nanocascas AgPt

Para a síntese das nanocascas de AgPt, 5 mL de uma solução aquosa de PVP (0,1% m/m) e 1 mL das nanoesferas de Ag previamente preparadas foram misturadas e agitadas por 10 min a 100°C em um balão de fundo redondo. Em seguida, 2 mL de uma solução de 5 mM de $\text{PtCl}_6^{2-}(\text{aq})$ foram adicionados gota a gota. A reação ocorreu sob agitação a 100°C durante 1 h [68].

3.3.3 Imobilização de nanocascas de AgPt em SiO_2 (1% wt Pt)

A incorporação das nanocascas de AgPt no suporte de sílica foi realizada usando uma abordagem de impregnação úmida [69]. A suspensão contendo as nanocascas de AgPt (calculada para perfazer 1,0 % em massa sobre o suporte) foi adicionada a um béquer contendo sílica comercial. Em seguida, a mistura foi agitada por 24 h à temperatura ambiente. Após esse tempo, o sólido resultante foi lavado duas vezes com água e duas vezes com etanol. Após a lavagem, os catalisadores foram secos a 120°C por 2 h [70].

3.4 Caracterização do eletrocatalisador

3.4.1 Microscopia eletrônica

As caracterizações de morfologia, tamanho, dispersão em tamanho e cristalinidade

das nanoestruturas produzidas foram efetuadas através de estudos por FEG-SEM, obtidas com um equipamento JEOL JSM6330F (JEOL, Tóquio, Japão), operado a 5 kV. Para a obtenção das imagens, cerca de 1 mg do eletrocatalisador foi colocado em um frasco de centrífuga de 1,5 mL (frasco do tipo Eppendorf®) contendo 1 mL de água ultrapura. Então, foi ultrassonicado por 30 minutos. Após esse passo, cerca de 10 µL da suspensão obtida (tinta) foram dispostos sobre uma pastilha de silicone, deixados secar a temperatura ambiente e analisados. Quando o processo foi realizado para as nanoestruturas não suportadas, somente a disposição sobre a pastilha de silicone foi necessária, visto sua já prévia dispersão nesse solvente, dado o método de síntese. As imagens foram obtidas no Instituto de Química da USP, *campus* Butantã.

As imagens de TEM, HRTEM e HAADF foram adquiridas no microscópio FEI TECNAI G2 F20 (JEOL, Tóquio, Japão), operado a 200 kV. O equipamento estava acoplado a um módulo EDX, que permite a identificação dos componentes químicos presentes na nanoestrutura estudada. As tintas para obtenção de imagens foram preparadas conforme detalhado anteriormente, mas dispostas sobre um *grid* de cobre revestido com carbono e secas em condições ambientais. As imagens foram obtidas no Instituto de Química da USP, *campus* Butantã.

Os espectros XPS foram adquiridos com o espectrômetro Scientia Omicron ESCA + equipado com um analisador hemisférico EA 125 e uma fonte de raios-X monocromática XM 1000 (Scientia Omicron, Uppsala, Suécia) em Al K α (1486.7 eV). O software CasaXPS, versão 2.3.15 (Casa Software Ltd., Teignmouth, Reino Unido), foi utilizado para análise dos dados. As percentagens atômicas de Ag e Pt nas nanoestruturas sintetizadas foram determinadas usando ICP-OES em um equipamento Arcos (SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Alemanha).

3.5 Experimentos eletroquímicos

3.5.1 Equipamentos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 302N equipado com módulo de impedância FRA2 e acoplado a um microcomputador com software NOVA 2.0. Para as medidas utilizando a técnica de eletrodo rotativo, manuseou-se um motor rotatório do tipo *Modulated Speed Rotator* – MSR (Pine

Research Instrumentation, Durham, EUA) para controlar as velocidades de rotação, conforme **Figura 7**:

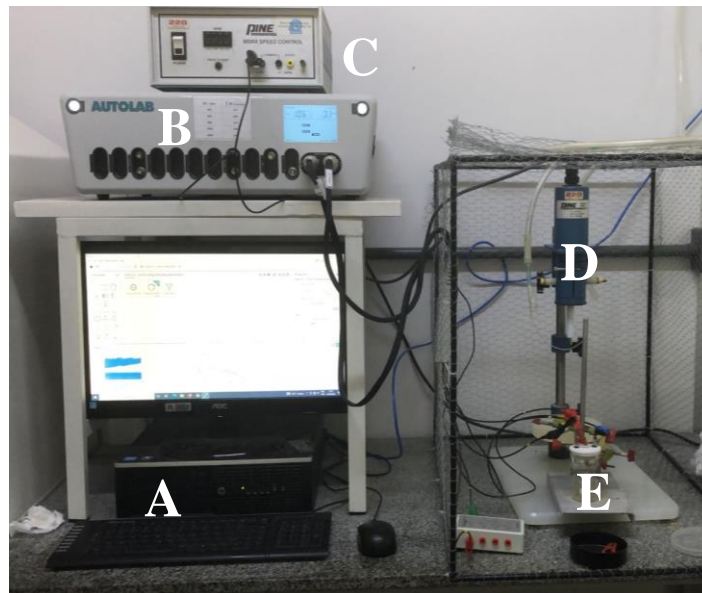


Figura 7. Instrumentos para os ensaios eletroquímicos; A - microcomputador; B - potenciostato Autolab PGSTAT 302N; C - controlador; D - motor rotatório; E - célula eletroquímica.

3.5.2 Célula Eletroquímica

Utilizou-se uma célula de 2 compartimentos de vidro Pyrex® (**Figura 8**).

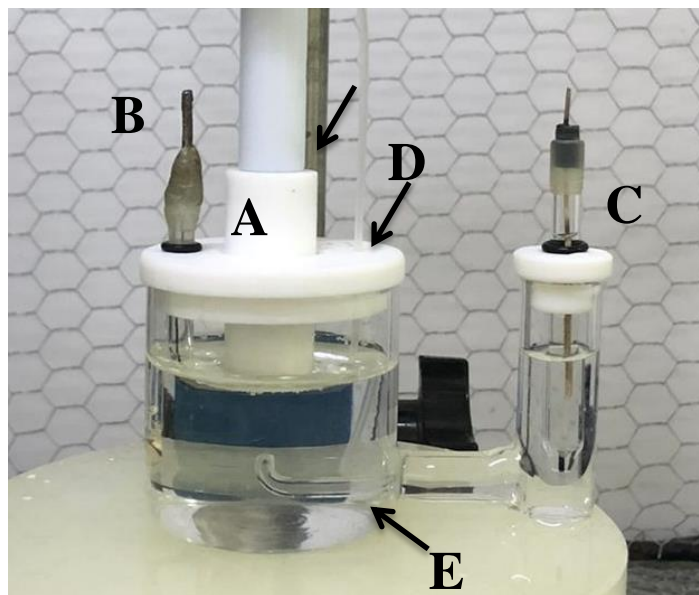


Figura 8. Célula eletroquímica de 2 compartimentos, interligados por meio de um capilar do tipo Luggin, utilizada nos ensaios eletroquímicos. A – eletrodo de trabalho; B – eletrodo auxiliar; C – eletrodo de referência; D – Tubo de alimentação de gás; E - capilar de Luggin.

Esta contou com os seguintes eletrodos: eletrodo auxiliar (folha de Pt), eletrodo de referência (Ag/AgCl (3M KCl)) e eletrodo de trabalho (carbono vítreo – CV – modificado com o eletrocatalisador).

3.5.3 Preparação do eletrodo de trabalho

Quanto à preparação do eletrodo de CV, o mesmo foi polido com suspensões de alumina (1,0; 0,3 e 0,05 μm , Buehler) antes da modificação com o eletrocatalisador. A suspensão para modificação do eletrodo de CV foram preparadas usando uma mistura de 1 mL de metanol; 0,1 mL de Nafion® 5,0 % em massa; 2,5 mg do eletrocatalisador e 1,4 mL de água deionizada. Em seguida, dispersa por agitação ultrassônica durante 1 h antes da modificação. Colocou-se 20 μL da tinta na superfície do eletrodo de CV e deixou-se secar a temperatura ambiente (**Figura 9**).

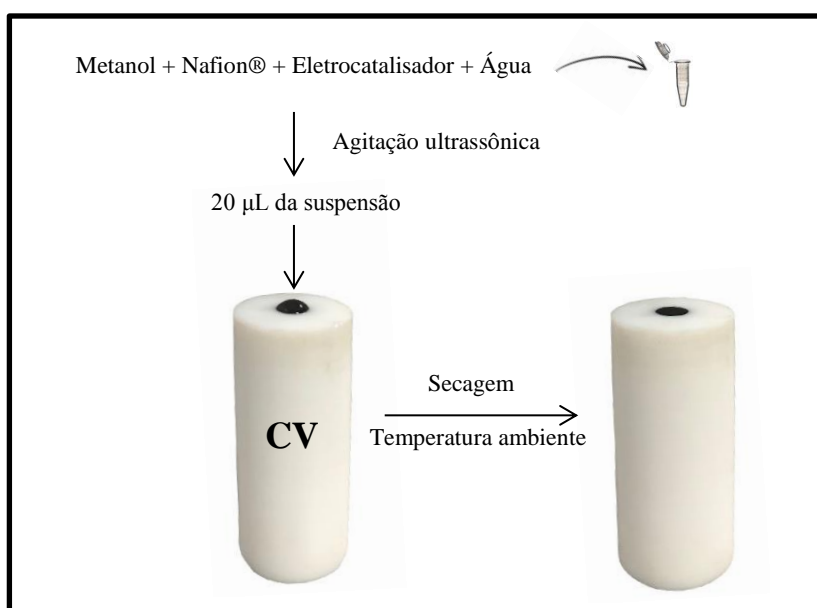


Figura 9. Deposição da suspensão dos eletrocatalisadores, AgPt/SiO₂ e Pt/C, sobre o eletrodo de trabalho (CV).

3.5.4 Medidas eletroquímicas

Os voltamogramas cíclicos foram registrados em condições saturadas de N₂ em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹, sendo o KOH entre os hidróxidos alcalinos o que apresenta maior condutância. As curvas de polarização para RRO foram obtidas em solução de KOH 0,1 mol

L^{-1} saturada com O_2 . O efeito *crossover* do metanol nos eletrocatalisadores também foi avaliado nas mesmas condições, com diferentes concentrações do álcool.

