

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 28/04/2023.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

INSTITUTO DE QUÍMICA

GABRIEL MARTINS DE ALVARENGA

Interações metal-suporte em eletrocatalise: influência de suportes contendo carbetos na redução de oxigênio em nanopartículas de Pd

**Araraquara
2021**

GABRIEL MARTINS DE ALVARENGA

Interações metal-suporte em eletrocatalise: influência de suportes contendo carbetos na redução de oxigênio em nanopartículas de Pd

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a, Dr^a Hebe de las Mercedes Villullas

**Araraquara
2021**

FICHA CATALOGRÁFICA

A473i Alvarenga, Gabriel Martins de
Interações metal-suporte em eletrocatalise: influência de suportes contendo carbetos na redução de oxigênio em nanopartículas de Pd / Gabriel Martins de Alvarenga. – Araraquara : [s.n.], 2021
104 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Hebe de las Mercedes Villullas

1. Oxigênio. 2. Catalisadores. 3. Células a combustível.
4. Paládio. 5. Nanopartículas. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Interações metal-suporte em eletrocatalise: influência de suportes contendo carbetos na redução de oxigênio em nanopartículas de Pd

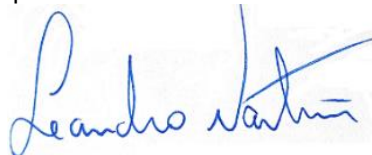
AUTOR: GABRIEL MARTINS DE ALVARENGA

ORIENTADORA: HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



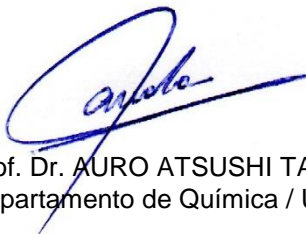
Prof^ª. Dr^ª. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. LEANDRO MARTINS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI (Participação Virtual)
Departamento de Ciências Químicas e Biológicas / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu



Prof. Dr. AURO ATSUSHI TANAKA (Participação Virtual)
Departamento de Química / Universidade Federal do Maranhão - UFMA - São Luiz



Prof. Dr. FLÁVIO COLMATI JÚNIOR (Participação Virtual)
Instituto de Química / Universidade Federal de Goiás - UFG - Goiânia

Araraquara, 28 de abril de 2021.

DADOS CURRICULARES

Nome: Gabriel Martins de Alvarenga

Nome em citações bibliográficas: Alvarenga, G.M

Endereço Profissional

Rua Professor Francisco Degni, 55 – Araraquara/SP – Brasil

Formação Acadêmica

2018 – 2021 - Doutorado em Química em andamento. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química, Araraquara.

2016 – 2018 - Mestrado em Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química, Araraquara.

2012 – 2015 - Bacharelado em Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química, Araraquara.

Publicações

ALVARENGA, G. M.; GALLO, I. B. C.; VILLULLAS, H. M. Enhancement of ethanol oxidation on Pd nanoparticles supported on carbon-antimony tin oxide hybrids unveils the relevance of electronic effects. *Journal of Catalysis*, v. 348, p. 1-8, 2017.

ALVARENGA, G. M.; VILLULLAS, H. M. Transition metal oxides in the electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol on noble metal nanoparticles. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 4, n. 1, p. 39-44, 2017.

VILLULLAS, H. M.; OMETTO, F. B.; **ALVARENGA, G. M.;** VICENTIN, F. C., A novel electrochemical cell for operando X-ray absorption measurements at low energies: Probing electrochemically induced electronic changes in palladium. *Electrochemistry Communications*, v. 94, p. 14-17, 2018.

Premiações

Melhores trabalhos apresentados na forma de pôster no XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica intitulado “Electronic properties of Pd nanoparticles supported on carbon-carbide hybrids on the oxygen reduction reaction”, 2019.

Apresentações de Trabalhos

ALVARENGA, G. M.; VILLULLAS, H. M. Electronic properties of Pd nanoparticles supported on carbon-carbide hybrids on the oxygen reduction reaction. XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019.

ALVARENGA, G. M.; VILLULLAS, H. M. The Influence of Electronic Properties on the Electrochemical Oxidation of Ethanol Oxidation on Pd Nanoparticles. 46th World Chemistry Congress – IUPAC. 2017.

VILLULLAS, H. M.; **ALVARENGA, G. M.;** BATISTA, E. A.; GALLO I. B. C.; Metal-Support Interactions and Catalytic Activity: Ethanol Oxidation on Pd Nanoparticles Supported on C-SnO₂/Sb₂O₅ Hybrids. 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. 2016.

ALVARENGA, G. M.; GALLO I. B. C.; GODO, D. R. M; VILLULLAS, H. M. Nanocatalisadores de Pt modificados com SnO₂ e SnO₂/Sb₂O₅ para a oxidação eletroquímica de etanol em meio alcalino. XXVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP. 2015.

“Daria tudo que sei por metade do que ignoro”.

René Descartes

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre guardar meus caminhos e me guiar durante minha trajetória, por me dar saúde, coragem e discernimento para enfrentar os desafios de cada dia com fé e amor.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo – FAPESP, pela bolsa concedida (Processo 2018/20780-4).

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela infraestrutura oferecida para que fossem realizadas as medidas de espectroscopia de absorção de raios-X e à equipe da linha de luz SXS pela assistência durante os experimentos.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)/UFSCar pela infraestrutura disponibilizada para microscopia de transmissão eletrônica.

Ao Instituto de Química – UNESP/Araraquara pela infraestrutura oferecida.

À minha orientadora, Hebe de las Mercedes Villullas, por se dispor e se dedicar prontamente desde o início deste trabalho a me orientar diante das dúvidas que surgiram durante toda a jornada. Todos os ensinamentos que foram passados a mim através da professora Mercedes desde os primeiros anos de iniciação científica possuem um valor inestimável, pelos quais serei eternamente grato. Obrigado professora, tenha plena certeza que em toda minha jornada profissional guardarei tanto os conselhos profissionais, quanto os conselhos filosóficos das inúmeras conversas que desenvolvemos durante todos esses anos.

Ao professor Cecílio Sadao Fugivara, por sempre se dispor a ajudar com paciência e atenção durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos de laboratório, Rosendo, Thayná e Marco pela parceria de todos os dias no laboratório, lidando com o desafio cotidiano de buscar o conhecimento e de “tentar” ser cientista. Agradeço também ao Ometto, que mesmo não estando mais no laboratório conosco, ajudou muito com seu conhecimento na área de redução de oxigênio.

Aos meus queridos amigos Weslei, Renan e Naira por todos os momentos em que dividimos as conquistas e as frustrações de uma vida acadêmica. Agradeço por estarem presentes como amigos que se dedicaram a cultivar nossa amizade de forma honesta e sincera.

À minha querida e amada esposa Danielle, por me apoiar e me inspirar em todos os dias de minha vida, por me alegrar nos momentos de tristeza e por me centrar nos momentos em que me senti perdido, meu amor, obrigado por compartilhar sua vida comigo, foi através do seu olhar que eu consegui enxergar mais longe do que eu mesmo pudesse imaginar. Agradeço também à toda família de minha esposa Danielle, ao Sr. Valdir, D. Ana, Carol e Bruna, obrigado por me acolherem sempre e me motivarem a melhorar a cada dia.

Ao meu pai Miguel, por me mostrar, durante toda a minha existência, que as coisas mais importantes da vida são desfrutadas em momentos simples, por me ensinar que apesar de passarmos por dias ruins, sempre teremos um motivo para sorrir e não desistir jamais. Obrigado pai, o que o senhor me ensina todos os dias nunca encontrei em livro algum.

À minha mãe Célia, por ser um exemplo de carinho, amor e dedicação. Obrigado por sempre me aconselhar diante das escolhas de minha vida e me mostrar que a educação é a melhor forma de melhorarmos nossa sociedade. Obrigado mãe, foi através do seu exemplo que decidi trilhar este caminho, do qual não trago nenhum tipo de arrependimento.

À minha irmã Mariana, por sempre levantar meu humor com os melhores memes da internet, por dividir comigo os anseios, as certezas e incertezas desta vida, obrigado Mah, você é a melhor irmã que alguém poderia ter.

Aos meus avós, Divina e José, por sempre apoiarem os meus estudos e sempre me motivarem a continuar estudando, independente das circunstâncias. Obrigado meus avós, através da simplicidade de como vocês levam a vida eu entendi que o essencial é totalmente invisível aos olhos.

Aos meus padrinhos, Nely e Valtemir, por estarem sempre presentes em todos os momentos que precisei para me apoiarem durante toda minha vida acadêmica, obrigado por preencherem minha vida com alegria e felicidade.

