

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 15/01/2021.

Felipe Berto Ometto

Influência de óxidos de metais de transição
na eletrocatalise da reação de redução do
oxigênio em nanopartículas de Pt e de Pd

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Química.

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

Araraquara
2019

O55i Ometto, Felipe Berto
Influência de óxidos de metais de transição na eletrocatálise da reação de redução do oxigênio em nanopartículas de Pt e de Pd / Felipe Berto Ometto. – Araraquara : [s.n.], 2019
103 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Hebe de las Mercedes Villullas

1. Catalisadores. 2. Oxigênio. 3. Platina. 4. Paládio. 5. Óxidos metálicos de transição. I. Título.

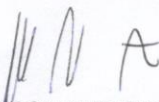
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

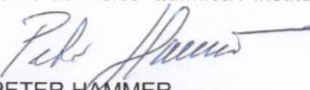
TÍTULO DA TESE: "Influência de óxidos de metais de transição na eletrocatalise da reação de redução do oxigênio em nanopartículas de Pt e de Pd"

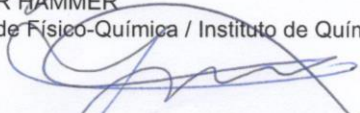
AUTOR: FELIPE BERTO OMETTO

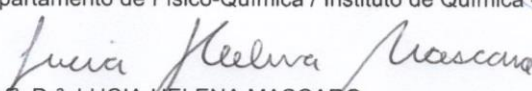
ORIENTADORA: HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS

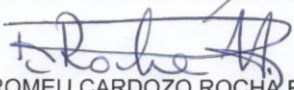
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. PETER HAMMER
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. LUCIA HELENA MASCARO
Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR - São Carlos


Prof. Dr. ROMEU CARDOZO ROCHA FILHO
Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - São Carlos

Araraquara, 15 de janeiro de 2019

Dados curriculares

Identificação

Nome: Felipe Berto Ometto

Nome em citações bibliográficas: Ometto, F. B.

Endereço profissional

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

Formação Acadêmica/Titulação

Bacharelado em Química; Mestrado em Química; Doutorado em Química

Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos:

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.

Artigos aceitos para publicação:

Ometto, F. B., Carbonio, E. A., Teixeira-Neto, É., Villullas, H. M. 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.

Participação em eventos científicos:

46th World Chemistry Congress, 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly. A comparative study of the effects of metal-support interactions on oxygen reduction activity of Pt nanoparticles. 2017. (Congresso).

XV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. Effect of transition metal oxides as supports on the electrocatalysis of oxygen reduction on Pt nanoparticles. 2016. (Encontro).

XXI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica (SIBAE). Estudo da reação de redução de oxigênio em catalisadores de PtNi/C com diferentes composições e nanoestruturas. 2014. (Congresso).

XXI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica (SIBAE). Redução de oxigênio em nanopartículas de Pd-Au suportadas em carbono. 2014. (Congresso).

XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp. EFEITO DA COMPOSIÇÃO DE CATALISADORES PtNi/C NA REDUÇÃO DE OXIGÊNIO E NA TOLERÂNCIA A METANOL. 2011. (Congresso).

Congresso de Iniciação Científica. PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PtNi PARA A ELETROCATÁLISE DA REDUÇÃO DE OXIGÊNIO. 2010. (Congresso).

DEDICO ESTE TRABALHO...

À minha família e amigos que me ajudaram nessa caminhada

À Unesp e seus professores pelo conhecimento adquirido.

Agradecimentos

Ao Instituto de Química da Unesp de Araraquara e seus professores, pela disponibilização da infraestrutura e pela minha formação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa.

À professora Mercedes, pela orientação, empenho e pelos ensinamentos de todos esses anos que foram de grande valor para a formação da pessoa que sou hoje.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), pelo acesso à infraestrutura que possibilitou a realização de medidas de absorção de raios X, e às equipes das linhas de luz XAFS1 e SXS pela assistência durante os experimentos.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pelo acesso à infraestrutura que possibilitou a realização de medidas de XPS e pela utilização do Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Ao Dr. Érico Teixeira-Neto (Inomat, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas), pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos materiais de Pt obtidas no LNNano.

À Dra. Emilia A. Carbonio (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, BESSY-II, Berlim), pelo tratamento dos dados de XPS dos materiais de Pt.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório que durante todos esses anos me ajudaram e me apoiaram nesse longo percurso, tornando os dias mais descontraídos e com muitas discussões sobre os diversos assuntos que são importantes para o nosso trabalho.

À minha família, meus pais Valter e Bernadete, por investirem em minha educação e me apoiarem na busca por uma vida digna onde eu possa contribuir para o desenvolvimento de nossa sociedade. À minha irmã Caroline e ao meu cunhado Ricardo, pela preocupação e pela ajuda nos momentos de maior dificuldade.

À Gislaine e Bruno, pela grande amizade de todos esses anos. Agradeço pela ajuda e carinho nos diversos momentos de dificuldades que passei e por ter encontrado em vocês um amparo e força para superá-los.

Para a escolha das referências bibliográficas foram seguidas as recomendações para pesquisadores da Declaração de San Francisco sobre Avaliação de Pesquisa (San Francisco Declaration on Research Assessment): “Wherever appropriate, cite primary literature in which observations are first reported rather than reviews in order to give credit where credit is due”.

Resumo

Nesse trabalho foram estudados os efeitos na eletrocatalise da reação de redução de oxigênio da incorporação de óxidos (CeO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 e WO_3) nos suportes de nanopartículas de Pt e de Pd. Os catalisadores foram preparados pelo método do poliol modificado visando controlar parâmetros como tamanho e forma das partículas metálicas, que poderiam influenciar a atividade catalítica. Através de experimentos de absorção de raios X *in situ* foi possível constatar que a interação entre as partículas metálicas e o suporte altera a densidade eletrônica tanto na banda 5d da Pt quanto na banda 4d do Pd. Os dados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, no entanto, mostraram que essa interação não foi suficiente para alterar a energia de ligação dos orbitais 4f da Pt e 3d do Pd. Para os catalisadores contendo nanopartículas de Pt, ($\text{Pt/CeO}_2/\text{C}$, $\text{Pt/SnO}_2/\text{C}$, $\text{Pt/TiO}_2/\text{C}$, $\text{Pt/ZrO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt/WO}_3/\text{C}$) os resultados de experimentos de difração de raios X indicaram que os parâmetros de rede e distância entre átomos de Pt são similares. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostraram que o tamanho e forma das partículas de Pt são similares. Assim, as modificações na atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio observadas podem ser atribuídas exclusivamente à variação das propriedades eletrônicas provocada pela interação metal-suporte. Comparando-se os dados de absorção de raios X com os obtidos nos estudos eletroquímicos foi observado que em meio ácido a atividade catalítica aumenta conforme a banda 5d da Pt é preenchida. Em meio alcalino, observou-se que quanto mais vazia a banda 5d da Pt maior a atividade catalítica para a redução de oxigênio sendo todos os materiais com óxido mais ativos que Pt/C. Os catalisadores de Pd ($\text{Pd/CeO}_2/\text{C}$, $\text{Pd/SnO}_2/\text{C}$, $\text{Pd/TiO}_2/\text{C}$, $\text{Pd/ZrO}_2/\text{C}$ e $\text{Pd/WO}_3/\text{C}$) mostraram uma correlação entre atividade catalítica para a redução de oxigênio em meio ácido e a diminuição da vacância eletrônica da banda 4d do Pd que foi avaliado da análise dos espectros de absorção de raios X obtidos em vácuo. De modo geral, a reação de redução de oxigênio ocorre principalmente por um mecanismo de 4 elétrons em todos os materiais de Pt e de Pd estudados, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino.

Palavras chave: Eletrocatalisadores, reação de redução do oxigênio, nanopartículas, platina, paládio, interações metal-suporte.

Abstract

In this work, the effects on the electrocatalysis of the oxygen reduction reaction of the incorporation of oxides (CeO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 e WO_3) into the supports of Pt and Pd nanoparticles were studied. The catalysts were prepared by a modified polyol method aiming to control parameters such as size and shape of the metal nanoparticles, which could influence the catalytic activity. Through *in situ* X-ray absorption experiments, it was possible to verify that the interaction between the metal particles and the support alters the electronic density of the Pt 5d band as well as of the Pd 4d band. Data of X-ray photoelectron spectroscopy, however, showed that this interaction was not sufficient to alter the Pt 4f and Pd 3d binding energies. For the catalysts having Pt nanoparticles ($\text{Pt/CeO}_2/\text{C}$, $\text{Pt/SnO}_2/\text{C}$, $\text{Pt/TiO}_2/\text{C}$, $\text{Pt/ZrO}_2/\text{C}$ e $\text{Pt/WO}_3/\text{C}$), the results of experiments of X-ray diffraction indicated that lattice parameters and distance between Pt atoms were alike. High-resolution transmission electron microscopy showed Pt particles had similar sizes and shapes. Thus, the changes in catalytic activity for oxygen reduction could be attributed solely to the variation of electronic properties promoted by metal-support interactions. Comparison of the X-ray absorption data with those obtained in the electrochemical studies showed that in acid medium the catalytic activity increases as the Pt 5d band is more filled. In alkaline medium, it was observed that as the Pt 5d band became emptier, the catalytic activity increased, being higher than on Pt/C for all the materials containing oxide. Pd catalysts ($\text{Pd/CeO}_2/\text{C}$, $\text{Pd/SnO}_2/\text{C}$, $\text{Pd/TiO}_2/\text{C}$, $\text{Pd/ZrO}_2/\text{C}$ e $\text{Pd/WO}_3/\text{C}$) showed a correlation between the catalytic activity for oxygen reduction in acid medium and the electronic occupation of the Pd 4d band that evaluated from X-ray absorption experiments done in vacuum. In general, the oxygen reduction reaction occurs mainly through a 4-electron mechanism on all Pt and Pd catalysts studied, in acid as well as in alkaline medium.

Keywords: Eletrocatalysts, oxygen reduction reaction, nanoparticles, platinum, palladium, metal-support interactions.