Para os gráficos de Koutecky-Levich, foi utilizada a seguinte equação:[71]

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d}$$

Em que i_k é a corrente cinética e i_d é a corrente limitante de difusão, dada por:

$$i_d = 0.20nFAD^{2/3}C_0\nu^{-1/6}\omega^{1/2} = nB\omega^{1/2}$$

n é o número de elétrons na reação global, F é $96.485 \text{ C mol}^{-1}$, A é a área geométrica ($\sim 0,2 \text{ cm}^2$), C_0 é a solubilidade de O_2 ($1,103 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), D é o coeficiente de difusão de O_2 ($1,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν é a viscosidade cinemática ($1,01 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), e ω é a taxa de rotação em rpm [72].

Os gráficos de Tafel foram plotados usando a seguinte equação:

$$\eta = b \log(i)$$

em que η é o sobrepotencial, b é a inclinação de Tafel e i é a densidade de corrente.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi realizada em $0,5 \text{ M KCl}$ contendo $5 \text{ mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$, em uma faixa de frequência entre 100 kHz a 100 mHz , em uma amplitude de 10 mV sob condições saturadas de N_2 . Os testes de cronoamperometria foram realizados a $-0,172 \text{ V}$ por 1000 s .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho em questão procurou preparar um material ativo e seletivo para a RRO, uma vez que os experimentos foram planejados para serem realizados em uma meia célula que continha KOH (0,1 M) como eletrólito e diferentes concentrações de metanol. Nessa configuração, o material está propenso à redução do oxigênio e oxidação do metanol simultaneamente, o que ocasiona diminuição da densidade de corrente do sistema e sua consequente perda de eficiência. Um sistema bimetálico que utilize Pt e Ag foi pensado; porém, almejou-se o preparo de um catalisador oco, insensível à reação de oxidação do metanol, que propicia não somente a redução da carga metálica da platina, como também maior área e ajuste superficial.

4.1 Simulação computacional do efeito *crossover* e mecanismos de RRO

Antes da síntese, cálculos teóricos foram realizados para que pudessem prever o uso eficiente de tal sistema. Um modelo de nanoestrutura esférica oca de 2 nm de diâmetro foi utilizado (nanocascas), em que moléculas de O₂ e metanol foram utilizadas para simular a interação com a superfície (**Figura 10**). Inicialmente, a simulação mostrou uma interação do tipo ponte entre o O₂ e dois átomos de Pt vizinhos, ou seja, com dois sítios ativos próximos. Contudo, como a estrutura simulada foi preparada de uma maneira randômica, com átomos de Pt e Ag dispostos aleatoriamente, o cálculo mostrou que a RRO acontece preferencialmente à ROM, designada como **estágio 1** na **Figura 10**.

A simulação mostrou que não há, inicialmente, uma competição entre as duas oxidações passíveis de ocorrer na superfície desse sistema. No **estágio 2**, que representa o estado de transição da ROM, percebemos que esta começa a acontecer somente quando há menor concentração de O₂, ou sua ausência. Para a adsorção dissociativa do metanol são necessários vários sítios adjacentes de Pt livres, desta forma a presença da Ag bloqueia os sítios livres devido ao efeito de diluição, contudo a adsorção do O₂ não é afetada pela presença da Ag, não comprometendo a RRO. A partir desse ponto, então, no **estágio 3**, a ROM acontece normalmente, com formação de um dos seus intermediários, neste caso o ácido fórmico; esse processo ocorre com uma barreira energética de 240 kJ mol⁻¹.

Portanto, percebe-se pelo cálculo teórico, que a disposição aleatória dos diferentes átomos propicia melhor seletividade ao sistema, embora não suprima por completo a possibilidade de ROM acontecer. Porém, claramente, a presença da Ag é essencial, uma

vez que diminui a possibilidade de existência de três sítios ativos de Pt próximos um ao outro, o que é reconhecidamente necessário, de acordo com a literatura, para que a ROM aconteça [73-75]. Assim, à luz desses resultados, decidimos preparar um material oco, composto de átomos de Ag e Pt, para o estudo da reação.

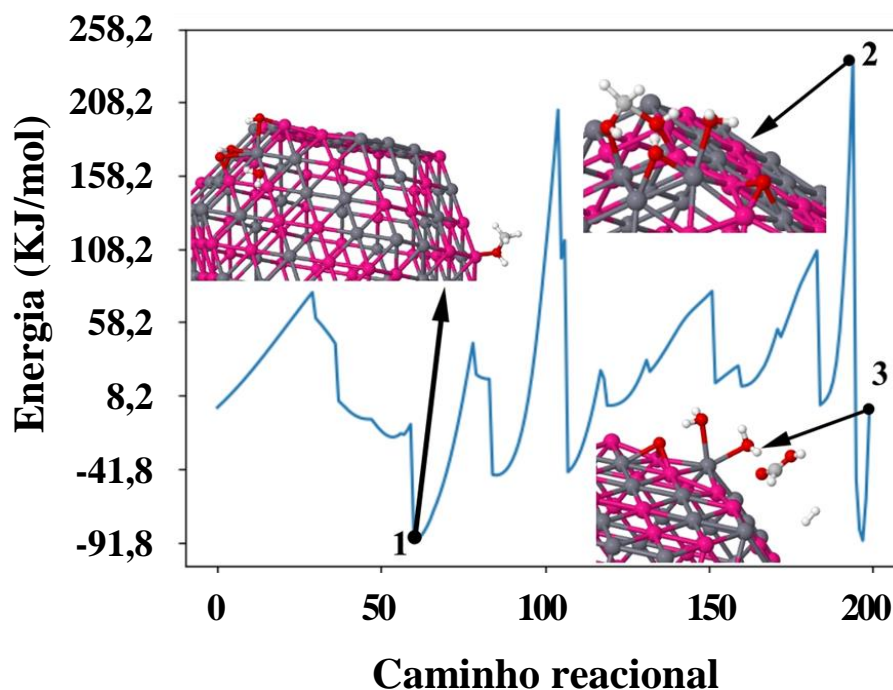


Figura 10. Caminho de reação correspondente à interação das cascas de AgPt com as moléculas de oxigênio e metanol. No **estágio 1** estão representados os produtos típicos da RRO; no **estágio 2** observa-se o estado de transição da ROM; no **estágio 3**, a oxidação do metanol a ácido fórmico (HCOOH) está representada. Na imagem, as esferas de cor rosa correspondem aos átomos de Pt e as de cor cinza aos átomos de Ag.

4.2 Síntese do eletrocatalisador

Um material oco pode ser sintetizado facilmente por um processo de substituição galvânica. A reação de substituição galvânica é um processo de oxidação-redução espontâneo que representa uma rota simples e versátil para a síntese de nanoestruturas bimetalicas contendo interiores vazios e paredes ultrafinas em uma única etapa, com a vantagem de poder ser realizada em fase aquosa [36]. Aqui, utilizou-se como *template* de sacrifício a Ag ($E^{\circ}_{\text{red}} = 0,80 \text{ V}$) e a Pt ($E^{\circ}_{\text{red}} = 1,18 \text{ V}$) como o metal a ser reduzido.

A preparação do catalisador passou por três etapas, como demonstrada na **Figura 11: i)**

síntese das esferas policristalinas de Ag pelo método poliol (**Figura 11A**), *ii*) síntese das nanocascas de AgPt por substituição galvânica (**Figura 11B**), e *iii*) imobilização das esferas bimetálicas em SiO₂ (**Figura 11C**). Após a síntese, as nanocascas foram suportadas para melhor estabilização. Testes prévios mostraram que há uma forte interação metal-suporte entre as nanoestruturas preparadas e a sílica (SiO₂). Assim, a SiO₂ foi selecionada como suporte (**Figura 11C**). O material foi chamado de AgPt/SiO₂.

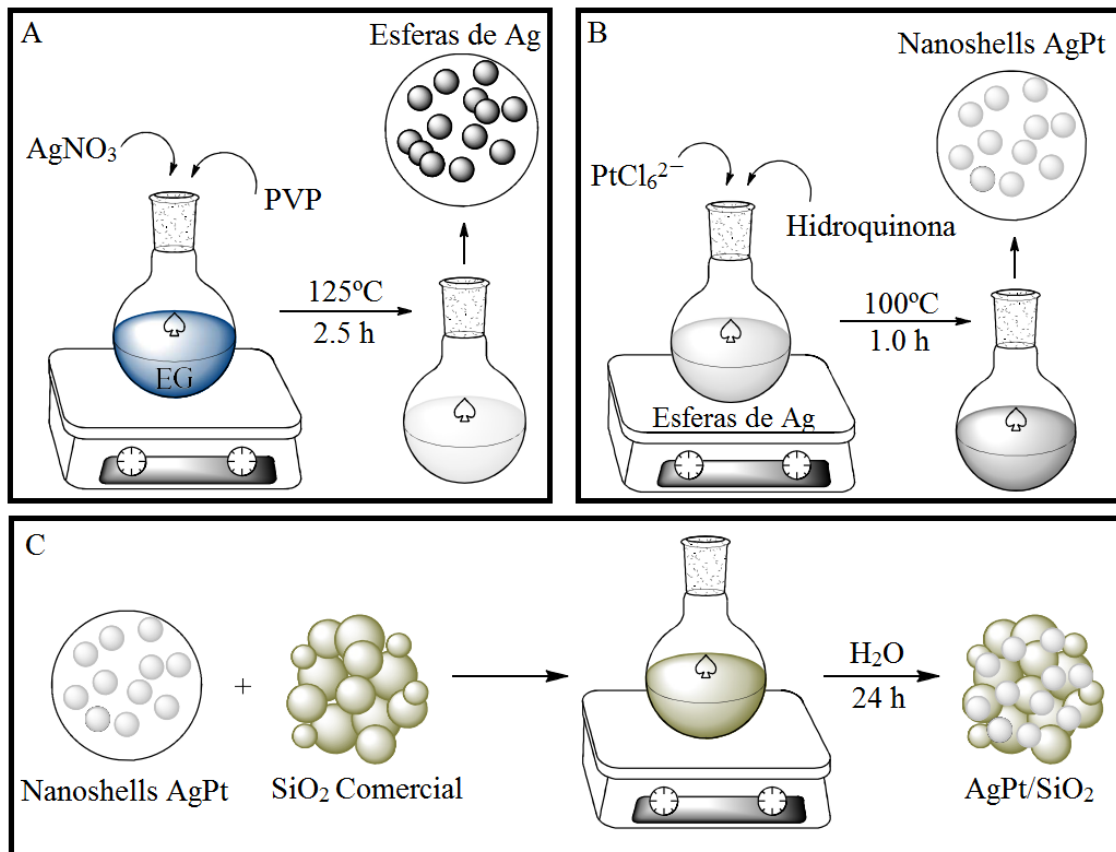


Figura 11. Esquema das três etapas sequenciais para a preparação do eletrocatalisador: (A) síntese das esferas Ag, (B) obtenção das nanocascas de AgPt, e (C) eletrocatalisador AgPt/SiO₂.

