



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

The logo of the Instituto de Química is a blue stylized figure of a person with arms and legs raised, enclosed within a thin circular border.

INSTITUTO DE QUÍMICA
CAMPUS DE ARARAQUARA

FELIPE IBANHI PIRES

**DESENVOLVIMENTO E TESTE DE
NANOCATALISADORES A BASE DE Pd PARA A
REDUÇÃO DE OXIGÊNIO**

ARARAQUARA 2011

FELIPE IBANHI PIRES

**DESENVOLVIMENTO E TESTE DE
NANOCATALISADORES A BASE DE Pd PARA A
REDUÇÃO DE OXIGÊNIO**

**Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade Estadual
Paulista como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Mestre em
Química.**

Orientador: Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas

Co-orientadora: Profa. Dra. Joelma Perez

ARARAQUARA 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

P667d	Pires, Felipe Ibanhi Desenvolvimento e teste de nanocatalisadores a base de Pd para a redução de oxigênio / Felipe Ibanhi Pires. – Araraquara : [s.n], 2011 86 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Hebe de las Mercedes Villullas Coorientador: Joelma Perez 1. Físico - química. 2. Células a combustível. 3. Paládio. 4. Redução de oxigênio. I. Título.
-------	--

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

FELIPE IBANHI PIRES

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 24 de fevereiro de 2011.

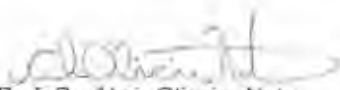
BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Hebe de Las Mercedes Villulas (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Margarida Jun Saeki
Instituto de Biociências – UNESP - Botucatu



Prof. Dr. Almir Oliveira Neto
Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – IPEN – São Paulo

Dados pessoais

Nome: Felipe Ibanhi Pires
Nascimento: 28 de Março de 1987
Nacionalidade: Brasileiro
Naturalidade: Araraquara-SP
Estado civil: Solteiro
Filiação: Elaine Aparecida Ibanhi e Elisio Luis Pires
Endereço: R. Bahia, n.2790, Bl G, Apto14, Araraquara SP
E-mail: Ibanhi_felipe@hotmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

Mestrado em Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara. Á concluir.

Graduação em Bacharelado em Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara. Concluído em dezembro de 2008

Artigos completos publicados em periódicos

PIRES, Felipe Ibanhi; JOANNI, Ednan; SAVU, Raluca; ZAGHETE, Maria Aparecida; LONGO, Edson; VARELA, José Antonio. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders. Materials Letters, v.62, p. 239-242, 2008.

Dedico.....

*Á Deus, por permitir tudo ser possível
e dar forças quando necessário.*

*Á minha mãe e meu irmão pelo
carinho e pelos muitos esforços que
fizeram durante meus anos de estudo.*

*Á Aline Steinberg pelo seu incansável
incentivo e carinho e por tornar meu
mundo mais belo.*

Agradecimentos

Á Deus por permitir que todas as coisas se realizem, por dar forças e coragem quando necessário, pelo auxílio em todos os momentos de minha vida.

Á minha mãe Elaine, meu irmão Mateus, minhas tias Sandra e Selma, meu tio Renato, meus primos Luis Henrique e Alana, meus avós Luis e Darziza e meu pai Elisio pela confiança, carinho, apoio e incentivo durante minha jornada.

Em especial á Aline Steinberg por toda força que me deu quando estive fraco, pelo imenso carinho, amor, por ser minha companheira em todas as horas e tornar meu mundo ainda mais feliz, por toda sua ajuda, apoio, paciência e dedicação.

Aos colegas de laboratório, Arthur, Denis, Ricardo, Joelma, Adriano, Dilton, Nyccolas, Aroldo, pela ajuda e convivência no dia a dia.

A todos os funcionários do departamento de Físico-Química, em especial a Carmem e a Neide, pela alegria, pelo convívio, pelos ensinamentos e por toda a ajuda recebida.

A todos os funcionários da seção de pós-graduação e da biblioteca, que me ajudaram muito durante todo o trabalho.

A todos os grandes amigos fora do IQ: Renan Merussi, Edson, Fátima, Adolfo, Carla, Ana Paula, Arnaldo, Igor, Érica, Seu Admir e Dona Conceição, pela ajuda, pelo carinho e pelo apoio em todos os momentos.

A Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas, pela orientação, pelos ensinamentos, pela convivência, pela dedicação e disponibilidade em todos os momentos, pela ajuda, pela paciência e pelo exemplo de profissional e pessoa que admiro muito.

A Profa. Dra. Joelma Perez, pela co-orientação, pelos ensinamentos, pela amizade, pela atenção, dedicação e carinho durante todo o tempo, pela incrível capacidade de

tornar a pesquisa algo prazeroso, pela incrível personalidade e caráter, que admiro e tenho com espelho.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara SP

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida (Proc. 131434/2009-8) possibilitando o desenvolvimento do trabalho.

A FAPESP pelo financiamento para realizar as pesquisas. (Proc.2007/54434-0)

Mensagem

Salmo 23

O Senhor é o meu Pastor, nada me faltará.

Deitar-me faz em verdes pastos,
guia-me mansamente às águas tranquilas;

Refrigera a minha alma,
guia-me pelas veredas da justiça por amor do seu nome,

Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte
não temeria mal algum, porque tu estás comigo,
a tua vara e o teu cajado me consolam;

Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus
inimigos,
unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda;

Certamente que a bondade e a misericórdia
me seguirão todos os dias de minha vida,
e habitarei na casa do Senhor por longos dias.

Amém.

Resumo

A insuficiência do desempenho e estabilidade dos eletrocatalisadores são fatores que ainda inviabilizam o uso em larga escala das células a combustível de baixa temperatura de operação, tanto das PEMFC ("Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell") quanto das DAFC ("Direct Alcohol Fuel Cell"), destacando-se as perdas associadas ao desempenho do catodo. Considerando a importância tecnológica de melhorar o desempenho das células a combustível, é evidente a necessidade de realizar estudos visando o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para a redução de oxigênio e tolerantes à presença de alcoóis. Além disso, desenvolver materiais alternativos que não contenham Pt é desejável para diminuir os custos dos catalisadores.

A motivação geral deste trabalho foi a preparação e caracterização de nanopartículas bimetálicas PdM/C ($M = \text{Fe}, \text{Co}$ e Ni) suportadas em carbono de elevada área superficial, com o intuito de estudar as suas propriedades eletrocatalíticas para a reação de redução de oxigênio, determinando também a estabilidade e a tolerância à presença de metanol, como estratégia para avaliar a viabilidade de que possam ser utilizadas como catodos em células a combustível.

O trabalho envolveu a utilização do método do poliol para a obtenção dos eletrocatalisadores nanoparticulados bimetálicos a base de Pd, objetivando à obtenção de partículas com tamanhos inferiores a 8 nm e alta homogeneidade de tamanho e dispersão das partículas. O método de síntese foi utilizado variando-se o tempo de refluxo, sendo preparados catalisadores de PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C com composições nominais 70:30 e 50:50. Nas condições testadas, foi possível a obtenção de ligas metálicas com tamanho de cristalito pequeno (em torno de 2nm). Os materiais preparados apresentaram boas propriedades eletrocatalíticas para a reação de redução de oxigênio. Os testes acelerados de estabilidade mostraram que os materiais são estáveis, sendo superior à estabilidade de um catalisador de paládio comercial, usado como material de referência. O estudo referente à tolerância a metanol mostrou que a incorporação do segundo metal não modifica a tolerância ao metanol e que os catalisadores a base de paládio são tão inativos para a oxidação de metanol quanto o Pd puro.

Embora a atividade frente à RRO seja inferior à atividade da platina, catalisadores de PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C são promissores para o uso nos catodos de células a combustível, principalmente em células a combustível de álcool direto (DAFC), pela vantagem de seu menor custo e excelente tolerância à presença de metanol.

Abstract

The low performance and stability of the electrocatalysts are still factors that prevent the widespread use of fuel cells of low temperature operation, for the PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell) as well as for DAFC (direct alcohol fuel cell), being the largest losses associated due to the performance of the cathode. Considering the technological importance of improving the fuel cells performance, it is evident that studies aiming the development of efficient electrocatalysts for oxygen reduction and tolerant of the presence of alcohols are needed. In addition, to develop Pt-free materials is desirable to reduce the cost of alternative catalysts.

The purposes of this work were the preparation and characterization of bimetallic nanoparticles PdM/C (M = Fe, Co and Ni) supported on high surface area carbon, in order to study their electrocatalytic properties for the oxygen reduction reaction, measuring, as well, their stability and tolerance to the presence of methanol, as strategy to assess the viability of their use as fuel cells cathodes.

The work involved the use of a polyol method to obtain the Pd-based bimetallic electrocatalysts, in order to obtain nanoparticles with sizes smaller than 8 nm, highly homogeneous in size and well dispersed on the support. The synthesis method was used varying the reflux time, for the preparation of PdNi/C, PdFe/C and PdCo/C catalysts with nominal compositions 70:30 and 50:50. Under those experimental conditions, it was possible to obtain alloys with small crystallite size (around 2 nm). The prepared materials showed good electrocatalytic properties for the oxygen reduction reaction. The accelerated tests of stability showed that the materials are stable, with durability superior to that of the commercial palladium catalyst used as reference material. The study of methanol tolerance showed that the incorporation of the second metal does not alter the tolerance to methanol, and as result, the palladium-based catalysts are as inactive for methanol oxidation as pure Pd.

Although the activity for the ORR is lower than that of platinum catalysts, the lower cost and excellent tolerance to the presence of methanol make

PdNi/C, PdFe/C and PdCo/C promising materials for use in fuel cell cathodes, particularly in DAFCs.

Lista de Ilustrações

Figura 1. Perspectiva de crescimento do consumo mundial por tipo de combustível. ¹	19
Figura 2. Distribuição da matriz energética no Brasil e no mundo. ²	20
Figura 3. Esquema de funcionamento de uma PEM. ⁷	22
Figura 4. Esquema reacional para a RRO em meio ácido. E^0 é o potencial padrão da reação em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a 25°C.	26
Figura 5. Modelos de adsorção para O_2 ¹⁸	28
Figura 6. Fluxograma para preparação dos catalisadores pelo método do poliol modificado.	38
Figura 7. (a) Difratoograma dos catalisadores de PdNi/C sintetizados pelo método do poliol. (b) Ampliação na região do pico de difração (220) para os mesmos catalisadores. As linhas indicam os picos de difração do Pd^0 .	41
Figura 8. (a) Difratoograma dos catalisadores de PdFe/C sintetizados pelo método do poliol. (b) Ampliação na região do pico de difração (220) para os mesmos catalisadores. As linhas indicam os picos de difração do Pd^0 .	41
Figura 9. (a) Difratoograma dos catalisadores de PdCo/C sintetizados pelo método do poliol. (b) Ampliação na região do pico de difração (220) para os mesmos catalisadores. As linhas indicam os picos de difração do Pd^0 .	42
Figura 10. Espectros de EDX para os catalisadores: (a) PdNi30R-a; (b) PdFe30R-a; (c) PdCo 30R-a.	44
Figura 11. Gráfico da variação do parâmetro de rede e da porcentagem do segundo metal em função do tempo de refluxo de utilizado na síntese dos catalisadores de PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C de composição nominal Pd:M 70:30.	46
Figura 12. Gráfico do parâmetro de rede contra a porcentagem de segundo metal para os catalisadores de PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C.	47
Figura 13. Espectros de XPS para o catalisador PdNi30R-a nas regiões de energia do Pd3d e do Ni2p.	48
Figura 14. Espectros de XPS para o catalisador PdNi150R-a nas regiões de energia do Pd3d e do Ni2p.	48

Figura 15. Micrografias obtidas por TEM para os catalisadores: (a) PdNi/C 30R-a; (b) PdNi/C 150R-a; (c) PdCo/C 30R-a; (d) PdFe/C 30R-a.....	50
Figura 16. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,20V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador PdNi30R-a; (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.....	51
Figura 17. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,20V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador PdNi150R-a; (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.....	52
Figura 18. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,20V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador PdNi30R-a após a limpeza; (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.	53
Figura 19. Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} , em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores de PdNi/C. Intervalo de potencial: 0,05V-0,8V.	54
Figura 20. Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} , em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores de PdFe/C. Intervalo de potencial: 0,05V-0,8V.....	54
Figura 21. Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} , em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores de PdCo/C. Intervalo de potencial: 0,05V-0,8V.	55
Figura 22. Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mVs^{-1} , em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores (a) 70:30 30R; (b) 70:30 150R; (c) 50:50 30R. Intervalo de potencial: 0,05V-0,8V.	56
Figura 23. Variação de carga e da área ativa em função da porcentagem do segundo metal para os catalisadores sintetizados.	58
Figura 24. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,00V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador de PdNi/C30R-a. (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.....	60
Figura 25. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,00V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador de PdFe/C30R-a. (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.	60
Figura 26. (a)Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,00V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador de PdCo/C30R-a. (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.	60
Figura 27. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,00V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador de Pd/C (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.....	61

Figura 28. Área eletroquímica (normalizada pela área do quinto ciclo) em função do número de ciclos para os catalisadores sintetizados (indicados na figura). Limite superior de potencial da varredura: 1,0V.	61
Figura 29. Curvas de polarização para RRO em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 , a 25°C e 5 mV s^{-1} . Velocidades angulares (ω) indicadas na Figura. Catalisador PdNi30R-a.	63
Figura 30. Gráficos de Levich para a reação de redução de oxigênio no catalisador de PdNi30R-a.	64
Figura 31. Curvas de polarização para RRO em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 , a 25°C e 5 mVs^{-1} . Velocidades angulares (ω) indicadas na Figura. Catalisador PdFe30R-a.	64
Figura 32. Curvas de polarização para RRO em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 , a 25°C e 5 mVs^{-1} . Velocidades angulares (ω) indicadas na Figura. Catalisador PdCo30R-a.	65
Figura 33. Conjunto de curvas de corrente-potencial para a RRO para o catalisador de Pd/C comercial obtidas em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 onde $T = 25^\circ\text{C}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e diferentes ω	65
Figura 34. Curvas de polarização de redução de oxigênio obtidas 5 mVs^{-1} , em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 , a 2500 rpm. Catalisadores de (a) PdNi/C; (b) PdFe/C; (c) PdCo/C.	67
Figura 35. Curvas de polarização de redução de oxigênio obtidas 5 mVs^{-1} , em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , saturada com O_2 , a 2500 rpm para os catalisadores na mesma condição de síntese. Catalisadores indicados na figura.	68
Figura 36. Diagrama de Koutecky-Levich para o catalisador PdNi30R-a em diferentes potenciais.	69
Figura 37. Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO para os catalisadores preparados: (a) PdNi/C (b) PdFe/C (c) PdCo/C e de Pd/C (Indicado nas figuras).	70
Figura 38. Espectros de absorção de raios X moles normalizados (a) da borda L_3 do Pd e (b) da borda L_2 do Pd para os catalisadores de PdNi/C.	72
Figura 39. Voltametria cíclica dos catalisadores PdNi30R-a e PdFe30R-a em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + metanol 0,1 mol L^{-1} , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	74

Figura 40. Curvas de corrente - potencial para RRO a 2500 rpm para os catalisadores PdNi30R-a e PdFe30R-a em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 5 \text{ mV/s}$ na presença e ausência de metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$75

Lista de tabelas

Tabela 1. Nomenclatura e características dos catalisadores preparados.	40
Tabela 2. Resultados obtidos pelo estudo de DRX dos catalisadores.	43
Tabela 3. Resultados obtidos pelo estudo de EDX dos catalisadores.	45
Tabela 4. Resultados obtidos pelo estudo de XPS dos catalisadores de PdNi/C.	48
Tabela 5. Valores de carga e área ativa, calculadas a partir dos voltamogramas cíclicos para os catalisadores preparados.	58

Sumario

1 Introdução	18
1.1 Geração de energia e meio ambiente.....	18
1.2 Células a combustível.....	21
1.3 Reação de Redução de Oxigênio	26
1.4 Materiais nanoparticulados	29
1.5 Método do Poliol	29
1.6 Revisão bibliográfica: Catalisadores a base de Pd para RRO.....	32
2 Objetivos	36
3 Parte Experimental.....	37
3.1 Preparação dos catalisadores	37
3.2 Caracterização física	38
3.3 Caracterização eletroquímica	39
4 Resultados e Discussão	40
4.1 Difractometria de Raios-X.....	40
4.2 Energia de raios-X dispersiva	44
4.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	47
4.4 Microscopia de Transmissão Eletrônica	49
4.5 Caracterização Eletroquímica.....	50
4.6 Atividade Eletrocatalítica para RRO	62
4.7 Espectroscopia de absorção de raios-X moles.....	71
4.8 Tolerância a Metanol	73
5 Conclusões.....	76
Referências	77

1 Introdução

1.1 Geração de energia e meio ambiente

Um dos fatores que limitam o crescimento e o desenvolvimento de um país e de sua sociedade é a energia e suas fontes de geração. A geração de energia elétrica é uma das grandes preocupações mundiais da sociedade moderna.

Devido à grande evolução na área tecnológica e em outras áreas que o mundo vem passando com o decorrer dos anos, o consumo de energia em todas as formas, principalmente energia elétrica, tem aumentado cada vez mais.

Com o grande crescimento industrial e o grande crescimento populacional, torna-se necessário expandir as formas de geração de energia para atender a demanda crescente.

A perspectiva é que em 2030, a demanda mundial por energia será muito maior, quase 35% maior do que era em 2005.¹

A figura 1 mostra um gráfico de uma perspectiva realizada para o consumo mundial de energia comercializada por tipo de combustível entre 1990 e previsões até 2030. Uma tendência geral que pode ser observada, é que independente da forma de energia consumida, o crescimento é grande, sendo que em alguns casos o consumo mais que dobra em 40 anos.¹

Um dos grandes problemas relacionados a este setor da sociedade é que muitos países não conseguem fazer com que a produção e geração das diversas formas de energia cresçam no mesmo ritmo, e acompanhem o crescimento e desenvolvimento industrial e o crescimento e o consumo de energia populacional.