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema dos principais tipos de células e as suas temperaturas de operação.....	17
Figura 2 - Esquema de uma célula a combustível tipo PEM e das reações quando se utiliza hidrogênio como combustível.	18
Figura 3 - Possíveis rotas para a redução do oxigênio em meio ácido.	21
Figura 4 - Modelos de adsorção de O_2 e os possíveis mecanismos de redução em meio ácido.	22
Figura 5 - Possíveis rotas para a redução do oxigênio em meio alcalino.	23
Figura 6 - Esquema mostrando a organização de moléculas próximo à superfície do eletrodo em meio alcalino (a) e (b) mecanismo de esfera interna e externa de transferência eletrônica, respectivamente.	24
Figura 7 - Arranjos atômicos nos planos cristalográficos (111), (100) e (110) da Pt.	30
Figura 8 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma partícula de Pt e sua representação na forma cubo octaédrica.....	32
Figura 9 - Esquema do procedimento de preparação dos catalisadores Pt/MOx/C e Pd/MOx/C (MOx = TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 e WO_3).....	38
Figura 10 - Esquema da célula espectro-eletróquímica usada nas medidas de XAS in situ.	40
Figura 11 - Imagens de HR-STEM obtidas em campo claro de Pt/ ZrO_2 /C e Pt/ CeO_2 /C.....	43
Figura 12 - Imagens de HR-STEM obtidas em campo claro e campo escuro. (a) Pt/ TiO_2 /C, (b) Pt/ SnO_2 /C, (c) Pt/ CeO_2 /C.	44
Figura 13 - Imagem de HR-STEM do catalisador Pt/C obtida em campo claro e histograma de distribuição de tamanhos.	45
Figura 14 - Imagens de HR-STEM obtidas em campo claro para Pt/C e Pt/ ZrO_2 /C.	45
Figura 15 - Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt/MOx/C.	46
Figura 16 - Comparações dos difratogramas dos materiais Pt/MOx/C com os correspondentes aos respectivos óxidos e ao catalisador Pt/C.	47
Figura 17 - Espectros de absorção de raios X normalizados obtidos para os catalisadores Pt/MOx/C polarizados em 0,9 V em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	49

Figura 18 - Espectros de absorção de raios X normalizados obtidos para os catalisadores Pt/MOx/C polarizados em 0,9 V em KOH 0,1 M.....	49
Figura 19 – Ilustração do ajuste ao salto de absorção de uma curva arco tangente combinada a uma curva lorentziana para o espectro do catalisador Pt/C em meio ácido.	50
Figura 20 – Espectro de absorção de raios X normalizado obtido para Pt/WO ₃ /C polarizado em 0,9 V em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	50
Figura 21 - Área das curvas lorentzianas ajustadas aos espectros de XAS obtidos em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ em potenciais de 0,55 V, 0,80 V e 0,90 V.	51
Figura 22 - Área das curvas lorentzianas ajustadas aos espectros de XAS obtidos no potencial de 0,9 V em KOH 0,1 mol L ⁻¹	52
Figura 23 - Ajuste dos espectros de Pt 4f. Pt ⁰ em azul, Pt ²⁺ em verde e Pt ⁴⁺ em rosa.	54
Figura 24 - Voltametrias cíclicas obtidas entre 0,05 V a 1,0 V a 50 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ para os catalisadores Pt/MOx/C e Pt/C.	56
Figura 25 - Ilustração da área integrada após descontar a contribuição do processo de carregamento da dupla camada elétrica para calcular a carga de dessorção de hidrogênio.....	57
Figura 26 - Área superficial de platina para os diferentes catalisadores Pt/MOx/C e Pt/C.....	58
Figura 27 - Correntes de disco (a) e anel (b) obtidas durante a RRO em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com O ₂ entre 0,2 e 1,0 V. Velocidade de varredura de potencial de 5 mV s ⁻¹ . Frequência de rotação do disco de 2500 rpm.	59
Figura 28 - Porcentagem de peróxido de hidrogênio obtida durante a RRO em H ₂ SO ₄ 0,5 M em função do potencial do eletrodo de disco. Velocidade de varredura de potencial de 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação do disco de 2500 rpm. Potencial do anel 1,20 V.	61
Figura 29 - Densidade de corrente cinética de redução de oxigênio em 0,80 V, e 0,90 V para os diferentes catalisadores Pt/MOx/C e Pt/C.....	62
Figura 30 - Densidade de corrente cinética de redução de O ₂ em função da área da curva lorentziana ajustada aos espectros de XAS em 0,9 V e 0,80 V.	63
Figura 31 - Gráficos de Tafel obtidos a partir das curvas de polarização de RRO medidas em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	65

Figura 32 - Voltametrias cíclicas obtidas entre 0,05 e 1,0 V em KOH 0,1 mol L ⁻¹ a 50 mV s ⁻¹ para os catalisadores Pt/MOx/C.	67
Figura 33 - Correntes de disco (a) e anel (b) obtidas durante a RRO em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ saturada com O ₂ entre 0,2 e 1,0 V. Velocidade de varredura de potencial de 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação do disco de 2500 rpm.	69
Figura 34 - Porcentagem de peróxido de hidrogênio obtida durante a RRO em KOH 0,1 mol L ⁻¹ . em função do potencial do eletrodo de disco. Velocidade de varredura de potencial de 5 mV s ⁻¹ . Velocidade de rotação do disco de 2500 rpm. Potencial do anel 1,20 V.	70
Figura 35 - Densidade de corrente cinética em 0,9 V. Solução: KOH 0,1 mol L ⁻¹	71
Figura 36 - Densidade de corrente cinética de redução de O ₂ em 0,90 V em função da área da curva lorentziana ajustada aos espectros de XAS obtidos no mesmo potencial.	71
Figura 37 - Gráficos de Tafel obtidos a partir das curvas de polarização de RRO medidas em KOH 0,1 mol L ⁻¹	72
Figura 38 - Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pd/MOx/C.	74
Figura 39 - Comparação entre padrões de difração de raios X dos catalisadores Pd/C, Pd/SnO ₂ /C e SnO ₂	74
Figura 40 - Espectros de absorção de raios X normalizados obtidos para os catalisadores Pd/MOx/C em vácuo.	75
Figura 41 - Área das lorentzianas ajustadas aos experimentos de XAS para os materiais Pd/MOx/C e Pd/C.	75
Figura 42 - Espectros de XPS do Pd 3d dos catalisadores Pd/MOx/C e Pd/C.	76
Figura 43 - Voltametrias cíclicas obtidas entre 0,05 a 1,0 V a 50 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ para os catalisadores Pd/MOx/C e Pd/C.	77
Figura 44 - Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ com potencial inicial de 0,4 V e potencial de limite superior variado entre 1,1 e 1,6 V para o catalisador de Pd/C.	78
Figura 45 - Carga de redução de PdO em função do potencial limite superior para o Pd/C.	79
Figura 46 - Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ com potencial inicial de 0,4 V e potencial de limite superior de 1,45 V para os catalisadores Pd/MOx/C e Pd/C.	80

Figura 47 - Correntes de disco (a) e anel (b) obtidas durante a RRO em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 entre 0,2 e 1,0 V. Velocidade de varredura de potencial de 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do disco de 2500 rpm.	81
Figura 48 - Porcentagem de peróxido de hidrogênio obtida durante a RRO em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} em função do potencial do eletrodo de disco. Velocidade de varredura de potencial de 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do disco de 2500 rpm. Potencial do anel 1,20 V.	82
Figura 49 - Densidade de corrente cinética de redução de oxigênio em 0,8 V.....	82
Figura 50 - Densidade de corrente cinética de redução de O_2 em função da área da curva lorentziana ajustada aos espectros de XAS obtidos em vácuo.	83
Figura 51 - Gráficos de Tafel obtidos a partir das curvas de polarização de RRO medidas em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	84
Figura 52 - Voltametrias cíclicas obtidas entre 0,05 e 1,0 V em KOH 0,1 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1} para os catalisadores Pt/MOx/C e Pd/C.	85
Figura 53 - Correntes de disco (a) e anel (b) obtidas durante a RRO em solução de KOH 0,1 mol L^{-1} saturada com O_2 entre 0,2 e 1,0 V. Velocidade de varredura de potencial de 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do disco de 2500 rpm.	86
Figura 54 - Porcentagem de peróxido de hidrogênio obtida durante a RRO em KOH 0,1 mol L^{-1} . em função do potencial do eletrodo de disco. Velocidade de varredura de potencial de 5 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do disco de 2500 rpm. Potencial do anel 1,20 V.	87
Figura 55 - Densidade de corrente cinética de redução de oxigênio em 0,9 V.....	87
Figura 56 - Gráficos de Tafel obtidos a partir das curvas de polarização de RRO medidas em KOH 0,1 mol L^{-1}	88

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resultados obtidos para os espectros de Pt 4f.....55

Tabela 2: Resultados obtidos para as áreas de Pd eletroquimicamente ativas.80

Lista de Abreviações

AFC	Alkaline Fuel Cell
ATO	Óxido de Estanho e Antimônio
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DRX	Difratometria de Raios X
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
ITO	Óxido de Estanho e Índio
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
RRDE	Eletrodo de Disco-Anel Rotatório
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SXS	Espectroscopia de Raios X Moles
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
XAS	Espectroscopia de Absorção de Raios X
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

Sumário

1	Introdução	16
1.1	A reação de redução do oxigênio	19
1.1.1	A reação de redução do oxigênio em meio ácido.....	20
1.1.2	A reação de redução do oxigênio em meio alcalino	23
1.2	Catalisadores para a reação de redução de oxigênio	25
1.2.1	Interação metal-suporte	25
1.2.2	Catalisadores de Pt suportada sobre óxidos	27
1.2.3	Catalisadores de Pd suportada sobre óxidos	28
1.3	Fatores estruturais que influenciam na RRO	29
1.3.1	Efeito de tamanho de partícula	29
1.3.2	Orientação cristalográfica e adsorção de íons.....	30
1.3.3	Distância interatômica	31
1.3.4	Relação entre forma, tamanho e orientação cristalográfica	32
1.3.5	Força de adsorção das espécies oxigenadas.....	33
1.4	Metodologia de síntese das nanopartículas	34
2	Objetivos	36
3	Procedimento Experimental.....	37
3.1	Síntese dos catalisadores.....	37
3.2	Caracterização das propriedades dos catalisadores.....	38
3.2.1	Difratometria de raios X.....	38
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão	39
3.2.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	39
3.2.4	Espectroscopia de absorção de raios X	40
3.3	Caracterização Eletroquímica.....	41
4	Resultados e discussão	43
4.1	Resultados para catalisadores de Pt.....	43
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão	43
4.1.2	Difratometria de raios X (DRX)	46
4.1.3	Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	48
4.1.4	Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X	52
4.1.5	Caracterização eletroquímica em meio ácido.....	55
4.1.6	Caracterização eletroquímica em meio alcalino	67
4.2	Resultados para catalisadores de Pd	73
4.2.1	Difratometria de raios X.....	73
4.2.2	Espectroscopia de Absorção de Raios X.....	74

4.2.3	Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X	76
4.2.4	Caracterização eletroquímica em meio ácido.....	76
4.2.5	Caracterização eletroquímica em meio alcalino	85
5	Conclusões	89
6	Referências	91

1 Introdução

A grande necessidade de energia para a manutenção do modo de vida de nossa sociedade vem promovendo um consumo cada vez maior de combustíveis derivados de petróleo. Ao serem utilizados em motores a combustão para a geração de energia, a queima dessas substâncias libera grande quantidade de gases tóxicos e material particulado que podem causar graves problemas ambientais e de saúde humana.

Esses problemas vêm motivando a busca por matrizes energéticas alternativas ao petróleo, impulsionando o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e capazes de produzir energia sem liberar substâncias poluentes aos ecossistemas, como a energia solar, a energia eólica, a energia hidroelétrica, os biocombustíveis e o hidrogênio.

A utilização do hidrogênio como combustível tem chamado cada vez mais atenção por gerar energia elétrica sem a liberação de substâncias poluentes. A energia química contida nas ligações entre os átomos da molécula de hidrogênio pode ser convertida de maneira limpa¹ em energia elétrica utilizando-se uma célula a combustível, em um processo que possui uma elevada eficiência e produz água como único produto da reação.