4.3 Caracterização física e química do eletrocatalisador

4.3.1 Caracterização por Microscopia eletrônica

Conforme apresentado a seguir, as nanocascas de AgPt obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica (**Figura 12**). A **Figura 12A** apresenta imagem de TEM das

nanocascas de AgPt obtidas, com tamanhos e formas bem definidos, nas quais o interior oco da nanoestrutura é evidente, podendo ser claramente visualizadas pela diferença no contraste [75].

Essa característica faz com que as NPs apresentem grandes áreas superficiais. As nanocascas de AgPt apresentaram diâmetro médio de 36 ± 2 e 7 nm de espessura da casca. A **Figura 12B** mostra um HRTEM que comprova a presença de uma estrutura oca sintetizada. A **Figura 12C** mostra planos cristalinos bem ordenados com espaçamento interplanar de 2,27 Å, que se refere à faceta {111} de Pt cúbica de face centrada. As imagens de EDX (mapamento químico) para Pt (**Figura 12D**) e Ag (**Figura 12E**) apontam que ambos os metais estão uniformemente distribuídos nas nanocascas de AgPt. Já a **Figura 12F** mostra uma imagem de FEG-SEM do eletrocatalisador AgPt/SiO₂, ou seja, com as nanocascas já suportadas. As imagens mostram que não houve aglomeração, as nanoestruturas mantiveram seu tamanho e forma, e houve uma excelente distribuição em todo o suporte. A dispersão uniforme das partículas resulta em uma área de superfície total muito maior por unidade, permitindo assim uma utilização mais eficaz das nanocascas de AgPt, podendo também apresentar novas propriedades catalíticas.

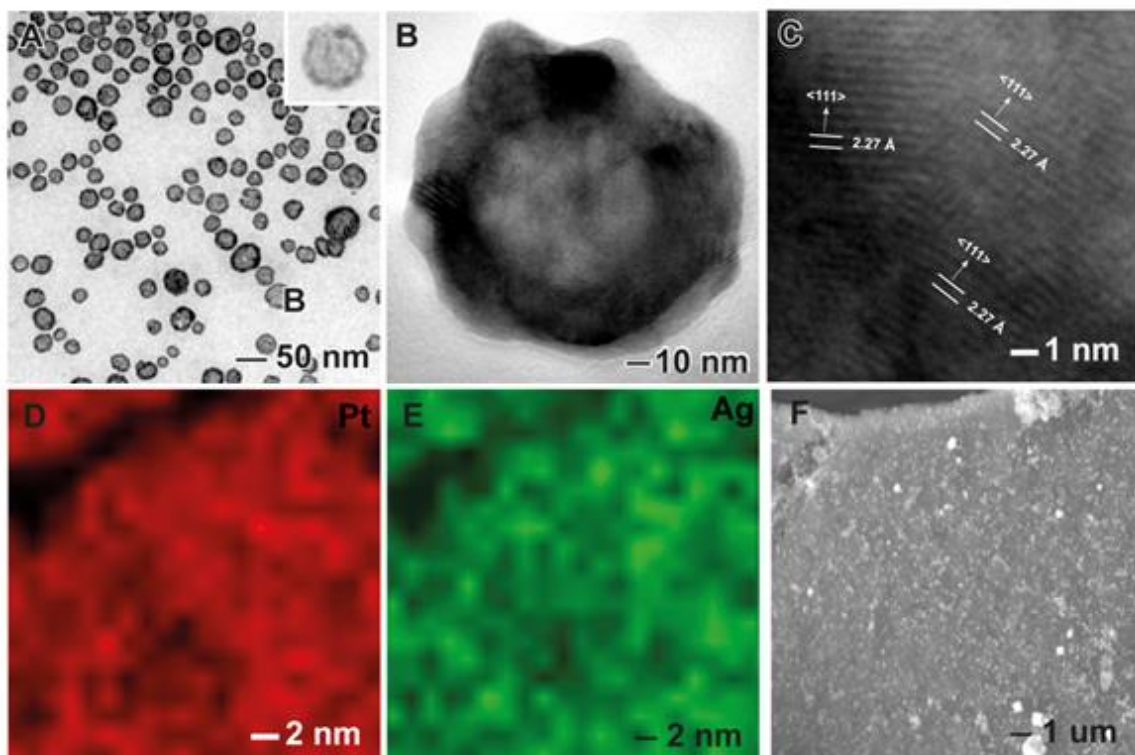


Figura 12. (A) MET, (B-C) HRTEM, (D-E) mapeamento químico, e (F) FEG-MEV do eletrocatalisador AgPt/SiO₂.

4.3.2 Caracterização por ICP-OES

As análises de ICP-OES permitiram a quantificação dos elementos químicos dispostos sobre a superfície da sílica, indicando uma porcentagem de Pt e Ag correspondente a 51,0 e 49,0 a% (átomo por cento), respectivamente. O percentual mássico de Pt no suporte óxido foi de 1,0% em massa.

4.3.3 Caracterização por XPS

Em seguida, foram realizados estudos utilizando XPS, que é uma técnica de alta sensibilidade que permite determinar a especiação química dos componentes do catalisador e interações entre eles. Como a técnica tem uma energia relativamente baixa, ela penetra somente aproximadamente 10 nm no material, sendo essencial para que possamos conhecer exatamente com quais espécies o substrato interage. Vale ressaltar, entrando, que a técnica foi realizada *ex-situ*; portanto, as espécies aqui apresentadas foram observadas previamente ao processo catalítico, não representando, porém, as espécies que podem ser geradas durante e após a reação. Foi utilizado um *background* do tipo Shirley para espectros de baixa e alta resolução; para estes últimos, também utilizamos uma combinação de funções assimétricas Gaussiana/Lorentziana para deconvolução de picos e ajuste de curvas.

Como esperado, os espectros de XPS de ampla varredura (**Figura 13**) apresentaram Pt, Ag, C, O, e Si, já que eram os elementos componentes dos precursores utilizados. O espectro de baixa resolução mostrou que a razão de átomos Ag e Pt é próxima de 1, o que corrobora com os resultados do ICP-OES. Além dos picos esperados, um sinal relacionado ao nitrogênio (N), proveniente do estabilizador utilizado durante a síntese do eletrocatalisador, foi observado. Entretanto, interferentes/contaminantes, não foram detectados, mostrando que os processos de lavagem foram realizados com sucesso.

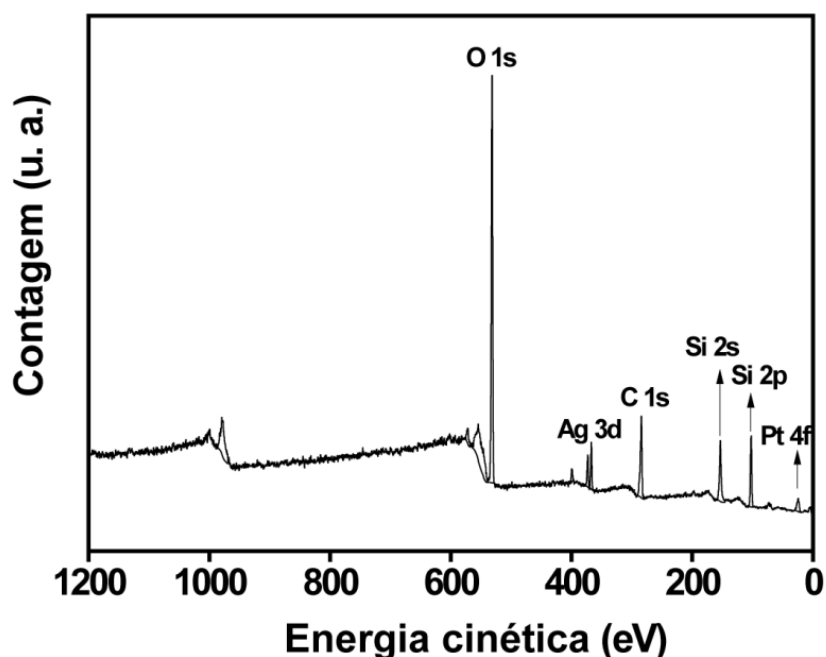


Figura 13. Espectro XPS de baixa resolução do eletrocatalisador AgPt/SiO₂.

Na **Figura 14** são apresentados os espectros de alta resolução dos elementos de maior interesse: Ag e Pt. Para Ag, observam-se energias que representam as espécies Ag⁰ (Ag 3d_{5/2}: 367.1 eV; Ag 3d_{3/2}: 373.1 eV) e Ag⁺ (Ag 3d_{5/2}: 367.9 eV; Ag 3d_{3/2}: 373.8 eV) (**Figura 14A**) [76]. O mesmo foi realizado para avaliar a Pt, e o espectro de alta resolução (**Figura 14B**) mostrou as espécies de Pt⁰ (4f_{7/2}: 71.3 eV; 4f_{5/2}: 74.7 eV) e Pt²⁺ (4f_{7/2}: 72.4 eV; 4f_{5/2}: 75.6 eV) [77]. Os dados do XPS nos permitiram calcular a composição do material a partir da posição dos picos característicos de cada espécie. O catalisador apresenta em sua superfície 60,5% da Ag⁰ e 39,5% da Ag⁺ e 55,1% da Pt⁰ e 44,9% da Pt²⁺. Tais dados são importantes para que possamos entender melhor os dados catalíticos. Porém, dados de caracterizações eletroquímicas também são necessários antes que esses dados catalíticos sejam obtidos, para que possamos racionalizar corretamente os processos que estão ocorrendo na superfície do eletrodo.