RESUMO

As interações metal-suporte podem modificar as propriedades eletrônicas do metal que, por sua vez, podem alterar consideravelmente a velocidade de etapas dos mecanismos de reação onde participam espécies adsorvidas. Esta tese apresenta um estudo comparativo e sistemático dos efeitos de suportes alternativos na eletrocatalise da reação de redução de oxigênio sobre nanopartículas de Pd em meio ácido e alcalino, que foi estudada sobre nanopartículas de Pd suportadas em híbridos contendo carbono e carbeto (C-SiC, C-TiC, C-WC) e em carbetos puros (SiC, TiC e WC) com a finalidade de elucidar a influência dos suportes na atividade catalítica do Pd. Estes estudos foram realizados comparando-se as respostas catalíticas para a reação de redução de oxigênio de catalisadores preparados com nanopartículas de Pd idênticas e analisando o efeito de carbetos distintos com igual tamanho de partícula (TiC – 50 nm vs. SiC – 50 nm; e TiC – 200 nm vs. WC – 200 nm), bem como avaliando-se os efeitos do tamanho de partícula do carbeto (TiC – 50 nm vs. TiC – 200 nm). Além de caracterizar os catalisadores por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), os efeitos das interações metal-suporte na ocupação eletrônica da banda 4d do Pd foram investigados por espectroscopia de absorção de raios X (XAS) *in situ*. A atividade catalítica para a redução de oxigênio e a estabilidade dos materiais foram avaliadas por técnicas eletroquímicas (eletrodo de disco anel rotatório e varreduras de potencial). O trabalho desenvolvido demonstrou os efeitos dos suportes contendo carbeto nas propriedades eletrônicas do Pd e a sua relação com a atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio, e visou contribuir à compreensão dos fatores que influenciam a atividade catalítica de catalisadores de Pd e ao desenvolvimento de catalisadores sem Pt para catodos de células a combustível.

Palavras-chave: nanopartículas de Pd, reação de redução de oxigênio, carbeto, interações metal-suporte, efeitos eletrônicos.

ABSTRACT

Metal-support interactions can modify the electronic properties of the metal, which can considerably modify the speed of steps of the reaction mechanism where adsorbed species participate. This thesis presents a comparative and systematic study of the effects of alternative supports on the electrocatalysis of the oxygen reduction reaction on Pd nanoparticles in acidic and alkaline media, that was studied on Pd nanoparticles supported on hybrids carbon-carbide (C-SiC, C-TiC and C-WC) and on pure carbides (SiC, TiC and WC) aiming to elucidate the influence of the supports on the catalytic activity of Pd. These studies were performed comparing the catalytic responses for the oxygen reduction reaction of catalysts prepared with identical Pd nanoparticles and analyzing the effect of different carbides with the same particle size (TiC – 50nm vs. SiC – 50nm; TiC – 200 nm vs. WC – 200nm), as well as by evaluating the effects of particle size of the carbide (TiC – 50nm vs. TiC – 200nm). Besides characterizing the catalysts by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), the effects of metal-support interactions on the electronic occupancy of the Pd 4d band were investigated by *in situ* X-ray absorption spectroscopy (XAS). The catalytic activity for the oxygen reduction reaction and the stability of the materials were evaluated by electrochemical techniques (rotating ring disc electrode and cyclic voltammetry). This work demonstrated the effects of supports containing carbides on the Pd electronic properties and their relation with the catalytic activity for the oxygen reduction reaction and aimed to contribute to the understanding of the factors that influence the catalytic activity of Pd catalysts and to the development of Pt-free catalysts for fuel cell cathodes.

Keywords: Pd nanoparticles, oxygen reduction reaction, carbides, metal-support interactions, electronic effects.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelos de adsorção para O ₂ e os mecanismos de redução de oxigênio [10].	20
Figura 2 - Mecanismo da corrosão do carbono durante os processos de início/desligamento[75].	26
Figura 3 - Esquema do procedimento de preparação dos catalisadores.	30
Figura 4 - Célula espectroeletroquímica para medidas de absorção de raios X in situ [92]......	32
Figura 5 – Célula eletroquímica dentro da caixa de acrílico utilizada para manter a atmosfera de He.	33
Figura 6 - Difractogramas dos pós dos carbetos comerciais utilizados para preparação de suporte dos catalisadores.	35
Figura 7 - a) Difractograma do catalisador Pd/C, b) Ajuste de uma função pseudo-voigt do pico [220].	36
Figura 8 - Comparações dos padrões de difração de raios X dos catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto com os obtidos para o material de referência Pd/C e para o carbeto puro.	37
Figura 9 - Imagens de STEM do catalisador de referência Pd/C em campo claro e campo escuro. ...	38
Figura 10 - Imagens de STEM em campo claro e campo escuro para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. a) Pd/C-WC (50nm), b) Pd/C-SiC e c) Pd/C-TiC (50nm).	39
Figura 11 - Imagens de STEM em campo claro e campo escuro para o catalisador Pd/C-SiC, com ênfase no carbeto de silício.	40
Figura 12 - Imagem de STEM do catalisador de referência Pd/C e histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd.	40
Figura 13 - Espectros de absorção de raios X do Pd obtidos in situ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 M) em condições de potencial constante para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto. a) 700 mV e b) 800mV.	41
Figura 14 - Ajuste de uma curva Lorentziana combinada com uma curva arco tangente a um espectro de absorção de raios X de Pd obtido para o material de referência Pd/C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5M) no potencial de 800 mV.	42
Figura 15 - Espectros de absorção de raios X do Pd obtidos in situ em meio alcalino (NaOH 0,1 M) em condições de potencial constante de 900 mV para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto.	44
Figura 16 - Curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores de Pd em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 M). a) catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto, e b) catalisadores com suportes de carbetos puros Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s ⁻¹	45
Figura 17 - Curvas de voltametria cíclica registradas em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 M) para os híbridos carbono-carbeto e os respectivos carbetos puros (indicados na figura). Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s ⁻¹	46
Figura 18 - Curvas de voltametria cíclica registradas em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 M) comparadas com a curva obtida para carbono puro. a) carbetos puros e b) híbridos carbono-carbeto. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s ⁻¹	47

Figura 19 - Diagramas de Bode medidos em meio ácido H_2SO_4 0,5 M sob potencial fixo de 0,3 V e amplitude de 10 mV para os diferentes suportes. (a) carbetos puros e (b) híbridos carbono-carbeto. A curva do carbono se inclui para comparação.	48
Figura 20 - Diagramas de Bode em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) dos suportes de carvão puro em comparação com o respectivo híbrido carbono-carbeto.	49
Figura 21 - Curvas de voltametria cíclica medidas a 50 mV s^{-1} entre 0,4 V e diferentes limites de potencial superior (1,2 – 1,55 V) em solução 0,5 M de H_2SO_4 saturada de argônio (primeiros ciclos). (b) Carga de redução de PdO contra o potencial limite superior.	51
Figura 22 - Picos de corrente da redução de uma monocamada de PdO observados nas voltametrias cíclicas registradas com potencial limite superior de 1,45 V a 50 mV s^{-1} . a) catalisadores com suporte híbrido carbono-carbeto, b) catalisadores com o suporte de carvão puro.	52
Figura 23 - Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e velocidade de rotação de 2500 rpm em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2 . a) Catalisadores com suporte híbrido carbono-carbeto, b) catalisadores com suporte de carvão puro.	53
Figura 24 - Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio registradas em diferentes velocidades de rotação (400 a 2500rpm) e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de H_2SO_4 0,5 M, saturada com O_2	55
Figura 25 - Gráficos de Levich para reação de redução de oxigênio para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto em meio ácido (H_2SO_4 0,5M).	56
Figura 26 - Densidades de corrente cinética para a reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto. a) 700 mV e b) 800 mV	57
Figura 27 - Densidade de corrente cinética para a RRO versus o valor da integral da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios X do Pd. a) 700 mV e b) 800 mV	58
Figura 28 - Densidade de corrente cinética de redução de oxigênio em 800 mV e integral da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios X do Pd para os dois catalisadores mais ativos e Pd/C. Solução: H_2SO_4 0,5 M.	59
Figura 29 - Curvas de oxidação de H_2O_2 em função do potencial do disco onde ocorre a reação de redução de oxigênio. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2 . Velocidade de rotação de 2500 rpm.	60
Figura 30 - Porcentagem de peróxido durante a RRO em H_2SO_4 0,5 M em função do potencial do disco. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e velocidade de rotação de 2500 rpm. Potencial do anel 1,2 V	61
Figura 31 - Curvas de Tafel para a reação de redução de oxigênio sobre os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2 , velocidade de rotação de 2500 rpm.	63
Figura 32 - Perda relativa de Pd após 100 ciclos de potencial entre 0,05 V e 1,0 V a 50 mV s^{-1} em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) para os catalisadores Pd/C e Pd suportado sobre híbridos carbono-carbeto.	64
Figura 33 - Curvas de voltametria cíclica comparando o 2º e 100º ciclos para Pd/C e para catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com argônio, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	65
Figura 34 - Curvas de voltametria cíclica registradas em meio alcalino (NaOH 0,1M) a 50 mV s^{-1} . a) catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto e b) catalisadores com suportes de carbetos puros.	66