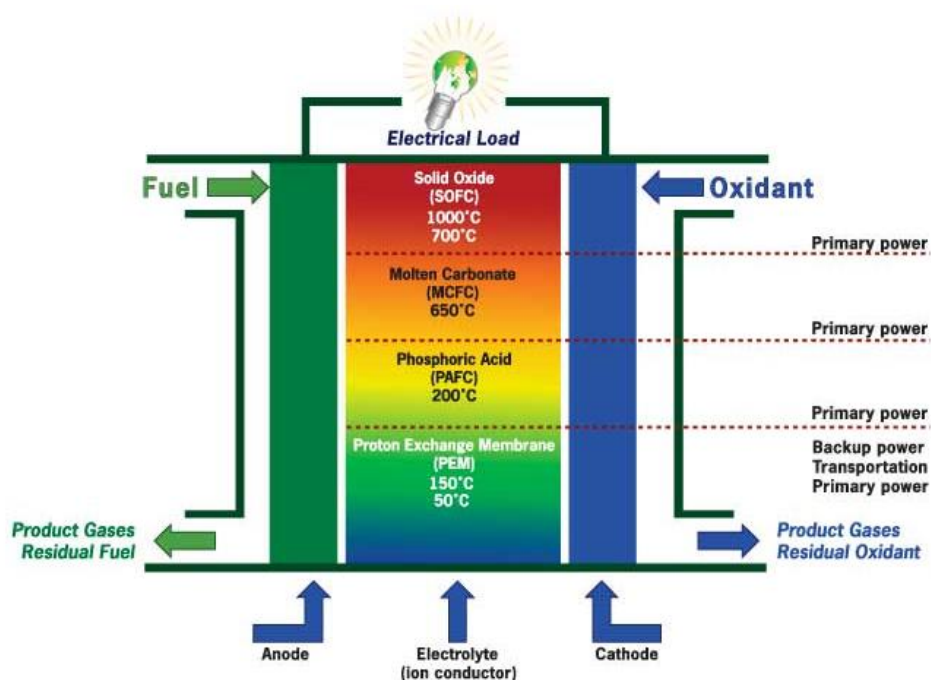
A “bateria voltaica de gás” inventada pelo cientista britânico William Robert Grove², é considerada a primeira célula a combustível. As células a combustível são formadas por dois eletrodos que atuam um como cátodo e outro como ânodo separados por um eletrólito e conectados por um circuito externo. Esses eletrodos são porosos para a difusão dos gases e impregnados com materiais catalisadores para aumentar a velocidade das reações de oxirredução dos reagentes (combustível no ânodo e oxigênio no cátodo).

As células a combustível podem ser de diferentes tipos e são usualmente classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado. Células a combustível com diferentes eletrólitos operam em diferentes temperaturas e têm aplicações em diferentes setores. Os tipos principais são: as células a combustível de óxido sólido (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell), as células a combustível de carbonatos fundidos (MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell), as células a combustível de ácido fosfórico

(PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell), e as células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell)^{3,4}.

A figura 1 mostra de forma esquemática estes distintos tipos de células a combustível e as suas temperaturas de operação.

Figura 1 - Esquema dos principais tipos de células e as suas temperaturas de operação⁵.



Fonte: Figura reproduzida da página web do NATIONAL FUEL CELL RESEARCH CENTER, com permissão (http://www.casfcc.org/Fuel_Cell_Technologies.html).

Outro tipo são as células a combustível alcalinas (AFC - Alkaline Fuel Cell), que utilizam como eletrólito uma solução concentrada de KOH. Estas células foram muito utilizadas no programa espacial dos Estados Unidos.

O combustível utilizado nas células tipo PEM é usualmente hidrogênio, mas também podem ser alimentadas diretamente com álcoois como metanol (DMFC - Direct Methanol Fuel Cell) ou etanol (DEFC - Direct Ethanol Fuel Cell). Em células a combustível tipo PEM que operam utilizando hidrogênio como combustível (figura 2), este é oxidado no compartimento anódico liberando prótons e elétrons. Os prótons são conduzidos ao compartimento catódico através de um eletrólito composto por uma membrana polimérica (usualmente Nafion® DuPont), enquanto os elétrons circulam por um circuito externo. No compartimento catódico, o oxigênio reage com os prótons e os elétrons produzindo água. A energia elétrica nela gerada é decorrente da diferença de potencial que surge entre o cátodo e o ânodo:

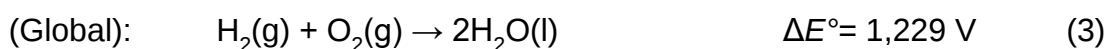
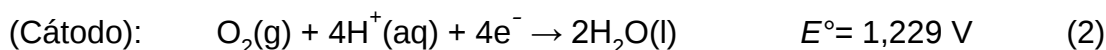
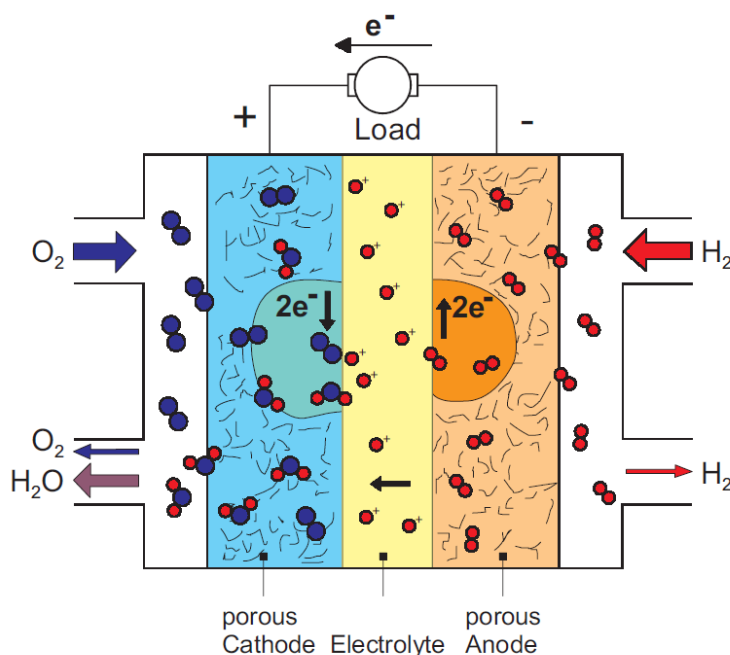


Figura 2 - Esquema de uma célula a combustível tipo PEM e das reações quando se utiliza hidrogênio como combustível⁶.



Fonte: Figura reproduzida de CARRETTE, L.; FRIEDRICH K. A.; STIMMING, U.; Fuel Cells - Fundamentals and Applications. **Fuel cells** v.1, n.1, p. 5-39, 2001 (com permissão, Copyright Clearance Center licença número 4473721324836). Copyright © 2001, John Wiley and Sons.

A diferença de potencial que surge entre os processos de oxidação do H_2 e redução do O_2 é 1,229 V em condições padrão. Nessas condições, ideais para o funcionamento de uma célula a combustível, a eficiência de operação seria máxima e dada pela razão entre a variação da energia de Gibbs padrão e a variação de entalpia padrão da reação de formação da água a partir de H_2 e O_2 .

$$E = \left(\frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} \right) \times 100\% = \left(\frac{-237 \text{ kJ/mol}}{-286 \text{ kJ/mol}} \right) \times 100\% = 83\% \quad (4)$$

Entretanto, devido a perdas de desempenho, o potencial de operação real de uma célula combustível do tipo PEM operando com H_2 em baixas temperaturas (60°C-120°C) é próximo a 0,7 V e sua eficiência da ordem de 50%. Essas perdas de desempenho são causadas por uma limitação da condutividade do eletrólito, limitação difusional dos gases nos eletrodos, bloqueio da superfície do catalisador pela

adsorção de monóxido de carbono que é um contaminante do hidrogênio produzido através da reforma de hidrocarbonetos e, principalmente, pela cinética lenta da reação de redução do oxigênio (RRO).

O eletrólito utilizado nas células a combustível é de grande importância, podendo influenciar diversos parâmetros de funcionamento como tipo de catalisador, temperatura de operação, mecanismo de reação e substância utilizada como combustível e comburente.

A utilização de eletrólitos alcalinos nas células a combustível tem diversas vantagens em relação à utilização de eletrólitos ácidos. É verificado que células a combustível alcalinas (AFC) que operam com solução concentrada de KOH apresentam maiores densidades de corrente do que células a combustível que operam com solução de ácido fosfórico (PAFC) ou de eletrólito polimérico (PEMFC). Esse efeito é atribuído à maior facilidade de ocorrência da reação de redução do oxigênio em meio básico devido a uma interação química mais fraca entre o oxigênio e o catalisador em valores de pH mais elevados⁷. Além disso, no eletrólito básico, ânions como sulfato e fosfato não bloqueiam os sítios ativos, tornando os catalisadores mais ativos para a redução do oxigênio⁸.

Outra grande vantagem do eletrólito alcalino é de ser menos corrosivo que o eletrólito ácido, ampliando assim a vida útil dos componentes da célula, além de possibilitar a utilização de metais menos nobres como catalisadores, tais como Pd, o que contribui para diminuir o custo do dispositivo⁹.

Até alguns anos atrás, as células a combustível alcalinas apresentavam um grande problema que dificultava o seu desenvolvimento. Este problema estava relacionado com a formação de carbonatos decorrentes da reação entre o CO₂ atmosférico e o eletrólito alcalino e que levava à obstrução dos eletrodos porosos bloqueando o fluxo de reagentes e causando perda de desempenho, tornando necessária a realização de processos de purificação dos gases utilizados como reagentes. Essa situação modificou-se com o desenvolvimento das membranas alcalinas de troca aniônica¹⁰.

1.1 A reação de redução do oxigênio

A reação de redução de oxigênio (RRO) é um processo que em condições padrão ocorre em um potencial de 1,229 V. Entretanto, sua cinética lenta torna

necessária a utilização de catalisadores para promover a reação. A Pt é o elemento puro com maior atividade catalítica para promover a redução do oxigênio. Mas mesmo sobre ela, o processo só se inicia em potenciais inferiores a 0,9 V causando grandes perdas de desempenho nas células a combustível. Markovic et al.¹¹ atribuíram a diminuição da atividade catalítica em altos potenciais à formação de espécies oxigenadas sobre a superfície da Pt, que ao bloquear os sítios ativos impediriam a adsorção do oxigênio.

1.1.1 A reação de redução do oxigênio em meio ácido

A redução de oxigênio é uma reação complexa e os detalhes do mecanismo de reação bem como a etapa determinante da velocidade não foram, até o momento, elucidados. Sabe-se da literatura que o processo de redução do oxigênio tem início com a adsorção da molécula de O₂ sobre o metal. Em meio ácido, a reação ocorre diretamente sobre a superfície do eletrodo em um mecanismo de esfera interna¹² e pode ocorrer levando à formação de água com a redução do oxigênio ocorrendo via 4 elétrons ou produzindo peróxido de hidrogênio quando a reação ocorre via 2 elétrons¹³.

Os potenciais padrão para a reação de redução direta via 4 elétrons e para a redução via peróxido de hidrogênio são:

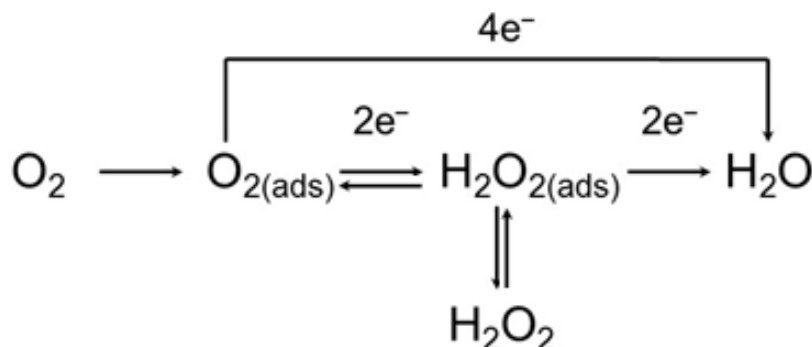


O peróxido de hidrogênio formado pode ser reduzido a água ou se decompor:



As possíveis vias para a RRO foram analisadas por diferentes autores¹³, sendo um dos mais simples o mecanismo proposto por Wroblowa e colaboradores¹⁴. As vias principais para a RRO se ilustram na figura 3.

Figura 3 - Possíveis rotas para a redução do oxigênio em meio ácido¹³.