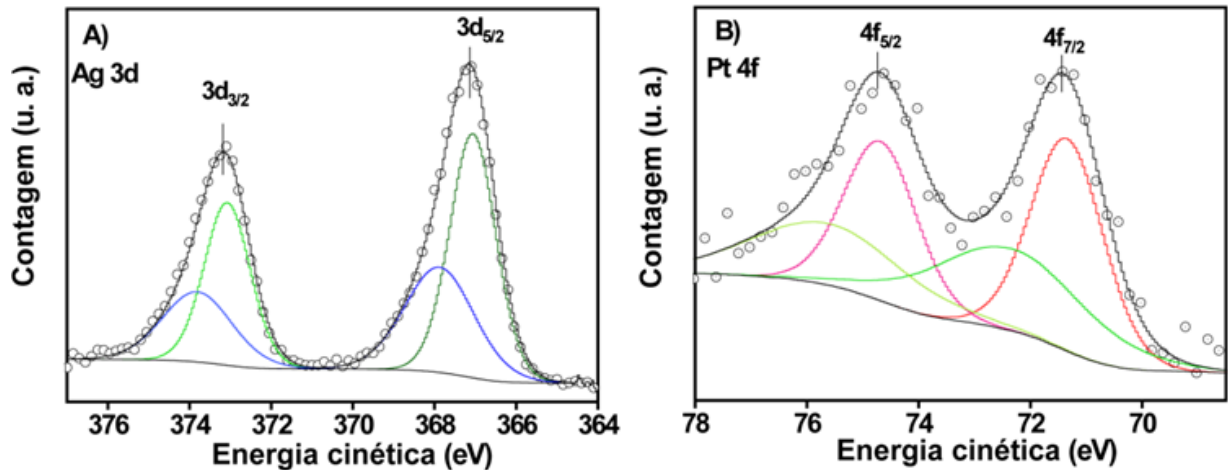


Figura 14. Espectros XPS de alta resolução do eletrocatalisador AgPt/SiO₂ de A) Ag e B) Pt.

4.4 Caracterização eletroquímica do eletrocatalisador

Assim, foram realizados testes para avaliar o comportamento eletroquímico do eletrocatalisador AgPt/SiO₂. A **Figura 15** apresenta a curva de VC para o eletrocatalisador AgPt/SiO₂ em solução KOH 0,1 M saturada com N₂, obtida a 5 mV s⁻¹ entre -0,8 a 1,0 V à temperatura ambiente.

A varredura anódica revelou, entre a faixa de potencial de 0,20 e 0,50 V, dois picos de oxidação atribuídos à formação de [Ag(OH)₂]⁻ (a partir da dissolução de Ag) e de uma monocamada de Ag₂O [78]. O pico de 0,73 V refere-se à formação de multicamadas de Ag₂O. Embora esses resultados estejam de acordo com a síntese realizada, a existência de AgO e Ag₂O₃ não pode ser desconsiderada, tanto de acordo com a literatura, quanto com os reagentes utilizados [78]. O escaneamento catódico mostrou um pico em 0,57 V, que pode ser atribuído ao crescimento de um filme Ag₂O provindo de Ag basal; o pico em -0,05 V foi relacionado à redução do Ag₂O para Ag. Por fim, o pico de -0,43 V é intenso devido à redução das espécies de Ag(I) e Pt^{δ+} [78–80].

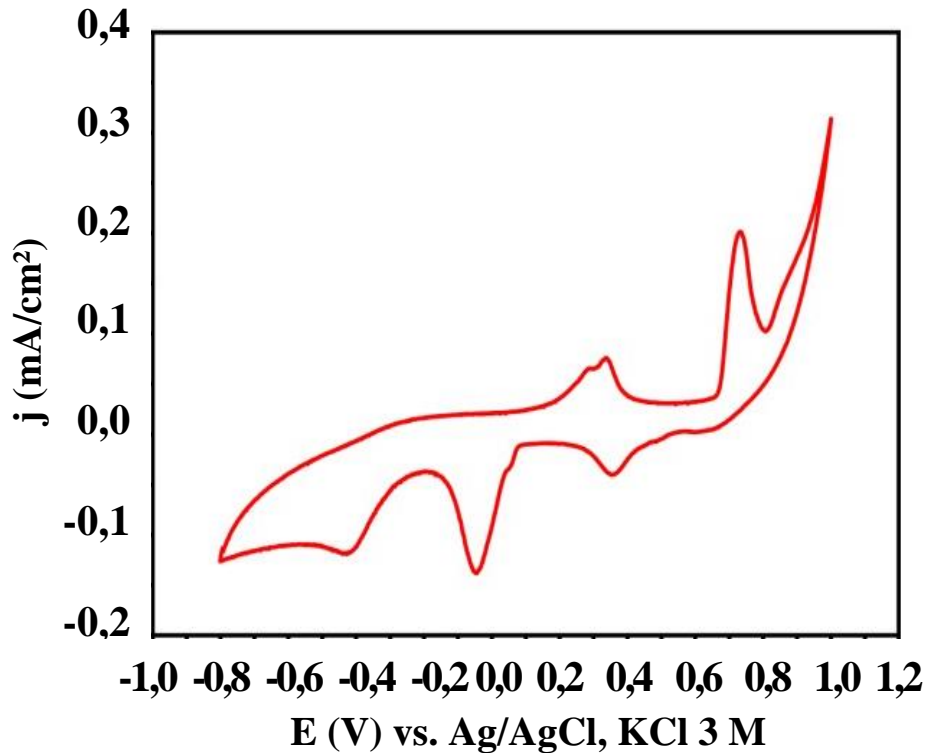


Figura 15. Curva VC para o electrocatalisador AgPt/SiO₂ obtido em uma faixa de potencial de -0,8 a 1,0 V em solução KOH 0,1 M saturada com N₂, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Tendo conhecimento das características superficiais do electrocatalisador e seu comportamento quando sob a ação de uma determinada faixa de potencial, foi estudada a influência que essas estruturas podem trazer para a atividade electrocatalítica de reações de redução de oxigênio, com e sem a presença de metanol, para observar sua tolerância a esse composto. Na **Figura 16A** são mostradas as curvas de polarização para a RRO sobre o eletrodo modificado, registrados a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução KOH 0,1 M saturada com O₂. As curvas foram obtidas com um eletrodo de disco rotativo, em diferentes velocidades de rotação (de 400 a 2500 rpm). Nesses experimentos é possível observar um notório aumento da densidade de corrente devido à redução da camada de difusão de corrente devido o aumento da velocidade de rotação [81]. Além disso, uma região de controle difusional compreendida entre $-0,5$ e $-1,0 \text{ V}$ é vista nos dados obtidos.

A partir dos dados obtidos das curvas de polarização de RRO foi construído o gráfico de Koutechy-Levich (K-L) em diferentes potenciais; o número de elétrons (n) envolvidos foi calculado como 4,2 elétrons, indicando um processo aproximado de $4 e^-$, que é semelhante ao

mecanismo de um catalisador Pt/C comercial (**Figura 16B**) [46]. Entretanto, vale mencionar que o catalisador comercial apresenta 20,0% de Pt, enquanto nosso sistema possui apenas 1,0% de Pt. Portanto, é notório que o processo de nanoengenharia aplicado traz benefícios para o sistema como um todo.

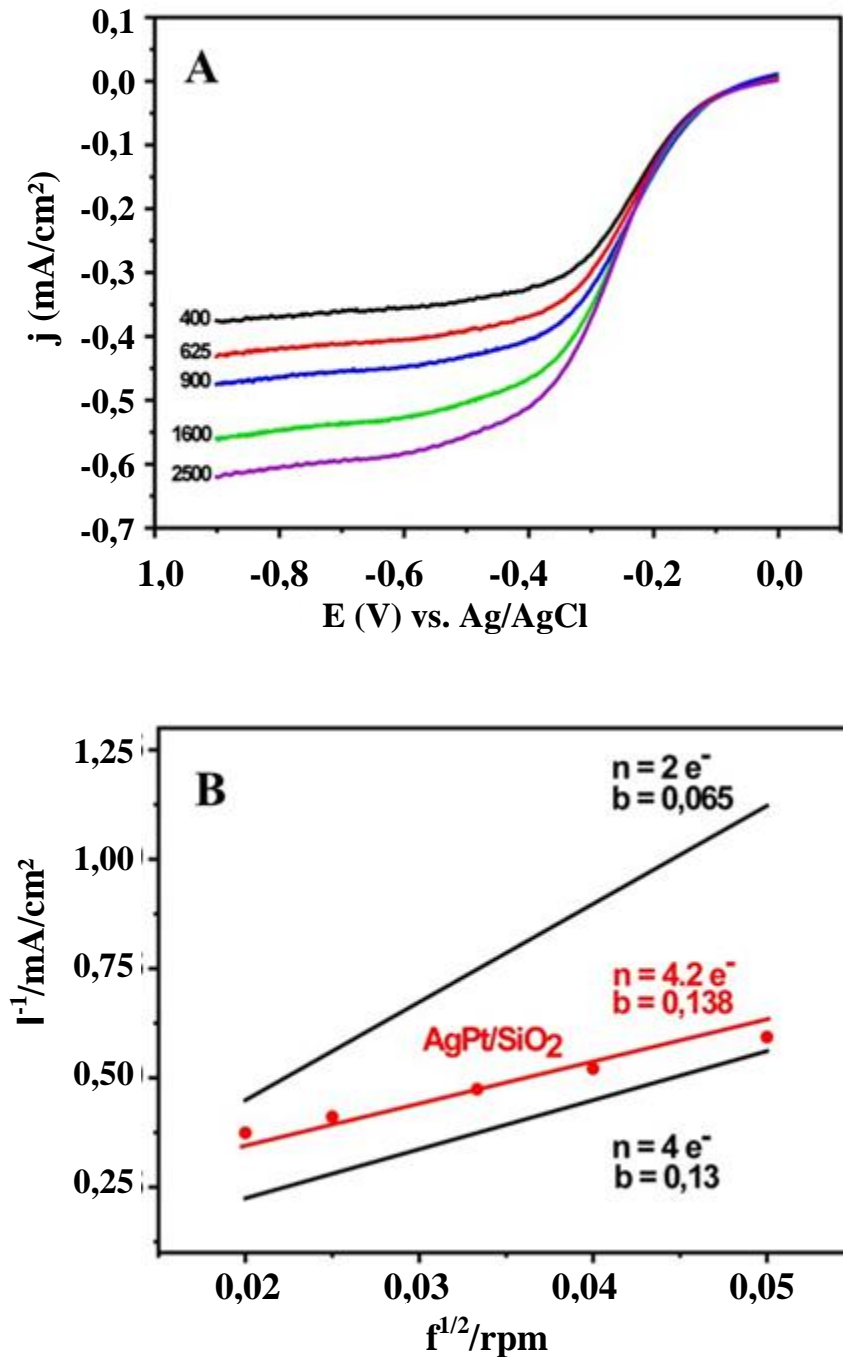


Figura 16. A) Curvas de polarização para RRO sobre o electrocatalisador AgPt/SiO₂ em solução KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂, $v = 5$ mV s⁻¹, adquiridas em diferentes taxas de rotação. B) Gráficos de K-L (dados extraídos das curvas de polarização)

O diagrama de Tafel foi utilizado para avaliar o mecanismo de reação do electrocatalisador (**Figura 17**). Em solução KOH 0,1 mol L⁻¹, os catalisadores AgPt/SiO₂ e Pt/C mostraram linearidade, com 137 mV dec⁻¹ e 180 mV dec⁻¹, respectivamente, sugerindo o mecanismo de transferência do primeiro elétron como sendo a etapa determinante da velocidade de reação. Tais resultados são similares à literatura, mostrando um mecanismo de RRO envolvendo 4 elétrons por molécula reagente para ambos os catalisadores [81].