Figura 35 — Curvas de voltametria cíclica em meio alcalino (NaOH 0,1M) dos suportes híbridos carbono-carbeto em comparação com o respectivo de carbeto puro. Velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	67
Figura 36 - Curvas de voltametria cíclica dos suportes registradas em meio alcalino (NaOH 0,1M) a 50 mV s ⁻¹ . a) carbetos puros e b) híbridos carbono-carbeto.	68
Figura 37 - Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas com velocidade de rotação de 2500 rpm em solução de NaOH 0,1 M saturada com O ₂ . a) Nanopartículas de Pd suportadas sobre híbridos carbono-carbeto, b) Nanopartículas de Pd suportadas sobre carbetos puros.	69
Figura 38 - Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio registradas em diferentes velocidades de rotação (400 a 2500rpm) e velocidade de varredura de 5mV s ⁻¹ para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de NaOH 0,1 M, saturada com O ₂	70
Figura 39 - Gráficos de Levich para reação de redução de oxigênio para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto em meio alcalino (NaOH 0,1M).....	71
Figura 40 - Densidades de corrente cinética em 900 mV para a reação de redução de oxigênio em meio alcalino (NaOH 0,1 M) para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto.	71
Figura 41 - Densidade de corrente cinética para a RRO no potencial de 900 mV versus o valor da integral da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios X do Pd.....	72
Figura 42 - Porcentagem de peróxido durante a RRO em NaOH 0,1M em função do potencial do disco. Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹ e velocidade de rotação de 2500 rpm. Potencial do anel 1,2 V.	73
Figura 43 - Curvas de Tafel para a reação de redução de oxigênio sobre os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de NaOH 0,1 M saturada com O ₂ , velocidade de rotação de 2500 rpm.	74
Figura 44 - Curvas de voltametria cíclica comparando o 2º e 100º ciclos para Pd/C e para catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de NaOH 0,1 M saturada com argônio, velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	76
Figura 45 - Perda relativa de Pd após 100 ciclos de potencial entre 0,05 V e 1,0 V a 50 mV s ⁻¹ em meio alcalino (NaOH 0,1 M) para os catalisadores Pd/C e Pd suportado sobre híbridos carbono-carbeto.	77
Figura 46 – Picos de corrente da redução de uma monocamada de PdO observados nas voltametrias cíclicas registradas com potencial limite superior de 1,45 V a 50mV s ⁻¹	78
Figura 47 - Curvas de voltametria cíclica para catalisadores suportados sobre suportes híbridos carbono-TiC (50nm) contendo 30%, 50% e 70% de carbeto em relação à massa total do suporte.	79
Figura 48 - Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas a 2500 rpm com velocidade de varredura de 5mV s ⁻¹ , em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 M saturada com O ₂	80
Figura 49 - Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio em diferentes velocidades de rotação para os catalisadores contendo 30%, 50% e 70% de TiC (50nm) no suporte, em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 M saturada com O ₂ . Velocidade de varredura de 5mV s ⁻¹	81
Figura 50 - Gráfico de Levich para reação de redução de oxigênio em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5M) para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50 nm).	82

Figura 51 - Densidades de corrente cinética para a reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) para os catalisadores de Pd suportados em híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50nm). a)700 mV e b) 800 mV.	82
Figura 52 - Curvas de oxidação de peróxido obtidas durante a reação de redução de oxigênio em solução ácida de H_2SO_4 0,5M saturada com O_2 . Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}	84
Figura 53 - Porcentagem de H_2O_2 durante a RRO em H_2SO_4 0,5M em função do potencial do disco. Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} . Potencial do anel 1,2 V.	84
Figura 54 - Curvas de Tafel para a reação de redução de oxigênio sobre os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-TiC (50nm) com diferentes porcentagens de carvão. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2 , velocidade de rotação de 2500 rpm.	85
Figura 55 - Curvas de voltametria cíclica comparando o 2º e 100º ciclos para catalisadores de Pd com suportes híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50 mn). Solução de H_2SO_4 0,5M saturada com argônio e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	86
Figura 56 - Perda relativa de Pd após 100 ciclos de potencial entre 0,05 V e 1,0 V a 50 mV s^{-1} para catalisadores de Pd com suportes híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50 mn). Solução de H_2SO_4 0,5M saturada com argônio.	87
Figura 57 - Picos de corrente da redução de uma monocamada de PdO observados nas voltametrias cíclicas registradas com potencial limite superior de 1,45 V a 50 mV s^{-1} para os catalisadores com diferentes cargas de Pd.	88
Figura 58 - Curvas de voltametria cíclica para catalisadores para os catalisadores com diferentes cargas de Pd. Solução de H_2SO_4 0,5 M e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	88
Figura 59 - Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas a 2500 rpm com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2	89
Figura 60 - Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio em diferentes velocidades de rotação para os catalisadores com diferentes cargas de Pd, em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2 . Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}	90
Figura 61 - Gráfico de Levich para reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) para os catalisadores com diferentes cargas de Pd.	90
Figura 62 - Densidades de corrente cinética para a reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) para os catalisadores de Pd com diferentes cargas metálicas. a)700 mV e b) 800 mV.	91
Figura 63 – Representação esquemática da camada de um catalisador (a) com alta carga metálica em relação ao suporte (b) com baixa carga metálica em relação ao suporte [111].	92
Figura 64 – Representação esquemática dos “territórios” das partículas de um catalisador de Pt suportado em relação aos reagentes [113].	93
Figura 65 – (a) Curvas de oxidação de peróxido obtidas durante a reação de redução de oxigênio em solução ácida de H_2SO_4 0,5M saturada com O_2 . Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} (b) Porcentagem de H_2O_2 durante a RRO em H_2SO_4 0,5M em função do potencial do disco. Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} . Potencial do anel 1,2 V.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Áreas das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção de raios X do Pd medidos em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) no potencial de 700 mV para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto.	42
Tabela 2 - Áreas das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção de raios X do Pd medidos em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) no potencial de 800 mV para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto.	43
Tabela 3 - Áreas das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção de raios X do Pd medidos em meio alcalino (NaOH 0,1 M) no potencial de 900 mV para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto.	44
Tabela 4 - Valores de condutividade específica estimados dos gráficos de Bode para os carbetos puros (à esquerda) e para os híbridos carbono-carbeto (à direita).	50
Tabela 5 - Áreas eletroquimicamente ativas de Pd para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto e carbetos puros.	52
Tabela 6 - Áreas eletroquimicamente ativas de Pd para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto com diferentes conteúdos de TiC(50 nm).....	78
Tabela 7 - Áreas eletroquimicamente ativas de Pd para os catalisadores com diferentes cargas metálicas.	88

LISTA DE ABREVIações

DFT – Density Functional Theory

DRX – Difração de Raios X

EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy

FCC – Face Centered Cubic

RHE – Reversible Hydrogen Electrode

RRDE – Rotating Ring-Disk Electrode

RRO – Reação de Redução de Oxigênio

SMSI – Strong Metal Support Interaction

STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy

SXS – Soft X-ray Spectroscopy

TEM – Transmission Electron Microscopy

XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure

XAS – X-ray Absorption Spectroscopy

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	A reação de redução do oxigênio	19
1.2	As interações metal-suporte	22
1.2.1	Carbetos como materiais de suporte.....	23
1.3	A estabilidade dos catalisadores.....	26
2	OBJETIVOS	28
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3.1	Síntese dos catalisadores	29
3.2	Caracterização das propriedades físicas e eletrônicas.....	31
3.2.1	Difratometria de raios X (DRX).....	31
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	31
3.2.3	Espectroscopia de absorção de raios X in situ	31
3.3	Experimentos eletroquímicos.....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Propriedades dos catalisadores.....	35
4.1.1	Propriedades estruturais e morfológicas	35
4.1.2	Propriedades eletrônicas.....	41
4.2	Caracterização eletroquímica em meio ácido	45
4.2.1	Voltametria cíclica	45
4.2.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	47
4.2.3	Determinação da área eletroquimicamente ativa de Pd.....	50
4.3	Atividade catalítica para a redução de oxigênio em meio ácido.....	53
4.4	Testes de estabilidade em meio ácido.....	64
4.5	Caracterização eletroquímica em meio alcalino.....	66
4.5.1	Voltametria cíclica	66
4.5.2	Redução de oxigênio em meio alcalino	68
4.5.3	Testes de estabilidade em meio alcalino.....	75
4.6	Influência da porcentagem de carbetos no suporte	77
4.7	Influência da carga metálica	87
5	CONCLUSÕES.....	95
6	REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

A poluição do ar, principalmente em ambientes urbanos, tem sido associada a uma série de doenças como, por exemplo, doenças respiratórias, cardiovasculares e neurológicas. A parcela da população mais suscetível a estes poluentes são crianças, idosos, gestantes e portadores de doenças cardiovasculares e respiratórias [1]. Dentre os poluentes gerados durante o processo de queima dos combustíveis fósseis como, por exemplo, gasolina e diesel, os materiais particulados são particularmente nocivos à saúde humana. As pequenas partículas que compõem o chamado material particulado, ao serem inaladas, são depositadas em diferentes regiões do trato respiratório, podendo, dependendo do tamanho, entrar em contato com a corrente sanguínea, desencadeando uma série de problemas cardiovasculares.