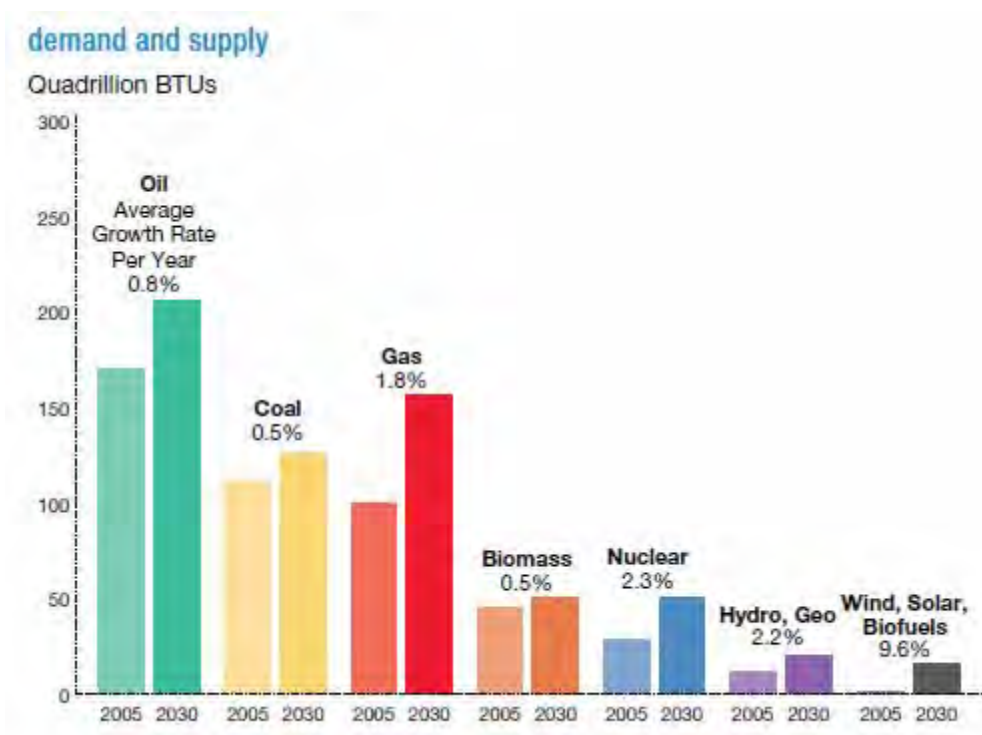


Figura 1. Perspectiva de crescimento do consumo mundial por tipo de combustível.¹

Podem-se encontrar diversas fontes de energia, sendo elas classificadas em renováveis e não renováveis. Dos principais tipos de fontes de energia existentes, podemos destacar: hidráulica, fóssil, solar, eólica, química, térmica, nuclear, entre outras.

Cada país dispõe de uma matriz energética baseada na disponibilidade e viabilidade de cada fonte de energia disponível em seu país. Por exemplo, nos EUA a principal fonte de energia vem de combustíveis fósseis. No Japão a energia vem principalmente das usinas nucleares e no Brasil a maior parte da energia também vem do uso de combustíveis fósseis.

De modo geral, a geração de energia no mundo envolve, em sua grande maioria, fontes de energias tradicionais como petróleo, carvão mineral e gás natural, como pode ser visto na figura 2. A conversão dessas fontes em energia é poluente não-renovável.

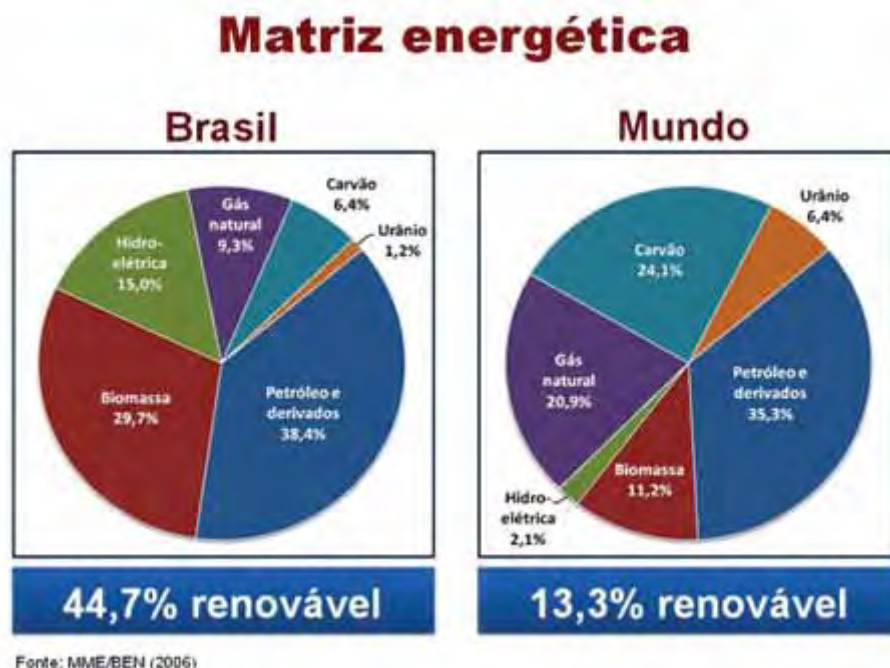


Figura 2. Distribuição da matriz energética no Brasil e no mundo.²

O problema da matriz mundial estar na sua maior parte baseada em fontes de energia não renováveis é que essas fontes tenderão a se esgotar. Petróleo, carvão mineral, entre outros, não são combustíveis renováveis, e assim será impossível futuramente atender a demanda crescente de consumo.

Outro problema, além da escassez das fontes de combustíveis não renováveis, é que o uso desses combustíveis causa poluição ambiental.

A poluição gerada nas cidades de hoje é resultado, principalmente, da queima de combustíveis fósseis, que alimentam todo o setor industrial e de transporte nos grandes centros, como carvão mineral e derivados do petróleo (gasolina e diesel).

O uso desses combustíveis gera gases poluentes que são liberados na atmosfera. Dentre esses gases o CO₂, um dos principais gases poluentes gerados na combustão de combustíveis fósseis, é o responsável por diversos problemas ambientais, como o efeito estufa, que vem causando o aumento da temperatura média do planeta. O CO₂ também é responsável por agravar diversas doenças respiratórias como asma e rinite, o que causa um grande aumento na incidência dessas doenças nos grandes centros urbanos.³

Outros gases gerados na combustão dos combustíveis fósseis, como NO_x e SO_x, também contribuem para a poluição ambiental, podendo ser a causa da chuva

ácida. Outro gás bastante poluente e comum nos grandes centros urbanos é o CO, proveniente da combustão incompleta de compostos carbonados e altamente tóxico.

Com o intuito de resolver os problemas causados pelos combustíveis fósseis relacionados tanto quanto à sua escassez como à poluição gerada pela sua queima, cada vez mais vem sendo realizadas pesquisas sobre a geração de energia utilizando fontes alternativas, renováveis e não poluentes.

Diversas fontes de energia vêm sendo pesquisadas, como biomassa, eólica, solar, geotérmica, hídrica, entre outras, e diversas pesquisas tem foco voltado para o desenvolvimento de novos dispositivos capazes de gerar energia utilizando fontes alternativas. Dentre estas tecnologias, destacam-se as células a combustível, dispositivos químicos limpos e silenciosos capazes de converter energia química em energia elétrica com elevada eficiência.

1.2 Células a combustível

Células a combustível são células galvânicas capazes de converter a energia liberada em reações químicas específicas em energia elétrica.

As células a combustível têm aplicações para usos estacionários e móveis, podem ser instaladas sem causar danos ao meio ambiente, podem ser instaladas em locais onde haja uma grande concentração populacional ou em locais remotos, evitando assim os elevados custos para transportar a energia elétrica para longas distâncias⁴⁻⁶.

Uma célula a combustível é constituída basicamente de um anodo, um catodo e um eletrólito. No anodo, pólo negativo da célula, ocorre a reação de oxidação. Os elétrons gerados na oxidação do combustível são transportados através de um circuito externo. No catodo ocorre a reação de redução de oxigênio. O oxigênio recebe elétrons do circuito externo e é reduzido formando o produto da reação global da célula a combustível. Finalmente o eletrólito é o responsável pela condução iônica no interior da célula. Os eletrodos (anodo e catodo) contêm os materiais catalisadores e são expostos a um fluxo de gás (ou líquido) para suprir os reagentes (o combustível e o oxidante)⁴⁻⁶.

Existem diversos tipos de células a combustível que podem ser classificadas quanto à temperatura de operação e ao eletrólito utilizado. Podemos dividir as células a combustível de acordo com a temperatura de operação. Dentre as células

de alta temperatura de operação podemos citar as células de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC), que funcionam com diversos combustíveis utilizando um óxido sólido como eletrólito, e operando a temperaturas entre 800-1000°C. Devido ao fato de operarem em altas temperaturas, a utilização dessas células é limitada a usos específicos. Dentre as células de temperatura intermediária podemos citar as células de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell* - MCFC). As células da baixa temperatura de operação podem operar com diversos combustíveis e eletrólitos, por exemplo, as células de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* - PAFC) e as células alcalinas (*Alkaline Fuel Cell* - AFC), ambas operam com hidrogênio como combustível, porém o eletrólito é uma solução de ácido fosfórico e hidróxido de potássio, respectivamente. Outros tipos de células de baixa temperatura de operação funcionam com eletrólitos de membranas poliméricas, podendo utilizar hidrogênio como combustível (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* - PEMFC) ou um álcool de cadeia pequena no lugar de hidrogênio (*Direct Alcohol Fuel Cell* - DAFC).⁴⁻⁶

A figura 3 mostra de maneira esquemática o funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC.

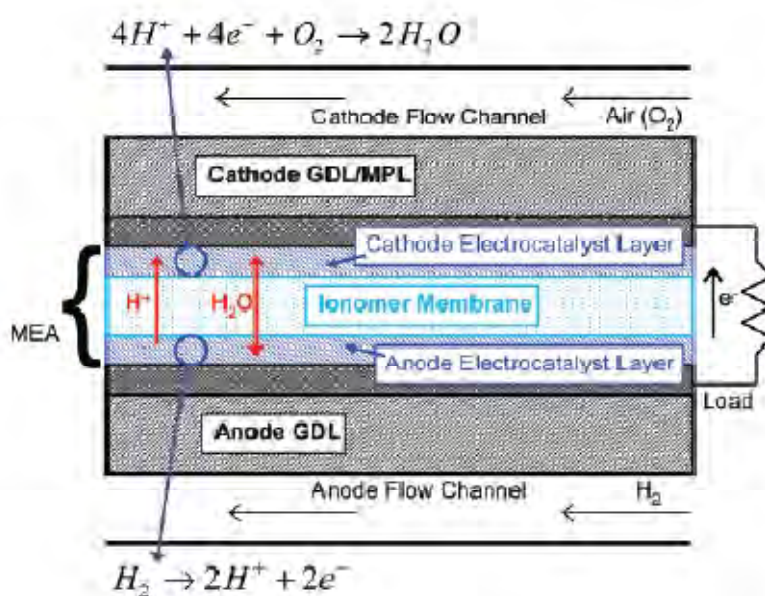


Figura 3. Esquema de funcionamento de uma células tipo PEM.⁷

Dos diferentes tipos de célula a combustível citados, a PEM tem-se destacado em aplicações estacionárias e veiculares em virtude da elevada densidade de potência, combinadas a temperatura de operação e peso reduzidos.

As células do tipo PEM utilizam eletrodos de difusão de gás impregnados com os catalisadores e como eletrólito uma membrana trocadora de prótons (Nafion[®], DuPont), e operam a temperatura entre 60-120°C. Atualmente, o principal componente dos catalisadores utilizados nas células de baixa temperatura de operação, tanto nos anodos como nos catodos, é a platina na forma de partículas nanométricas ancoradas em um suporte condutor, geralmente carbono de elevada área superficial. Na célula PEM esquematizada acima, que opera com H₂/O₂, o hidrogênio é introduzido no anodo e reage nos sítios ativos do catalisador liberando elétrons para o circuito externo e íons H⁺. Os elétrons chegam ao catodo pelo circuito externo e os íons H⁺ atravessam a membrana polimérica, chegando ao catodo. Os elétrons e os prótons que chegam ao catodo reagem com o oxigênio, que é reduzido, formando água como produto de reação.

As reações que ocorrem na célula em meio ácido são:



Assim, a reação global da célula é:



Podemos relacionar a variação da energia de Gibbs da reação de oxirredução com a diferença de potencial através da equação:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad (4)$$

onde, n é o número de elétrons transferidos na reação, F a constante de Faraday e ΔE° o potencial termodinâmico de equilíbrio, ou seja, a diferença de potencial na ausência da passagem de corrente para reagentes e produtos em seus estados padrão. Para a reação global da célula a combustível mostrada a 25°C, o $\Delta G^\circ = -237\text{kJ/mol}$. Dessa forma podemos calcular o potencial termodinâmico da reação:

$$\Delta E^\circ = -\Delta G^\circ/nF, \text{ sendo } \Delta E^\circ = 1,23\text{V} \quad (5)$$

Esse valor corresponde à diferença do potencial do catodo e do potencial do anodo.

Em uma reação química pode-se representar a energia total liberada pela reação através do valor do seu ΔH , e podemos relacionar o trabalho máximo útil que pode ser realizado pela reação através do valor do seu ΔG .

Relacionando o ΔH com o ΔG da reação obtemos que a eficiência de uma célula a combustível é dada por:

$$\xi (\%) = (\Delta G^\circ / \Delta H^\circ) \times 100 \quad (6)$$

Para uma célula a combustível operando com H_2/O_2 a 25° , considerando água líquida como produto, sabe-se que o $\Delta H^\circ = -286 \text{ kJ/mol}$ e o $\Delta G^\circ = -237 \text{ kJ/mol}$. Aplicando a equação de eficiência temos:

$$\xi (\%) = (-237 / -286) \times 100 \quad (7)$$

$$\xi (\%) = 83\% \text{ (no potencial termodinâmico de } 1,23\text{V)} \quad (8)$$

Na prática, quando circula corrente o potencial se afasta do potencial de equilíbrio. A presença de vários sobrepotenciais na célula reduz o potencial de operação, acarretando perda de eficiência na conversão de energia. Em condições reais de operação uma célula a combustível atinge potenciais da ordem de 0,7V, o que acarreta uma eficiência de apenas 50%⁵.

Os sobrepotenciais que causam a perda de desempenho nas células a combustível têm diversas origens, dependendo do tipo de célula usada. Alguns problemas são independentes do tipo de célula usada, como por exemplo, a baixa condutividade dos prótons na membrana polimérica, a limitação difusional dos gases na camada difusora dos eletrodos, e a lenta cinética da reação de redução de oxigênio no catodo. No compartimento anódico pode ainda ocorrer envenenamento do catalisador de Pt por CO, devido a este estar como impureza no gás, proveniente do seu processo de produção. O CO pode ainda resultar da oxidação de moléculas orgânicas pequenas ou da adsorção de intermediários que bloqueiam os sítos de Pt durante a oxidação de moléculas orgânicas.

Em células do tipo PEM que funcionam com hidrogênio no anodo, os maiores sobrepotenciais se dão pelas limitações do catodo, uma vez que a oxidação de hidrogênio em platina é muito rápida e eficiente. Nas células PEM o catodo é responsável por perdas de eficiência da ordem de 20% em relação à eficiência teórica (sobrepotenciais que variam entre 0,3-0,4V) em condições usuais de operação.

Embora as células do tipo PEM se destaquem em razão da elevada densidade de potência, baixa temperatura de operação e peso reduzidos, o uso de hidrogênio como combustível tem desvantagens que fazem desejável substituir o hidrogênio por outros combustíveis. Essa possibilidade tem despertado grande interesse e as pesquisas nessa direção têm aumentado significativamente na última década. O hidrogênio é difícil de armazenar e distribuir, o que dificulta aplicações em veículos.

Devido a isso há um grande interesse em células que usam alcoóis de cadeia pequena como combustível a ser oxidado no anodo, como por exemplo, metanol e etanol. Essas células são conhecidas como Células de Álcool Direto (DAFC). Apesar das aparentes vantagens de não utilizar hidrogênio como combustível, outros problemas ainda precisam de solução para que as DAFC possam ser utilizadas em larga escala, como a cinética lenta da reação de redução de oxigênio e o envenenamento do catalisador no anodo, ao tempo que surgem novos problemas como o efeito “crossover”⁸. O efeito “crossover” consiste na passagem do álcool para o compartimento catódico, por difusão pela membrana polimérica, contaminando-o. Como o potencial do catodo é suficientemente elevado para oxidar a molécula de álcool, a oxidação do álcool ocorre ao mesmo tempo em que o oxigênio é reduzido. Assim, em razão de que um potencial misto é gerado, a presença do álcool no compartimento catódico causa uma perda de desempenho da célula⁸⁻¹⁰.

De modo geral, um dos grandes desafios encontrados no desenvolvimento das células a combustível é a cinética lenta da reação de redução de oxigênio, responsável por grande parte da perda de desempenho. Devido a isso, o estudo e desenvolvimento de catalisadores que sejam mais eficientes para catalisar a reação de redução de oxigênio, e que ao mesmo tempo sejam tolerantes a presença de álcool em células de álcool direto, se fazem cada vez mais necessários.

1.3 Reação de Redução de Oxigênio

Sabe-se da literatura que a reação de redução de oxigênio (RRO) ocorre por dois caminhos distintos, um deles envolvendo a redução direta da molécula de oxigênio num mecanismo envolvendo a transferência de 4 elétrons e outro caminho que ocorre via redução indireta, formando peróxido de hidrogênio, envolvendo de transferência de 2 elétrons. No primeiro mecanismo, ocorrendo redução direta, o produto final da reação são moléculas de água, sendo que ele pode ocorrer em varias etapas, sendo uma delas inclusive a formação de peróxido, que é posteriormente reduzido a água se mantiver adsorvido na superfície do catalisador. No segundo caminho, via redução indireta, o produto é o peróxido de hidrogênio.¹¹⁻¹²

Um esquema reacional mostrando estes mecanismos, bem como os potenciais termodinâmicos padrões associados com algumas das reações envolvidas estão representadas na Figura 4.¹³

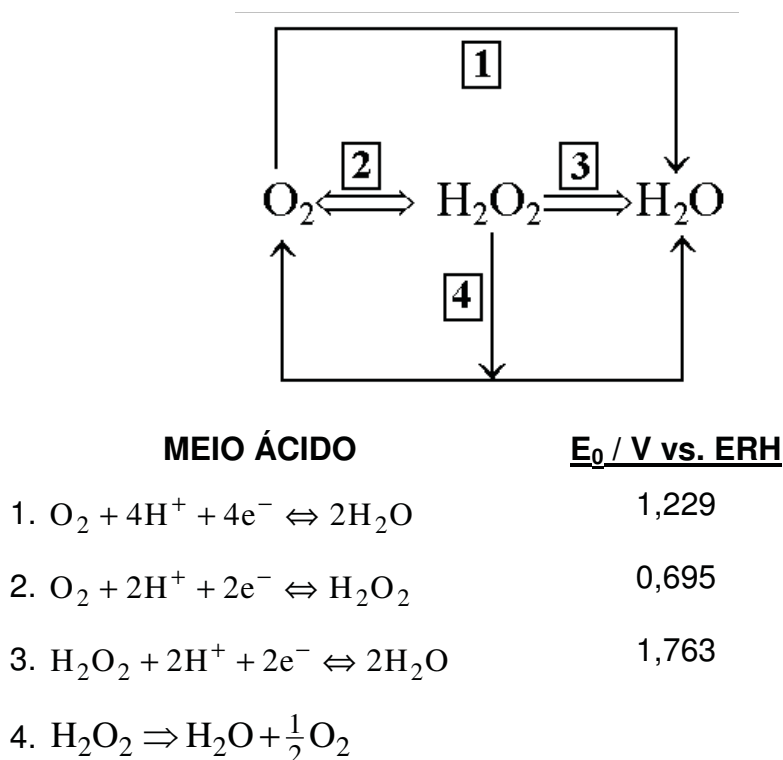


Figura 4. Esquema reacional para a RRO em meio ácido. E^0 é o potencial padrão da reação em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a 25°C.

Diferenciar o mecanismo de redução via 4 elétrons e do mecanismo de 2 elétrons é complicado, pois o fato do peróxido sofrer dessorção ou ficar adsorvido na

superfície do eletrodo depende de vários fatores como, potencial do eletrodo, impurezas no eletrólito, temperatura. Outro fator que complica a identificação dos mecanismos, é que os dois mecanismos podem ocorrer simultaneamente sobre uma mesma superfície, o que é conhecido como mecanismos paralelos.