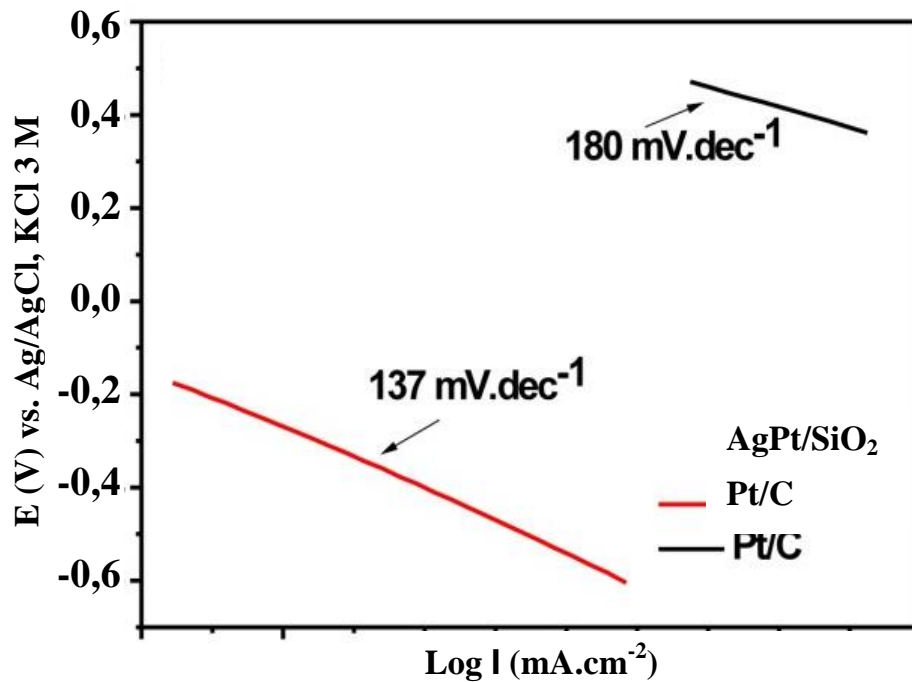
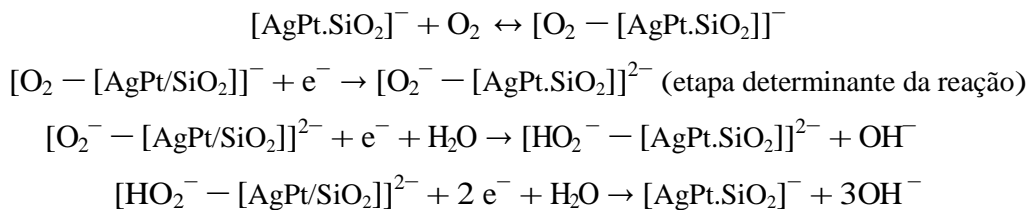


Figura 17. Diagrama de Tafel para os eletrodos Pt/C e AgPt/SiO₂, em KOH 0,1 mol L⁻¹ saturado em O₂. Dados extraídos da curva de polarização a $f = 1600$ rpm.

As informações das parcelas K-L e Tafel indicam uma via de transferência de elétrons 2+2, com a primeira etapa formando o peróxido, seguida por uma etapa adicional para produzir água. Nossa compreensão do mecanismo é a seguinte:



Os testes EIE foram realizados para avaliar os efeitos sinérgicos da Ag e Pt que compõem nosso catalisador. A **Figura 18A** apresenta o diagrama de Nyquist mostrando os componentes reais (Z') e imaginários ($-Z''$). Sem dúvidas, o eletrocatalisador Pt/C oferece menos resistência interna que nosso catalisador devido à ausência de um semicírculo na região de alta frequência do gráfico [83]. Temos $1,9 \Omega$ e $12,6 \Omega$ para o eletrodos modificados com Pt/C, AgPt/SiO₂, respectivamente. Uma vez que SiO₂ foi necessário para a estabilidade das nanocascas, sua heterojunção com o AgPt pode ser a razão para o processo de transferência de elétrons inferior [84]. No entanto, a sinergia e os efeitos eletrônicos entre Ag e Pt, combinados com a estabilidade termodinâmica da liga AgPt, pode facilitar a transferência de carga, evidenciando assim a desempenho eletrocatalítico do material.

A cronoamperometria é uma análise importante para avaliar a atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores. A **Figura 18B** mostra os resultados da cronoamperometria para o eletrocatalisador. Pelos resultados experimentais, pode ser observado que o material foi estável no potencial $-0,172 \text{ V}$ durante 1000 s , apresentando um longo tempo de estabilidade sob condições operacionais da célula.

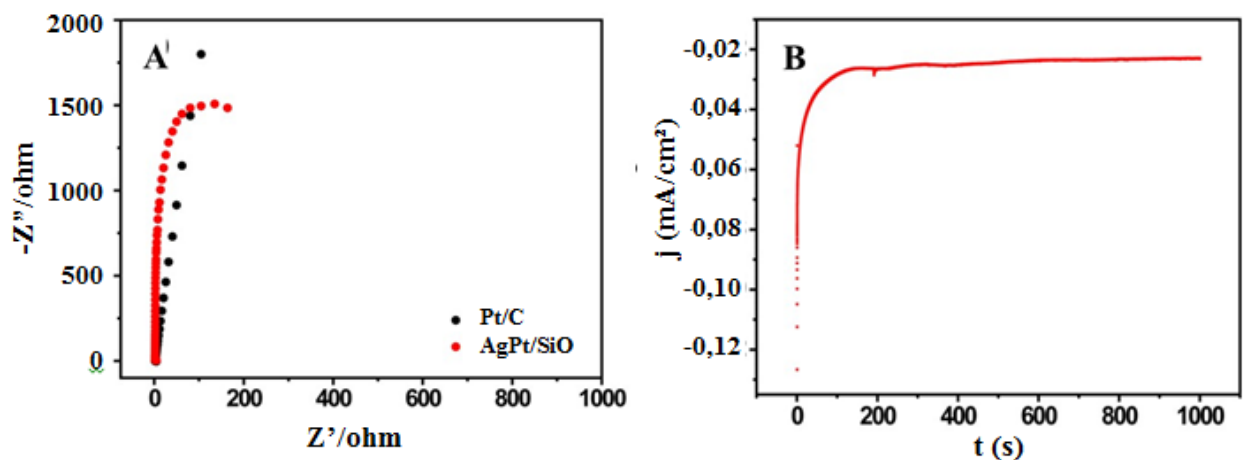


Figura 18. A) Diagrama de Nyquist para eletrodos modificados com Pt/C e AgPt/SiO₂. B) Cronoamperometria do eletrocatalisador em $-0,172 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, KCl (3M).

O catalisador comercial Pt/C é usualmente utilizado como catódo em células a combustíveis; entretanto, quando o metanol está no meio de reacional, o catalisador não é seletivo para RRO, sendo também propenso à oxidação do metanol [85]. É um enorme inconveniente nas DMFCs, uma vez que a permeabilidade da membrana permite a passagem

do metanol do ânodo para cátodo, provocando perdas no desempenho da célula. Assim, empregamos nosso eletrocatalisador AgPt/SiO₂ para estudar sua seletividade.

Alguns estudos anteriores mostraram que uma concentração de metanol de 0,5 M limita muito a RRO devido à oxidação do metanol na superfície do catalisador Pt/C [58]. Quando comparamos nosso eletrocatalisador com o Pt/C nesta concentração (em solução KOH 0,1 M, saturados com O₂, em rotação abaixo de 1600 rpm, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$), observamos que ele promove uma alta seletividade para RRO quando o metanol está no meio de reação (**Figura 19**). Tal resultado está altamente relacionado às simulações inicialmente realizadas, sugerindo que a distribuição de sítios ativos para adsorção de metanol são diferentes, mesmo considerando a rápida adsorção do metanol, influenciando na seletividade do sistema. Pode-se notar que mesmo com menor concentração de Pt em comparação com o eletrocatalisador Pt/C, correntes similares foram obtidas, mostrando sua promissora aplicação em DMFCs.