O setor de transportes é atualmente o maior responsável pela emissão de gases poluentes em todo mundo. Segundo o estudo realizado por dos Santos et al., na região metropolitana de São Paulo, os mais de 7 milhões de veículos automotores são responsáveis por 63% do material particulado presente na poluição atmosférica [2]. Dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de formas alternativas para a geração de energia, buscando minimizar, ou até mesmo eliminar, a quantidade de poluentes emitida por veículos automotores.

As células a combustível são dispositivos capazes de transformar energia química em energia elétrica de forma limpa e muito mais eficiente que os motores a combustão. A conversão de energia nas células a combustível ocorre de forma direta, ao contrário dos sistemas térmicos convencionais (motores a combustão), que operam de forma indireta. Assim, a eficiência termodinâmica máxima das células a combustível é próxima de 80%, enquanto nas máquinas térmicas não passa de 40% [3]. Atualmente, o desempenho das células a combustível é limitado por diversos fatores, entre eles a condutividade protônica limitada da membrana, a limitação difusional do gás na camada difusora do eletrodo e a atividade e estabilidade dos eletrocatalisadores. As maiores perdas de desempenho das células a combustível de baixa temperatura, associadas à atividade dos catalisadores, se produzem no cátodo devido à cinética lenta da reação de redução de oxigênio. O desenvolvimento de catalisadores mais eficientes que os atualmente disponíveis para os cátodos das células a combustível tem sido, e continua sendo, o foco de muita pesquisa [4-9].

1.1 A reação de redução do oxigênio

A redução de oxigênio é uma reação de cinética lenta para a qual são aceitos dois caminhos principais, um envolvendo 4 elétrons (via direta), gerando água como único produto, e outro onde o oxigênio é reduzido a peróxido de hidrogênio envolvendo 2 elétrons [10], que em meio ácido são escritos como:



O peróxido de hidrogênio formado pode, por sua vez, ser reduzido a água ou se decompor:



A molécula de O_2 se adsorve na superfície de três modos que são descritos pelos modelos de Griffith, de Pauling e de ponte [11], e a maneira em que a adsorção acontece determina as vias de reação, como mostra a **Figura 1**. Se a molécula de oxigênio se adsorve seguindo os modelos de Griffith e de ponte, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons e o único produto formado será água (vias I e III na **Figura 1**). Porém, caso a adsorção ocorra seguindo o modelo de Pauling (via II), o processo de redução pode envolver as duas vias, uma que leva à formação de água e outra produzindo peróxido de hidrogênio envolvendo 2 elétrons.

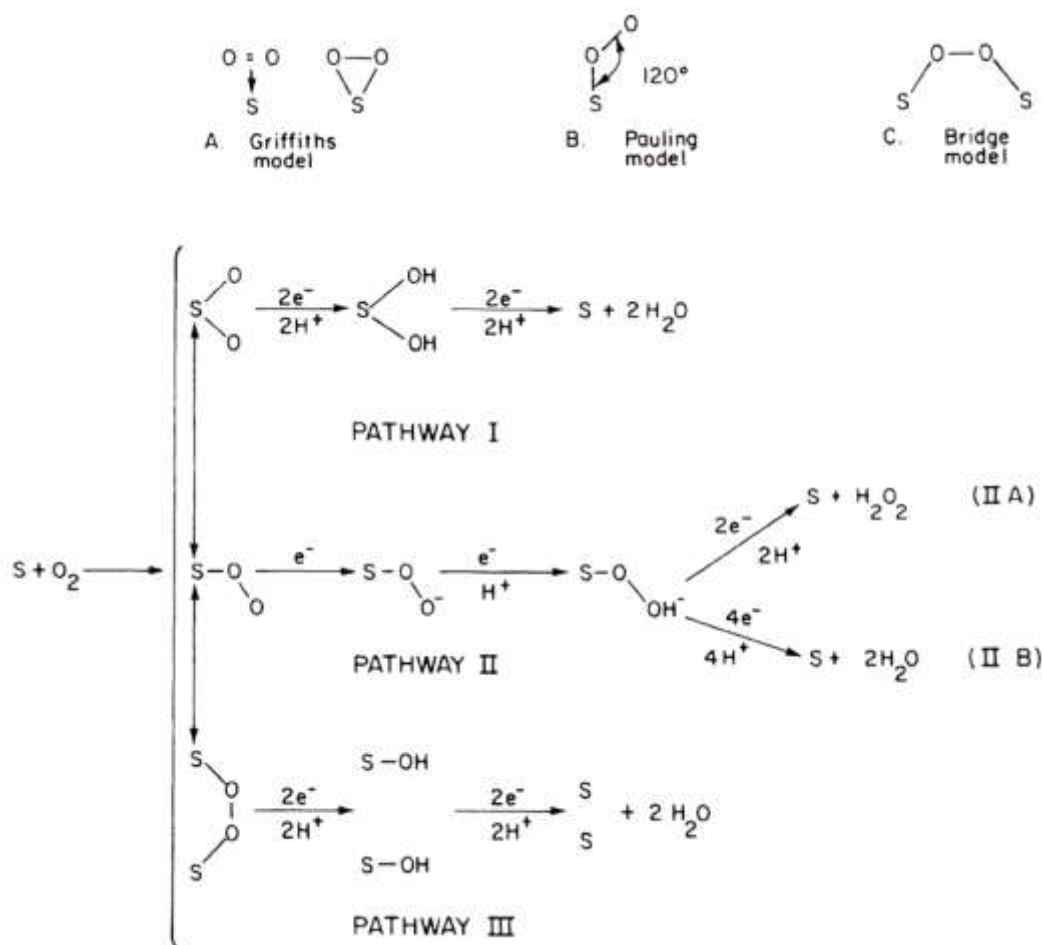


Figura 1 - Modelos de adsorção para O₂ e os mecanismos de redução de oxigênio [10]. Na figura a letra S significa superfície do catalisador.

Fonte: Figura reproduzida de TARASEVICH, M.R.; SADKOWSKI A.; YEAGER E. *Oxygen Electrochemistry*. In: CONWAY B.E.; BOCKRIS J.O.; YEAGER E.; KHAN S.U.M.; WHITE R.E. (Ed.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* v. 7, p. 301-398, 1983. Springer, Boston, MA (com permissão, Copyright Clearance Center licença Springer Nature número 5034880064935). Copyright © 1983.

O metal puro mais ativo para a reação de redução de oxigênio em meio ácido é a platina e, conseqüentemente, continua sendo o principal componente dos catalisadores utilizados nos catodos das células a combustível de baixa temperatura. No entanto, a atividade da Pt não é alta o suficiente para que a redução do oxigênio ocorra com a rapidez desejável. Portanto, um dos fatores que até hoje limitam o desempenho das células a combustível de baixa temperatura é a baixa velocidade da reação de redução do oxigênio.

A estratégia mais comum na busca de melhores desempenhos tem sido a formação de ligas de Pt com metais de transição como Fe, Co, Ni, V e outros [4-9]. A melhora que estes metais produzem na atividade catalítica para a reação de redução

de oxigênio (RRO) são interpretadas na literatura como associadas a uma distância Pt-Pt mais favorável [12], às propriedades eletrônicas [13, 14] ou, ainda, à redução da cobertura da superfície da Pt por espécies OH [14-17]. Além disso, a composição destes materiais, bem como o tamanho e a forma das partículas afetam a atividade [18].

A análise dos efeitos individuais, no entanto, é impossibilitada pela interdependência das propriedades mencionadas [14, 19]. Melhoras na atividade catalítica também têm sido observadas para Pt em diferentes suportes [20-22] embora esta abordagem tenha sido menos frequente.

A grande maioria dos estudos da RRO foi realizada em meio ácido, motivada pelo desenvolvimento de células a combustível com membranas trocadoras de prótons, como as membranas de Nafion®. No entanto, houve muito progresso no desenvolvimento de membranas de troca aniônica durante a última década [23], o que resultou em um aumento nos estudos em meio alcalino e em um número maior de pesquisas envolvendo outros metais, mais baratos ou mais abundantes, que possam substituir a Pt.

Um dos metais mais estudados com esse propósito é o Pd [24]. Apesar da considerável flutuação dos custos do Pd e da Pt, outras características do Pd motivam o interesse na sua utilização como catalisador. O Pd e a Pt pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica e têm tamanhos atômicos similares e a mesma estrutura cristalina (FCC). A atividade eletrocatalítica para a RRO do Pd é a que mais se aproxima da atividade da Pt.