Diversos trabalhos na literatura realizaram estudos sobre o mecanismo da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos de platina em meio ácido.¹⁴⁻¹⁵. Estes estudos demonstraram que a relação E vs. $\log i$ exibe duas regiões lineares. Na região de baixa densidade de corrente, o coeficiente linear de Tafel é da ordem de $-RT/F$, enquanto que na região de altas densidades de corrente o coeficiente catódico atinge valores próximos a $-2RT/F$. Porém, os mecanismos sugerem uma única etapa determinante da velocidade em ambas as regiões de corrente. De acordo com estes mecanismos a primeira transferência eletrônica é a etapa determinante da velocidade (edv), que é antecedida pela adsorção do oxigênio na superfície do catalisador.^{11,16-17}

Todos os mecanismos propostos envolvem o oxigênio adsorvido na superfície do eletrodo participando da etapa determinante da velocidade da reação.

A figura 5 apresenta os possíveis modelos para adsorção de O_2 ¹⁸. De acordo com este esquema, há três formas pelas quais as moléculas de oxigênio podem se adsorver na superfície do eletrodo, sendo elas indicadas pelos modelos de ponte (a), Pauling (b) e Griffith (c). Se a adsorção seguir os modelos de adsorção de Griffith e de ponte, o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. Por outro lado, se a adsorção seguir o modelo de Pauling, eventualmente a redução dar-se-á segundo um mecanismo envolvendo 2 elétrons, resultando como produto H_2O_2 ¹⁹. Adicionalmente, estas etapas de adsorção poderão ocorrer simultaneamente e a predominância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sítios ativos ou, em outras palavras, do material eletródico e/ou das condições experimentais empregadas.

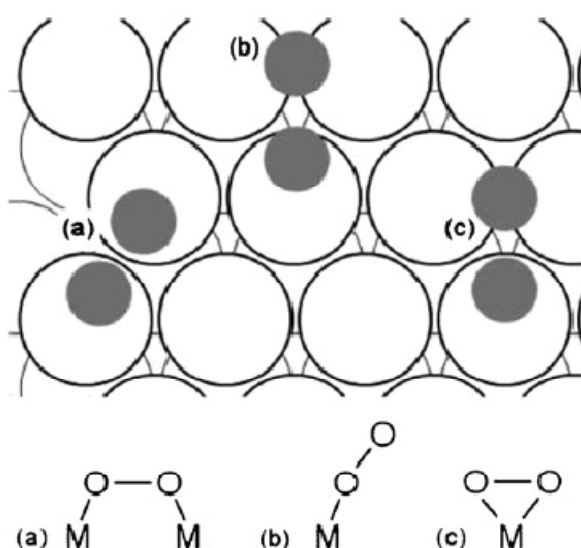


Figura 5. Modelos de adsorção para O_2 ¹⁸

Diversos materiais têm sido estudados com o intuito de encontrar novos eletrocatalisadores seletivos para a RRO, como por exemplo, porfirinas de metais de transição²⁰⁻²¹, sulfetos de metais de transição²² e ligas de rutênio²³⁻²⁴. Infelizmente, tanto a atividade catalítica intrínseca desses materiais para a RRO quanto a sua estabilidade nas condições de operação das células a combustível são muito menores que para os catalisadores a base de Pt.

Uma alternativa para resolver o problema da RRO envolve o desenvolvimento de catalisadores contendo Pd, pois o Pd é mais abundante e mais barato que a Pt. No entanto, alguns estudos mostram que a atividade eletrocatalítica do Pd para a RRO é inferior à atividade da Pt ou das ligas de Pt²⁵⁻²⁶.

Assim como para a Pt a atividade catalítica de materiais contendo Pd para a RRO pode ser significativamente aumentada pela adição de metais de transição. Além disso, estas ligas de Pd-M seriam materiais promissores para catodos tolerantes a metanol, uma vez que o Pd é inativo para a sua adsorção e oxidação²⁷⁻²⁸. Entretanto, existem poucos estudos sobre ligas de Pd, sendo que destes a maioria foi realizada sobre catalisadores de PdCo.

Já é conhecido da literatura que o Pd não possui a mesma estabilidade em meio ácido que a Pt, pois acima de 1,2V o paládio sofre dissolução²⁹. A maioria dos artigos sobre catalisadores de Pd não faz menção a estabilidade dos materiais. Manthiram e col.³⁰ estudaram o efeito da incorporação de Co nas propriedades físicas dos catalisadores. Constataram que aumentando a temperatura do

tratamento térmico realizado posteriormente a síntese dos catalisadores, há um aumento do grau de liga e do tamanho de cristalito, aumentando consequentemente a estabilidade e a durabilidade dos materiais. Como há pouquíssimos relatos sobre estabilidade de catalisadores de Pd na literatura, faz necessário explorar mais este aspecto.

1.4 Materiais nanoparticulados

A utilização de catalisadores nanoparticulados é importante para aumentar a área de superfície, aumentando-se o aproveitamento dos metais nobres utilizados, o que permite diminuir a quantidade do metal necessária para catalisar as reações de transferência de carga. Na área dos eletrocatalisadores, a obtenção de partículas em escala nanométrica é um dos assuntos que tem atualmente grande relevância científica e tecnológica, sendo importante se obter elevada homogeneidade, tanto na forma quanto no tamanho, e ao mesmo tempo adequado controle da dispersão e da composição das partículas já que todos esses fatores são determinantes da atividade eletrocatalítica do material. Os métodos tradicionais e a influência das condições de preparação dos eletrocatalisadores na atividade e estabilidade têm sido amplamente estudados para catalisadores de Pt e suas ligas em artigos de revisão recentemente publicados³¹⁻³². Os desafios essenciais atuais são a utilização de novos métodos de síntese que permitam obter nanopartículas metálicas com bom controle da composição e do tamanho, e monodispersas (uniformes em tamanho e forma) de maneira reprodutível.

Novos métodos de preparação têm sido utilizados recentemente na síntese de nanopartículas de materiais inorgânicos e orgânicos como, por exemplo, polímeros nanoestruturados, nanopartículas metálicas e cerâmicas ultrafinas. Uma destas rotas alternativas é a metodologia de síntese chamada de método poliol³³, metodologia ainda pouco explorada para a obtenção de nanopartículas metálicas e bimetálicas para eletrocatalisadores de materiais a base de Pd.

1.5 Método do Poliol

No chamado método do poliol, desenvolvido por Fièvet et al.³⁴, um diol ou poliálcool (etileno glicol) é utilizado tanto como solvente, como agente redutor dos

precursores metálicos³⁵, como agente de superfície e meio para o crescimento das partículas. O modelo de reação geral pode ser estabelecido como uma reação em solução, e possui as seguintes etapas:

- (1) dissolução do precursor metálico no poliálcool;
- (2) redução do metal em solução;
- (3) etapas de nucleação e crescimento.³⁶

As nanopartículas metálicas são obtidas através da redução do cátion metálico pelo poliálcool usado, de acordo com as seguintes reações:



As principais vantagens deste processo são:

- a) devido à alta polaridade dos poliálcoóis, sais inorgânicos (precursores) são facilmente solubilizados;
- b) as etapas de nucleação e crescimento normalmente ocorrem no ponto de ebulição do poliálcool;
- c) a utilização de altas temperaturas (normalmente o ponto de ebulição do poliálcool) produz materiais com alta cristalinidade;
- d) a proteção do material formado ocorre simultaneamente com os processos de nucleação e crescimento, o que auxilia a prevenir a aglomeração e o crescimento descontrolado das partículas;
- e) os poliálcoóis são compostos de baixa massa molecular, portanto podem ser facilmente removidos da superfície das partículas sob certas condições experimentais;
- f) é considerado um método de produção de grande quantidade de material.

Essa metodologia tem sido usada na síntese de nanopartículas metálicas³⁵ e bimetalicas³⁷⁻⁴². Esse tipo de rota sintética também tem sido utilizado, com algumas alterações tais como adição de uma pequena quantidade de água ou NaOH, para

preparar nanoclusters de Pt, Rh e Ru não-suportados⁴³, nanocristais de CoCu⁴⁴, nanopartículas de Pt suportadas em carbono⁴⁵ e catalisadores bimetálicos PtM suportados sobre carbono⁴⁶⁻⁴⁷.

Uma modificação dessa metodologia foi feita por Sun et al.³³ que substituíram o diol de cadeia curta (etileno glicol) por um diol de cadeia longa (1,2 hexadecanodiol) para sintetizar nanopartículas FePt obtidas pela redução de acetilacetato de platina e decomposição térmica de pentacarbonila de ferro. As reações foram iniciadas simultaneamente na presença de agentes estabilizantes (ácido oléico e oleilamina). O uso desses agentes proporciona um melhor controle dos processos de nucleação e crescimento das partículas permitindo uma estreita distribuição de tamanho das nanopartículas sintetizadas. O método poliol empregando-se dióis de cadeia longa, chamado poliol modificado, tem sido usado na síntese de nanopartículas monodispersas e auto organizadas de FePt^{33,48} e de monocamadas de nanopartículas de PtVFe⁴⁹.

Existem poucos artigos na literatura para preparação de ligas de Pt suportada em carbono pelo método do poliol modificado^{47,50-53}. Poucos destes estudos incluíram testes da atividade em PEMFC⁵¹⁻⁵⁴. No caso da preparação de catalisadores de Pd pelo método poliol modificado existem poucos estudos. Fengxi Chen et al.⁵⁴ utilizaram etanolamina na preparação de nanopartículas de Pd e Huanqiao Li et al. utilizam NH₃ para complexar o paládio e prepararam nanopartículas de Pd suportadas sobre carbono⁵⁵. Nanopartículas de ligas de Pd suportadas sobre carbono, como PtPd/C⁵⁶, PdCo/C⁵⁷ também foram preparadas pelo método poliol modificado enquanto ligas PdFeIr/C foram preparadas pelo método poliol convencional utilizando etileno glicol⁵⁸. Em todos esses casos, os sistemas preparados foram utilizados em estudos da RRO, sendo que em todos os casos o desempenho dos catalisadores preparados se mostrou superior ao de catalisadores de Pd.

Assim, o método do poliol modificado é adequado para preparar nanocatalisadores para as reações que se processam nas células a combustível, pois permite obter nanopartículas com tamanho reduzido, estreita distribuição de tamanhos, bom controle da composição e dispersão homogênea sobre o suporte.

1.6 Revisão bibliográfica: Catalisadores a base de Pd para RRO

Amostras de PdCo preparadas por sputtering^{27,59-60} mostraram uma boa atividade catalítica para a RRO tanto na ausência como na presença de metanol enquanto catalisadores de PdCo suportados sobre carbono contendo teores de Co de 10–30% apresentaram atividades similares a aquela de catalisadores de Pt/C⁶¹⁻⁶⁴. Mustain et al. preparam catalisadores de CoPd₃/C por eletrodeposição e observaram uma alta atividade catalítica para a RRO em células unitárias do tipo PEM de 5 cm²⁶⁵. Outros autores estabeleceram que o mecanismo da RRO sobre catalisadores de PdCo/C é similar ao de Pt/C⁶⁶. Catalisadores de PdCo/C de diferentes composições foram preparados em soluções de etileno glicol, tendo encontrado maiores atividades catalíticas para a RRO com amostras de composição nominal Pd:Co 2:1, que apresentaram também maior tolerância a metanol⁶⁴. Recentemente, nanocatalisadores de PdCo de diferentes composições suportados sobre carbono, apresentaram atividade eletrocatalítica frente a RRO inferior a da Pt na ausência de metanol, mas na presença de metanol mostraram-se altamente tolerantes em DAFC⁶⁷.

Catalisadores a base de Pd, tais como: PdCoAu, PdTi e PdCoMo mostraram atividades para a RRO comparáveis a Pt⁶⁸. Outros materiais bimetálicos que mostraram boas atividades para a RRO foram preparados por sputtering (PdNi e PdCr)²⁷ ou sobre placas de carbono vítreo, por redução dos precursores metálicos em solução (PdMn e PdV)⁶⁹. Ligas de PdCu suportadas sobre carbono mostraram melhor atividade quando comparadas ao Pd/C, e a maior atividade foi encontrada para ligas com razão molar 1:1⁷⁰. Adzic et al. encontraram recentemente que catalisadores de Pd₃Fe/C apresentaram atividades superiores a da Pt/C, resultados que foram atribuídos a uma distância interatômica Pd–Pd mais favorável⁷¹.

A análise dos dados encontrados na literatura sobre a utilização de catalisadores a base de Pd para a RRO evidencia que muito ainda deve ser feito para compreender e melhorar o desempenho destes catalisadores frente à RRO. Por exemplo, de uma maneira geral, os tamanhos de partícula de catalisadores bimetálicos a base de Pd são relativamente grandes (> 8nm)^{27,61-63,68,71}. Para diminuir o tamanho de partícula, propiciando um maior aproveitamento do metal, mudanças nos métodos de síntese existentes e novos métodos de preparação devem ainda ser explorados.

Diversos trabalhos têm sido relatados na literatura sobre estudos em ligas de Pd para a eletrocatalise da reação de redução de oxigênio. Algumas ligas de PdM tem sido muito estudadas, como por exemplo catalisadores de PdFe⁷¹⁻⁷³, PdNi^{27,74-77}, e principalmente PdCo^{18,27,30,57,59,64,67,78-81}. Embora a maioria dos artigos se concentre no estudo dessas ligas é possível ainda encontrar trabalhos sobre ligas de PdCu⁸², PdCr²⁷, PdSn⁸³, Pd-Co-Au, Pd-Ti e Pd-Co-Mo⁷⁹ e Pd-Mn e Pd-V⁶⁷.

É muito difícil, comparar os resultados publicados para diferentes catalisadores aplicados à RRO, pois os mesmos foram produzidos em condições experimentais diferentes, assim como as propriedades físicas dos catalisadores também são diferentes. Propriedades como o tamanho médio de partícula, variam como é informado em diversos trabalhos, e a composição real dos catalisadores é significativamente diferente a dos valores nominais, ou simplesmente é indeterminada.

Os dados publicados indicam que as propriedades catalíticas observadas para tais catalisadores são dependentes da metodologia de preparação utilizada, sendo fortemente afetada pelo tamanho das partículas, distribuição dos tamanhos e composição dos catalisadores.

Wang e col.⁶⁴ preparam catalisadores de PdCo/C de diversas composições pelo método do poliol modificado, que foram posteriormente submetidos a tratamento térmico, obtendo-se partículas de tamanho em torno de 8nm. A melhor atividade para RRO foi encontrada para o catalisador de composição Pd₂Co₁ com tratamento térmico de 500°C, sendo atribuída a distância interatômica Pd-Pd de 0,273nm, considerada como a mais favorável para este catalisador. É reportado pelos autores, ainda, a baixa atividade para oxidação de metanol das ligas de PdCo.

Zhang e col.⁵⁷ sintetizaram catalisadores de PdCo em diversas composições e com diferentes agentes redutores (EG, HCHO e NaBH₄). Os autores concluíram que os melhores resultados obtidos foram com os catalisadores sintetizados com EG como agente redutor, pois proporcionou partículas mais dispersas e homogêneas sobre o suporte. Independente do agente redutor utilizado os autores obtiveram partículas com tamanho superior a 4,5nm e constataram que todos os catalisadores necessitavam de tratamento térmico após a síntese, sendo o tratado a 300°C o mais promissor. Para ambos agentes redutores utilizados, a melhor composição foi a de em torno de 30% de incorporação de Co, fato atribuído também a distância interatômica Pd-Pd de 0,273nm.

Prakash e col.⁷⁸ também realizaram estudos semelhantes avaliando os catalisadores de PdCo/C em células unitárias, tendo reportada como melhor composição Pd₃Co₁ com alta tolerância ao metanol proveniente do efeito crossover da célula.

Devido ao tamanho das partículas, distribuição de tamanhos e composição dos catalisadores serem dependentes da metodologia de preparação utilizada, Manthiram e col.³⁰, estudaram o efeito do aumento da incorporação de Co nas propriedades físicas dos catalisadores. É relatado pelos autores, que um aumento de 30% para 50% na incorporação de Co, mantendo o tamanho de partícula constante, aumenta o grau de liga, porem há uma diminuição na atividade catalítica. Constataram também que aumentando a temperatura do tratamento térmico realizado posteriormente à síntese dos catalisadores, há um aumento do grau de liga e do tamanho de cristalito, que produz um aumento da estabilidade e da durabilidade dos materiais.

Tarasevich e col.⁶⁶ também obtiveram maior estabilidade para ligas de PdCo (com composição entre 20-30% de Co) em testes de células, quando comparadas a Pd puro.

Os dados apresentados por Zhang e col.⁵⁷. e Manthiram e col.³⁰ que também prepararam catalisadores de PdCo por métodos diferentes, concordam com os dados apresentados por outros autores com relação a porcentagem de Co incorporada e as propriedades físicas. Zhang e col.⁵⁷ ainda realizaram um estudo da influência do tamanho das partículas dos catalisadores PdCo, concluindo que 8,9nm seria o melhor tamanho para a RRO.

Outros metais também têm mostrado resultados promissores em ligas de Pd, como por exemplo, ferro e níquel.

Song e col.⁷³ sintetizaram catalisadores de PdFe pelo método do poliol assistido por pulso de microondas e observaram que a incorporação de Fe aumenta a atividade catalítica quando comparada a Pd puro. Os dados publicados mostraram que o catalisador de Pd₃Fe₁ possui a melhor atividade dos catalisadores estudados e uma alta tolerância a metanol.

Tarasevich e col.⁷² também obtiveram como resultado de um estudo de composição de catalisadores de PdFe de tamanho de partícula em torno de 7nm, a composição de 3:1 (Pd:Fe) como melhor composição, e concluíram ainda que a

presença de ferro aumenta a estabilidade dos catalisadores quando comparados a Pd puro.

Adzic e col.⁷¹ em um estudo com catalisadores de PdFe de diferentes composições com tamanhos de partícula superiores a 7nm, observaram que apesar de utilizarem um método de síntese diferente dos utilizados por Song e col.⁷³ e Tarasevich e col.⁷² também obtiveram como melhor composição o catalisador de Pd₃Fe₁, fato que Adzic e col. atribuíram a distância interatômica Pd-Pd favorável (0,273nm).

Em estudos realizados com catalisadores de PdNi, Ramos-Sanchez e col.⁷⁶ obtiveram com sucesso catalisadores de PdNi por redução e precipitação dos precursores, sendo constatado que a presença de Ni, causa uma redução no sobrepotencial catódico, assim como observado nos catalisadores de PdCo e PdFe.

Prakash e col.⁷⁴ realizaram estudos em ligas de PdNi eletrodepositadas em um disco de ouro, sendo que os dados apresentados mostram que partículas com 20nm e teor de Ni de aproximadamente 20% provocaram uma melhora na atividade catalítica comparada a Pd puro e alta tolerância a metanol.

Recentemente, Manthiram e col.⁷⁷ realizaram um estudo em catalisadores de PdNi onde, além da influência da composição nas propriedades do catalisador, avaliaram-se a tolerância a metanol e a estabilidade dos materiais. Os resultados mostram que o melhor catalisador possui 20% de Ni incorporado, sendo ainda totalmente inativo para oxidação de metanol.