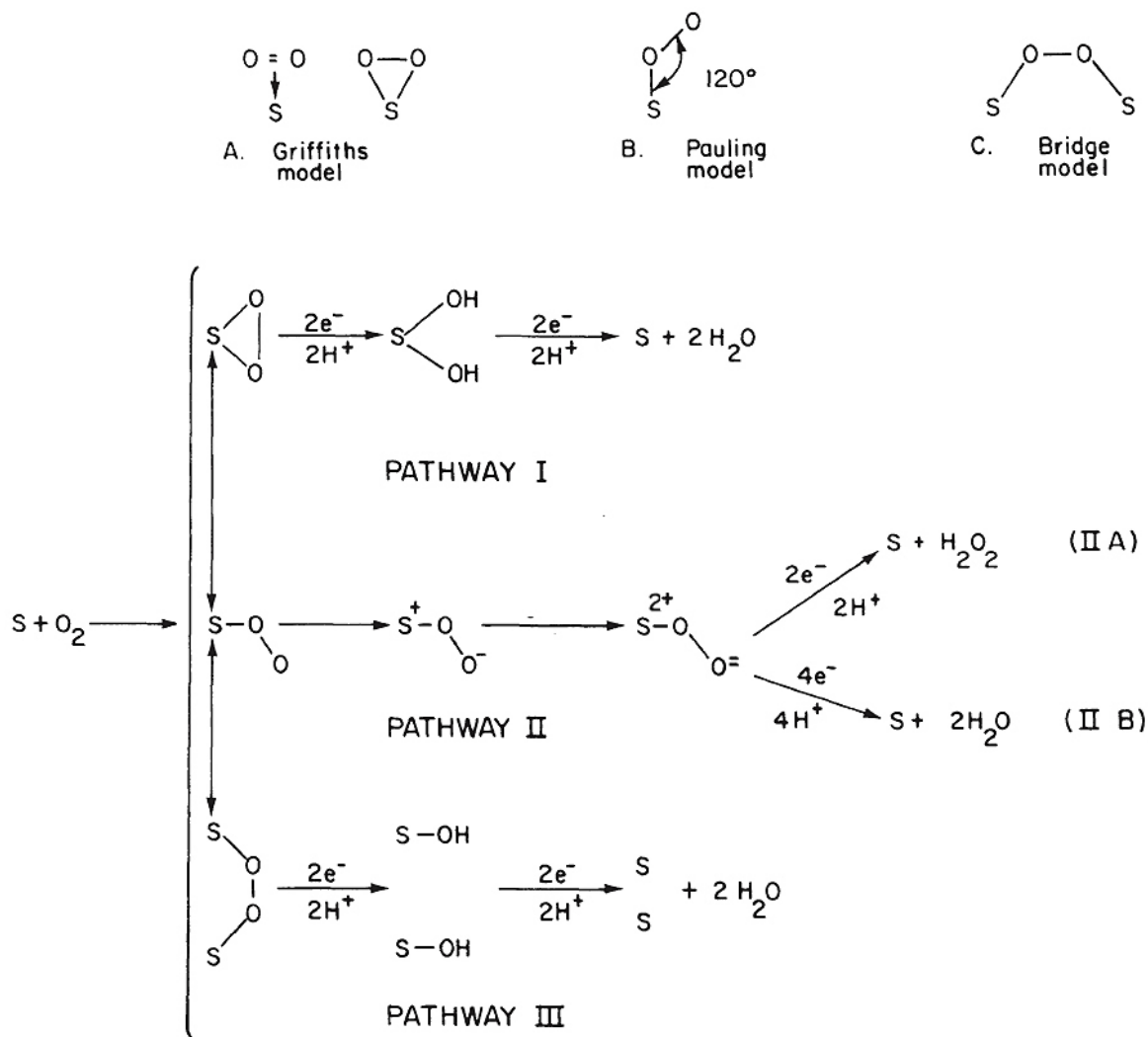


Fonte: Figura adaptada de TARASEVICH, M.R.; SADKOWSKI A.; YEAGER E. Oxygen Electrochemistry. In: CONWAY B.E.; BOCKRIS J.O.; YEAGER E.; KHAN S.U.M.; WHITE R.E. (Ed.), **Comprehensive Treatise of Electrochemistry** v. 7, p. 301-398, 1983. Springer, Boston, MA (com permissão, Copyright Clearance Center licença Springer Nature número 4403811040748). Copyright © 1983.

Segundo Yeager¹⁵, o processo de adsorção do oxigênio sobre o metal seria a etapa determinante da velocidade da RRO, que pode ocorrer conforme os modelos propostos por Griffith e Pauling e por um modelo de adsorção em ponte. Se a adsorção ocorrer seguindo os modelos de Griffith e em ponte, o mecanismo da reação envolverá quatro elétrons levando à formação de água, enquanto que seguindo o modelo de Pauling, o mecanismo pode envolver quatro elétrons, levando à formação de água ou dois elétrons levando à formação de peróxido, como apresentado na figura 4.

Os modelos de Griffith¹⁶ e Pauling¹⁷ foram propostos para a formação da molécula de oxihemoglobina onde ocorre a adsorção da molécula de oxigênio sobre um átomo de ferro complexado. A diferença entre os modelos está relacionada aos orbitais envolvidos no compartilhamento eletrônico. No modelo proposto por Griffith, a adsorção do oxigênio ocorreria através da doação de um par de elétrons do orbital d do metal para o orbital π^*_{2py} do oxigênio e de um par de elétrons do orbital π^*_{2px} do oxigênio para o metal¹⁶. Já a adsorção seguindo o modelo de Pauling ocorreria através do compartilhamento de elétrons do orbital d do metal com os elétrons desemparelhados dos orbitais antiligantes π de uma espécie O_2^- (superóxido) formada¹⁷.

Figura 4 - Modelos de adsorção de O_2 e os possíveis mecanismos de redução em meio ácido¹³.

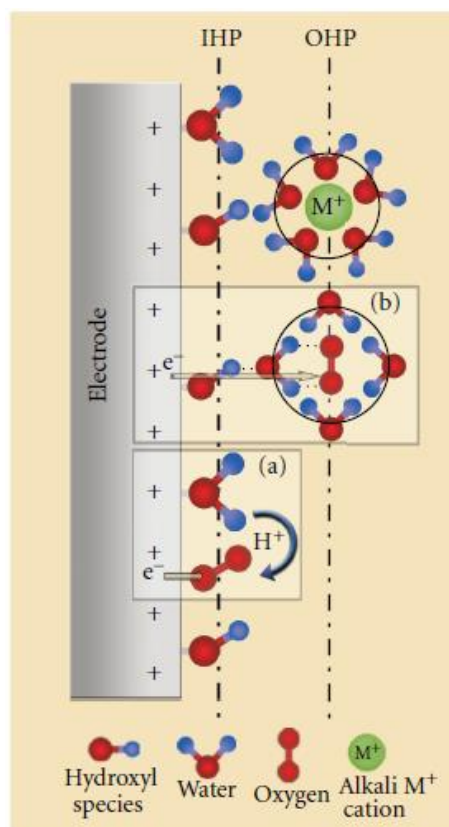


Fonte: Figura adaptada de TARASEVICH, M.R.; SADKOWSKI A.; YEAGER E. Oxygen Electrochemistry. In: CONWAY B.E.; BOCKRIS J.O.; YEAGER E.; KHAN S.U.M.; WHITE R.E. (Ed.), **Comprehensive Treatise of Electrochemistry** v. 7, p. 301-398, 1983. Springer, Boston, MA (com permissão, Copyright Clearance Center licença Springer Nature número 4403811040748). Copyright © 1983.

A adsorção do oxigênio conforme o modelo de ponte, foi proposta por Yeager¹⁸ com base em modelos para a interação do oxigênio sobre complexos, fazendo referência à distância entre os sítios ativos, que sendo grande o suficiente, poderia levar à formação de uma ligação entre uma molécula de oxigênio e dois centros catalíticos, favorecendo um mecanismo de redução via quatro elétrons.

estaria no plano interno de Helmholtz e a redução ocorreria pelo mecanismo de esfera interna. Já em meio básico, a RRO poderia ocorrer também pelo mecanismo de esfera externa porque a superfície do catalisador estaria recoberta por íons hidroxilas e o oxigênio estaria sendo reduzido em uma região mais distante do eletrodo, com a molécula de oxigênio estando no plano externo de Helmholtz ligando-se indiretamente através de hidroxilas adsorvidas na superfície²⁰.

Figura 6 - Esquema mostrando a organização de moléculas próximo à superfície do eletrodo em meio alcalino²⁰ (a) e (b) mecanismo de esfera interna e externa de transferência eletrônica, respectivamente.



Fonte: Figura reproduzida de RAMASWAMY, N.; MUKERJEE, S. Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: Acid versus alkaline media. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2012, Article ID 491604, DOI: 10.1155/2012/49160417. (Artigo distribuído sob a Creative Commons Attribution License. Permitida a reprodução).

Na adsorção direta da molécula de oxigênio sobre a superfície, o mecanismo da reação ocorreria tal como em meio ácido podendo levar a um processo via 2 elétrons só quando a adsorção ocorresse seguindo o modelo de Pauling e o peróxido se desorvesse da superfície. Já no mecanismo de esfera externa, o processo ocorreria através da formação de uma espécie superóxido em uma região mais distante da superfície do eletrodo a partir da transferência de elétrons da superfície do catalisador para a molécula de oxigênio por tunelamento (figura 6). Esse processo,

facilitado em meio alcalino devido à adsorção de hidroxilas sobre a superfície do metal, levaria a um mecanismo via 2 elétrons com formação de peróxido de hidrogênio. Este peróxido, por não estar adsorvido diretamente sobre a superfície, se desprenderia e iria para o seio da solução, impossibilitando a reação via 4 elétrons.

1.2 Catalisadores para a reação de redução de oxigênio

Como dito anteriormente, a reação de redução do oxigênio é um processo muito lento e só ocorre nos cátodos das células a combustível devido à presença de catalisadores. Esses catalisadores são geralmente confeccionados a partir de metais nobres, com a platina sendo o metal puro mais ativo para promover a reação. No entanto, mesmo catalisada pela Pt, a cinética lenta da RRO provoca perdas de potencial da ordem de 0,4 V. Para minimizar este efeito e aumentar o desempenho das células a combustível, materiais mais ativos para a catálise da RRO vêm sendo desenvolvidos²¹⁻²³.

A modificação do suporte gerada pela substituição total ou parcial do suporte de carbono por substâncias tais como óxidos²⁴, carbetos²⁵ e nitretos²⁶ é uma das abordagens utilizadas para aumentar a atividade catalítica para a RRO, na qual ocorre uma interação entre as partículas metálicas e o suporte²⁷. Além disso, como foi observado em catalisadores suportados em óxidos de tungstênio²⁸, titânio²⁹, estanho e zinco³⁰, esse tipo de modificação pode promover um aumento na estabilidade do suporte, visto esses materiais serem mais resistentes à corrosão do que o carbono.

1.2.1 Interação metal-suporte

A expressão “interações metal-suporte fortes” (strong metal support interactions) foi usada originalmente por Tauster^{31,32} para explicar efeitos observados em reações sobre metais nobres suportados em TiO₂ e atribuídos a uma transferência eletrônica que ocorria entre os metais e o suporte.

As transferências eletrônicas nas interações entre metais e o suporte, como um óxido de metal de transição e uma partícula metálica, foram verificadas experimentalmente³³, e vários estudos mostraram a sua importância na área da catálise. Uma interação metal-suporte forte dá origem a efeitos eletrônicos, geométricos e bifuncionais que podem alterar a atividade de materiais utilizados como

catalisadores³⁴. A aplicação desse fenômeno vem sendo utilizada no desenvolvimento de materiais mais eficientes para a catálise de diversas reações tais como oxidação de CO³⁵, álcoois³⁶, redução do oxigênio³⁷.