Em meio ácido, o Pd é menos ativo para a RRO que a Pt, mas tem vantagens no caso das células alimentadas diretamente com álcool (Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC) porque é tolerante à presença de álcoois usados como combustível que chegam ao compartimento catódico desde o compartimento anódico por difusão através da membrana (fenômeno conhecido como *crossover*). Embora o Pd puro não tenha atividade suficientemente alta para substituir a Pt nos catodos das células a combustível, a sua atividade pode ser aumentada formando ligas ou pelos efeitos de distintos suportes, chegando a superar a atividade da Pt [24].

Já em meio alcalino a utilização de catalisadores de Pd é vantajosa porque a velocidade da RRO é maior que em meio ácido, fato atribuído à interação química mais fraca entre o oxigênio e o catalisador em soluções básicas [25] e à ausência de ânions como sulfato e fosfato [26], que em meio ácido impedem o acesso aos sítios

ativos. O ambiente alcalino também possui a vantagem de ser menos corrosivo que o ácido, possibilitando o uso de metais menos nobres e ampliando a vida útil da célula [27].

1.2 *As interações metal-suporte*

As primeiras evidências de variações das propriedades de um metal atribuídas a interações entre partículas de metal e um suporte foram publicadas por Tauster [28, 29] para catalisadores de Pt suportados diretamente sobre TiO_2 . Desde então, os efeitos das chamadas “Strong Metal Support Interactions” (SMSI) vêm sendo tema de estudo [30-33]. Estes efeitos são basicamente de três tipos: eletrônico, geométrico e bifuncional.

O efeito eletrônico é provocado pela redistribuição de cargas que ocorre em uma interface entre a partícula metálica e o suporte. Parte das interações eletrônicas acontecem em decorrência da sobreposição de orbitais atômicos do metal de transição presente no suporte e os orbitais atômicos do metal catalisador [34].

O efeito geométrico geralmente ocorre quando o catalisador, depois de já suportado, é submetido a altas temperaturas e as partículas metálicas passam a ficar parcialmente recobertas por uma fina camada de suporte reduzido, bloqueando parte dos sítios ativos da superfície metálica em um processo mais conhecido comumente como decoração do catalisador [35].

Por fim, o efeito bifuncional é observado quando novos sítios ativos são criados na interface entre o metal e o suporte. O termo “bifuncional” refere-se ao fato de que o metal e o suporte promovem de forma separada, porém simultaneamente, sítios de reação que melhoram a atividade catalítica [36-39].

No caso da RRO, diversos estudos da influência do suporte foram publicados [20, 22]. Na maioria dos casos, a melhora da atividade catalítica promovida pelo suporte foi atribuída a efeitos eletrônicos resultantes das interações metal-suporte. No entanto, estas interpretações usualmente não são baseadas em estudos experimentais das propriedades eletrônicas do metal. Uma exceção é o trabalho publicado por Ometto et al. [40] que estudaram a RRO em Pt suportada em híbridos carbono-óxido e caracterizaram as propriedades eletrônicas da Pt por absorção de raios X in situ, observando uma correlação entre as correntes puramente cinéticas de RRO e o preenchimento eletrônico da banda 5d da Pt.

1.2.1 Carbetos como materiais de suporte

Os suportes mais estudados buscando aumentar a atividade catalítica de nanopartículas metálicas para a RRO e a oxidação de álcoois têm sido óxidos de metais de transição e misturas de óxidos com carbono [20, 40-43]. No entanto, a literatura mostra que os carbeto também têm recebido considerável atenção como catalisadores alternativos e materiais de suporte em sistemas de armazenamento e conversão de energia [44]. De forma geral, os carbeto têm algumas características importantes como, por exemplo, a resistência à corrosão eletroquímica, áreas superficiais relativamente altas e, em alguns casos, alta condutividade elétrica.

Os carbeto podem ser classificados em quatro categorias gerais [45], que são comumente definidas como: (a) carbeto intersticiais (formados a partir dos elementos Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta e W), (b) carbeto covalentes (formados a partir dos elementos B e Si), (c) carbeto intermediários (formados por metais de transição dos grupos VII e VIII), e (d) carbeto salinos (formados por elementos dos grupos I, II e III).

Em carbeto intersticiais a diferença de eletronegatividade entre os dois elementos é grande. O átomo de carbono é muito menor em tamanho do que o outro átomo, permitindo que o carbono se alinhe nos interstícios da rede cristalina e, por isso, são chamados intersticiais. Carbeto intersticiais apresentam ligações com características metálicas, e suas condutividades térmica e elétrica são altas [45]. Para os carbeto intersticiais, há ainda uma subclassificação em função do número do grupo da tabela periódica na qual o átomo adjacente ao carbono se encontra (carbeto grupo IV, V e VII).

Já os carbeto covalentes possuem átomos com tamanho e eletronegatividade semelhantes, e dessa maneira, as ligações químicas apresentam maior caráter covalente e, conseqüentemente, apresentam baixa condutividade elétrica. Porém, é importante ressaltar que esta característica dos carbeto covalentes não é um fator que impeça a sua utilização como suporte de catalisadores, como mostram os dados da literatura [46-52].

Carbeto de Silício

Uma alternativa para a utilização de carbeto nos suportes para catalisadores metálicos é o carbeto de silício (SiC), que tem resistência à corrosão ácida, estabilidade térmica e estabilidade mecânica [46]. Estudos de DFT sugerem também a potencial utilização do SiC como catalisador para a reação de redução de oxigênio em meio básico [47]. Dhiman et al. observaram que catalisadores preparados suportando nanopartículas de Pt em SiC (Pt/SiC) chegaram a apresentar maiores áreas superficiais que os catalisadores comerciais de nanopartículas Pt suportadas sobre carbono [48]. Outros estudos realizados para materiais baseados em SiC mostraram maiores valores de corrente de redução de oxigênio que o material de referência Pt/C [46].

Apesar da baixa condutividade elétrica do SiC, Lv et al. mostraram que a combinação de SiC e carbono leva a materiais que apresentam boa atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio, comparável à atividade de Pt/C [49]. Por outro lado, testes de estabilidade mostraram degradação reduzida para SiC-C em relação ao material de referência Pt/C após 800 ciclos [50, 51]. Acredita-se que a razão estequiométrica 1:1 entre carbono e silício, associada à forma estrutural do SiC, leve a uma diferença na distribuição de cargas entre os átomos de silício e de carbono, causada pela diferença de eletronegatividade entre o silício (1,90) e o carbono (2,55) que, por sua vez, poderia estar associada à atividade catalítica deste suporte na reação de redução de oxigênio [52].

Carbeto de Titânio

O carbeto de titânio (TiC) tem características que o tornam um promissor material para a utilização como suporte de catalisadores metálicos. Este carbeto tem uma alta resistência à corrosão, área superficial relativamente alta e boa condutividade elétrica e térmica [53-55]. Ou et al. mostraram que a utilização de TiC como suporte para partículas de Pt promove um aumento da atividade catalítica para a oxidação de metanol. Esse estudo mostrou que o material Pt/TiC é mais tolerante ao envenenamento por monóxido de carbono que o material de referência Pt/C [56].

Estudos de DFT indicam que deve haver certo grau de transferência de cargas do titânio para o carbono na estrutura do TiC, o que aumentaria o nível de preenchimento da banda d do titânio [57]. Dong et al. estudaram a oxidação de ácido

fórmico em nanopartículas de Pd suportadas diretamente sobre TiC e justificaram a boa atividade catalítica deste material sugerindo que existiria uma forte interação Pd-TiC, onde o carbeto transferiria parte de sua densidade eletrônica para o Pd [58].

Vankayala e Nagashree, estudando a reação de redução de oxigênio, perceberam que a atividade catalítica depende fortemente da quantidade de carbono Vulcan presente no compósito (TiC-C), tendo encontrado que a proporção ideal TiC:C seria de 1:1 [59]. Por outro lado, Chiwata et al. mostraram que as atividades catalíticas para a reação de redução de oxigênio para o material Pt/TiC é comparável à atividade de Pt/C, enquanto a durabilidade do material contendo TiC como suporte mostrou-se muito superior àquela encontrada para Pt/C [55].

Carbeto de Tungstênio

Vários trabalhos têm sido publicados mostrando efeitos benéficos da adição de carbeto de tungstênio (WC) aos suportes. Ayaz Hassan et al. mostraram que a adição de WC ao suporte de partículas de Pt leva a melhoras na estabilidade dos materiais, como também ajuda a aumentar a dispersão das partículas metálicas sobre o suporte [60]. Moon et al. também evidenciaram mudanças na estabilidade para nanopartículas de Pd suportadas diretamente sobre carbeto de tungstênio (Pd/WC). Para este material, a atividade para a reação de oxidação de metanol em meio alcalino mostrou uma queda de apenas 2,2%, enquanto que para Pd/C a diminuição de atividade foi em torno de 26% [61].