Apesar dos diversos estudos realizados, e alguns artigos fazerem referência a estabilidade dos catalisadores, se sabe da literatura que em potenciais superiores a 1,2V o Pd sofre dissolução²⁹. Apesar dos diversos estudos realizados em diferentes ligas, ainda é necessária uma melhor avaliação da estabilidade dos catalisadores a base de Pd para a reação de redução de oxigênio, e um melhor entendimento da influência dos parâmetros físicos na atividade eletrocatalítica para a reação de redução de oxigênio.

2 Objetivos

a) Preparar nanopartículas de PdNi suportadas sobre carbono de alta área superficial utilizando como rota de síntese o método do poliol, empregando alcoóis de cadeia longa, visando otimizar as condições de preparo das nanopartículas.

b) Preparar nanopartículas de PdFe e PdCo pelo mesmo método otimizado utilizado para preparar as nanopartículas de PdNi.

c) Caracterizar as propriedades físico-químicas dos materiais obtidos (tamanho de partícula, distribuição de tamanho, composição, cristalinidade, grau de liga).

d) Estudar a cinética da reação de redução de oxigênio sobre os catalisadores nanoparticulados PdFe, PdNi e PdCo obtidos na ausência e presença de metanol.

e) Avaliar comparativamente o desempenho eletrocatalítico e a estabilidade destes materiais.

3 Parte Experimental

3.1 Preparação dos catalisadores

Nanopartículas bimetálicas coloidais de PdNi, PdFe e PdCo de composição nominal 70:30 e 50:50 foram preparadas pelo método do poliol, sendo que para as nanopartículas de composição 70:30, foram utilizados dois diferentes tempos de refluxo. Os reagentes foram utilizados sem qualquer purificação adicional. Num balão de três bocas sob atmosfera de N_2 e agitação magnética, acetilacetionato de paládio, $Pd(acac)_2$, acetilacetionato do segundo metal, $M(acac)_x$ e 1,2-hexadecanodiol foram misturados em dioctil-éter sendo aquecidos até 90°C. O sistema foi mantido nessa temperatura por 10 min. Nesse momento foram adicionadas ao sistema, as quantidades adequadas de ácido oléico e oleilamina (agentes estabilizantes). A mistura final foi aquecida e mantida sob refluxo ($\approx 298^\circ C$) por 30 ou 150 minutos. Em seguida, a dispersão foi resfriada a temperatura ambiente e as nanopartículas foram separadas e isoladas pela adição de etanol, seguida de centrifugação. O sobrenadante foi descartado e o processo de limpeza foi realizado pela redispersão das nanopartículas em hexano e precipitação com etanol, seguidas de centrifugação até que a solução estivesse incolor. Após o processo de limpeza, as nanopartículas foram ancoradas em carbono de elevada área superficial (Vulcan XC-72), mantendo-se uma relação de 20% de massa de metal. Depois de ancoradas as nanopartículas metálicas, o catalisador suportado foi filtrado em membrana de PVDF de 0,22 μm de tamanho de poro (Millipore), lavado com etanol, acetona e água ultrapura Milli-Q, e seco numa estufa a 65°C. Em todos os casos foram utilizados reagentes de alta pureza e fornecidos pela Aldrich®.

A rota de síntese de nanopartículas pelo método do poliol modificado está resumida na figura 6.

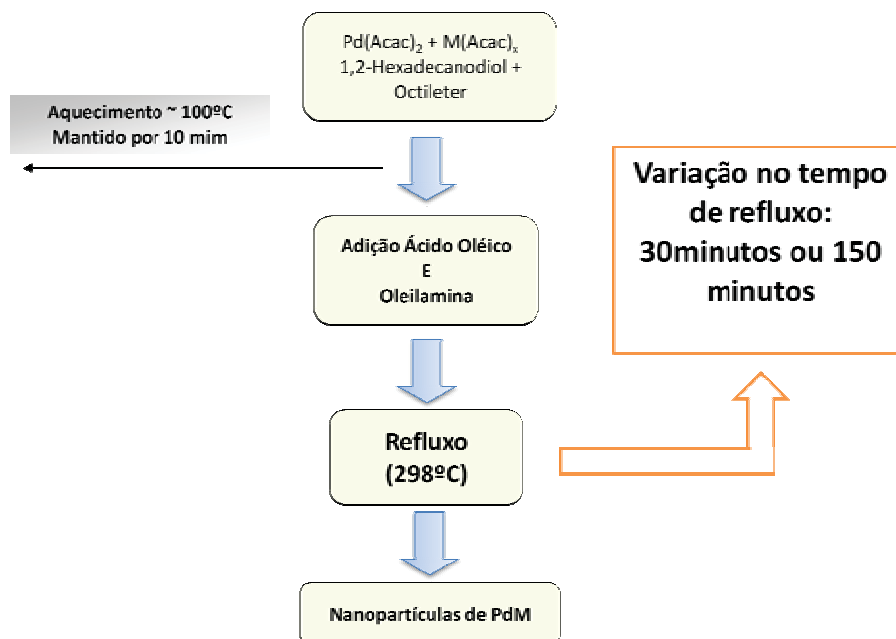


Figura 6. Fluxograma para preparação dos catalisadores pelo método do poliol modificado.

3.2 Caracterização física

O tamanho e o formato das nanopartículas preparadas foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando um equipamento da Philips CM120, operando a 120 kV. Para realizar a análise por TEM, as amostras foram dispersas em etanol sob ação de ultra-som e depois depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com carbono. A composição atômica dos catalisadores foi avaliada por energia de raios-X dispersiva (EDX) e a proporção da fase liga e fases de óxidos dos metais, por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Para as medidas de difratometria de raios X (DRX) utilizou-se um difratômetro Rigaku, modelo D Max2500 PC. Os difratogramas foram obtidos em um intervalo de 2θ de 20° a 100° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} e comprimento de onda da radiação incidente de $1,5406 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha$). Os dados de DRX foram utilizados para estimar o tamanho médio de cristalito e o parâmetro de rede da célula unitária. A análise por difração de raios-X é de grande importância na análise estrutural dos catalisadores preparados, pois fornece informações sobre a estrutura cristalina ao tempo que permite calcular o parâmetro de rede, a distância entre dois átomos de Pd e o tamanho de cristalito. Foi utilizada ainda a técnica de Espectroscopia de absorção de raios-X moles para avaliar as características

eletrônicas do Pd em eletrocatalisadores PdNi/C. As medidas foram realizadas na linha SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

3.3 Caracterização eletroquímica

O estudo eletroquímico dos catalisadores preparados foi efetuado utilizando um potenciostato da Microquímica, modelo MQPG-02. Todo o estudo eletroquímico foi realizado numa célula convencional de três eletrodos. Um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi utilizado como eletrodo de referência e um fio de platina foi usado como contra-eletrodo. Uma camada ultra-fina de catalisador, contendo 28 μg de metal/ cm^2 , depositada sobre um disco de carbono vítreo foi empregada como eletrodo de trabalho⁸⁴. O eletrodo de trabalho foi preparado aplicando-se um pequeno volume de uma suspensão do catalisador sobre uma superfície de carbono vítreo (área geométrica = 0,196 cm^2), previamente polida com α -alumina 0,3 μm . A suspensão foi preparada misturando-se 2,9 mg de catalisador, uma solução diluída de Nafion® (Aldrich, 0,05 % em massa) e 2-propanol sob ação de ultra-som. Após a aplicação da suspensão a camada é seca em condições ambiente.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para a caracterização das propriedades eletroquímicas dos catalisadores sintetizados. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados dentro do intervalo de potenciais de 0,05V a 0,8 ou 1,0V vs. ERH, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (P.A. - Mallinckrodt) saturada com N_2 .

As propriedades eletrocatalíticas para a RRO foram avaliadas a partir de curvas de polarização obtidas utilizando a técnica de eletrodo disco rotatório (EDR). Para isso, varreduras de potencial a 5 mV s^{-1} , de 1,0 mV a 0,1V, utilizando velocidades de rotação do eletrodo diferentes (900 – 3600 rpm), foram realizadas numa solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 .

As propriedades eletrocatalíticas em relação à oxidação de metanol foram avaliadas por meio de varreduras de potencial entre 0,05 e 1,0V Vs. ERH, a 50 mV s^{-1} , em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + metanol 0,1 mol L^{-1} (P.A. - Mallinckrodt), saturada com N_2 . A tolerância a metanol dos materiais foi avaliada por ensaios de EDR da mesma forma que descrito anteriormente, porém utilizando-se uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com metanol 0,1 mol L^{-1} , saturada com O_2 .

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados a 25°C e todos os gases utilizados eram de alta pureza.

4 Resultados e Discussão

Conforme descrito na parte experimental, foram sintetizados catalisadores de PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C em duas composições nominais PdM: 70:30 e 50:50 e foi feita um estudo de variação no tempo de refluxo de síntese, sendo catalisadores preparados com 30 minutos de refluxo e outros com 150 minutos de refluxo durante a síntese.

As características e nomenclatura dos diferentes catalisadores estão resumidas na tabela 1, onde 30R ou 150R indicam o tempo de refluxo. Para diferenciar a composição nominal, são utilizadas as letras a e b para Pd:M (M= Ni, Fe ou Co) para composição igual a 70:30 e 50:50, respectivamente.

Tabela 1. Nomenclatura e características dos catalisadores preparados.

Catalisador	Composição Pd:Ni	Tempo de Refluxo/minutos	Nome
PdNi/C	70:30	30	PdNi 30R-a
PdNi/C	70:30	150	PdNi 150R-a
PdFe/C	70:30	30	PdFe 30R-a
PdFe/C	70:30	150	PdFe 150R-a
PdCo/C	70:30	30	PdCo 30R-a
PdCo/C	70:30	150	PdCo 150R-a
PdNi/C	50:50	30	PdNi 30R-b
PdFe/C	50:50	30	PdFe 30R-b
PdCo/C	50:50	30	PdCo 30R-b

4.1 Difractometria de Raios-X

A estrutura dos catalisadores de Pd/C e ligas de PdM/C preparados pelo método do poliol modificado foi estudada realizando-se medidas de DRX. Os difratogramas de raios-X para os diferentes catalisadores de composições nominais e tempo de refluxo diferentes estão mostrados nas figuras 7, 8 e 9 para os catalisadores, respectivamente, de PdNi, PdFe e PdCo. Em torno de $2\theta \approx 25^\circ$ observa-se um pico de difração largo que corresponde ao plano (002) do suporte de

carbono Vulcan XC-72. As posições dos picos de difração do estão associadas à estrutura cúbica de face centrada (fcc) do Pd [PDF 87-643], porem não é possível garantir que não haja a formação de óxidos apenas baseados em dados de DRX, pois poderiam estar presentes nas amostras na forma de óxidos amorfos.

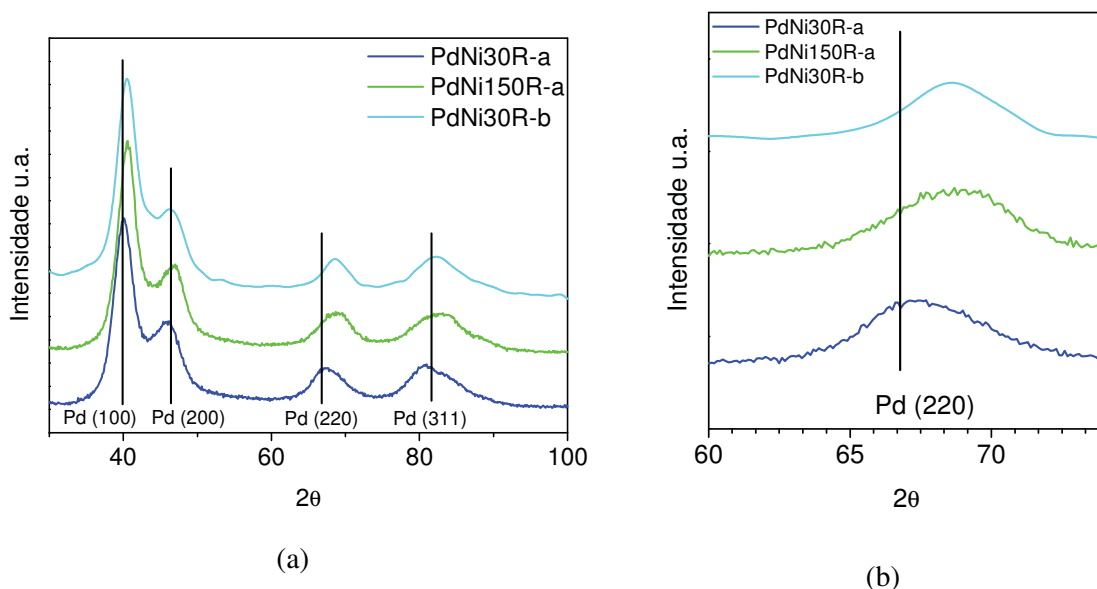


Figura 7. (a) Difratoograma dos catalisadores de PdNi/C sintetizados pelo método do poliol. (b) Ampliação na região do pico de difração (220) para os mesmos catalisadores. As linhas indicam os picos de difração do Pd⁰.

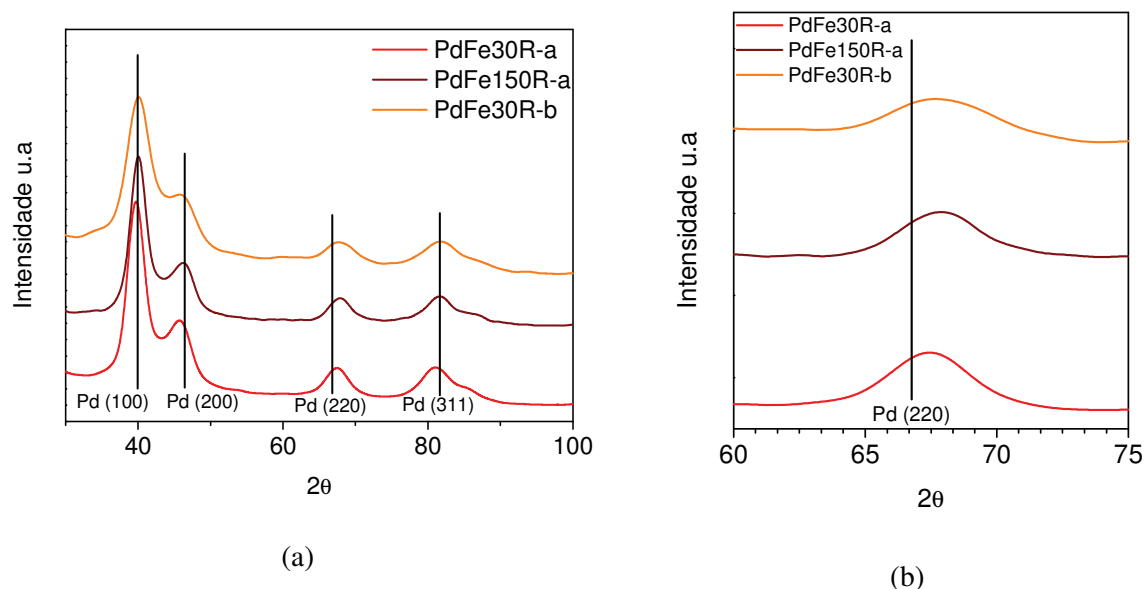


Figura 8. (a) Difratoograma dos catalisadores de PdFe/C sintetizados pelo método do poliol. (b) Ampliação na região do pico de difração (220) para os mesmos catalisadores. As linhas indicam os picos de difração do Pd⁰.

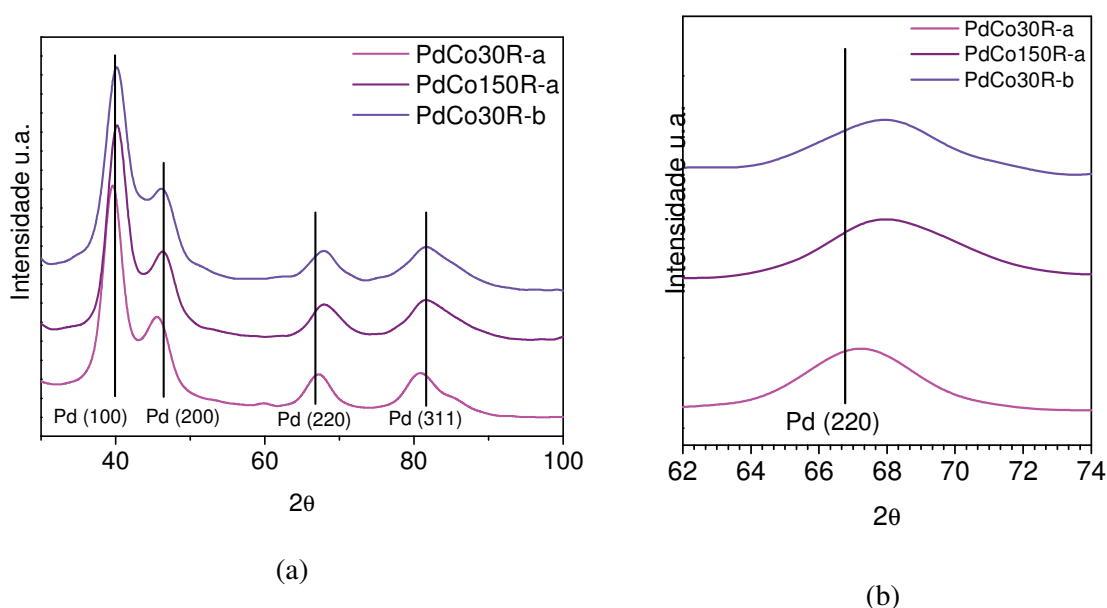


Figura 9. (a) Difratoograma dos catalisadores de PdCo/C sintetizados pelo método do poliol. (b) Ampliação na região do pico de difração (220) para os mesmos catalisadores. As linhas indicam os picos de difração do Pd⁰.

Todos os materiais preparados apresentam picos de difração largos e deslocados para valores maiores de 2θ em relação aos do catalisador de Pd/C, como mostrado nos difratogramas para a difração correspondente ao plano (220). O alargamento dos picos reflete o tamanho médio pequeno dos cristalitos, enquanto que a mudança na posição do pico indica que parte do segundo metal foi incorporada à estrutura fcc do Pd formando uma solução sólida, assim produzindo a contração da rede cristalina do Pd.

Para cada um dos catalisadores foi feito o ajuste de pico utilizando uma função do tipo Pseudo-Voigt para o pico referente ao plano (220). A partir do valor obtido para 2θ e da largura a meia-altura calculou-se o tamanho médio de cristalito (D) aplicando-se a equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\omega \cos \theta} \quad (11)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X (1,5406 Å), ω é a largura a meia altura do pico de difração (em radianos), e θ é o ângulo correspondente à reflexão de Bragg.

A partir dos difratogramas de raios X também foi possível estimar o parâmetro de rede, onde θ é o ângulo de difração do pico (220)

$$a_{\text{exp}} = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\sin \theta} \quad (12)$$

e a distância interatômica entre dois átomos de paládio (Pd-Pd)

$$d_{\text{fcc}} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\text{exp}} \quad (13)$$

Os resultados obtidos pelo estudo de DRX estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos pelo estudo de DRX dos catalisadores.