O efeito eletrônico da interação metal-suporte é provocado por uma redistribuição de cargas que ocorre em uma interface de poucas camadas atômicas³⁸. Quando esse rearranjo eletrônico provoca pequenas alterações na estrutura eletrônica do metal temos a interação-metal suporte fraca e quando a estrutura eletrônica sofre grande alteração temos a interação metal-suporte forte³⁴.

A força da interação metal-suporte depende da natureza do suporte utilizado. Óxidos de metais alcalinos e alcalino terrosos como o MgO e de semi-metais geram interações metal-suporte fracas pois não possuem orbitais d, de forma que a interação ocorre com o oxigênio do óxido em um processo de natureza eletrostática³⁹. Em sistemas que utilizam óxidos de metais de transição como suporte, estudos teóricos mostram que é necessária a existência de vacâncias de oxigênio para que ocorra uma aproximação entre o átomo metálico e o cátion metálico para a interação entre eles ocorrer⁴⁰. Assim, a natureza da interação metal-suporte seria predominantemente iônica com uma transferência eletrônica do cátion do óxido para o átomo metálico⁴⁰. Entretanto, acredita-se que o cátion deva estar previamente reduzido, o que pode ocorrer através da redução parcial do óxido por tratamento térmico. A quantidade de transferência eletrônica irá depender da estrutura eletrônica do óxido e do tamanho da partícula metálica⁴¹.

O efeito geométrico pode resultar em um achatamento das partículas metálicas, devido à forte interação entre o metal e o suporte alterando a área superficial das partículas metálicas e, conseqüentemente, sua atividade catalítica devido à modificação do número de sítios ativos disponíveis para a reação⁴². Outro fenômeno que pode ocorrer é o do encapsulamento das partículas metálicas pelo óxido do suporte. Nesse processo, partículas do óxido são depositadas sobre as partículas metálicas, alterando a atividade catalítica do material⁴³.

O efeito bifuncional é aquele onde o óxido do suporte e a partícula metálica atuam como sítios ativos complementares⁴⁴. Um exemplo desse tipo de fenômeno é conhecido como “spillover” e ocorre na oxidação de metanol sobre nanopartículas de Pt suportadas sobre determinados óxidos metálicos. Para a oxidação do metanol até dióxido de carbono ocorrer é necessário que espécies oxigenadas sejam formadas

próximo ao sítio ativo onde a molécula do álcool está adsorvida. Nesse caso, a formação de espécies oxigenadas ocorreria sobre o suporte e essas espécies difundiriam até a superfície da Pt onde o metanol está adsorvido, sendo utilizadas para oxidá-lo.

1.2.2 Catalisadores de Pt suportada sobre óxidos

Tem sido relatado por diversos pesquisadores que a modificação do suporte de carbono através da incorporação de óxidos de metais de transição tais como CeO_x ⁴⁵, TiO_2 ⁴⁶⁻⁴⁸, NbO_2 ⁴⁹, SnO_2 ⁵⁰⁻⁵², ATO (óxido de antimônio e estanho)⁵³ e ITO (óxido de índio e estanho)⁵⁴ promove um aumento da atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio em metais nobres como a Pt e o Pd. A causa desse aumento de desempenho estaria relacionada a uma interação entre o óxido metálico e o metal nobre. Esse efeito seria o responsável por gerar modificações nas propriedades eletrônicas do metal catalisador⁵⁵, influenciando a cinética da RRO em razão da alteração das energias de adsorção do O_2 e de intermediários de reação⁵⁶, além de provocar o efeito de “spillover”, onde a adsorção de espécies contendo oxigênio ocorreria preferencialmente no óxido deixando os sítios do metal nobre livres para catalisar a RRO⁵⁷.

Masuda et al.⁴⁵ verificaram em seus estudos um aumento da atividade catalítica da Pt quando suportada em óxido de cério, que foi interpretada com base numa possível inibição da formação de óxidos de Pt devida à presença de CeO_x que sofreria oxidação em seu lugar. Já Ruiz-Camacho et al.⁴⁶ observaram em seus experimentos com Pt suportada em TiO_2/C um deslocamento da energia de ligação dos orbitais 4f da Pt em medidas de XPS e associaram esse deslocamento a um aumento da densidade eletrônica da Pt que seria o responsável pela maior atividade catalítica para redução do oxigênio desses catalisadores em comparação com Pt/C. Adzic et al.⁴⁹ atribuíram a maior atividade para a redução do oxigênio em catalisadores de Pt suportados em NbO_2 a um efeito eletrônico provocado pelo aumento da vacância eletrônica da banda 5d da Pt, que alteraria sua eletronegatividade fazendo com que passasse a se oxidar em potenciais mais altos, reduzindo sua cobertura por óxidos, disponibilizando um maior número de sítios ativos para a ocorrência da redução do oxigênio. No entanto, estes autores também observaram que o Nb_2O_5 não gerava um aumento da atividade catalítica para a redução do oxigênio apesar de promover um

aumento da vacância eletrônica da banda 5d da Pt, não conseguindo explicar esse efeito. Zhang et al.⁵⁰ estudaram a influência do SnO₂ em nanopartículas de Pt suportadas em carbono e atribuíram o aumento de atividade a um efeito eletrônico entre a Pt e o SnO₂. Além disso, propuseram que haveria uma diminuição da força da ligação Pt-O, causada pela repulsão entre o SnO₂ e o OH adsorvido sobre a Pt, liberando sítios de Pt para promover a RRO.

Embora haja na literatura evidência dos efeitos benéficos da utilização de óxidos como suporte para a Pt, as razões do aumento da atividade catalítica para a RRO não foram, até o momento, completamente elucidadas. Há na literatura claros exemplos de que as interpretações do aumento dessa atividade não são consistentes. Como mencionado acima, tanto um aumento da densidade eletrônica da Pt⁴⁶ quanto a sua diminuição⁴⁸ têm sido utilizados para explicar o aumento de atividade catalítica da Pt para promover a reação de redução do oxigênio. Entretanto, cabe salientar que esses estudos foram realizados utilizando-se métodos de síntese diferentes e que não levaram em consideração efeitos relacionados a parâmetros estruturais das partículas de Pt, como o tamanho e forma da partícula, orientação cristalográfica, distribuição das partículas sobre o suporte e distância entre sítios ativos, todos fatores que poderiam alterar a atividade catalítica para a RRO e que podem ser modificados através de parâmetros de síntese e tipo de metodologia.

1.2.3 Catalisadores de Pd suportado sobre óxidos

A utilização de óxidos metálicos como suporte para nanopartículas de Pd para a catálise da RRO não é tão bem reportada na literatura quanto a da Pt. Entretanto, efeitos benéficos foram reportados, onde os catalisadores de Pd suportado sobre óxidos apresentavam atividades semelhantes à de catalisadores de Pt sobre carbono^{58,59}. Li et al.⁵⁸ utilizaram óxido de titânio como suporte para nanopartículas de Pd e notaram grande aumento de atividade para a RRO quando esse TiO₂ era submetido a tratamento térmico. Eles atribuíram esse efeito à inserção de vacâncias de oxigênio com o tratamento térmico. Essas vacâncias intensificariam a interação metal-suporte, enriquecendo a superfície do Pd com elétrons aumentando a adsorção de intermediários da reação e reduzindo a energia de Gibbs da RRO.

A utilização de óxido de tungstênio como suporte também foi relatada como benéfica para a RRO em nanopartículas de Pd. Para a RRO em meio alcalino Lu et

al.⁵⁹ relataram um aumento de 4,5 vezes da corrente cinética em 0,9 V quando nanopartículas de Pd eram suportadas em nanofolhas de $W_{18}O_{49}$ em comparação com Pd/C, e um aumento de 2,8 vezes em relação ao catalisador de Pt/C. Esses pesquisadores atribuíram esse resultado a uma redução da densidade eletrônica no Pd, o que enfraqueceria a ligação Pd-O, facilitando a adsorção da molécula de oxigênio.

1.3 Fatores estruturais que influenciam na RRO

Existem fatores estruturais das partículas do metal catalisador que influenciam a atividade catalítica e, por isso, variações destes fatores tornam difícil a correlação entre a atividade catalítica para a RRO e a diminuição da vacância eletrônica dos orbitais mais externos de metais catalisadores, tornando necessária a realização de estudos mais sistemáticos através de metodologias capazes de controlar esses parâmetros. Esses parâmetros são: tamanho e formato de partícula, orientação cristalográfica e distância interatômica.

1.3.1 Efeito de tamanho de partícula

A área superficial das partículas é um parâmetro muito importante para a eletrocatalise. Quanto maior a área superficial, maior é o número de sítios ativos disponíveis para a ocorrência de reações químicas e, portanto, maior a quantidade de corrente elétrica gerada durante uma reação de transferência de carga ocorrida sobre um eletrodo.

A utilização de materiais em tamanho nanométrico é uma forma de se aumentar a área superficial dos catalisadores. Isso ocorre porque o número de átomos existentes na superfície, em relação ao número de átomos no interior do material, aumenta à medida que o tamanho das partículas diminui. Como apontado por Kinoshita et al.⁶⁰, partículas com 1 nm de diâmetro apresentam quase todos os seus átomos na superfície enquanto que partículas com mais de 20 nm apresentam a maior parte deles no interior. A utilização de nanopartículas possui grande importância na eletrocatalise, pois proporciona um grande aumento na área superficial do material, disponibilizando um maior número de sítios ativos para a ocorrência de reação, de forma a gerar um maior aproveitamento do material.

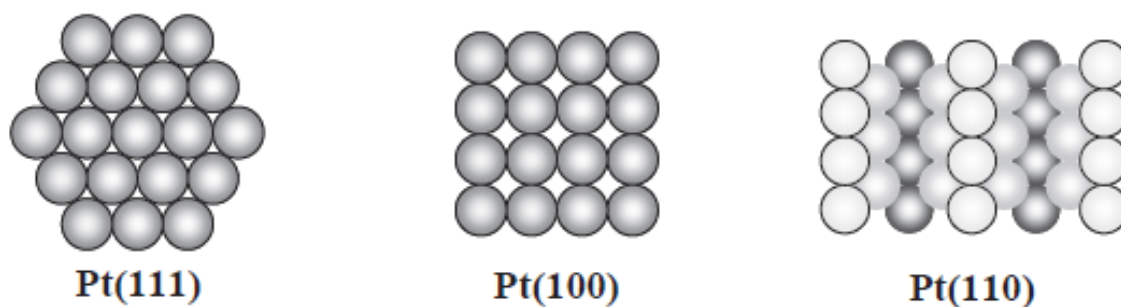
Contudo, diversos pesquisadores⁶¹⁻⁶³ observaram a existência de um tamanho mínimo de partícula de Pt para o qual a atividade catalítica para a RRO era máxima. Peuckert et al.⁶² atribuíram esse fenômeno a um aumento na quantidade de sítios superficiais com baixo número de coordenação em partículas muito pequenas. Segundo esses pesquisadores, o aumento da área de platina com sítios menos ativos na superfície provocaria a redução da atividade catalítica intrínseca do material.

Jiang et al.⁶⁴, em estudos envolvendo o tratamento térmico de nanopartículas de Pd suportadas em carbono, verificaram que a atividade específica dos materiais aumentava à medida que o tamanho de partícula aumentava em uma faixa de estudo de 3,1 a 16,7 nm. Isso demonstraria que o tamanho ótimo para promover a RRO pode variar de acordo com a natureza do metal catalisador.

1.3.2 Orientação cristalográfica e adsorção de íons

Nas partículas dos materiais são expostos planos cristalográficos com diferentes estruturas de superfície. Uma representação esquemática dos arranjos atômicos para os planos (111), (100) e (110) da Pt é mostrada na figura 7.