Por outro lado, Chhina et al. compararam as respostas de Pt/WC e Pt/C antes e depois de cerca de 100 ciclos e observaram maior atividade para a reação de redução de oxigênio e maior estabilidade para Pt/WC [62]. Demonstrou-se também que o WC é mais resistente ao envenenamento por CO e mais estável em soluções ácidas e básicas do que o carbono, sendo sugerido que isto poderia estar associado ao fato de que a superfície ativa do WC facilitaria a dissociação das moléculas de água que se adsorvem levando à produção de grupos hidroxila, que auxiliariam na oxidação das moléculas orgânicas [63]. Além disso, foi reportado que a adição de WC ao suporte dos catalisadores também promove melhoras na atividade da reação de redução de oxigênio e oxidação de metanol sobre nanopartículas de Pt em comparação com Pt/C [64-66]. É importante ressaltar que além de todas estas características o carbeto de tungstênio é um carbeto de preço relativamente baixo e exibe uma densidade de estados eletrônicos semelhante à da platina [67, 68].

1.3 A estabilidade dos catalisadores em relação ao suporte de carbono

A estabilidade dos catalisadores é um dos fatores que influenciam a durabilidade da célula, que é essencial para aplicações práticas (por exemplo, Estados Unidos e Europa estabeleceram que a durabilidade do sistema de células a combustível para aplicação em ônibus de serviço regular deve ser de 20.000 horas) [69]. Assim, os atuais desafios no desenvolvimento de catalisadores para a reação de redução de oxigênio envolvem não somente a melhora da atividade catalítica, mas também o aumento da estabilidade. Uma das causas da degradação do catalisador do catodo é a oxidação do carbono a CO_2 , denominada corrosão do carbono [70-77], que ocorre nas condições de início/desligamento da célula, como ilustrado na **Figura 2**.

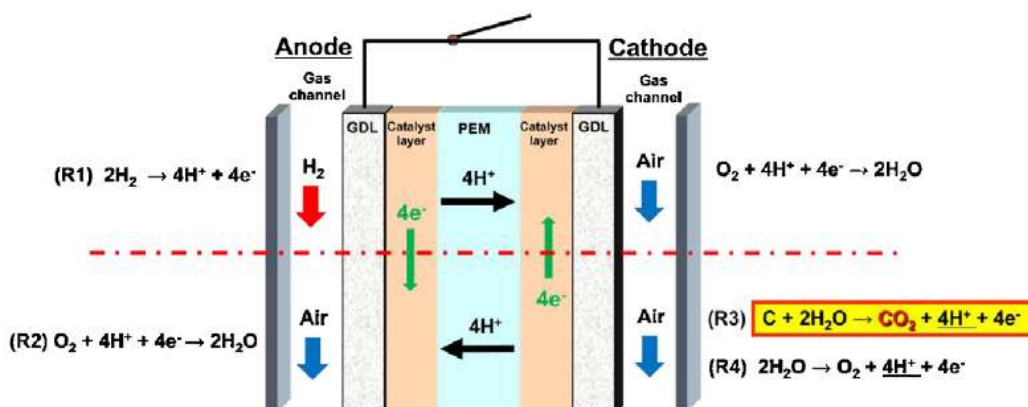


Figura 2 - Mecanismo da corrosão do carbono durante os processos de início/desligamento[75].

Fonte: Figura reproduzida de PARK, Y.-C., et al., *Investigation of the corrosion of carbon supports in polymer electrolyte fuel cells using simulated start-up/shutdown cycling*. **Electrochimica Acta**, 2013. 91: p. 195-207. (com permissão, Copyright Clearance Center licença Elsevier número 5032020653352). Copyright © 2013.

Durante o processo de início/desligamento de uma célula, o potencial do catodo pode chegar a valores próximos a 1,50V (vs. RHE), potencial que é muito maior que o potencial padrão de oxidação de carbono. A degradação do catalisador ocorre porque as partículas metálicas que se desprendem do suporte tendem a aglomerar [78], e dessa forma há uma expressiva perda de área ativa.

Materiais mais resistentes como óxidos de metais de transição [79-81] e carbetos [82] geralmente aumentam a durabilidade dos catalisadores. Por isso, é necessário explorar suportes de catalisadores diferentes do carbono como estratégia para melhorar tanto o desempenho quanto a durabilidade.

Em síntese, os estudos voltados ao desenvolvimento de catalisadores mais ativos para a reação de oxigênio e que tenham boas estabilidades são essenciais para melhorar o desempenho das células a combustível. Ao mesmo tempo, é necessário aprofundar a compreensão de aspectos fundamentais, já que o desenvolvimento de catalisadores precisa de bases racionais que só podem ser estabelecidas através de estudos sistemáticos que visem estabelecer a influência das propriedades químicas, estruturais e eletrônicas na atividade catalítica. Como já dito, estas propriedades são interdependentes.

Embora resultados publicados mostrem bons desempenhos de catalisadores de Pd para a reação de redução de oxigênio [83-85], muita pesquisa ainda é necessária para elucidar as razões das mudanças de atividade provocadas por diferentes suportes. Assim, o trabalho aqui apresentado foi baseado na preparação de catalisadores a partir de nanopartículas de Pd de uma mesma síntese [42] para garantir que a parte metálica seja idêntica e que as diferenças entre os materiais sejam somente os suportes.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que a atividade catalítica do Pd para a reação de redução de oxigênio é significativamente alterada pelas interações das nanopartículas metálicas com os suportes híbridos carbono-carbeto e carbetos puros, tanto em meio ácido como em meio alcalino.

Para as nanopartículas de Pd nos catalisadores estudados, foi determinado que o tamanho médio de cristalito obtido a partir de difratogramas de raios X (2,5 nm) concorda com o tamanho médio de partícula ($2,6 \pm 0,2$ nm) calculado a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão. A avaliação da condutividade elétrica dos suportes permite concluir os carbetos de tungstênio e silício possuem condutividade elétrica menor que o carbono e os carbetos de titânio em suas duas diferentes granulometrias (50nm e 200nm) enquanto as condutividades de suportes híbridos carbono-carbeto são similares.

As medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) *in situ* mostraram que as interações metal-suporte modificam a ocupação eletrônica da banda 4d do Pd. Tanto em meio ácido como em meio alcalino, as propriedades eletrônicas do Pd mostram uma forte correlação com a densidade de corrente puramente cinética da reação de redução de oxigênio.

Os estudos da reação de redução de oxigênio utilizando a técnica de disco-anel rotatório indicam que tanto em meio ácido como em meio alcalino predomina, para todos os materiais estudados, a via direta de 4 elétrons que leva a formação de água. Também é possível concluir que a atividade catalítica do Pd, avaliada em termos de densidade de corrente cinética, pode ser significativamente otimizada variando-se a composição do suporte e carga metálica dos catalisadores.

6 REFERÊNCIAS

1. Santana, E., K. B. d. Cunha, A. L. Ferreira, and A. Zamboni, *Padrões de qualidade do ar: experiência comparada Brasil, EUA, União Européia*, ed. S.P.I.d.E.e.M. Ambeinte2012.
2. dos Santos, D.A.M., et al., *Ambient concentrations and insights on organic and elemental carbon dynamics in Sao Paulo, Brazil*. Atmospheric Environment, 2016. **144**: p. 226-233.
3. Vielstich, W., *Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to Carnot cycles*2003, Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications, New York: John Wiley.
4. Shao, M., et al., *Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction*. Chemical Reviews, 2016. **116**(6): p. 3594-3657.
5. Sui, S., et al., *A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(5): p. 1808-1825.
6. Stacy, J., et al., *The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **69**: p. 401-414.
7. Zhang, C., et al., *A review of Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction*. Frontiers in Energy, 2017. **11**(3): p. 268-285.
8. Escudero-Escribano, M., K.D. Jensen, and A.W. Jensen, *Recent advances in bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction: design principles, structure-function relations and active phase elucidation*. Current Opinion in Electrochemistry, 2018. **8**: p. 135-146.
9. Kiani, M., et al., *Recent developments in electrocatalysts and future prospects for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Energy Chemistry, 2018. **27**(4): p. 1124-1139.
10. Tarasevich, M.R.S.A.Y., E. B., *Oxygen electrochemistry*. In: Conway, B. E. B. ; Bockris, J. O. M.; Yeager, E. B.; Khan, S. V. M.; White, R. E. (Ed). *Comprehensive treatise in electrochemistry*. Vol. 7. 1983, New York: Plenum Press.
11. Yeager, E., *Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure*. Journal of Molecular Catalysis, 1986. **38**(1): p. 5-25.
12. Jalan, V., *Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid*. Journal of The Electrochemical Society, 1983. **130**(11): p. 2299.