Catalisador	2θ	Tamanho de Cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Distância Pd-Pd (Å)
PdNi 30R-a	67,6	2,0	3,91	2,76
PdNi 150R-a	68,7	2,1	3,86	2,73
PdNi 30R-b	68,7	2,7	3,86	2,73
PdFe 30R-a	67,5	2,8	3,92	2,77
PdFe 150R-a	67,9	2,8	3,90	2,76
PdFe 30R-b	68,0	2,3	3,89	2,75
PdCo 30R-a	67,3	2,7	3,93	2,78
PdCo 150R-a	68,1	2,3	3,89	2,75
PdCo 30R-b	67,9	2,5	3,86	2,73

Como observado na Tabela 2, há uma mudança na posição dos picos para valores maiores de 2θ que indica contração de rede cristalina e, portanto, formação de solução de sólida, o que evidencia a incorporação do segundo metal na estrutura fcc do Pd. Pode também ser observado um menor valor de distância interatômica Pd-Pd com a inserção do segundo metal na estrutura do Pd. Os fenômenos se acentuam para quantidades maiores de segundo metal na liga, pois com incorporação de maior quantidade na estrutura a contração de rede é maior e, consequentemente, a distância entre átomos de Pd vizinhos diminui. Todos os catalisadores sintetizados via método poliol apresentaram tamanho médio de

cristalito em torno de 2,5 nm, como observado nos trabalhos desenvolvidos por Santiago et al.⁵¹ e Malheiro et al.⁵⁰

4.2 Energia de raios-X dispersiva

Com a finalidade de determinar semi-quantitativamente a composição Pd:M dos catalisadores preparados foram realizadas medidas de energia de raios-X dispersiva (EDX). Ainda, a comparação dos resultados obtidos com o valor de composição nominal permite estabelecer quanto do segundo metal é incorporado nas diferentes condições de síntese, uma vez que a quantidade do segundo metal incorporada está relacionada com as características físicas e propriedades eletroquímica dos catalisadores. A figura 10 mostra espectros de raios-X por energia dispersiva para alguns catalisadores de PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C.

Foram calculadas a partir das análises de EDX para todos os catalisadores sintetizados a composição atômica de Pd:M, os dados estão resumidos na tabela 3.

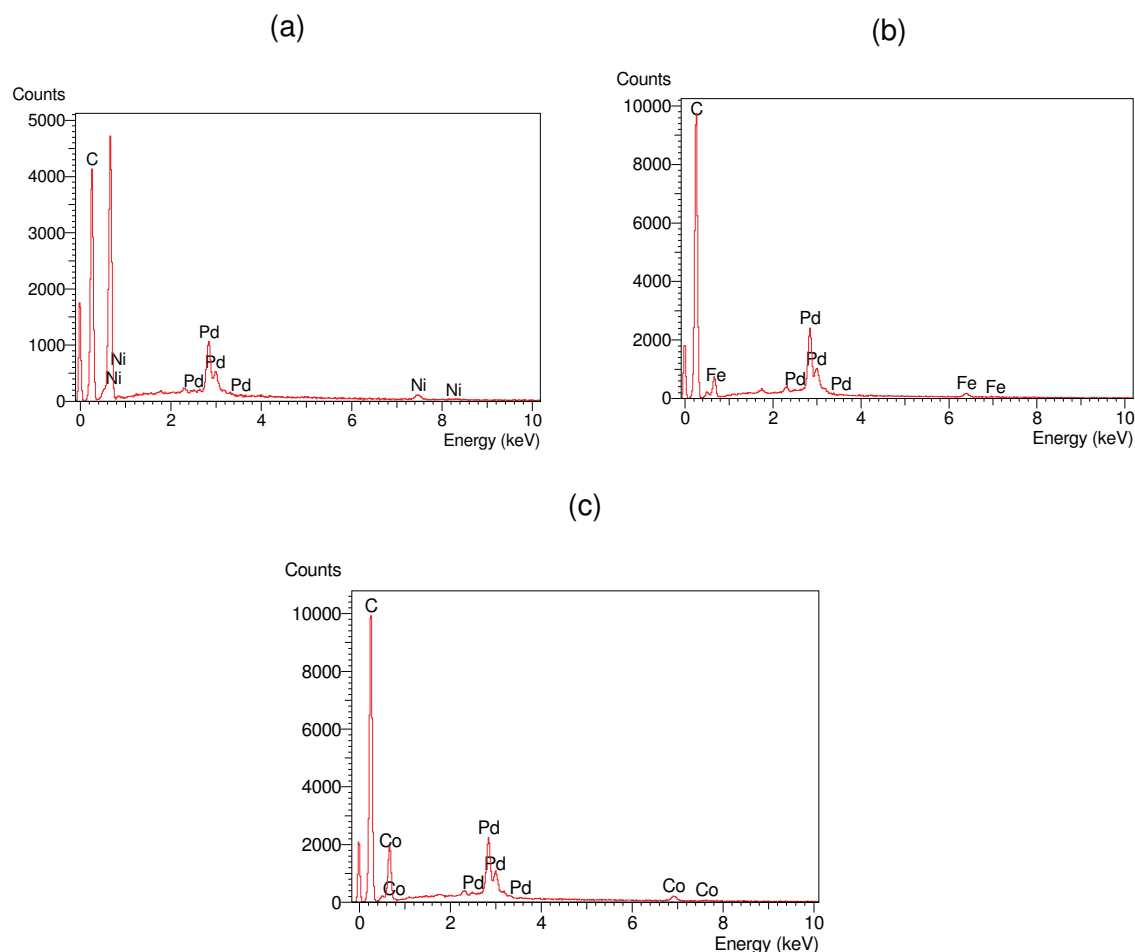


Figura 10. Espectros de EDX para os catalisadores: (a) PdNi30R-a; (b) PdFe30R-a; (c) PdCo 30R-a.

Tabela 3. Resultados obtidos pelo estudo de EDX dos catalisadores.

Catalisador	Composição Nominal	Composição EDX
PdNi 30R-a	70:30	73:27
PdNi 150R-a	70:30	70:30
PdNi 30R-b	50:50	62:38
PdFe 30R-a	70:30	87:13
PdFe 150R-a	70:30	73:27
PdFe 30R-b	50:50	52:48
PdCo 30R-a	70:30	88:12
PdCo 150R-a	70:30	81:19
PdCo 30R-b	50:50	67:33

De acordo com os valores exibidos na tabela 3, pode se observar que nas sínteses realizadas mantendo o refluxo durante 30 minutos não se consegue obter catalisadores que tenham uma razão de Pd:M igual à composição nominal. Com intuito de incorporar mais do segundo metal à rede cristalina do Pd, escolheu-se sintetizar catalisadores aumentado para 150 minutos o tempo de refluxo durante a síntese, com a finalidade de avaliar a influencia desse parâmetro na composição do catalisador. De acordo com os dados de EDX, esse aumento no tempo de refluxo gerou catalisadores que apresentam uma composição de Pd:M muito próxima à composição desejada, o que indica que aumentando o tempo de refluxo no processo de síntese, é possível obter catalisadores com maior quantidade de segundo metal incorporado na fase liga.

De forma resumida, é apresentado na figura 11 o comportamento do parâmetro de rede e da porcentagem do segundo metal ao variar do tempo de refluxo.

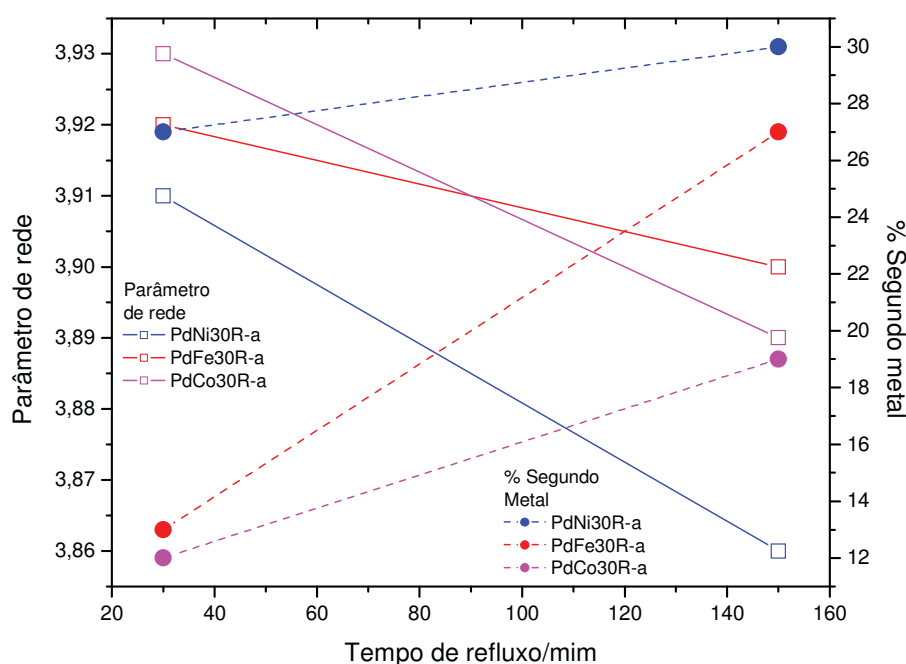


Figura 11. Gráfico da variação do parâmetro de rede e da porcentagem do segundo metal em função do tempo de refluxo de utilizado na síntese dos catalisadores de PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C de composição nominal Pd:M 70:30.

De acordo com o gráfico da figura 11, podemos observar que o aumento no tempo de refluxo teve um efeito mais significativo para o catalisador de PdFe/C 70:30, onde houve um aumento de 14% na incorporação atômica de Fe na rede cristalina do Pd. Para o catalisador de PdCo/C o aumento foi de 7% na incorporação atômica de Co e para o catalisador de PdNi/C o aumento na incorporação atômica de Ni foi de 3%. Pode-se observar a partir disso que, utilizado a mesma variação na síntese, foi incorporado mais ferro do que cobalto e ambos foram incorporados em maior quantidade que o níquel. Isso poderia estar relacionado às diferentes dificuldades e características de redução dos metais, Fe, Co e Ni. Da figura 11, ainda pode-se observar para todos os catalisadores de composição nominal 70:30 - PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C - que, como esperado, o parâmetro de rede diminui com o aumento da incorporação do segundo metal na fase liga, que é consequência do aumento no tempo de refluxo na síntese.

Quando se incluem os dados para os catalisadores de composição 50:50, pode-se observar a tendência geral da diminuição do parâmetro de rede com o aumento na quantidade do segundo metal incorporado na fase liga. O gráfico do

parâmetro de rede em função da porcentagem de segundo metal é mostrado na figura 12 para todos os catalisadores.

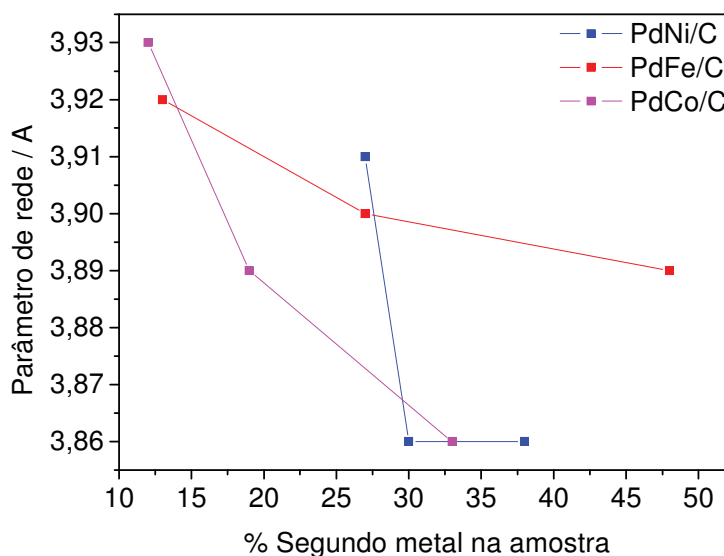


Figura 12. Gráfico do parâmetro de rede contra a porcentagem de segundo metal para os catalisadores de PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C.

Conclui-se a partir do gráfico da figura 12 que o parâmetro de rede não segue um comportamento linear com a quantidade do segundo metal incorporado.

4.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

Com o intuito de avaliar o efeito causado pelo aumento do tempo de refluxo na síntese na distribuição dos metais nos estados metálico e oxidado—foram realizadas medidas de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para os catalisadores de Ni preparados com diferentes tempos de refluxo durante síntese e composição nominal constante. Com esses estudos também se objetivou verificar se as quantidades de metais em estado oxidado ou em estado metálico se correlacionam com as respostas catalíticas.

A figura 13 mostra espectros de XPS para os catalisador PdNi30R-a e a figura 14 para o catalisador PdNi150R-a.

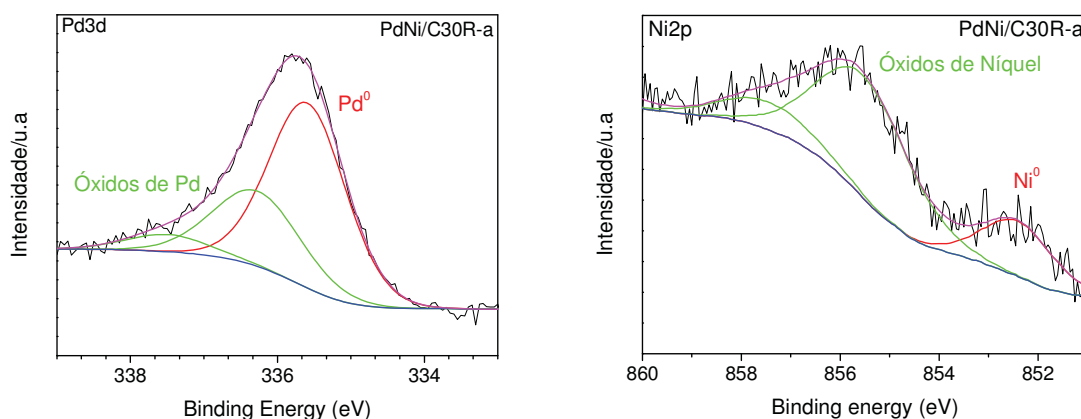


Figura 13. Espectros de XPS para o catalisador PdNi30R-a nas regiões de energia do Pd3d e do Ni2p.

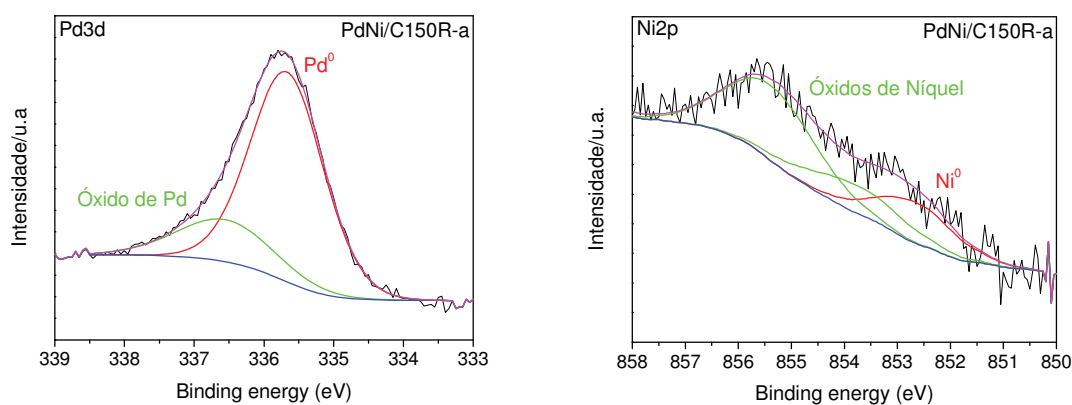


Figura 14. Espectros de XPS para o catalisador PdNi150R-a nas regiões de energia do Pd3d e do Ni2p.

Os picos referentes aos diferentes estados de oxidação, tanto para o Pd quanto para o Ni, foram integrados a fim de se obter uma relação quantitativa e comparativa dos diferentes estados de oxidação dos metais presentes nos catalisadores. A tabela 4 mostra de forma resumida o resultado do estudo feito por XPS.

Tabela 4. Resultados obtidos pelo estudo de XPS dos catalisadores de PdNi/C.

Catalisador	% Atômica Pd ⁰	% Atômica Óxidos	Catalisador	% Atômica Ni ⁰	% Atômica Óxidos
PdNi 30R-a	64,1	35,9	PdNi 30R-a	21,6	78,4
PdNi 150R-a	79,2	20,9	PdNi 150R-a	25,2	74,8

De forma geral, pode-se observar que o aumento do tempo de refluxo na síntese causa uma diminuição na quantidade de óxidos de paládio e óxidos de níquel. Paralelamente, a quantidade de paládio metálico e de níquel metálico no catalisador aumentam com o aumento do tempo de refluxo, que além de causar uma maior incorporação do segundo metal na fase liga, causa uma diminuição na quantidade de óxidos presentes no catalisador, sem causar uma alteração significativa no valor do tamanho de cristalito. Correlacionando as análises de EDX com os resultados dos estudos de XPS, pode-se observar que de acordo com a figura 12, o parâmetro de rede não segue uma relação linear com o teor total do segundo metal incorporado. De acordo com a Lei de Vegard, se espera uma relação linear entre o parâmetro de rede e o teor do segundo metal incorporado na fase liga, mas com base nas análises de XPS pode-se concluir que o aumento no tempo de refluxo da síntese provocou a incorporação de parte do segundo metal que estava na forma de óxido para a fase liga do material. Se todo o segundo metal estiver na fase liga para os catalisadores sintetizados, a figura 12 mostraria uma relação linear entre os eixos, logo para os catalisadores sintetizados parcelas de óxidos diferentes estão presentes.

4.4 Microscopia de Transmissão Eletrônica

As micrografias obtidas por TEM dos catalisadores a base de Pd sintetizados pelo método do poliol são apresentadas na figura 15. Numa visão geral, todas as micrografias mostram que a rota de síntese escolhida é capaz de produzir partículas com tamanhos inferiores à 5 nm. As micrografias mostram partículas diminutas, porém formando uma grande quantidade de aglomerados sobre o suporte.