Figura 7 - Arranjos atômicos nos planos cristalográficos (111), (100) e (110) da Pt⁸.



Fonte: Figura reproduzida de MARKOVIĆ, N. M.; SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIĆ, V.; et al. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A Selective Review. **Fuel cells** v.1, p. 105-116, 2001 (com permissão, Copyright Clearance Center licença número 4404241127968). Copyright © 2001, John Wiley and Sons.

Estudos realizados em eletrodos monocristalinos de Pt mostram uma variação na atividade para a RRO para diferentes planos cristalográficos⁶⁰⁻⁶³. Markovic et al.⁶⁵ observaram que em HClO₄ ocorria uma diminuição na atividade para a RRO segundo os planos (110) > (111) > (100). Para os mesmos planos cristalinos, a atividade para a RRO em H₂SO₄ diminuía segundo (110) > (100) > (111). Estas variações foram

atribuídas às diferenças na capacidade de adsorção de ClO_4^- e SO_4^{2-} sobre as diferentes superfícies. Perez et al.⁶⁶ encontraram tendências similares, observando correntes menores em H_2SO_4 que em HClO_4 , atribuídas à adsorção mais forte dos íons bissulfato e perclorato. As mesmas tendências foram posteriormente observadas por Macia et al.⁶⁷. Em todos os estudos, os planos (110) da Pt mostraram as maiores atividades⁶⁵⁻⁶⁷.

Comportamento contrário a essa tendência foi observado por Kondo et al.⁶⁸ para catalisadores de Pd, sendo verificado que a atividade catalítica para a RRO sobre eletrodos com diferentes planos cristalinos expostos seguia a ordem (100) > (111) > (110) em HClO_4 . Dessa forma, de acordo com a orientação cristalográfica, haveria uma alteração na quantidade de espécies ClO_4^- adsorvidas sobre a superfície, variando conforme a natureza da superfície. Esses ânions bloqueariam os sítios ativos para a redução do oxigênio, alterando a atividade catalítica do plano cristalográfico de acordo com a quantidade de espécies sobre a superfície^{69, 70}.

Hsueh et al.⁶⁹ também haviam notado o efeito da natureza dos ânions em experimentos de redução do oxigênio sobre Pt policristalina, verificando que a atividade para a RRO diminuía na seguinte ordem: $\text{KOH} > \text{H}_2\text{SO}_4 \sim \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HClO}_4$. Para eles, os ânions dos eletrólitos apresentariam diferentes capacidades de adsorção sobre a Pt, alterando a atividade do material para catalisar a reação de redução do oxigênio. Já Paulus et al.⁷⁰ observaram que, em catalisadores Pt/C, a atividade para a RRO em H_2SO_4 era menor que em HClO_4 .

1.3.3 Distância interatômica

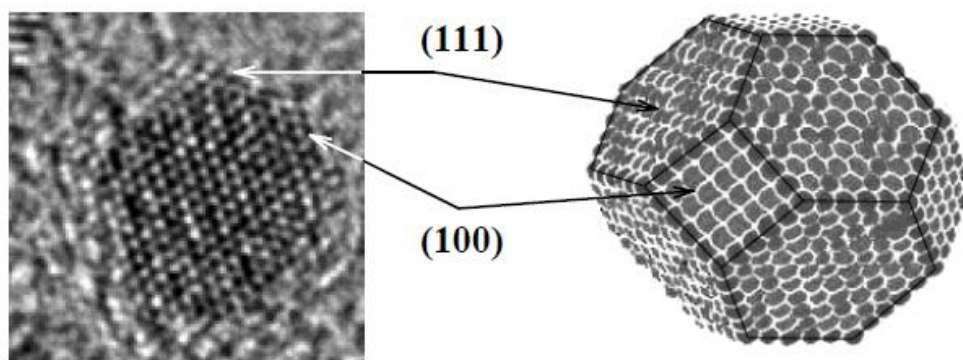
Jalan e Taylor⁷¹ propuseram que a ruptura da ligação O-O poderia ser facilitada com a redução da distância entre dois sítios ativos de Pt, favorecendo o mecanismo de redução do oxigênio via 4 elétrons. Entretanto, se a distância fosse grande ou pequena demais, o mecanismo via dois elétrons ocorreria preferencialmente. A partir de seus resultados, os autores levantaram a hipótese da existência de uma distância interatômica ótima para a RRO.

Considerando os modelos de adsorção da molécula de O_2 , uma redução na distância entre sítios ativos poderia fazer com que a molécula de oxigênio deixasse de se adsorver conforme o modelo de Pauling, que pode levar à redução via dois elétrons, para se adsorver em ponte levando à redução via 4 elétrons.

1.3.4 Relação entre forma, tamanho e orientação cristalográfica

A forma da partícula do catalisador é um parâmetro que também influencia a atividade catalítica para a RRO, como demonstrado por Kinoshita⁷². Conforme a forma da nanopartícula varia, mudam os planos cristalográficos que a compõem e o tamanho desses planos. Como os distintos planos variam em atividade devido à diferente capacidade de adsorção de ânions, a atividade também varia com a forma. Além disso, segundo Kinoshita⁷², a atividade para a RRO em catalisadores de Pt policristalina (figura 8) dependeria do número de átomos de Pt que se encontram nos diferentes planos cristalográficos, sendo que essa característica estaria relacionada com o tamanho da partícula. Para o autor, a variação no tamanho de partícula modificaria a razão de átomos nos planos (111) e (100), provocando uma alteração na atividade do catalisador devido à diferença na atividade desses planos para a redução do oxigênio.

Figura 8 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma partícula de Pt e sua representação na forma cubo octaédrica⁶⁵.



Fonte: Figura reproduzida de MARKOVIĆ, N. M.; SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIĆ, V.; et al. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A Selective Review. **Fuel cells** v.1, p. 105-116, 2001 (com permissão, Copyright Clearance Center licença número 4404241127968). Copyright © 2001, John Wiley and Sons.

Shao et al.⁷³ verificaram que nanopartículas de Pd com forma cúbica apresentam atividade para a RRO 10 vezes maior que nanopartículas de forma octaédrica. Os autores atribuíram esse resultado à maior predominância do plano (100) nas partículas cúbicas em comparação com as partículas octaédricas, onde a predominância é do plano (111).

1.3.5 Força de adsorção das espécies oxigenadas

A adsorção de espécies oxigenadas sobre a Pt é uma etapa muito importante para a reação de redução do oxigênio. No potencial onde se inicia a RRO, espécies oxigenadas como H_2O e OH^- adsorvem-se sobre os sítios catalíticos, bloqueando a superfície e impedindo que a molécula de oxigênio possa se adsorver para ser reduzida. Dessa forma, uma redução da cobertura dessas espécies levaria a um aumento na atividade catalítica para a RRO. Segundo Zhang et al.⁵⁰, uma forma de se produzir esse efeito seria a utilização de SnO_2 como suporte. Esses autores verificaram o aumento da atividade catalítica de catalisadores de Pt suportada em SnO_2 e atribuíram esse resultado a uma diminuição da cobertura por óxidos dos sítios ativos de platina, promovida pelo óxido de estanho. Para eles, a adsorção das espécies oxigenadas ocorreria sobre o óxido de estanho preferencialmente. Além disso, esses grupos adsorvidos provocariam um efeito de repulsão sobre as espécies oxigenadas que posteriormente viessem a se adsorver sobre a Pt, deixando os sítios ativos disponíveis para a adsorção das moléculas de oxigênio.

Como dito anteriormente, a reação de redução do oxigênio começa com a adsorção da molécula de O_2 sobre o catalisador. Em meio ácido, existem poucos materiais que tem energia de superfície suficiente para adsorver o O_2 em baixa temperatura, sendo os mais conhecidos a Pt e o Pd. Isso ocorre porque, para o O_2 se adsorver, a superfície deve fornecer energia para que elétrons dos orbitais π do oxigênio sejam excitados e então interajam com os orbitais d do metal¹⁶, que no caso da Pt são os orbitais 5d e no caso do Pd, os orbitais 4d¹⁷, ou doe elétrons para que a molécula de O_2 se transforme na espécie O_2^- e então se adsorva na superfície do metal. Com a interação dos orbitais π do O_2 ou do O_2^- com os orbitais 5d da Pt ou 4d do Pd, a ligação entre os átomos de oxigênio enfraquece, possibilitando a ligação entre O e H^+ .

A força da interação entre a molécula de O_2 e a superfície do metal também seria um fator muito importante para a reação de redução do oxigênio. Toda et al.⁷⁴, em estudos relacionados a ligas de Pt, propuseram que o aumento da vacância eletrônica da banda 5d da platina tornaria a interação Pt- O_2 mais forte, o que enfraqueceria a ligação O-O e tornaria a formação da ligação entre O e H^+ mais fácil, aumentando assim a velocidade da reação de redução do oxigênio. Entretanto, se a

força da interação Pt-O fosse muito elevada, os intermediários da reação de redução do oxigênio permaneceriam adsorvidos na superfície, de forma que uma menor quantidade de sítios ativos de Pt estaria disponível para novos processos de adsorção do oxigênio. Por esse motivo, alguns autores, como Mukerjee et al.⁷⁵ acreditam na existência de uma força de adsorção ótima, onde a interação Pt-O não seja nem muito lábil, nem muito forte.

1.4 Metodologia de síntese das nanopartículas

A metodologia para obtenção de nanopartículas tem grande importância devido à necessidade de se obter catalisadores com bom controle da forma e tamanho das nanopartículas e uma boa dispersão delas sobre o suporte. Esses fatores, como dito anteriormente, afetam a atividade catalítica para a RRO devido à sua influência na área superficial, estrutura física e eletrônica do material.

Uma abordagem que permite a síntese de catalisadores com bom controle sobre esses parâmetros é a metodologia do poliol⁷⁶, que consiste na redução dos precursores metálicos por um diol ou poliólcool, substância essa que também atua como agente protetor no meio reacional.

O método do poliol foi modificado por Sun et al.⁷⁷ através da utilização de um diol de cadeia longa (1,2-hexanodiol). Além disso, ácido oléico e oleilamina foram adicionados como agentes protetores, para proporcionar um melhor controle do tamanho e forma das partículas e evitar aglomerações. Os precursores metálicos nessa metodologia são dissolvidos no álcool e então reduzidos, sendo as nanopartículas primeiramente preparadas em estado coloidal, para então serem misturadas ao suporte de carbono.

O emprego do método do poliol modificado na preparação de nanopartículas suportadas em carbono foi relatado em vários trabalhos na literatura, principalmente para a síntese de ligas bimetálicas^{78,79}. Santiago et al.⁷⁶ prepararam nanopartículas de PtCo/C pelo método de poliol modificado, utilizando 1,2-hexadecanodiol como agente redutor e ácido oleico e oleilamina como agentes estabilizantes. As partículas obtidas tinham estreita distribuição de tamanho, com tamanho médio de partícula menor que 2 nm.

O grande número de variáveis existentes na síntese pelo método do poliol, tais como temperatura, tipo de agente protetor e tipo de redutor, possibilita o controle do

tamanho, forma e dispersão das nanopartículas, tornando-o adequado para ser utilizado em uma pesquisa onde se busca avaliar a influência somente do suporte na atividade catalítica de nanopartículas metálicas. Nesses experimentos é fundamental que as partículas metálicas apresentem parâmetros muito semelhantes, para que as alterações na atividade catalítica sejam única e exclusivamente promovidas pelas alterações provocadas pelo suporte.

5 Conclusões

A partir das medidas eletroquímicas utilizando a técnica de eletrodo de disco anel rotatório concluímos que a utilização de óxidos de metais de transição nos suportes promoveu uma alteração na atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio tanto sobre nanopartículas de Pt quanto sobre Pd.