13. Mukerjee, S., *Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electroanalysis of Oxygen Reduction*. Journal of The Electrochemical Society, 1995. **142**(5): p. 1409.
14. Toda, T., *Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(10): p. 3750.
15. Sasaki, K., L. Zhang, and R.R. Adzic, *Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(1): p. 159-167.
16. Stamenković, V., et al., *Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(46): p. 11970-11979.
17. Murthi, V.S., R.C. Urian, and S. Mukerjee, *Oxygen Reduction Kinetics in Low and Medium Temperature Acid Environment: Correlation of Water Activation and Surface Properties in Supported Pt and Pt Alloy Electrocatalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(30): p. 11011-11023.
18. Wang, Y.-J., et al., *Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Composition Manipulation and Their Impact to Activity*. Chemical Reviews, 2015. **115**(9): p. 3433-3467.
19. Malheiro, A.R., J. Perez, and H.M. Villullas, *Dependence on composition of electronic properties and stability of Pt-Fe/C catalysts for oxygen reduction*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(21): p. 7255-7258.
20. Luo, Y. and N. Alonso-Vante, *The Effect of Support on Advanced Pt-based Cathodes towards the Oxygen Reduction Reaction*. State of the Art. Electrochimica Acta, 2015. **179**: p. 108-118.
21. Du, L., et al., *Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes*. Nano Energy, 2016. **29**: p. 314-322.
22. Xue, Y., et al., *Transition metal oxide-based oxygen reduction reaction electrocatalysts for energy conversion systems with aqueous electrolytes*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(23): p. 10595-10626.
23. Zhang, H.-W., et al., *Anion-Exchange Membranes for Fuel Cells: Synthesis Strategies, Properties and Perspectives*. Fuel Cells, 2015. **15**(6): p. 761-780.
24. Zhang, L.L., et al., *Recent advances in palladium-based electrocatalysts for fuel cell reactions and hydrogen evolution reaction*. Nano Energy, 2016. **29**: p. 198-219.
25. Blizanac, B., P. Ross, and N. Marković, *Oxygen electroreduction on Ag(111): The pH effect*. Electrochimica Acta, 2007. **52**: p. 2264-2271.

26. Marković, N.M., H.A. Gasteiger, and P.N. Ross, *Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring DiskPt(hkl) Studies*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(16): p. 6715-6721.
27. Antolini, E. and E.R. Gonzalez, *Alkaline direct alcohol fuel cells*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(11): p. 3431-3450.
28. Tauster, S.J. and S.C. Fung, *Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA–VB*. Journal of Catalysis, 1978. **55**(1): p. 29-35.
29. Tauster, S.J., S.C. Fung, and R.L. Garten, *Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide*. Journal of the American Chemical Society, 1978. **100**(1): p. 170-175.
30. Resasco, D.E., et al., *X-ray absorption near-edge structure evidence for direct metal-metal bonding and electron transfer in reduced rhodium/titania catalysts*. The Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(1): p. 189-193.
31. Goodman, D.W., "Catalytically active Au on Titania:" yet another example of a strong metal support interaction (SMSI)? Catalysis Letters, 2005. **99**(1): p. 1-4.
32. Chen, C.-S. and F.-M. Pan, *Electrocatalytic activity of Pt nanoparticles deposited on porous TiO₂ supports toward methanol oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **91**(3): p. 663-669.
33. Shim, J., et al., *Electrochemical characteristics of Pt–WO₃/C and Pt–TiO₂/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell*. Journal of Power Sources, 2001. **102**(1): p. 172-177.
34. Horsley, J.A., *A molecular orbital study of strong metal-support interaction between platinum and titanium dioxide*. Journal of the American Chemical Society, 1979. **101**(11): p. 2870-2874.
35. Bernal, S., et al., *Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal–support interaction effect*. Catalysis Today, 2003. **77**(4): p. 385-406.
36. Raimondi, F., et al., *Nanoparticles in Energy Technology: Examples from Electrochemistry and Catalysis*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(15): p. 2190-2209.
37. Hayek, K., R. Kramer, and Z. Paál, *Metal-support boundary sites in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 1997. **162**(1): p. 1-15.
38. Kalamaras, C.M., et al., *Kinetic and mechanistic studies of the water–gas shift reaction on Pt/TiO₂ catalyst*. Journal of Catalysis, 2009. **264**(2): p. 117-129.
39. Boffa, A., et al., *Promotion of CO and CO₂ Hydrogenation over Rh by Metal Oxides: The Influence of Oxide Lewis Acidity and Reducibility*. Journal of Catalysis, 1994. **149**(1): p. 149-158.

40. Ometto, F.B., et al., *Changes induced by transition metal oxides in Pt nanoparticles unveil the effects of electronic properties on oxygen reduction activity*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(5): p. 2075-2086.
41. Kulesza, P.J., et al., *Electrocatalytic oxidation of small organic molecules in acid medium: Enhancement of activity of noble metal nanoparticles and their alloys by supporting or modifying them with metal oxides*. Electrochimica Acta, 2013. **110**: p. 474-483.
42. Alvarenga, G.M., I.B. Coutinho Gallo, and H.M. Villullas, *Enhancement of ethanol oxidation on Pd nanoparticles supported on carbon-antimony tin oxide hybrids unveils the relevance of electronic effects*. Journal of Catalysis, 2017. **348**: p. 1-8.
43. Alvarenga, G.M. and H.M. Villullas, *Transition metal oxides in the electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol on noble metal nanoparticles*. Current Opinion in Electrochemistry, 2017. **4**(1): p. 39-44.
44. Meng, T. and M. Cao, *Transition Metal Carbide Complex Architectures for Energy-Related Applications*. Chemistry – A European Journal, 2018. **24**(63): p. 16716-16736.
45. Pierson, H.O., *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications*1996, Norwich, United States: William Andrew.
46. Dhiman, R., et al., *Oxygen reduction and methanol oxidation behaviour of SiC based Pt nanocatalysts for proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(48): p. 15509-15516.
47. Zhang, P., et al., *Layered SiC Sheets: A Potential Catalyst for Oxygen Reduction Reaction*. Scientific Reports, 2014. **4**: p. 8.
48. Dhiman, R., et al., *SiC nanocrystals as Pt catalyst supports for fuel cell applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(19): p. 6030-6036.
49. Lv, H.F., et al., *Nano-silicon carbide supported catalysts for PEM fuel cells with high electrochemical stability and improved performance by addition of carbon*. Applied Catalysis B-Environmental, 2010. **100**(1-2): p. 190-196.
50. Zang, J.B., et al., *Core-shell structured SiC@C supported platinum electrocatalysts for direct methanol fuel cells*. Applied Catalysis B-Environmental, 2014. **144**: p. 166-173.
51. Dong, L., et al., *Oxidized carbon/nano-SiC supported platinum nanoparticles as highly stable electrocatalyst for oxygen reduction reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(29): p. 16310-16317.
52. Guo, J.H., et al., *Atomically thin SiC nanoparticles obtained via ultrasonic treatment to realize enhanced catalytic activity for the oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media*. Rsc Advances, 2017. **7**(37): p. 22875-22881.

53. Qu, W.L., et al., *Titanium compounds TiC-C and TiO₂-C supported Pd catalysts for formic acid electrooxidation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(20): p. 15096-15104.
54. Ju, Z.C., et al., *Synthesis of uniform TiC hollow spheres by a co-reduction route at low temperature*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(44): p. 16202-16206.
55. Chiwata, M., et al., *Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Pt Catalysts Supported on Titanium Carbide*. Catalysts, 2015. **5**(2): p. 966-980.
56. Ou, Y.W., et al., *Titanium carbide nanoparticles supported Pt catalysts for methanol electrooxidation in acidic media*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(5): p. 1365-1369.
57. Vines, F., et al., *A systematic density functional theory study of the electronic structure of bulk and (001) surface of transition-metals carbides*. Journal of Chemical Physics, 2005. **122**(17): p. 11.
58. Dong, Q.Z., et al., *Functionalized titanium carbide as novel catalyst support for Pd catalyzed electrochemical reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(5): p. 3206-3214.
59. Kiran, V., K.L. Nagashree, and S. Sampath, *Synergistic electrochemical activity of titanium carbide and carbon towards fuel cell reactions*. Rsc Advances, 2014. **4**(24): p. 12057-12064.
60. Hassan, A., V.A. Paganin, and E.A. Ticianelli, *Pt modified tungsten carbide as anode electrocatalyst for hydrogen oxidation in proton exchange membrane fuel cell: CO tolerance and stability*. Applied Catalysis B-Environmental, 2015. **165**: p. 611-619.
61. Moon, J.S., et al., *Pd nanoparticles on mesoporous tungsten carbide as a non-Pt electrocatalyst for methanol electrooxidation reaction in alkaline solution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(15): p. 7798-7804.
62. Chhina, H., S. Campbell, and O. Kesler, *High surface area synthesis, electrochemical activity, and stability of tungsten carbide supported Pt during oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2008. **179**(1): p. 50-59.
63. Venkataraman, R., H.R. Kunz, and J.M. Fenton, *Development of new CO tolerant ternary anode catalysts for proton exchange membrane fuel cells*. Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**(3): p. A278-A284.
64. Regmi, Y.N., et al., *Carbides of group IVA, VA and VIA transition metals as alternative HER and ORR catalysts and support materials*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(18): p. 10085-10091.
65. Lu, G.J., J.S. Cooper, and P.J. McGinn, *SECM characterization of Pt-Ru-WC and Pt-Ru-Co ternary thin film combinatorial libraries as anode electrocatalysts for PEMFC*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(1): p. 106-114.