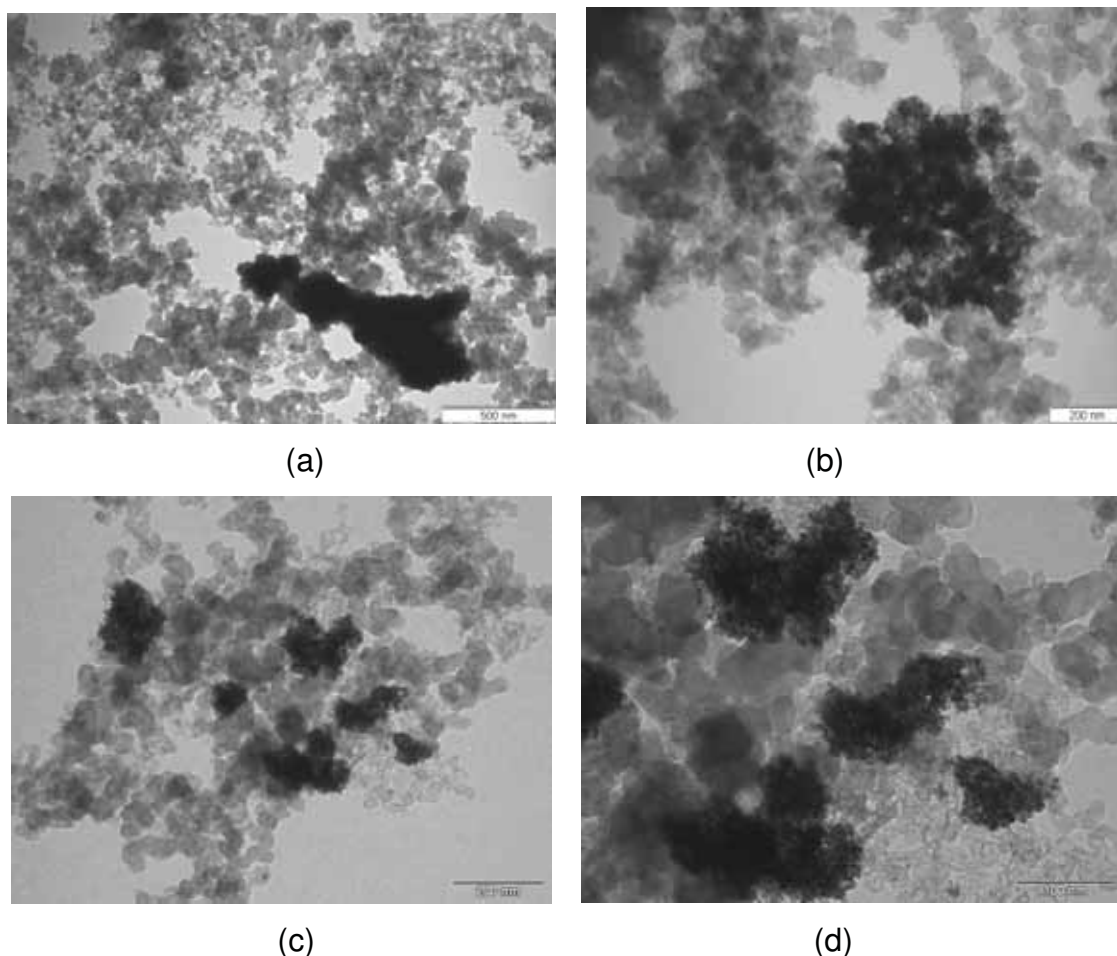


Figura 15. Micrografias obtidas por TEM para os catalisadores: (a) PdNi/C 30R-a; (b) PdNi/C 150R-a; (c) PdCo/C 30R-a; (d) PdFe/C 30R-a

Devido ao fato das partículas estarem muito próximas e aglomeradas, dificultando assim a contagem e medida do tamanho das partículas, não foram realizados histogramas de distribuição de tamanho para os catalisadores sintetizados.

4.5 Caracterização Eletroquímica

As propriedades eletroquímicas dos catalisadores com composições diferentes e tempo de refluxo diferente foram inicialmente examinadas pela técnica de voltametria cíclica.

Esta técnica consiste em aplicar uma perturbação ao sistema variando-se o potencial do eletrodo, a partir de um potencial inicial, E_i , com uma velocidade de varredura constante até um potencial final, E_f , retornando-se ao potencial inicial a mesma velocidade. A medida experimental consiste no registro da corrente que

circula pelo sistema em função do potencial. As velocidades de varredura podem variar entre 10 mVs^{-1} e 10 kVs^{-1} , sendo a situação mais comum utilizar velocidade entre 20 e 200 mVs^{-1} .⁸⁵

Todos os experimentos foram realizados em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com N_2 , a 50 mV s^{-1} no intervalo de potencial de $0,05 - (0,8; 1,0 \text{ ou } 1,2) \text{ V}$. Em todos os casos, o eletrodo de trabalho utilizado foi uma camada ultra-fina de catalisador contendo $28 \mu\text{g cm}^{-2}$ de metais (Pd+M).

Ao se realizar experimentos de voltametria cíclica dos catalisadores realizando varreduras de potencial no intervalo entre $0,05 \text{ V}$ e $1,2 \text{ V}$, observou-se que o perfil dos voltamogramas era alterado durante a ciclagem. Conforme o número de ciclos aumentava ocorriam perdas na carga correspondente à região de adsorção/dessorção de hidrogênio e na região de formação/redução dos óxidos e hidróxidos de paládio. As figuras 16 e 17 exemplificam o fenômeno observado para os catalisadores PdNi30R-a e PdNi150R-a, respectivamente. A carga correspondente à dessorção de hidrogênio foi calculada, depois de descontada a contribuição da dupla camada elétrica⁸⁴. A área ativa correspondente foi calculada a partir dos valores de carga obtidos, sendo que $210 \mu\text{C}$ correspondem a 1 cm^2 .

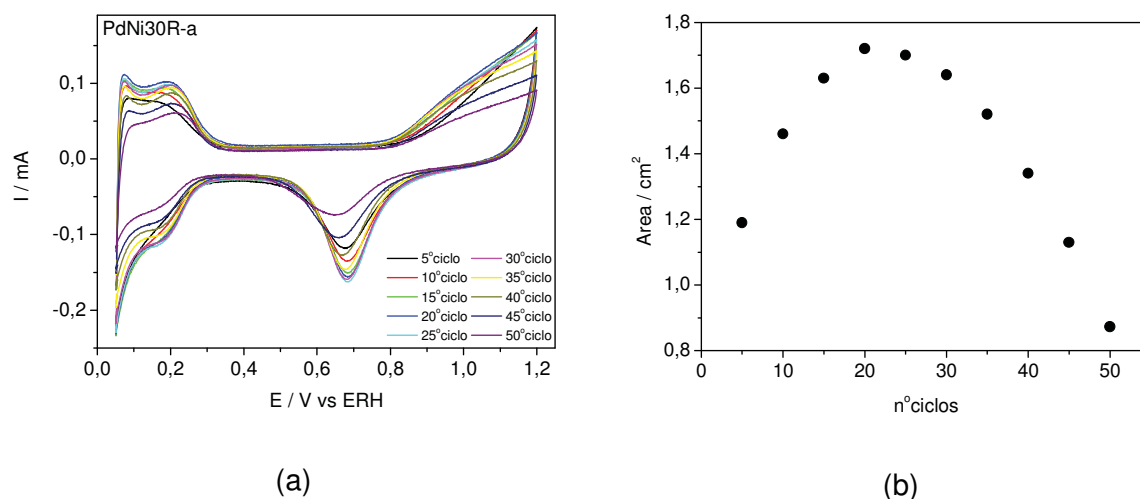


Figura 16. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre $0,05$ e $1,20 \text{ V}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador PdNi30R-a; (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.

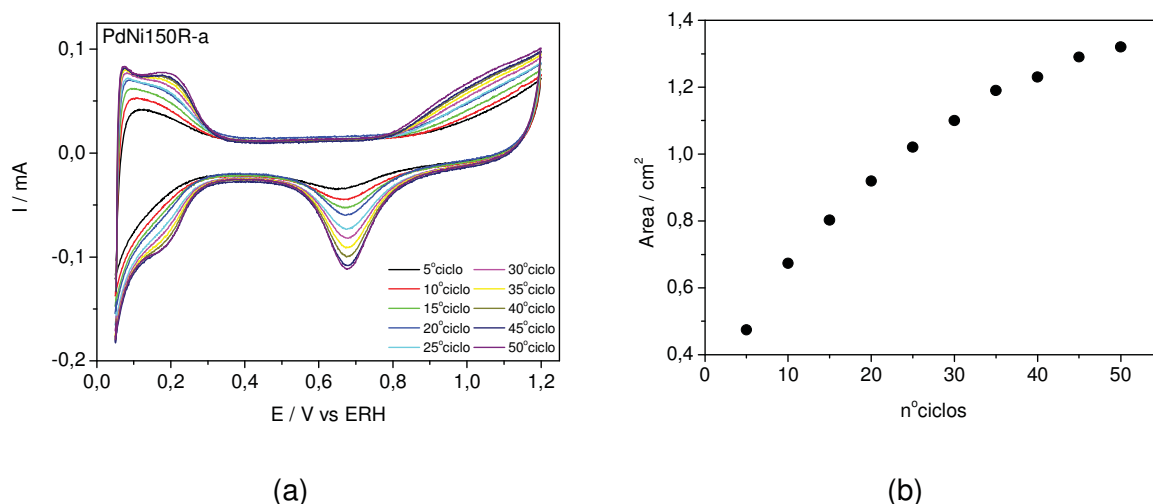


Figura 17. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,20V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador PdNi150R-a; (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.

Observa-se nas figuras 16(b) e 17(b) que inicialmente há um aumento da carga tanto na região de adsorção/dessorção de hidrogênio quanto para os processos de formação/redução dos óxidos e hidróxidos. O pico de corrente de redução desloca-se para valores mais positivos de potencial conforme as varreduras são realizadas. Após alguns ciclos, a carga deixa de aumentar e começa a diminuir, enquanto o pico de redução de óxidos/hidróxidos se desloca para valores menores de potencial. O aumento de carga observado inicialmente pode ser interpretado com base em dois fenômenos que poderiam acontecer simultaneamente: uma limpeza eletroquímica da superfície, envolvendo a remoção de resíduos de estabilizantes adsorvidos sobre a superfície das partículas, e a dissolução/redução de óxidos Pd e/ou Ni formados na superfície durante a preparação dos catalisadores, que produziria um aumento da área superficial. A diminuição da carga observada após alguns ciclos pode ser interpretada como associada à dissolução do material durante o processo de formação de óxidos e hidróxidos.

Existindo duas suposições para explicar os fenômenos observados nas curvas de voltametria, os catalisadores foram submetidos a um novo processo de limpeza que consistiu na centrifugação dos materiais suportados com uma solução 1:1 de Etanol/Acetona, a uma velocidade de 8000rpm durante 20 minutos. Esse procedimento foi repetido diversas vezes e por fim o pó foi redisperso em água num banho ultrassônico por 30 minutos, sendo posteriormente filtrado com água pura e seco a 75°C .

A figura 18 mostra o comportamento voltamétrico após o procedimento de limpeza para o catalisador PdNi30R-a.

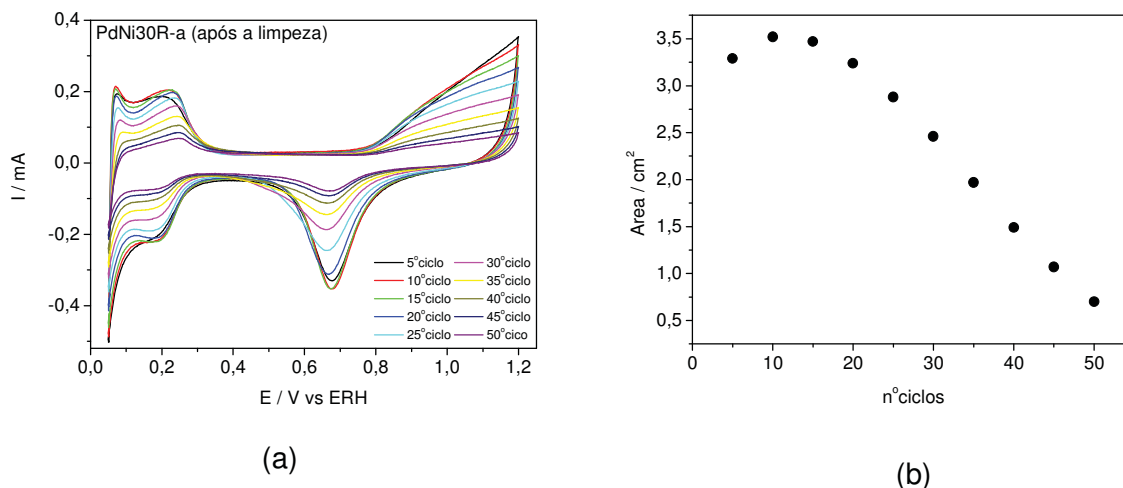


Figura 18. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,20V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador PdNi30R-a após a limpeza; (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.

A figura 18 evidencia que o fenômeno de aumento de carga da região de adsorção/dessorção de hidrogênio observado nas figuras 16 e 17 era devido a presença de resíduos de estabilizantes adsorvidos sobre a superfície das partículas.

Sendo constatado que os catalisadores de paládio precisavam de um processo de limpeza extra após a síntese, repetiu-se esse procedimento para todos os catalisadores sintetizados, prosseguindo assim com os estudos eletroquímicos.

Para facilitar a análise dos resultados, as curvas voltamétricas obtidas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores PdM/C sintetizados são apresentadas, primeiramente, comparando catalisadores com o mesmo segundo metal e Pd/C comercial. Os dados obtidos estão mostrados nas figuras 19, 20 e 21 para os catalisadores de PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C, respectivamente.

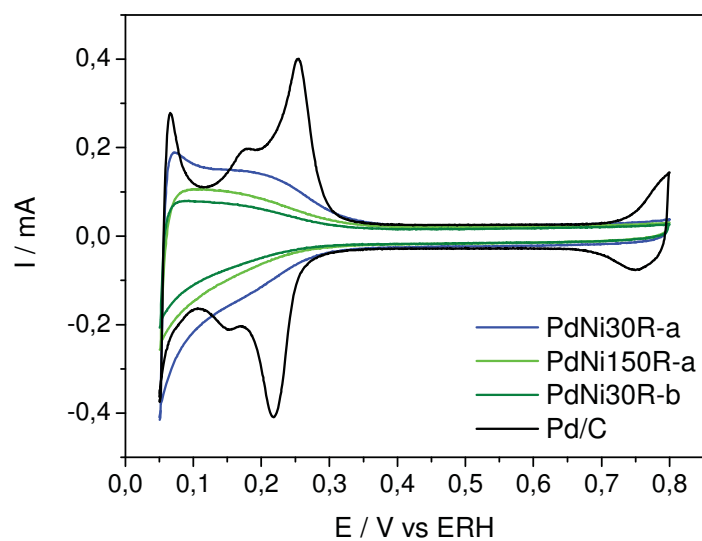


Figura 19. Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} , em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores de PdNi/C. Intervalo de potencial: 0,05V-0,8V.

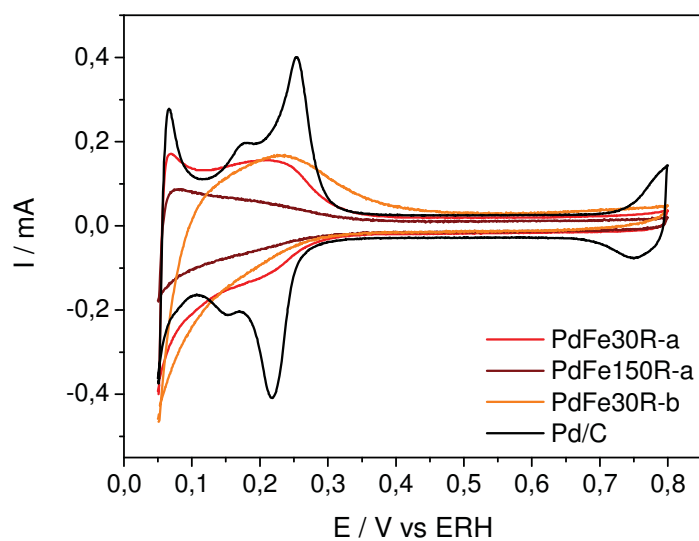


Figura 20. Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} , em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores de PdFe/C. Intervalo de potencial: 0,05V-0,8V.

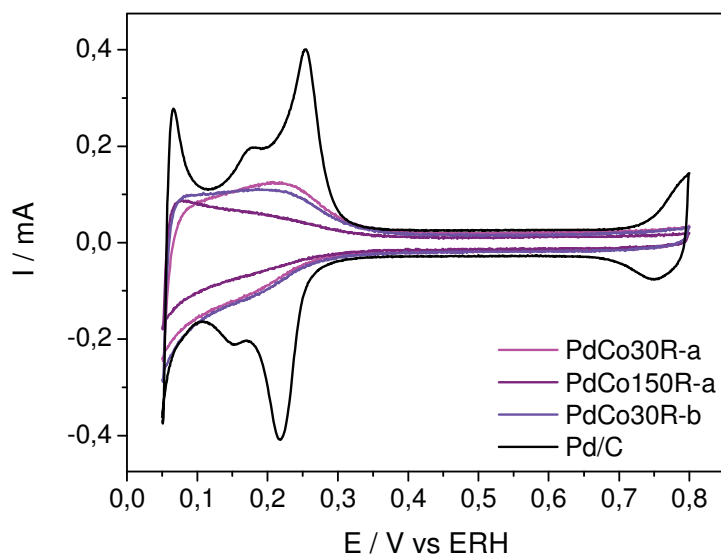


Figura 21. Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} , em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores de PdCo/C. Intervalo de potencial: 0,05V-0,8V.

As diferenças nos comportamentos eletroquímicos dos catalisadores resultantes da mudança do segundo metal são mais fáceis de observar quando se comparam as respostas de materiais obtidos nas mesmas condições de preparo, como mostrado na figura 22.

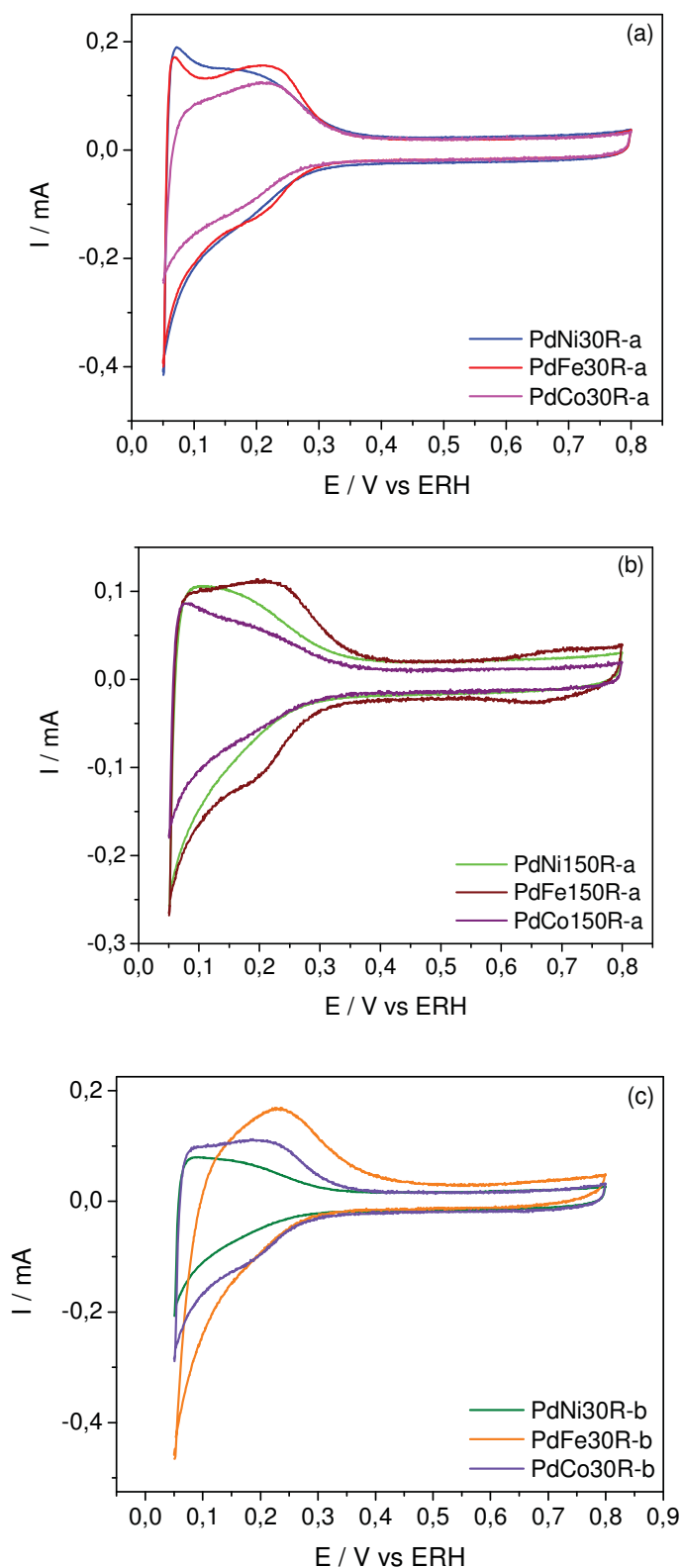


Figura 22. Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mVs⁻¹, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para os catalisadores (a) 70:30 30R; (b) 70:30 150R; (c) 50:50 30R. Intervalo de potencial: 0,05V-0,8V.