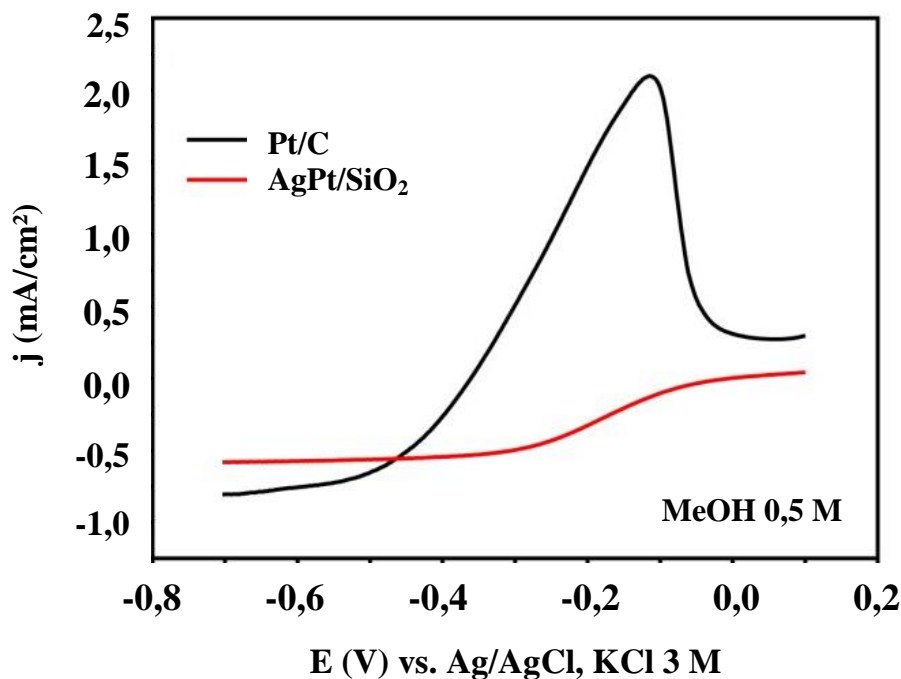


Figura 19. Comparação do efeito crossover entre AgPt/SiO₂ e eletrocatalisadores Pt/C abaixo de 0,5 M de concentração de metanol.

Na **figura 20** são mostradas as curvas de polarização em diferentes concentrações de metanol (0,0 a 2,0 M). Podemos observar que o sistema resiste ao efeito de *crossover* do metanol, como indicado pelas densidades de corrente limite e potenciais de início em comparação com o sistema com a ausência de metanol, embora ocorra algum efeito.

Algumas outras condições afetam o processo do *crossover* de metanol, tais como a

temperatura da célula, a concentração do metanol no ânodo, temperatura de umidificação e velocidade do fluxo de alimentação do metanol.

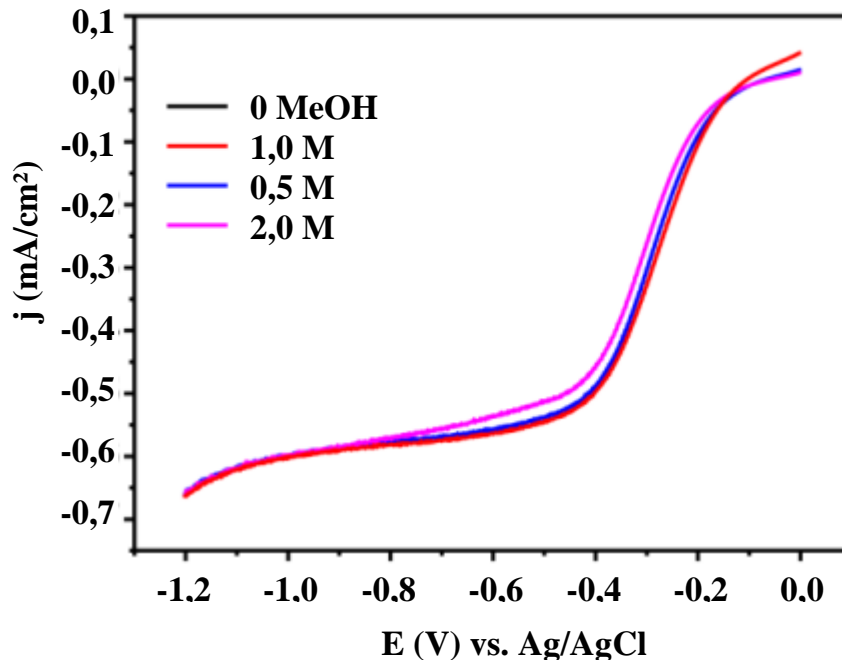


Figura 20. Curvas de polarização RRO registradas no AgPt/SiO₂ em concentrações variáveis de metanol (0,5; 1,0 e 2,0 M) Condições da RRO: $\omega = 1600$ rpm; $v = 5$ mV s⁻¹; saturação com O₂; 0,1 M solução KOH.

A **Figura 21** compara as perdas potenciais sofridas devido ao envenenamento por metanol mantendo a corrente em -0,05 mA. Pode-se notar uma diminuição de potencial de redução do eletrocatalisador Pt/C com o aumento da concentração de metanol. Nas mesmas condições de reação, o eletrocatalisador AgPt/SiO₂ também apresenta redução potencial, porém, esse efeito é menor comparado ao observado para Pt/C, indicando a maior seletividade/resistência ao efeito de cruzamento de metanol do nosso sistema. O efeito do envenenamento por metanol é mais significativo na região de sobrepotencial de ativação relacionada cinética de redução de oxigênio.

A diferença entre os dois catalisadores é significativa particularmente em concentrações menores de metanol (<0,5 M), demonstrado em estudos anteriores que uma concentração de metanol de 0,5 M limita muito a RRO devido à oxidação do metanol na superfície do catalisador Pt/C [58]. A menor perda potencial com o catalisador AgPt/SiO₂ é devido a uma supressão do envenenamento do catalisador por metanol.

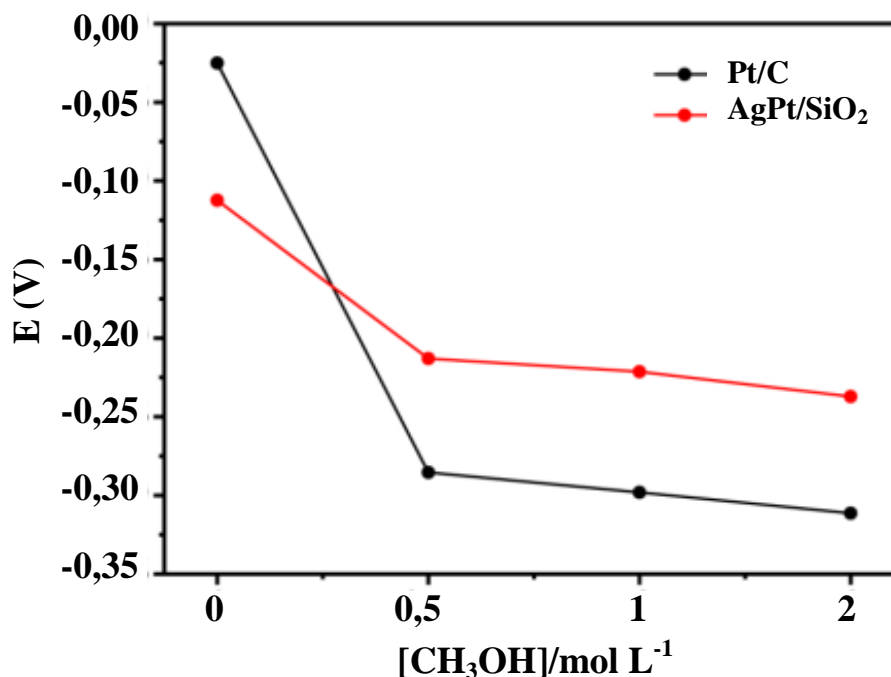


Figura 21. Potencial vs. Concentração de metanol para os eletrodos modificados com Pt/C e AgPt/SiO₂.

Analisamos o potencial de meia onda ($E_{1/2}$) entre as regiões limitadoras de difusão e as correntes cinéticas das curvas de polarização, que eram -0,40 e -0,19 V para os electrocatalisadores AgPt/SiO₂ e Pt/C, respectivamente. No electrodo de AgPt/SiO₂, o potencial inicial da RRO ocorre em -0,14 V, com um deslocamento de aproximadamente 0,127 para potenciais mais positivos em relação ao Pt/C na mesma densidade de corrente, o que sugere cinética de reação mais baixa para o material preparado. No entanto, a sinergia entre os átomos Ag e Pt incita o $E_{1/2}$ para potenciais mais positivos do que o Ag puro [86, 87].

A **Figura 22** mostra O₂ curvas de polarização registradas a 1600 rpm para o AgPt/SiO₂ e Pt/C (solução de 0,1 M de KOH saturada com O₂); observa-se uma perda na densidade de corrente limite para o electrocatalisador AgPt/SiO₂ quando comparado ao Pt/C, bem como uma mudança para um potencial mais negativo. Tal fenômeno pode ser explicado pelo suporte composto de sílica, que pode baixar a condutividade eletrônica do electrocatalisador, como discutido pelos experimentos de impedância.

A escolha do suporte de SiO₂ se deu devido sua grande interação com as nanocascas, evitando a lixiviação. Além disso, suportes à base de carbono, também denominados carbonáceos, interfeririam na redução electroquímica do oxigênio, promovendo a transferência

de 2 elétrons na camada superficial, causando uma redução incompleta de O_2 . Análises futuras serão realizadas para garantir a interação das nanocascas com outros suportes que possam melhorar a condutividade. No entanto, acreditamos que avançamos para mostrar que tais nanoestruturas podem resistir ao efeito *crossover* do metanol e podem ser consideradas um o avanço nas tecnologias DMFC.

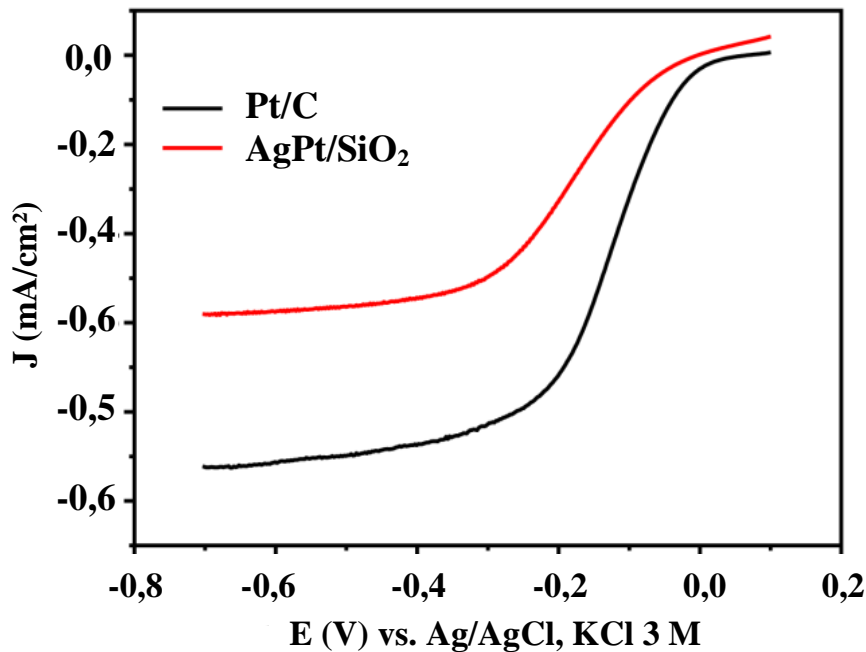


Figura 22. Curvas de polarização para a RRO dos eletrocatalisadores AgPt/SiO₂ e Pt/C ($\omega = 1600$ rpm, $v = 5$ mV s⁻¹, solução KOH 0,1 M saturada com O₂).