66. Meng, H. and P.K. Shen, *Tungsten carbide nanocrystal promoted Pt/C electrocatalysts for oxygen reduction*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(48): p. 22705-22709.
67. Levy, R.B. and M. Boudart, *PLATINUM-LIKE BEHAVIOR OF TUNGSTEN CARBIDE IN SURFACE CATALYSIS*. Science, 1973. **181**(4099): p. 547-549.
68. Bennett, L.H., et al., *Electronic Structure and Catalytic Behavior of Tungsten Carbide*. Science, 1974. **184**(4136): p. 563.
69. Committee, H.a.F.C.T.A., *2017 Annual Report of Department of Energy (DOE)*, 2017: USA.
70. Knights, S.D., et al., *Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC*. Journal of Power Sources, 2004. **127**(1): p. 127-134.
71. Taniguchi, A., et al., *Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation*. Journal of Power Sources, 2004. **130**(1): p. 42-49.
72. Wang, J., et al., *Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst*. Journal of Power Sources, 2007. **171**(2): p. 331-339.
73. Wu, J.F., et al., *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies*. Journal of Power Sources, 2008. **184**(1): p. 104-119.
74. Hara, M., et al., *Electrochemical and Raman spectroscopic evaluation of Pt/graphitized carbon black catalyst durability for the start/stop operating condition of polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2012. **70**: p. 171-181.
75. Park, Y.-C., et al., *Investigation of the corrosion of carbon supports in polymer electrolyte fuel cells using simulated start-up/shutdown cycling*. Electrochimica Acta, 2013. **91**: p. 195-207.
76. Dubau, L., et al., *A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies*. WIREs Energy and Environment, 2014. **3**(6): p. 540-560.
77. Macauley, N., et al., *Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(6): p. F3148-F3160.
78. Zhao, Z., et al., *Carbon corrosion and platinum nanoparticles ripening under open circuit potential conditions*. Journal of Power Sources, 2013. **230**: p. 236-243.
79. Sun, S., et al., *Highly Stable and Active Pt/Nb-TiO₂ Carbon-Free Electrocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Journal of Nanotechnology, 2012. **2012**: p. 389505.

80. Wang, J., et al., *Anchoring ultrafine Pt electrocatalysts on TiO₂-C via photochemical strategy to enhance the stability and efficiency for oxygen reduction reaction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **237**: p. 228-236.
81. Zhao, S., et al., *Stability and Activity of Pt/ITO Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media*. Electrochimica Acta, 2015. **157**: p. 175-182.
82. Sharma, S. and B.G. Pollet, *Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A review*. Journal of Power Sources, 2012. **208**: p. 96-119.
83. Shao, M.H., K. Sasaki, and R.R. Adzic, *Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(11): p. 3526-3527.
84. Lim, B., et al., *Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction*. Science, 2009. **324**(5932): p. 1302-1305.
85. Erikson, H., et al., *Recent progress in oxygen reduction electrocatalysis on Pd-based catalysts*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016. **780**: p. 327-336.
86. Brust, M., et al., *Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1994(7): p. 801-802.
87. Leff, D.V., L. Brandt, and J.R. Heath, *Synthesis and characterization of hydrophobic, organically-soluble gold nanocrystals functionalized with primary amines*. Langmuir, 1996. **12**(20): p. 4723-4730.
88. Hoerr, C.W.a.H.J.H., *The Solubilities of Oleic and Linoleic Acids in Common Organic Solvents*. The Journal of Physical Chemistry, 1952. **56**(9): p. 1068-1073.
89. Arán-Ais, R.M., et al., *Electrochemical Characterization of Clean Shape-Controlled Pt Nanoparticles Prepared in Presence of Oleylamine/Oleic Acid*. Electroanalysis, 2015. **27**(4): p. 945-956.
90. Guo, J.S., et al., *New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells*. Applied Catalysis B-Environmental, 2018. **224**: p. 602-611.
91. Gallo, I.B.C., E.A. Carbonio, and H.M. Villullas, *What Determines Electrochemical Surface Processes on Carbon Supported PdAu Nanoparticles?* Acs Catalysis, 2018. **8**(3): p. 1818-+.
92. Villullas, H.M., et al., *A novel electrochemical cell for operando X-ray absorption measurements at low energies: Probing electrochemically induced electronic changes in palladium*. Electrochemistry Communications, 2018. **94**: p. 14-17.
93. Ravel, B. and M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*. Journal of Synchrotron Radiation, 2005. **12**: p. 537-541.

94. Czerwinski, A., *The Adsorption of Carbon Oxides on a Palladium Electrode From Acidic Solution*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **379**(1-2): p. 487-493.
95. Rand, D.A.J.a.R.W., *The nature of adsorbed oxygen on rhodium, palladium and gold electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1971. **31**(1):: p. p. 29-38.
96. Cullity, B.C., *Elements of X-ray Diffraction, second ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London*1978.
97. Li, X.W., et al., *Low temperature preparation of carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(22): p. 6662-6667.
98. Pires, F.I. and H.M. Villullas, *Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(22): p. 17052-17059.
99. Shukla, A.K., et al., *Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **563**(2): p. 181-190.
100. Mukerjee, S. and J. McBreen, *An in situ X-ray absorption spectroscopy investigation of the effect of Sn additions to carbon-supported Pt electrocatalysts - Part I*. Journal of the Electrochemical Society, 1999. **146**(2): p. 600-606.
101. Bard, A.J., & Faulkner, L. R. , *Methods Involving Forced Convection - Hydrodynamic Methods*. In:_____ *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*.1980, New York: Wiley. Cap. 8, p. 280-316.
102. Paulus, U.A., et al., *Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **495**(2): p. 134-145.
103. Shao, M.H., P. Liu, and R.R. Adzic, *Superoxide anion is the intermediate in the oxygen reduction reaction on platinum electrodes*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(23): p. 7408-7409.
104. Wang, J.X., N.M. Markovic, and R.R. Adzic, *Kinetic analysis of oxygen reduction on Pt(111) in acid solutions: Intrinsic kinetic parameters and anion adsorption effects*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(13): p. 4127-4133.
105. Rahul, R., et al., *The role of surface oxygenated-species and adsorbed hydrogen in the oxygen reduction reaction (ORR) mechanism and product selectivity on Pd-based catalysts in acid media*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(23): p. 15146-15155.
106. Schmidt, T.J., et al., *Oxygen Reduction on Ru[sub 1.92]Mo[sub 0.08]SeO[sub 4], Ru/Carbon, and Pt/Carbon in Pure and Methanol-Containing Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(7): p. 2620.

107. Vracar, L.M., D.B. Sepa, and A. Damjanovic, *Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous-solutions - Potential dependent adsorption of oxygen containing species and their effect on oxygen reduction*. Journal of the Electrochemical Society, 1989. **136**(7): p. 1973-1977.
108. Vracar, L.M., D.B. Sepa, and A. Damjanovic, *Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous-solutions - Reduction of oxygen in the activation-controlled region*. Journal of the Electrochemical Society, 1986. **133**(9): p. 1835-1839.
109. Damjanovic, A. and M.A. Genshaw, *Dependence of the kinetics of O₂ dissolution at Pt on the conditions for adsorption of reaction intermediates*. Electrochimica Acta, 1970. **15**(7): p. 1281-1283.
110. Jiang, L., et al., *Size-Dependent Activity of Palladium Nanoparticles for Oxygen Electroreduction in Alkaline Solutions*. Journal of the Electrochemical Society, 2009. **156**(5): p. B643-B649.
111. Lee, J.S., et al., *Performance and impedance under various catalyst layer thicknesses in DMFC*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(2): p. 807-810.
112. Antolini, E., *Structural parameters of supported fuel cell catalysts: The effect of particle size, inter-particle distance and metal loading on catalytic activity and fuel cell performance*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 298-313.
113. Watanabe, M., H. Sei, and P. Stonehart, *The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1989. **261**(2, Part 2): p. 375-387.
114. Lee, M., et al., *The effectiveness of platinum/carbon electrocatalysts: Dependence on catalyst layer thickness and Pt alloy catalytic effects*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(13): p. 4783-4790.