Para os materiais Pt/MOx/C, foi demonstrado que as nanopartículas de Pt são similares em forma e tamanho para todos os materiais. Os experimentos de difração de raios X mostraram que os parâmetros de rede e a distância entre os átomos de Pt são similares. Os experimentos de absorção de raios X evidenciaram que a interação entre as partículas metálicas e o óxido de metal de transição provoca uma alteração na vacância eletrônica da banda 5d da Pt. Entretanto, os experimentos de XPS mostraram que essa interação metal-suporte não produziu nenhuma alteração na energia de ligação dos orbitais 4f da Pt indicando que esta interação só afeta os orbitais mais externos do metal. Com base nesse conjunto de dados, concluímos que a alteração da atividade catalítica para a RRO dos catalisadores Pt/MOx/C é produzida única e exclusivamente pela alteração na vacância eletrônica da banda 5d da Pt. Em meio ácido, a atividade catalítica aumenta conforme a banda 5d da Pt é preenchida. Em meio básico, todos os óxidos promoveram o aumento da vacância eletrônica da banda 5d da Pt e podemos concluir que a atividade catalítica para a RRO aumenta conforme a banda se esvazia. Em ambos os meios, a RRO ocorre principalmente via 4 elétrons em todos os materiais Pt/MOx/C. Os gráficos de Tafel mostram que o mecanismo de reação seria o mesmo para todos os catalisadores estudados, porém distinto em médio ácido e em meio alcalino.

Os experimentos de absorção de raios X para os catalisadores Pd/MOx/C também mostraram que a interação metal-suporte altera a densidade eletrônica da banda 4d do Pd. Os experimentos de XPS mostraram que não ocorreram mudanças nas energias de ligação dos orbitais 3d do Pd e os dados de difração de raios X mostraram que nenhuma alteração nos parâmetros de rede e distância Pd-Pd ocorreu para todos os catalisadores exceto o suportado por SO₂.

A atividade para a RRO em meio ácido mostra uma correlação com as propriedades eletrônicas apesar das medidas de absorção de raios X terem sido realizadas em vácuo. Contudo, a tendência é oposta à observada para os materiais

de Pt. Nos materiais Pd/MOx/C, a RRO também ocorre principalmente via 4 elétrons e os gráficos de Tafel sugerem que em cada meio (ácido e alcalino) o mecanismo de reação seria o mesmo que para a Pt.

6 Referências

- 1 STAMBOULI, A. B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4507-4520, 2011.
- 2 BAGOTSKY, Vladimir S. **Fuel cells: problems and solutions**. John Wiley & Sons, 2012.
- 3 SRINIVASAN, S. **Fuel Cells. From Fundamentals to Applications**. Springer Science & Business media US, 2006.
- 4 BAGOTSKY, V. S. **Fuel Cells. Problems and Solutions**. John Wiley & Sons, New York. 2012.
- 5 CALIFORNIA STATIONARY FUEL CELL COLLABORATIVE. **Fuel Cell Technologies**. Disponível em: <http://www.casfcc.org/Fuel_Cell_Technologies.html>. Acesso em: 26 nov. 2018.
- 6 CARRETTE, L.; FRIEDRICH K. A.; STIMMING, U.; Fuel Cells - Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v.1, p. 5-39, 2001.
- 7 BLIZANAC, B. B.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Oxygen electroreduction on Ag (111): the pH effect. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2264-2271, 2007.
- 8 MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Jr. Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: rotating ring disk Pt(hkl) studies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 6715-6721, 1996.
- 9 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3431-3450, 2010.
- 10 COUTURE, G.; ALAAEDDINE, A.; BOSCHET, F.; AMEDURI, B. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1521-1557, 2011.

- 11 MARKOVIĆ, N. M.; SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIĆ, V.; ROSS, P. N. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review. **Fuel Cells**, v. 1, p. 105-116, 2001.
- 12 BARD, A. J. Inner-sphere heterogeneous electrode reactions. Electrocatalysis and photocatalysis: the challenge. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 7559-7567, 2010.
- 13 TARASEVICH, M. R.; SADKOWSKI, A.; YEAGER, E. Oxygen electrochemistry. In: CONWAY, B. E. B.; BOCKRIS, J. O. M.; YEAGER, E. B.; KHAN, S. V. M.; WHITE, R. E. (Ed.). **Comprehensive Treatise Electrochemistry**. Springer, Boston, MA, v. 7, p. 301-398, 1983.
- 14 WROBLOWA, H. S.; PAN, Y. C.; RAZUMNEY, G. Electroreduction of oxygen - New mechanistic criterion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 69, p. 195-201, 1976.
- 15 YEAGER, E. Mechanism of electrochemical reactions on non-metallic surfaces, in Electrocatalysis on Non-metallic Surfaces. **NBS Special Publication**, v. 455, p. 203-219, 1976.
- 16 GRIFFITH, J. S. On the magnetic properties of some haemoglobin complexes. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 23, p. 23-36, 1956.
- 17 PAULING, L.; CORYELL, C. D. The magnetic properties and structure of hemoglobin, oxyhemoglobin and carbonmonoxyhemoglobin. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 22, p. 210-216, 1936.
- 18 YEAGER, E. B. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, p. 1527-1537, 1984.
- 19 GENIÈS, L.; FAURE, R.; DURAND, R. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1317-1327, 1998.

- 20 RAMASWAMY, N.; MUKERJEE, S. 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.
- 21 SHAO, M.; CHANG, Q.; DODELET, J. P.; CHENITZ, R. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **Chemical Reviews**, v.116, p. 3594-3657, 2016.
- 22 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Surface structure and electronic properties of Pt–Fe/C nanocatalysts and their relation with catalytic activity for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3111-3118, 2010.
- 23 WANG, B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 1-15, 2005.
- 24 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, p. 39-44, 2017.
- 25 WANG, Y.; SONG, S.; MARAGOU, V.; SHEN, P. K.; TSIAKARAS, P. High surface area tungsten carbide microspheres as effective Pt catalyst support for oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 223-228, 2009.
- 26 TIAN, X.; LUO, J.; NAN, H.; ZOU, H.; CHEN, R.; SHU, T.; ADZIC, R. R. Transition metal nitride coated with atomic layers of Pt as a low-cost, highly stable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v.138, p. 1575-1583, 2016.
- 27 HUANG, S. Y.; GANESAN, P.; POPOV, B. N. Titania supported platinum catalyst with high electrocatalytic activity and stability for polymer electrolyte membrane fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 71-77, 2011.
- 28 SAVADOGO, O.; BECK, P. Five percent platinum-tungsten oxide-based electrocatalysts for phosphoric acid fuel cell cathodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, p. 3842-3846, 1996.

- 29 KIM, D. S.; ZEID, E. F. A.; KIM, Y. T. Additive treatment effect of TiO₂ as supports for Pt-based electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3628-3633, 2010.
- 30 CAMACHO, B. R.; MORAIS, C.; VALENZUELA, M. A.; ALONSO-VANTE, N. Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites. **Catalysis Today**, v. 202, p. 36-43, 2013.
- 31 TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, p. 170-175, 1978.
- 32 TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C. Strong metal-support interactions: occurrence among the binary oxides of groups IIA–VB. **Journal of Catalysis**, v. 55, p. 29-35, 1978.
- 33 RESASCO, D. E.; WEBER, R. S.; SAKELLSON, S.; MCMILLAN, M.; HALLER, G. L. X-ray absorption near-edge structure evidence for direct metal-metal bonding and electron transfer in reduced rhodium/titania catalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, p. 189-193, 1988.
- 34 PAN, C. J.; TSAI, M. C.; SU, W. N.; RICK, J.; AKALEWORK, N. G.; AGEgnehu, A. K.; HWANG, B. J. Tuning/exploiting strong metal-support interaction (SMSI) in heterogeneous catalysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 154-186, 2017.
- 35 GOODMAN, D. W. "Catalytically active Au on Titania:" yet another example of a strong metal support interaction (SMSI)? **Catalysis Letters**, v. 99, p. 1-4, 2005.
- 36 CHEN, C. S.; PAN, F. M. Electrocatalytic activity of Pt nanoparticles deposited on porous TiO₂ supports toward methanol oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 663-669, 2009.
- 37 SHIM, J.; LEE, C. R.; LEE, H. K.; LEE, J. S.; CAIRNS, E. J. Electrochemical characteristics of Pt–WO₃/C and Pt–TiO₂/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 102, p. 172-177, 2001.

- 38 WAGNER, T.; MARIEN, J.; DUSCHER, G. Cu, Nb and V on (110) TiO₂ (rutile): epitaxy and chemical reactions. **Thin Solid Films**, v. 398, p. 419-426, 2001.
- 39 NEYMAN, K. M.; VENT, S.; RÖSCH, N.; PACCHIONI, G. Transition metals supported on oxides: density functional cluster studies of palladium deposition on MgO (001). **Topics in Catalysis**, v. 9, p. 153-161, 1999.
- 40 HORSLEY, J. A. A molecular orbital study of strong metal-support interaction between platinum and titanium dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, p. 2870-2874, 1979.
- 41 MOTT, N. F. Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor. In: **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. Cambridge University Press, p. 568-572, 1938.
- 42 GONZALEZ-DELACRUZ, V. M.; HOLGADO, J. P.; PEREÑÍGUEZ, R.; CABALLERO, A. Morphology changes induced by strong metal–support interaction on a Ni–ceria catalytic system. **Journal of Catalysis**, v. 257, p. 307-314, 2008.
- 43 BERKÓ, A.; ULRYCH, I.; PRINCE, K. C. Encapsulation of Rh nanoparticles supported on TiO₂ (110) - (1×1) surface: XPS and STM studies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 3379-3386, 1998.
- 44 HAYEK, K.; KRAMER, R.; PAÁL, Z. Metal-support boundary sites in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 162, p. 1-15, 1997.
- 45 MASUDA, T.; FUKUMITSU, H.; FUGANE, K.; TOGASAKI, H.; MATSUMURA, D.; TAMURA, K.; ...& UOSAKI, K. Role of cerium oxide in the enhancement of activity for the oxygen reduction reaction at Pt–CeO_x nanocomposite electrocatalyst an in situ electrochemical x-ray absorption fine structure study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 10098-10102, 2012.
- 46 RUIZ-CAMACHO, B.; VALENZUELA, M. A.; GONZALEZ-HUERTA, R. G.; SUAREZ-ALCANTARA, K.; CANTON, S. E.; POLA-ALBORES, F. Electrochemical and XAS investigation of oxygen reduction reaction on Pt-TiO₂-C catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 12648-12656, 2013.

- 47 BAUER, A.; LEE, K.; SONG, C.; XIE, Y.; ZHANG, J.; HUI, R. Pt nanoparticles deposited on TiO₂ based nanofibers: Electrochemical stability and oxygen reduction activity. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3105-3110, 2010.
- 48 KIM, D. S.; ZEID, E. F. A.; KIM, Y. T. Additive treatment effect of TiO₂ as supports for Pt-based electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3628-3633, 2010.
- 49 SASAKI, K.; ZHANG, L.; ADZIC, R. R. Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 159-167, 2008.
- 50 ZHANG, N.; ZHANG, S.; DU, C.; WANG, Z.; SHAO, Y.; KONG, F.; YIN, G. Pt/tin oxide/carbon nanocomposites as promising oxygen reduction electrocatalyst with improved stability and activity. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 413-419, 2014.
- 51 RUIZ-CAMACHO, B.; SANTOYO, H. R.; MEDINA-FLORES, J. M.; ÁLVAREZ-MARTÍNEZ, O. Platinum deposited on TiO₂-C and SnO₂-C composites for methanol oxidation and oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 344-349, 2014.
- 52 IGNASZAK, A.; TEO, C.; YE, S.; GYENGÉ, E. Pt-SnO₂-Pd/C Electrocatalyst with Enhanced Activity and Durability for the Oxygen Reduction Reaction at Low Pt Loading: The Effect of Carbon Support Type and Activation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 16488-16504, 2010.
- 53 YIN, M.; XU, J.; LI, Q.; JENSEN, J. O.; HUANG, Y.; CLEEMANN, L. N.; XING, W. Highly active and stable Pt electrocatalysts promoted by antimony-doped SnO₂ supports for oxygen reduction reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 112-120, 2014.
- 54 LIU, Y.; MUSTAIN, W. E. High stability, high activity Pt/ITO oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 530-533, 2012.
- 55 RUIZ-CAMACHO, B.; MORAIS, C.; VALENZUELA, M. A.; ALONSO-VANTE, N. Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites. **Catalysis today**, v. 202, p. 36-43, 2013.