Os testes de estabilidade também demonstraram a possibilidade do catalisador em aplicações práticas. A **Figura 23** mostra as curvas de polarização para a RRO no primeiro ciclo e após 1000 ciclos. Embora o perfil de polarização seja afetado após os testes de estabilidade em alto potencial, ele ainda é muito eficiente. Pode ocorrer alguma lixiviação das espécies ativas da sílica, abrindo oportunidades para estudos mais profundos sobre as interações entre o metal e o suporte, como discutido [88].

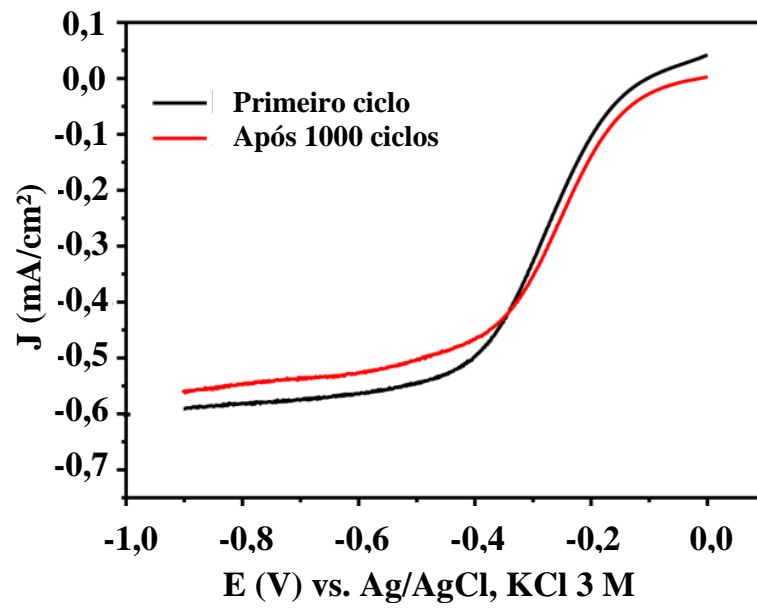


Figura 23. Curvas de polarização para a RRO obtidas antes e após 1000 ciclos de 0,1 a -1,3 V vs. Ag/AgCl (3M KCl) sob $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH saturado com O_2 a uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1} .

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, apresentou-se uma investigação teórica sobre a melhor configuração de nanoestrutura de AgPt, sendo possível prever um sistema que fosse mais seletivo para a RRO na presença de metanol. Descobrimos através desta avaliação que nanocascas de AgPt propiciariam uma boa seletividade ao sistema, embora não suprimissem por completo a possibilidade de ROM acontecer. O método usado para síntese das nanocascas de AgPt se mostrou muito simples e eficiente. Além disso, os resultados de TEM, FED-SEM e EDX, indicaram que as nanoestruturas obtidas tiveram tamanho e forma bem definidos, e distribuição uniforme em todo o suporte.

O sistema se mostrou seletivo em concentrações de até 2,0 M de metanol, conforme previamente antecipado pelas simulações. Ao comparamos nosso catalisador com um equivalente comercial de Pt/C, observou-se perda de cinética, provavelmente devido ao suporte de sílica escolhido. No entanto, a característica mais lenta do AgPt/SiO₂ foi compensada pela sua grande resistência ao efeito *crossover* do metanol, permitindo provar que nanocascas de AgPt podem ser usadas para o avanço das tecnologias de DMFCs.

6 REFERÊNCIAS

1. XIA, Younan et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 1, p. 60-103, 2009.
2. LEWIS, Larry N. Chemical catalysis by colloids and clusters. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 8, p. 2693-2730, 1993.
3. SOMORJAI, Gabor A. Modern surface science and surface technologies: an introduction. **Chemical reviews**, v. 96, n. 4, p. 1223-1236, 1996.
4. DAVEY, N. M.; SEYMOUR, R. J. The platinum metals in electronics. Key area for growth and new technology. **Platinum Met. Rev.**, v. 29, n. 1, p. 2-11, 1985.
5. JEONG, Sunho et al. Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing. **Advanced functional materials**, v. 18, n. 5, p. 679-686, 2008.
6. MURRAY, C. B. et al. Monodisperse 3d transition-metal (Co, Ni, Fe) nanoparticles and their assembly into nanoparticle superlattices. **Mrs Bulletin**, v. 26, n. 12, p. 985-991, 2001.
7. WEST, Jennifer L.; HALAS, Naomi J. Engineered nanomaterials for biophotonics applications: improving sensing, imaging, and therapeutics. **Annual review of biomedical engineering**, v. 5, n. 1, p. 285-292, 2003.
8. BOISSELIER, Elodie; ASTRUC, Didier. Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity. **Chemical society reviews**, v. 38, n. 6, p. 1759-1782, 2009.
9. MUTHU, Madaswamy S.; SINGH, Sanjay. Targeted nanomedicines: effective treatment modalities for cancer, AIDS and brain disorders. **Nanomedicine**, 4(1), 105–118, 2009.

10. MURRAY, W. Andrew; BARNES, William L. Plasmonic materials. **Advanced materials**, v. 19, n. 22, p. 3771-3782, 2007; b) ZIA, Rashid et al. Plasmonics: the next chip-scale technology. **Materials today**, v. 9, n. 7-8, p. 20-27, 2006.
11. TOSHIMA, Naoki. Metal nanoparticles for catalysis. In: **Nanoscale Materials**. Springer, Boston, MA, p. 79-96, 2004.
12. HARUTA, Masatake et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 C. **Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p. 405-408, 1987.
13. HUTCHINGS, Graham J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 96, n. 1, p. 292-295, 1985.
14. DA S. MELO, Itaciara EM et al. Au– Pd Selectivity-switchable Alcohol-oxidation Catalyst: Controlling the Duality of the Mechanism using a Multivariate Approach. **ChemCatChem**, v. 11, n. 13, p. 3022-3034, 2019.
15. VAJTAI, Robert. Science and engineering of nanomaterials. In: **Springer Handbook of Nanomaterials**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-36, 2013.
16. XIONG Y AND LU X.. Metallic Nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications. In: Xiong Y and Lu X (Eds), **Springer International Publishing**, p. 301, 2014.
17. NIU W AND LU X.. Metallic Nanostructures: Fundamentals. Metallic Nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications. In: Xiong Y and Lu X (Eds), **Springer International Publishing**: Cham, p. 1-47, 2015.
18. CHEN, Jingyi et al. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. **Nano Today**, v. 4, n. 1, p. 81-95, 2009.

19. ALBONETTI S, MAZZONI R AND CAVANI F. Chapter 1 Homogeneous, Heterogeneous and Nanocatalysis. **Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, p. 1-39, 2015.
20. RYCZKOWSKI, J. Scientific co-operation with professor Nazimek. In: **Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska**. Maria Curie-Sklodowska University, p. 94, 2011.
21. Wendler, A. M. Nanoestruturas bimetálicas e ocas: controlando forma, composição, e estrutura para aplicações em catálise. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.] Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-11042017-085447/en.php>. Acesso em 21 ago. 2022.
22. WALT, David R. Top-to-bottom functional design. **Nature Materials**, v. 1, n. 1, p. 17-18, 2002.
23. BISWAS, Abhijit et al. Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. **Advances in colloid and interface science**, v. 170, n. 1-2, p. 2-27, 2012.
24. CARUSO, Frank; CARUSO, Rachel A.; MOHWALD, Helmuth. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. **Science**, v. 282, n. 5391, p. 1111-1114, 1998.
25. GEONMONOND, Rafael S.; SILVA, Anderson GM DA; CAMARGO, Pedro HC. Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 90, p. 719-744, 2018.
26. CORTIE, Michael B.; MCDONAGH, Andrew M. Synthesis and optical properties of hybrid and alloy plasmonic nanoparticles. **Chemical reviews**, v. 111, n. 6, p. 3713-3735, 2011.

27. WANG, Dingsheng; LI, Yadong. Bimetallic nanocrystals: liquid-phase synthesis and catalytic applications. **Advanced Materials**, v. 23, n. 9, p. 1044-1060, 2011.
28. LIM, Byungkwon et al. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction. **Science**, v. 324, n. 5932, p. 1302-1305, 2009.
29. PUNTES, Victor F.; KRISHNAN, Kannan M.; ALIVISATOS, A. Paul. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt. **Science**, v. 291, n. 5511, p. 2115-2117, 2001.
30. LIM, Byungkwon et al. Synthesis of Pd– Au bimetallic nanocrystals via controlled overgrowth. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 8, p. 2506-2507, 2010.
31. CORDENTE, Nadege et al. Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods. **Nano letters**, v. 1, n. 10, p. 565-568, 2001.
32. SUN, Shouheng et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
33. PARK, Sang-Jae et al. Synthesis and magnetic studies of uniform iron nanorods and nanospheres. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 35, p. 8581-8582, 2000.
34. KIM, Dokyoon et al. Synthesis of hollow iron nanoframes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 18, p. 5812-5813, 2007.
35. NAM, Ki Min et al. Single-crystalline hollow face-centered-cubic cobalt nanoparticles from solid face-centered-cubic cobalt oxide nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 49, p. 9504-9508, 2008.
36. COBLEY, Claire M.; XIA, Younan. Engineering the properties of metal nanostructures via galvanic replacement reactions. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 70, n. 3-6, p. 44-62, 2010.