Em geral, os voltamogramas cíclicos para os catalisadores preparados apresentam perfis semelhantes às curvas voltamétricas características de eletrodos

de Pd liso em meio ácido ⁸⁶. A principal diferença consiste na pouca definição dos picos relacionados aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 – 0,35 V vs. ERH). De maneira geral as curvas voltamétricas obtidas para os catalisadores preparados neste trabalho são semelhantes às encontradas na literatura.

Os resultados publicados por Lee et. al. ²⁷ para uma liga de PdNi 64:36 também mostram os picos correspondentes a adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a liga de PdNi suprimidos com relação a um eletrodo de Pd. As mesmas características foram observadas para catalisadores de PdFe/C publicados por Adzic et. al.⁷¹ e para catalisadores de PdCo/C sintetizados por Bard et. al.⁶³. De modo geral, os catalisadores obtidos neste trabalho apresentam perfil voltamétrico muito semelhante ao dos catalisadores reportados na literatura, ou seja, as ligas de Pd apresentam os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio suprimidos pela presença de um segundo metal na superfície.

Pode-se observar também, uma dependência da carga da região de adsorção/dessorção de hidrogênio com a composição e com a variação no tempo de refluxo da síntese. Se espera que conforme aumente a quantidade do segundo metal incorporado, menor seja a carga da região de adsorção/dessorção de hidrogênio, pois com maior quantidade do segundo metal na superfície, há menos sítios de Pd disponíveis para o hidrogênio se adsorver/dessorver, uma vez que o hidrogênio na adsorve/dessorve em sítios de Ni, Fe ou Co⁸⁷. Portanto, a variação da carga de oxidação de H absorvido com a composição reflete a variação da quantidade de Pd na superfície dos catalisadores

A carga correspondente à dessorção de hidrogênio foi calculada, depois de descontada a contribuição da dupla camada elétrica⁸⁴. A área ativa correspondente foi calculada a partir dos valores de carga obtidos, sendo que 210 μ C correspondem a 1cm². As cargas de dessorção de hidrogênio e área ativa para os diferentes catalisador são mostradas na tabela 5.

Tabela 5. Valores de carga e área ativa, calculadas a partir dos voltamogramas cíclicos para os catalisadores preparados.

Catalisador	Carga / μC	Área ativa / cm^2
PdNi 30R-a	565	2,7
PdNi 150R-a	309	1,5
PdNi 30R-b	220	1,0
PdFe 30R-a	587	2,8
PdFe 150R-a	416	2,0
PdFe 30R-b	507	2,4
PdCo 30R-a	380	1,8
PdCo 150R-a	248	1,2
PdCo 30R-a	401	1,9

Para melhor visualização dos dados, a figura 23 mostra um gráfico da variação de carga e da variação de área em função da porcentagem do segundo metal para os catalisadores sintetizados, sendo os pontos referentes respectivamente aos catalisadores de composição Pd:M 70:30 30R, 70:30 150R e 50:50 30R.

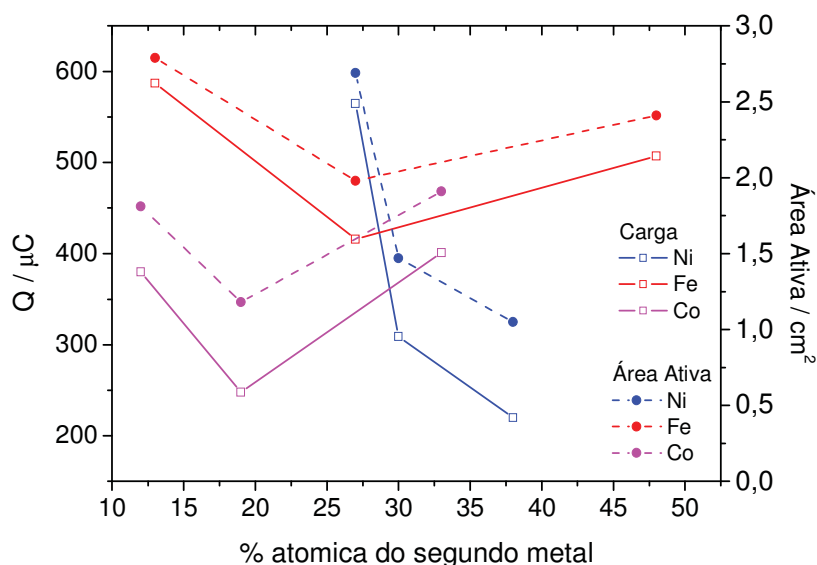


Figura 23. Variação de carga e da área ativa em função da porcentagem do segundo metal para os catalisadores sintetizados.

Para o catalisador de PdNi/C, a carga da região de adsorção/dessorção de hidrogênio diminui com o aumento do teor de Ni no material, como esperado. Porém,

o valor da carga não segue uma relação linear com a porcentagem de Ni. Uma possível causa para isso é o fato do parâmetro de rede não seguir um comportamento linear com a quantidade atômica total do segundo metal, como mostrado na figura 12. Diferentemente, os catalisadores de PdFe/C e PdCo/C preparados com 150 minutos de refluxo apresentaram cargas da região de adsorção/dessorção de hidrogênio superiores ao esperado.

Sabe-se da literatura, que durante a varredura positiva de potencial se formam óxidos e/ou hidróxidos:



ou



Quando a varredura de potencial é estendida até 1,2 V, observa-se que a redução dos óxidos e hidróxidos durante a varredura negativa de potencial acontece em potenciais mais baixos do que quando a varredura chega até 0,8 V, o que é usualmente interpretado como envelhecimento dos óxidos e hidróxidos.⁸⁶

Em virtude disso, todos os catalisadores a base de Pd foram submetidos a testes acelerados de estabilidade, fazendo-se um estudo da variação da área eletroquimicamente ativa em função do número de ciclos realizados em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ no intervalo de 0,05V a 1,0 V. Foi registrado um voltamograma cíclico a cada cinco varreduras de potencial. As voltametrias cíclicas registradas e as variações na carga de dessorção de hidrogênio em função do número ciclos são mostradas nas figuras 24, 25 e 26 para os catalisadores de PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C, de composição 70:30 e preparados com 30 minutos de refluxo. O mesmo estudo foi realizado sobre um catalisador de Pd/C comercial com fins comparativos. Os resultados obtidos são mostrados na figura 27.

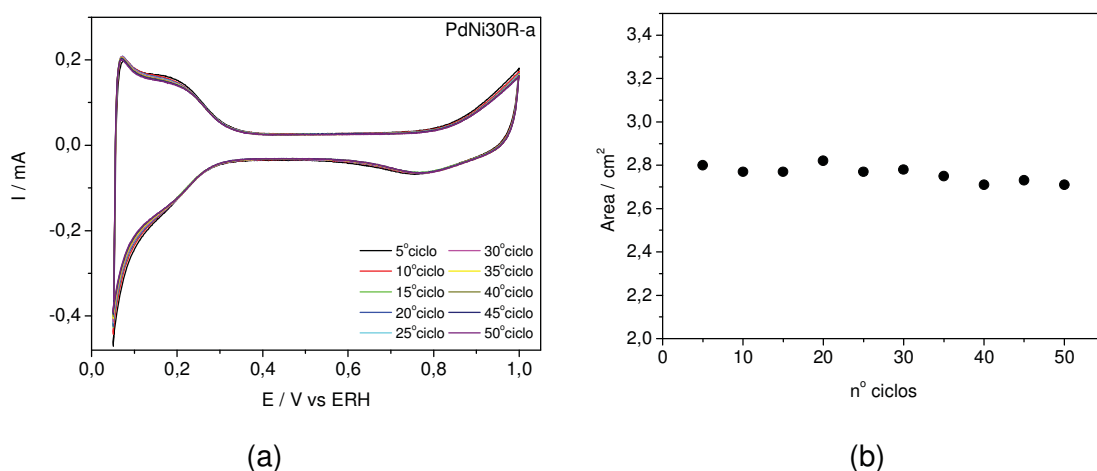


Figura 24. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,00V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador de PdNi/C30R-a. (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.

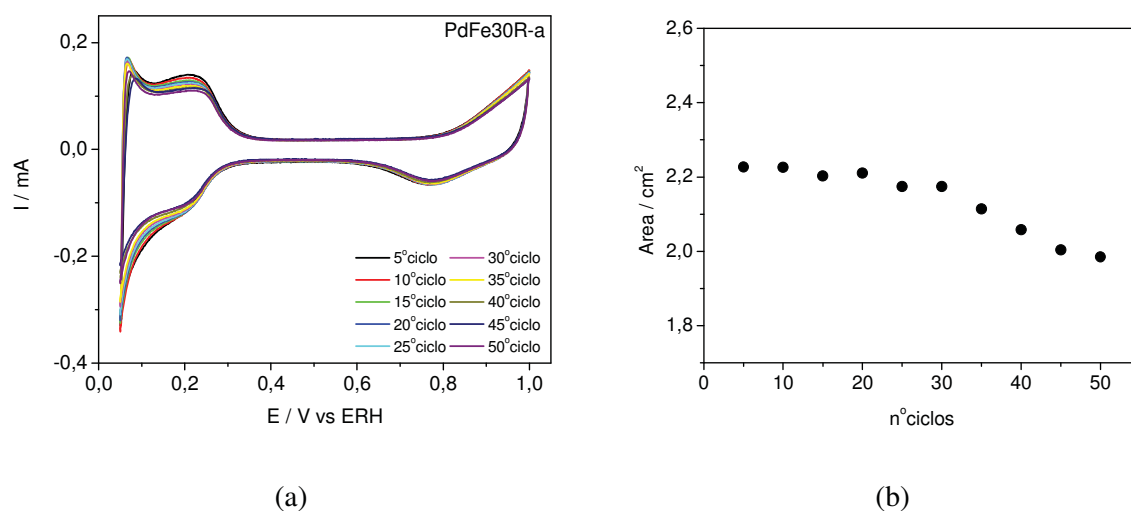


Figura 25. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,00V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador de PdFe/C30R-a. (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.

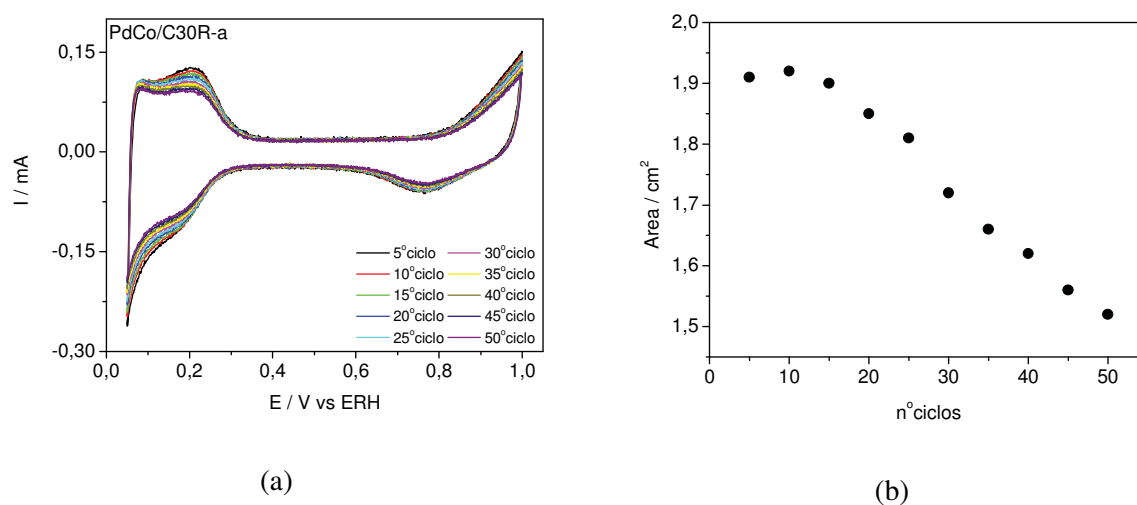


Figura 26. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,00V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador de PdCo/C30R-a. (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.

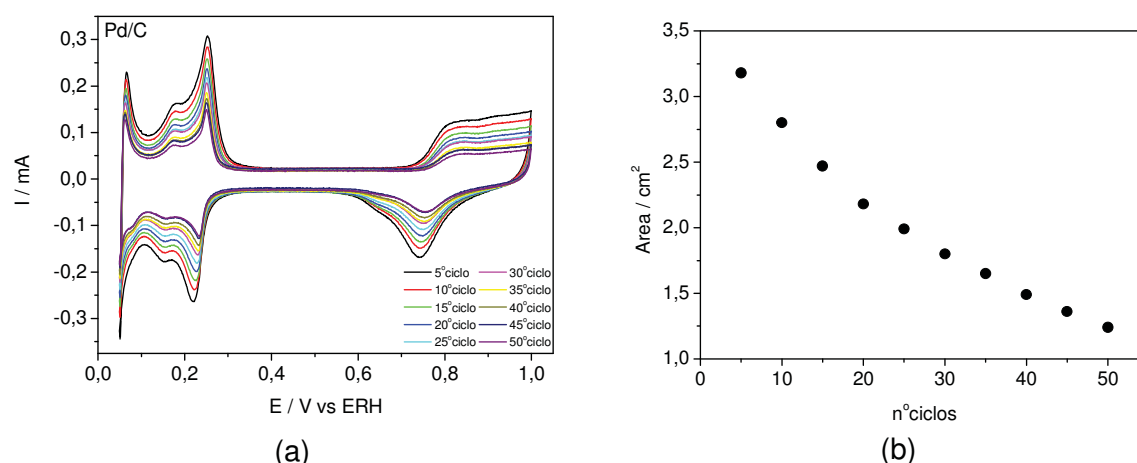


Figura 27. (a) Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,00V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador de Pd/C (b) Área eletroquímica em função do número de ciclos.

O mesmo estudo de estabilidade acelerada foi realizado para os demais catalisadores, sendo as curvas de variação de área comparadas e representadas na figura 28. Para facilitar a comparação, as áreas foram normalizadas pelo valor da área do quinto ciclo, de forma de visualizar a queda de área ativa dos catalisadores como porcentagem em relação à área inicial.

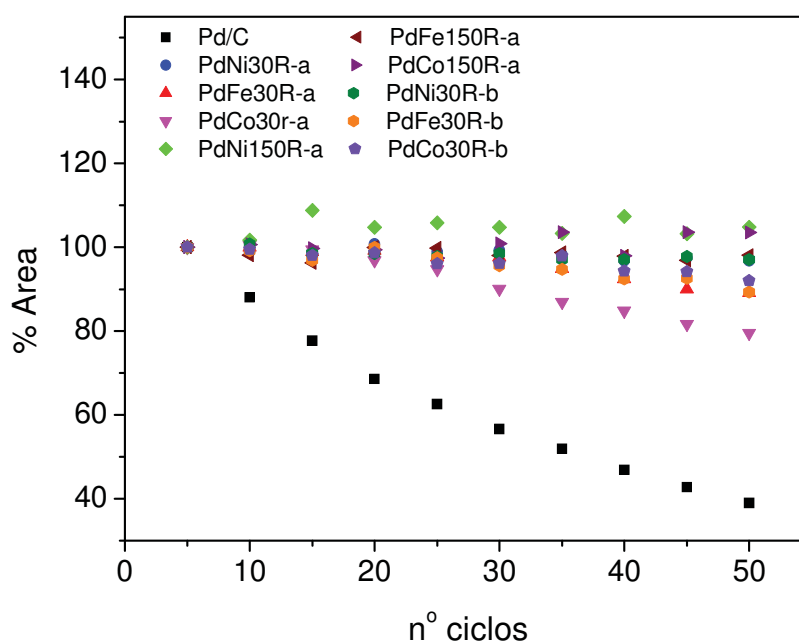


Figura 28. Área eletroquímica (normalizada pela área do quinto ciclo) em função do número de ciclos para os catalisadores sintetizados (indicados na figura). Limite superior de potencial da varredura: 1,0V.

Como se pode observar, todos os catalisadores apresentam estabilidade superior ao catalisador de Pd comercial. Esses resultados indicam que a adição de um segundo metal na rede cristalina do Pd, causa uma melhora significativa na estabilidade dos catalisadores. Os catalisadores de PdNi/C, independente da composição ou tempo de refluxo, apresentam a melhor estabilidade, não sendo observada mudança significativa na área ativa durante a ciclagem até 1,0 V. Para os catalisadores de PdFe/C, ambos sintetizados com 30 minutos de refluxo, se observa uma diminuição na área ativa após o ciclo de número 40. Para o catalisador de PdFe/C com 150 minutos de refluxo, não se observa variação significativa na área ativa, o que indica que o aumento no tempo de refluxo proporcionou um aumento na estabilidade para o catalisador de PdFe/C. O mesmo efeito é observado para os catalisadores de PdCo/C, o aumento no tempo de refluxo proporcionou um aumento na estabilidade dos catalisadores de PdCo/C.

4.6 Atividade Eletrocatalítica para RRO

A determinação dos parâmetros cinéticos da RRO é realizada, geralmente, utilizando o método de eletrodo disco rotatório (EDR), uma técnica de convecção forçada que permite controlar o transporte de massa desde o interior da solução eletrolítica até a superfície do eletrodo.⁸⁵

Os ensaios de EDR foram realizados aplicando velocidades de rotação diferentes (900 – 3600 rpm), a 5 mV s^{-1} num intervalo de potências de 1,0 V a 0,1 V, em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , saturadas com O_2 . Um conjunto representativo das curvas de polarização para RRO para o catalisador PdNi30R-a é mostrado na figura 29. Em potenciais menores que 0,7 V a reação é limitada pela difusão das moléculas de oxigênio até a superfície do eletrodo. Entre 0,7 e 0,95 V a velocidade da reação é controlada tanto pelo transporte das moléculas de oxigênio até a superfície do eletrodo como pela energia de ativação requerida para a reação (controle misto).

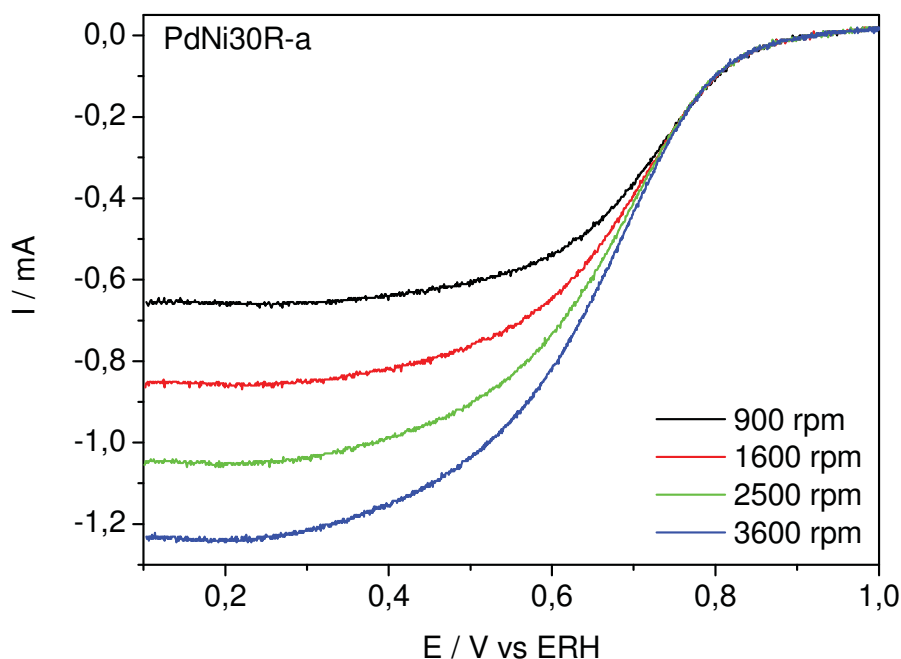


Figura 29. Curvas de polarização para RRO sobre catalisador PdNi30R-a em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com O₂, a 25°C e 5 mV s⁻¹. Velocidades angulares (ω) indicadas na figura.