- 56 LEWERA, A.; TIMPERMAN, L.; ROGUSKA, A.; ALONSO-VANTE, N. Metal–support interactions between nanosized Pt and metal oxides (WO_3 and TiO_2) studied using X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 20153-20159, 2011.
- 57 VRAČAR, L. M.; KRSTAJIĆ, N. V.; RADMILOVIĆ, V. R.; JAKŠIĆ, M. M. Electrocatalysis by nanoparticles–oxygen reduction on Ebonex/Pt electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 587, p. 99-107, 2006.
- 58 LI, J.; ZHOU, H.; ZHUO, H.; WEI, Z.; ZHUANG, G.; ZHONG, X.; WANG, J. Oxygen vacancies on TiO_2 promoted the activity and stability of supported Pd nanoparticles for the oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, p. 2264-2272, 2018.
- 59 LU, Y.; JIANG, Y.; GAO, X.; WANG, X.; CHEN, W. Strongly coupled Pd nanotetrahedron/tungsten oxide nanosheet hybrids with enhanced catalytic activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of the American chemical Society**, v. 136, p. 11687-11697, 2014.
- 60 KINOSHITA, K.; BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B. E.; WHITE, R. E. Small-particle effects and structural considerations for electrocatalysis. **Modern Aspects of Electrochemistry**, v. 14, p. 557-637, 1982.
- 61 GASTEIGER, H. A.; KOCHA, S. S.; SOMPALLI, B.; WAGNER, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, p. 9-35, 2005.
- 62 PEUCKERT, M.; YONEDA, T.; DALLA BETTA, R. A.; BOUDART, M. Oxygen reduction on small supported platinum particles. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, p. 944-947, 1986.
- 63 SHAO, M.; PELES, A.; SHOEMAKER, K. Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity. **Nano Letters**, v. 11, p. 3714-3719, 2011.

64 JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Size-dependent activity of palladium nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, p. B643-B649, 2009.

65 MARKOVIC, N. M.; ADŽIĆ, R. R.; CAHAN, B. D.; YEAGER, E. B. Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 377, p. 249-259, 1994.

66 PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M.; GONZALEZ, E. R. Structure sensitivity of oxygen reduction on platinum single crystal electrodes in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 435, p. 179-187, 1997.

67 MACIA, M. D.; CAMPINA, J. M.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 564, p. 141-150, 2004.

68 KONDO, S.; NAKAMURA, M.; MAKI, N.; HOSHI, N. Active sites for the oxygen reduction reaction on the low and high index planes of palladium. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 12625-12628, 2009.

69 HSUEH, K. L.; GONZALEZ, E. R.; SRINIVASAN, S. Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: a rotating ring-disc electrode analysis. **Electrochimica Acta**, v. 28, p. 691-697, 1983.

70 PAULUS, U. A.; SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, p. 134-145, 2001.

71 JALAN, V.; TAYLOR, E. J. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric-acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, p. 2299-2301, 1983.

72 KINOSHITA, K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. **Journal of the Electrochemistry Society**, v. 137, p. 845-848, 1990.

- 73 SHAO, M.; YU, T.; ODELL, J. H.; JIN, M.; XIA, Y. Structural dependence of oxygen reduction reaction on palladium nanocrystals. **Chemical Communications**, v. 47, p. 6566-6568, 2011.
- 74 TODA, T.; IGARASHI, H.; WATANABE, M. Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt–Fe alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 460, p. 258-262, 1999.
- 75 MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction. An in situ XANES and EXAFS investigation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. 1409-1422, 1995.
- 76 SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 3146-3151, 2007.
- 77 YANO, H.; KATAOKA, M.; YAMASHITA, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method. **Langmuir**, v. 23, p. 6438-6445, 2007.
- 78 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Well-Alloyed PtFe/ C nanocatalysts of controlled composition and same particle size: oxygen reduction and methanol tolerance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, p. B51-B58, 2009.
- 79 SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, p. 1989-1992, 2000.
- 80 HÜFNER, S. **Photoelectron spectroscopy: principles and applications**. Springer Science & Business Media, 2013.
- 81 DONIACH, S.; SUNJIC, M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 3, p. 285, 1970.

- 82 HÜFNER, S.; WERTHEIM, G. K.; WERNICK, J. H. XPS core line asymmetries in metals. **Solid State Communications**, v. 17, p. 417-422, 1975.
- 83 KEISTER, J. W.; ROWE, J. E.; KOLODZIEJ, J. J.; MADEY, T. E. Photoemission spectroscopy of platinum overlayers on silicon dioxide films. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 18, p. 2174-2178, 2000.
- 84 MCBREEN, J.; O'GRADY, W.E.; PANDYA, K.I.; HOFFMAN, R.W.; SAYERS, D.E. EXAFS study of the nickel-oxide electrode. **Langmuir**, v. 3, p. 428-433, 1987.
- 85 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, p. 537-541, 2005.
- 86 SHUKLA, A. K.; RAMAN, R. K.; CHOUDHURY, N. A.; PRIOLKAR, K. R.; SARODE, P. R.; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 181-190, 2004.
- 87 SCHMIDT, J.; GASTEIGER, H. A.; STAB, G. D.; URBAN, P. M.; KOIB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 2354-2358, 1998.
- 88 HERRON, M. E.; DOYLE, S. E.; PIZZINI, S.; ROBERTS, K. J.; ROBINSON, J.; HARDS, G.; WALSH, F. C. Insitu studies of a dispersed platinum on carbon electrode using X-ray absorption-spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 324, p. 243-258, 1992.
- 89 HWANG, B. J.; TSAI, Y. W.; LEE, J. F.; BORTHEN, P.; STREHBLOW, H. H. In situ EXAFS investigation of carbon-supported Pt clusters under potential control. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, p. 484-486, 2001.
- 90 MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P.; MCBREEN J. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen

reduction: An in situ XANES and EXAFS investigation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. 1409–1422, 1995.

91 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GIZ, M. J.; GONZALEZ, E. R. Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1213–1220, 2005.

92 GENTIL, R.; VILLULLAS, H. M. Oxygen reduction activity and methanol tolerance of carbon-supported PtV nanoparticles and the effects of heat treatment at low temperatures. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, p. 1119–1129, 2016.

93 ONO, L. K., CROY, J. R., HEINRICH, H., ROLDAN CUENYA, B. Oxygen chemisorption, formation, and thermal stability of Pt oxides on Pt nanoparticles supported on SiO₂/Si (001): size effects. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 16856-16866, 2011.

94. KIM, J. H., KWON, G., LIM, H., ZHU, C., YOU, H., KIM, Y. T. Effects of transition metal doping in Pt/M-TiO₂ (M= V, Cr, and Nb) on oxygen reduction reaction activity. **Journal of Power Sources**, v. 320, p. 188-195, 2016.

95. QIN, Y. H., LI, Y., LV, R. L., WANG, T. L., WANG, W. G., WANG, C. W. Enhanced methanol oxidation activity and stability of Pt particles anchored on carbon-doped TiO₂ nanocoating support. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 639-644, 2015.

96. LI Y. B.; LIU C. T.; LIU Y.Y.; FENG B.; LI L.; PAN H. Y.; KELLOGG W.; HIGGINS D.; WU G. Sn-doped TiO₂ modified carbon to support Pt anode catalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 286, p. 354-361, 2015.

97 ŁUKASZEWSKI, M.; SOSZKO, M.; CZERWIŃSKI, A. Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes—an overview. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 4442-4469, 2016.

98 MASA, J.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; SCHUHMANN, W.; COMPTON, R. G. Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation? **Nano Research**, v. 7, p. 71–78, 2014.

99 MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Jr. Oxygen reduction on platinum low-Index single-crystal surfaces in sulfuric acid solution: Rotating ring Pt(hkz) disk studies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 3411-3415, 1995.

100 DAMJANOVIC, A.; GENSHAW, M. A. Dependence of the kinetics of O₂ dissolution at Pt on the conditions for adsorption of reaction intermediates. **Electrochimica Acta**, v. 15, p. 1281-1283, 1970.

101 DAMJANOVIC, A.; DEY, A.; JO'M, Bockris. Kinetics of oxygen evolution and dissolution on platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 11, p. 791-814, 1966.

102 SEPA, D. B.; VOJNOVIC, M. V.; DAMJANOVIC, A. Kinetics and mechanism of O₂ reduction at Pt in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 25, p. 1491-1496, 1980.

103 SEPA, D. B.; VOJNOVIC, M. V.; VRACAR, L. M.; DAMJANOVIC, A. Different views regarding the kinetics and mechanisms of oxygen reduction at Pt and Pd electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 32, p. 129-134, 1987.

104 YEAGER, E.; RAZAQ, M.; GERVASIO, D.; RAZAQ, A.; TRYK, D. **The Electrolyte Factor in O₂ Reduction Electrocatalysis**. CASE WESTERN RESERVE UNIV CLEVELAND OH DEPT OF CHEMISTRY, 1993.

105 TODA, T.; IGARASHI, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, p.3750-3756, 1999.

106 SAWYER, D. T.; SEO, E. T. One-electron mechanism for the electrochemical reduction of molecular oxygen. **Inorganic Chemistry**, v. 16, p. 499-501, 1977.

107 SHAO, M. H.; LIU, P.; ADZIC, R. R. Superoxide anion is the intermediate in the oxygen reduction reaction on platinum electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 7408-7409, 2006.

108 IGNACZAK, A.; NAZMUTDINOV, R.; GODULJAN, A.; DE CAMPOS PINTO, L. M.; JUAREZ, F.; QUAINO, P.; SCHMICKLER, W. A scenario for oxygen reduction in alkaline media. **Nano Energy**, v. 29, p. 362-368, 2016.

109. MONYONCHO E. A.; NTAIS, S.; BRAZEAU N.; WU J. J.; SUN C. L.; BARANOVA E. A. Role of the metal-oxide support in the catalytic activity of Pd nanoparticles for ethanol electrooxidation in alkaline media. **ChemElectroChem**, v. 3, p. 218–227, 2016.
110. QIN, Y. H., ZHUANG, Y., LV, R. L., WANG, T. L., WANG, W. G., WANG, C. W. Pd nanoparticles anchored on carbon-doped TiO₂ nanocoating support for ethanol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 77-82, 2015.
- 111 FANG, L. L., TAO, Q., LI, M. F., LIAO, L. W., CHEN, D., CHEN, Y. X. Determination of the real surface area of palladium electrode. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 23, p. 543, 2010.
- 112 CZERWIŃSKI, A. The adsorption of carbon oxides on a palladium electrode from acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, p. 487-493, 1994.
- 113 RAND, D. A. J.; WOODS, R. The nature of adsorbed oxygen on rhodium, palladium and gold electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 31, p. 29-38, 1971.