37. BARRON, Hector. Catalytic Efficiency in Metallic Nanoparticles: A Computational Approach. In: **Metal Nanoparticles and Clusters**. Springer, Cham, p. 201-217, 2018.
38. WANG, Qiang et al. Phenylenediamine-based FeN_x/C catalyst with high activity for oxygen reduction in acid medium and its active-site probing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 31, p. 10882-10885, 2014.
39. MARKOVIĆ, N. M.; ROSS JR, P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports**, v. 45, n. 4-6, p. 117-229, 2002.
40. ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. **International journal of hydrogen energy**, v. 42, n. 15, p. 10142-10157, 2017.
41. MOSIŃSKA, Magdalena; SZYNKOWSKA-JÓŹWIK, Małgorzata I.; MIERCZYŃSKI, Paweł. Catalysts for hydrogen generation via oxy–steam reforming of methanol process. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 5601, 2020.
42. KULIKOVSKY, A. A. Direct methanol–hydrogen fuel cell: The mechanism of functioning. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 9, p. 1415-1418, 2008.
43. BATISTA, E. A. et al. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, n. 2, p. 273-282, 2004.
44. KORZENIEWSKI, Carol; CHILDERS, Christina L. Formaldehyde yields from methanol electrochemical oxidation on platinum. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 3, p. 489-492, 1998.
45. CHILDERS, C. L., HUANG, H. L.; KORZENIEWSKI, C. Formaldehyde yields from methanol electrochemical oxidation on carbon-supported platinum catalysts. **Langmuir**, v.15, n.3, p. 786–789, 1999.
46. ISLAM, M.; BASNAYAKE, R.; KORZENIEWSKI, C. A study of formaldehyde formation during methanol oxidation over PtRu bulk alloys and nanometer scale catalyst. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 599, n.1, p. 31-40, 2007.

47. CHEN, Y. X.; YE, S.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; OSAWA, M.; BEHM, R. J. Application of in-situ attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy for the understanding of complex reaction mechanism and kinetics: Formic acid oxidation on a Pt film electrode at elevated temperatures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n.19, p. 9534–9544, 2006.
48. MIKI, A.; YE, S.; SENZAKI, T.; OSAWA, M. Surface-enhanced infrared study of catalytic electrooxidation of formaldehyde, methyl formate, and dimethoxymethane on platinum electrodes in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563,n.1, p. 23–31, 2004.
49. SAMJESKE, G.; MIKI, A.; YE, S.; OSAWA, M. Mechanistic study of electrocatalytic oxidation of formic acid at platinum in acidic solution by time-resolved surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n.33, p.16559–16566, 2006.
50. HOUSMANS, T. H. M.; WONDERS, A. H.; KOPER, M. T. M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: An on-line electrochemical mass spectrometry study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 110, n.20, p. 10021–10031, 2006.
51. LAI, S. C. S.; LEBEDEVA, N. P.; HOUSMANS, T. H. M.; KOPER M. T. M. Mechanisms of carbon monoxide and methanol oxidation at single-crystal electrodes. **Topics in Catalysis**, v.46, p.320–333, 2007.
52. KREWER, U.; VIDAKKOVIC-KOCH, T.; RIHKO-STRUCKMANN, L. Electrochemical oxidation of carbon-containing fuels and their dynamics in low-temperature fuel cells. *ChemPhysChem*, v. 12, n. 14, p. 2523, 2011.
53. ANTOLINI, E; LOPES, T; GONZALEZ, E.R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461, n. 1-2, p. 253-262, 2008.

54. SCOTT, K. et al. The impact of mass transport and methanol crossover on the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 83, n. 1-2, p. 204-216, 1999.
55. CAO, Chundi; HOHN, Keith L. Study of reaction intermediates of methanol decomposition and catalytic partial oxidation on Pt/Al₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, v. 354, n. 1-2, p. 26-32, 2009.
56. WANG, Jia X. et al. Oxygen reduction on well-defined core– shell nanocatalysts: particle size, facet, and Pt shell thickness effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 47, p. 17298-17302, 2009.
57. LOU, Xiong Wen; ARCHER, Lynden A.; YANG, Zichao. Hollow micro-/nanostructures: synthesis and applications. **Advanced Materials**, v. 20, n. 21, p. 3987-4019, 2008.
58. MEINEKE, Matthew A. et al. OOPSE: An object-oriented parallel simulation engine for molecular dynamics. **Journal of computational chemistry**, v. 26, n. 3, p. 252-271, 2005.
59. FENNELL, Christopher J.; GEZELTER, J. Daniel. Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. **The Journal of chemical physics**, v. 124, n. 23, p. 234104, 2006.
60. SUN, Xiuquan; LIN, Teng; GEZELTER, J. Daniel. Langevin dynamics for rigid bodies of arbitrary shape. **The Journal of chemical physics**, v. 128, n. 23, p. 234107, 2008.
61. VARDEMAN, Charles F.; STOCKER, Kelsey M.; GEZELTER, J. Daniel. The Langevin Hull: Constant pressure and temperature dynamics for nonperiodic systems. **Journal of chemical theory and computation**, v. 7, n. 4, p. 834-842, 2011.
62. KUANG, Shenyu; GEZELTER, J. Daniel. Velocity shearing and scaling RNEMD: a minimally perturbing method for simulating temperature and momentum gradients. **Molecular Physics**, v. 110, n. 9-10, p. 691-701, 2012.

63. LAMICHHANE, Madan; NEWMAN, Kathie E.; GEZELTER, J. Daniel. Real space electrostatics for multipoles. II. Comparisons with the Ewald sum. **The Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 13, p. 134110, 2014.
64. BHATTARAI, Hemanta; NEWMAN, Kathie E.; GEZELTER, J. Daniel. Polarizable potentials for metals: The density readjusting embedded atom method (DR-EAM). **Physical Review B**, v. 99, n. 9, p. 094106, 2019.
65. GRIMME, Stefan; BANNWARTH, Christoph; SHUSHKOV, Philip. A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block elements ($Z= 1-86$). **Journal of chemical theory and computation**, v. 13, n. 5, p. 1989-2009, 2017.
66. BANNWARTH, Christoph et al. Extended tight-binding quantum chemistry methods. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 11, n. 2, p. e1493, 2021.
67. RODRIGUES, Thenner S. et al. Probing the catalytic activity of bimetallic versus trimetallic nanoshells. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 16, p. 5620-5629, 2015.
68. RODRIGUES, Thenner S. et al. Hollow AgPt/SiO₂ nanomaterials with controlled surface morphologies: is the number of Pt surface atoms imperative to optimize catalytic performances?. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 7, p. 2162-2170, 2016.
69. JIANG, San Ping. A review of wet impregnation—an alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells. **Materials Science & Engineering A**, v. 418, n. 1-2, p. 199-210, 2006.
70. RODRIGUES, Thenner S. et al. AgPt hollow nanodendrites: synthesis and uniform dispersion over SiO₂ support for catalytic applications. **ChemNanoMat**, v. 1, n. 1, p. 46-51, 2015.

71. SANKARASUBRAMANIAN, Shrihari et al. Rotating ring-disc electrode investigation of the aprotic superoxide radical electrochemistry on multi-crystalline surfaces and correlation with density functional theory modeling: Implications for lithium-air cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 10, p. A2377, 2016.
72. LIMA, Carlos Cavalcante et al. Enhancing the methanol tolerance of ultrasmall platinum nanoparticles and manganese oxide onto carbon for direct methanol fuel cell: The importance of the synthesis procedure. **Electrochimica Acta**, v. 363, p. 137256, 2020.
73. XU, Han et al. High-performance polypyrrole functionalized PtPd electrocatalysts based on PtPd/PPy/PtPd three-layered nanotube arrays for the electrooxidation of small organic molecules. **NPG Asia Materials**, v. 5, n. 11, p. e69-e69, 2013.
74. SCHEIJEN, F. J. E. et al. The electrooxidation of small organic molecules on platinum nanoparticles supported on gold: influence of platinum deposition procedure. **Journal of solid state electrochemistry**, v. 12, n. 5, p. 483-495, 2008.
75. WANG, Z. W. et al. Quantitative Z-contrast imaging in the scanning transmission electron microscope with size-selected clusters. **Physical Review B**, v. 84, n. 7, p. 073408, 2011.
76. BORGES, Laís Reis et al. Towards the effect of Pt⁰/Pt^{δ+} and Ce³⁺ species at the surface of CeO₂ crystals: understanding the nature of the interactions under CO oxidation conditions. **ChemCatChem**, v. 13, n. 5, p. 1340-1354, 2021.
77. ABD EL REHIM, Sayed S. et al. Electrochemical behaviour of a silver electrode in NaOH solutions. **Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly**, v. 129, n. 11, p. 1103-1117, 1998.
78. LÜTZENKIRCHEN-HECHT, Dirk; STREHBLOW, Hans-Henning. Anodic silver (II) oxides investigated by combined electrochemistry, ex situ XPS and in situ X-ray absorption spectroscopy. **Surface and Interface Analysis: An International Journal**

devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, v. 41, n. 10, p. 820-829, 2009.

79. MAWARNIS, Elvy Rahmi et al. Hierarchical bimetallic AgPt nanoferns as high-performance catalysts for selective acetone hydrogenation to isopropanol. **Acs Omega**, v. 3, n. 9, p. 11526-11536, 2018.
80. LI, Chunjie et al. Engineering porosity into trimetallic PtPdNi nanospheres for enhanced electrocatalytic oxygen reduction activity. **Green Energy & Environment**, v. 3, n. 4, p. 352-359, 2018.
81. DEMARCONNAY, L.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts—effect of the presence of methanol. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 25, p. 4513-4521, 2004.
82. BO, Zheng et al. One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal. **Carbon**, v. 50, n. 12, p. 4379-4387, 2012.
83. SHAO, Tao et al. Facile synthesis of AgPt nano-pompons for efficient methanol oxidation: Morphology control and DFT study on stability enhancement. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 108, p. 456-465, 2022.
84. REN, Xuefeng et al. Current progress and performance improvement of Pt/C catalysts for fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 46, p. 24284-24306, 2020.
85. ZHANG, Nan et al. Alloying effect in silver-based dilute nanoalloy catalysts for oxygen reduction reactions. **Journal of Catalysis**, v. 384, p. 37-48, 2020.
86. QASEEM, Adnan et al. Pt-free silver nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 10, p. 3317-3340, 2016.

87. RAMASWAMY, Nagappan; MUKERJEE, Sanjeev. Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: acid versus alkaline media. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2012, 2012.
88. RAMASWAMY, Nagappan et al. Activity descriptor identification for oxygen reduction on nonprecious electrocatalysts: linking surface science to coordination chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 41, p. 15443-15449, 2013.