Para regiões onde o processo é exclusivamente controlado pela transferência de massa até a superfície, a corrente limite é descrita pela equação de Levich:

$$i_L = 0.62nFAD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_o^0 \quad (16)$$

onde n é o número de elétrons que participam no processo, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, D é o coeficiente de difusão do O₂, ν é a viscosidade cinemática da solução, ω é a velocidade de rotação do eletrodo e C_o^0 é a concentração da espécie eletroativa na solução.

Na figura 30 está apresentado o diagrama de Levich (i_L vs $\omega^{1/2}$) para o catalisador PdNi30R-a.

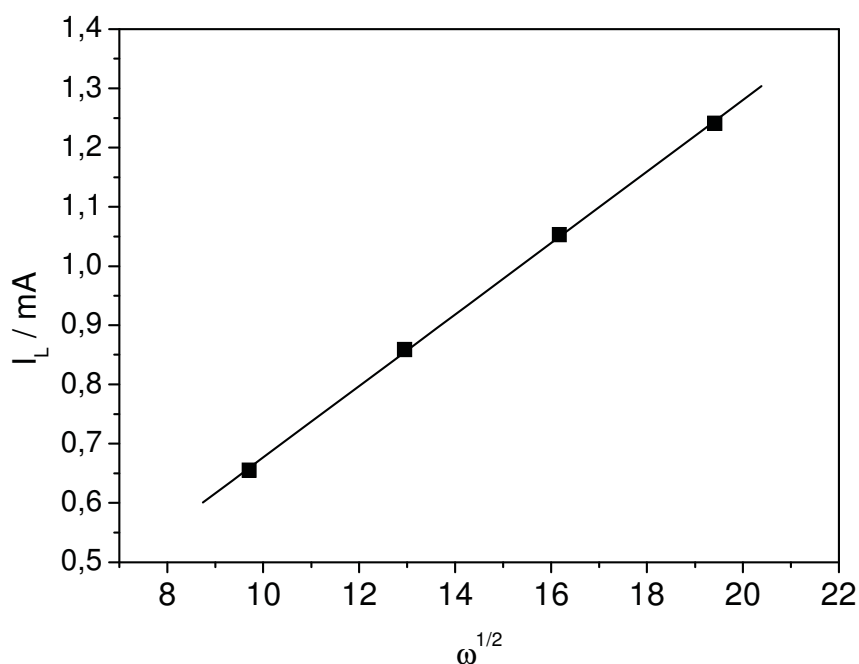


Figura 30. Gráficos de Levich para a reação de redução de oxigênio no catalisador de PdNi30R-a.

A extrapolação à $\omega^{1/2} = 0$, mostra que a reta não corta o eixo das ordenadas no zero. Esse fato é devido à difusão das moléculas de oxigênio na camada ultrafina do catalisador.⁸⁴

As figuras 31 e 32, mostram, respectivamente, os conjunto das curvas de polarização para RRO para o catalisadores PdFe/C-a e PdCo/C-a.

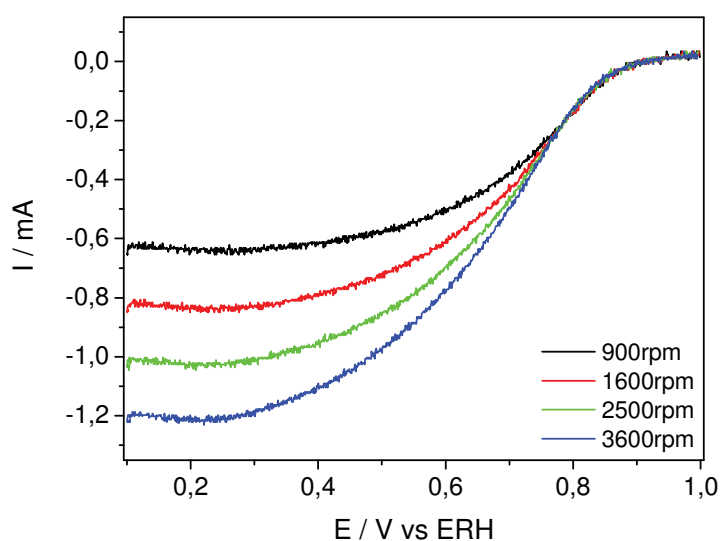


Figura 31. Curvas de polarização para RRO catalisador PdFe30R-a sobre em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 , a 25°C e 5 mVs^{-1} . Velocidades angulares (ω) indicadas na figura.

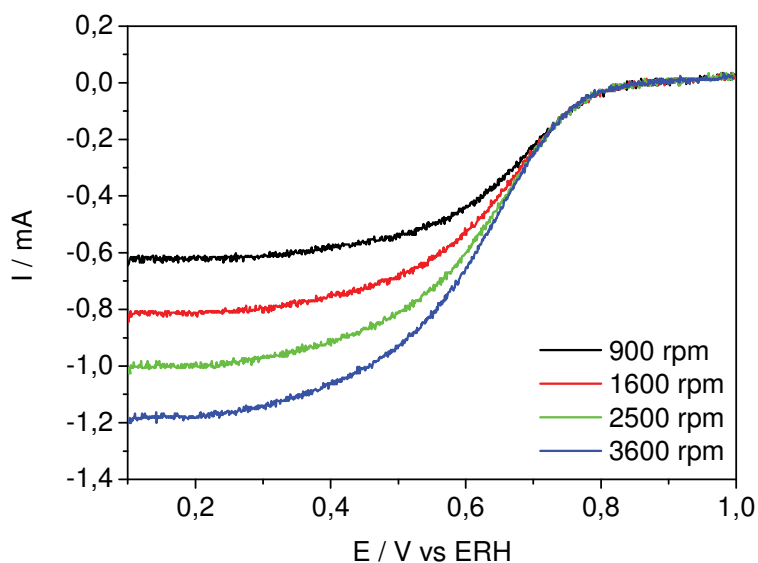


Figura 32. Curvas de polarização para RRO sobre catalisador PdCo30R-a em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 , a 25°C e 5 mVs^{-1} . Velocidades angulares (ω) indicadas na figura.

Com fins comparativos, foi realizado o mesmo experimento de EDR para o catalisador comercial de Pd/C. O conjunto das curvas de polarização para RRO para o catalisador comercial é mostrado na figura 33.

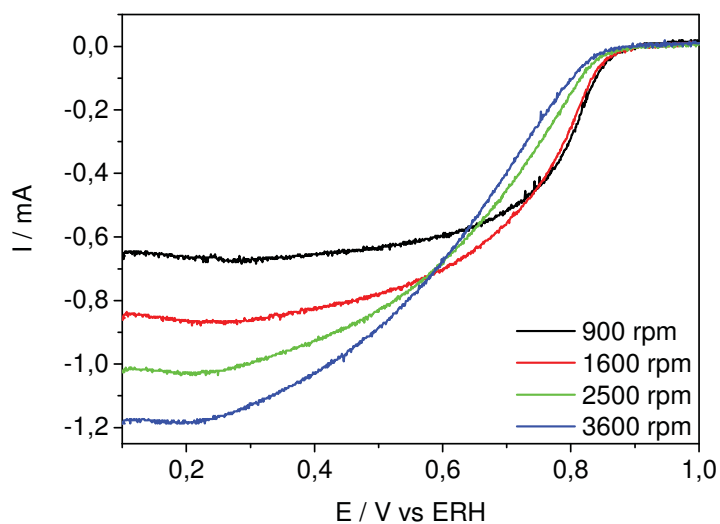


Figura 33. Conjunto de curvas de corrente-potencial para a RRO para o catalisador de Pd/C comercial obtidas em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 onde $T = 25^\circ\text{C}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e diferentes ω .

O catalisador de Pd/C comercial sofre um deslocamento do potencial na região de controle cinético e misto com o aumento do número de ciclos e variação na velocidade de rotação. Estes catalisadores apesar de possuírem uma boa

atividade catalítica, não apresentam boa estabilidade, como já havia sido observado na análise das curvas de voltametria cíclica. Este fenômeno não ocorreu com os catalisadores preparados pelo método do poliol, mostrando a sua superioridade em estabilidade em relação ao catalisador comercial.

A figura 34 mostra o conjunto das curvas de corrente - potencial para a RRO no conjunto de catalisadores de (a) PdNi/C, (b) PdFe/C e PdCo/C, obtidas a uma velocidade de rotação de 2500 rpm.

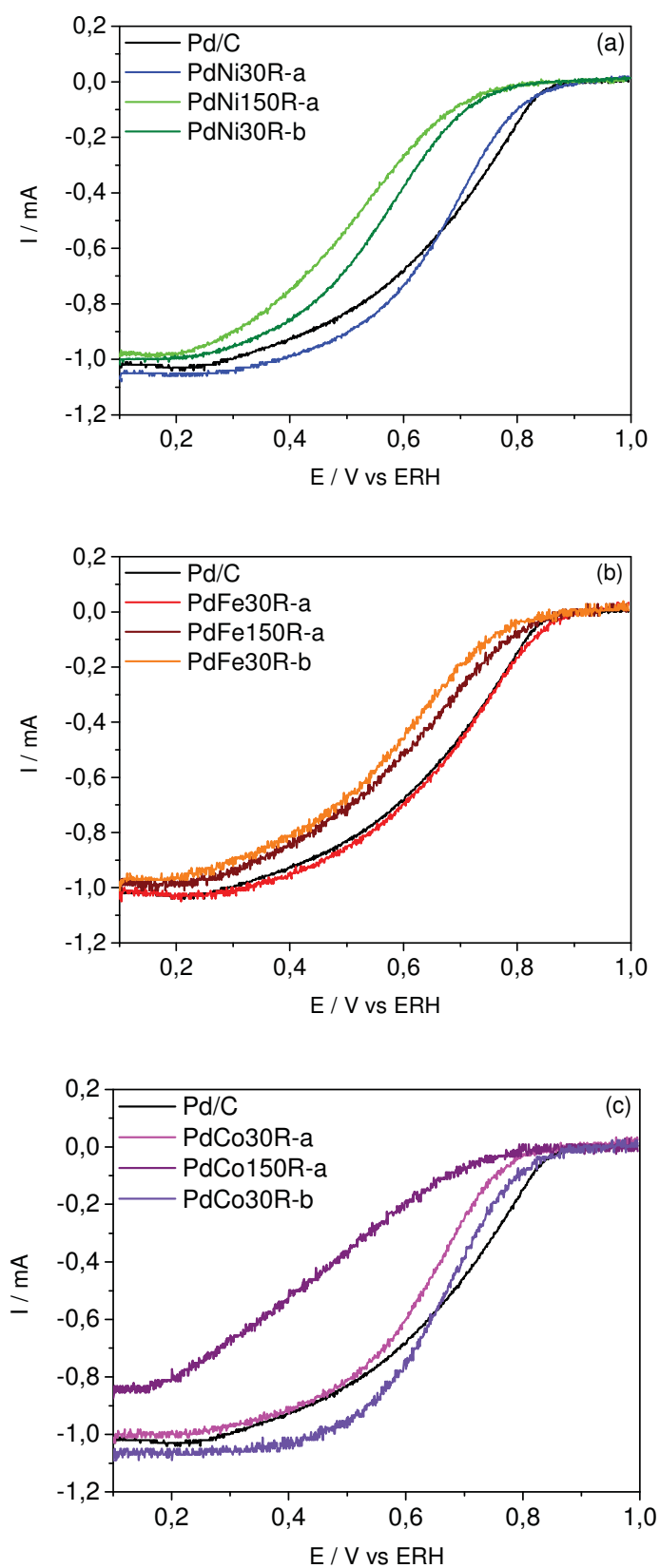


Figura 34. Curvas de polarização de redução de oxigênio obtidas 5 mVs^{-1} , em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 , a 2500 rpm . Catalisadores de (a) PdNi/C; (b) PdFe/C; (c) PdCo/C.

As diferenças nas atividades catalíticas dos materiais preparados resultantes da mudança do segundo metal são mais fáceis de observar quando se comparam as respostas de materiais obtidos nas mesmas condições de preparo, como mostrado na figura 35

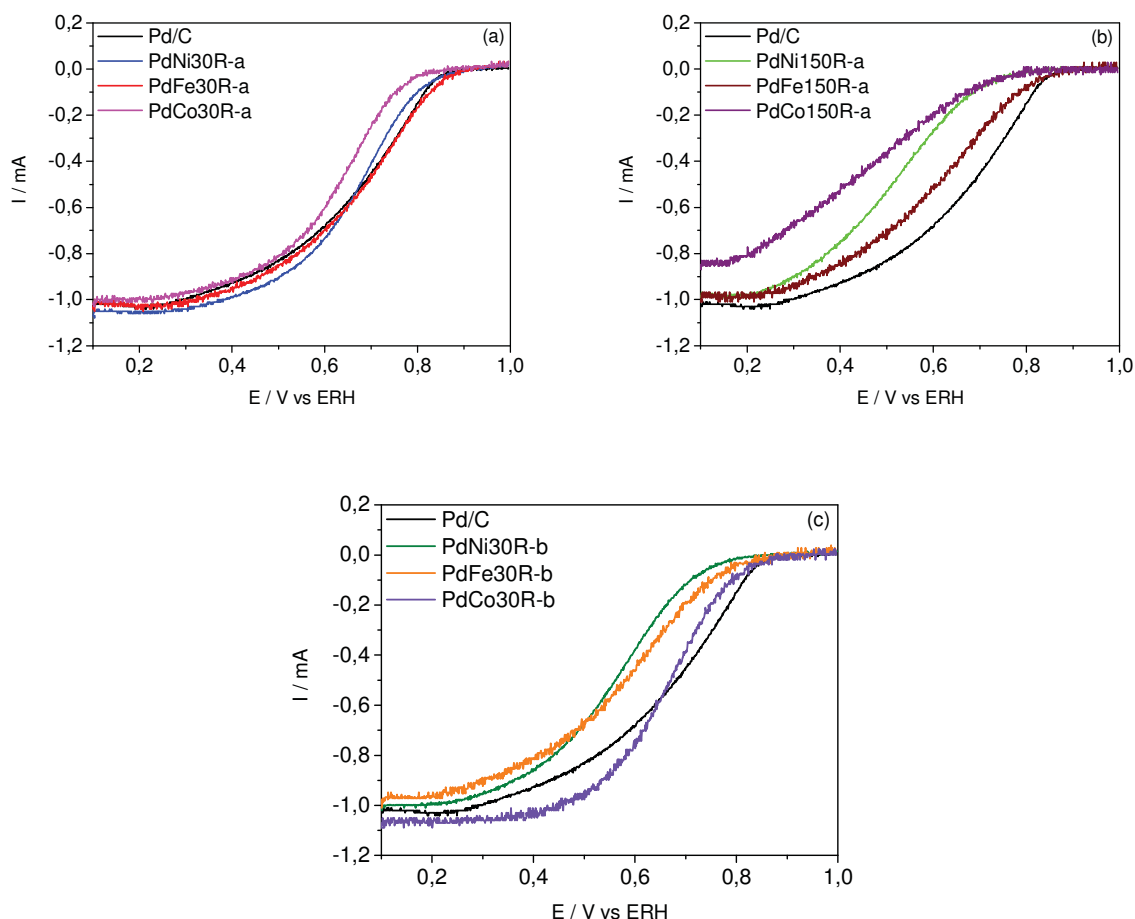


Figura 35. Curvas de polarização de redução de oxigênio obtidas 5 mVs^{-1} , em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com O_2 , a 2500 rpm para os catalisadores na mesma condição de síntese. Catalisadores indicados na figura.

Quando o processo ocorre na região de controle misto, quando tanto o processo de ativação quanto o de difusão são importantes, ou seja, onde a corrente é descrita pela equação de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\text{act}}} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_{\text{act}}} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} C^0} \quad (17)$$

onde i_{act} é a corrente de ativação e i_d é a corrente difusional.

A representação da equação de Koutecky-Levich (i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$) para o catalisador PdNi30R-a é mostrado na figura 36.

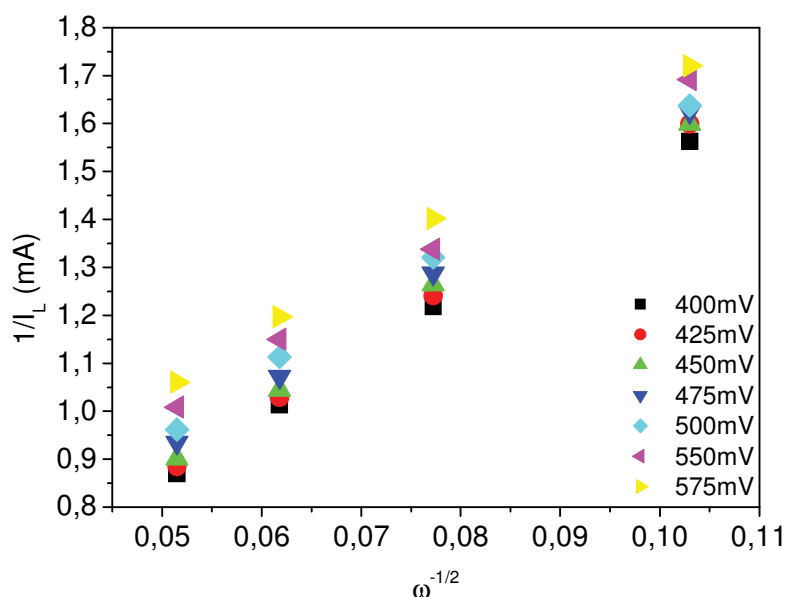


Figura 36. Diagrama de Koutecky-Levich para o catalisador PdNi30R-a em diferentes potenciais.

Observa-se em todos os casos um comportamento linear e que as retas correspondentes a diferentes potenciais são paralelas. Tais observações, juntamente com o comportamento observado no diagrama de Tafel, mostram que a RRO ocorre por uma cinética de primeira ordem, onde a velocidade da reação depende apenas da quantidade de O_2 solubilizada na solução.

As correntes i foram corrigidas por transporte de massa, $\log(i \times i_L) / (i_L - i)$, onde i e i_L são a corrente total e a corrente limite, respectivamente, para todo o intervalo de potenciais.

Assumindo que o comportamento da polarização após a correção do transporte de massa é inteiramente controlado pela energia de ativação, as curvas de Tafel correspondentes são mostradas figura 37 para o conjunto de catalisadores (a) PdNi/C (b) PdFe/C e (c) PdCo/C.

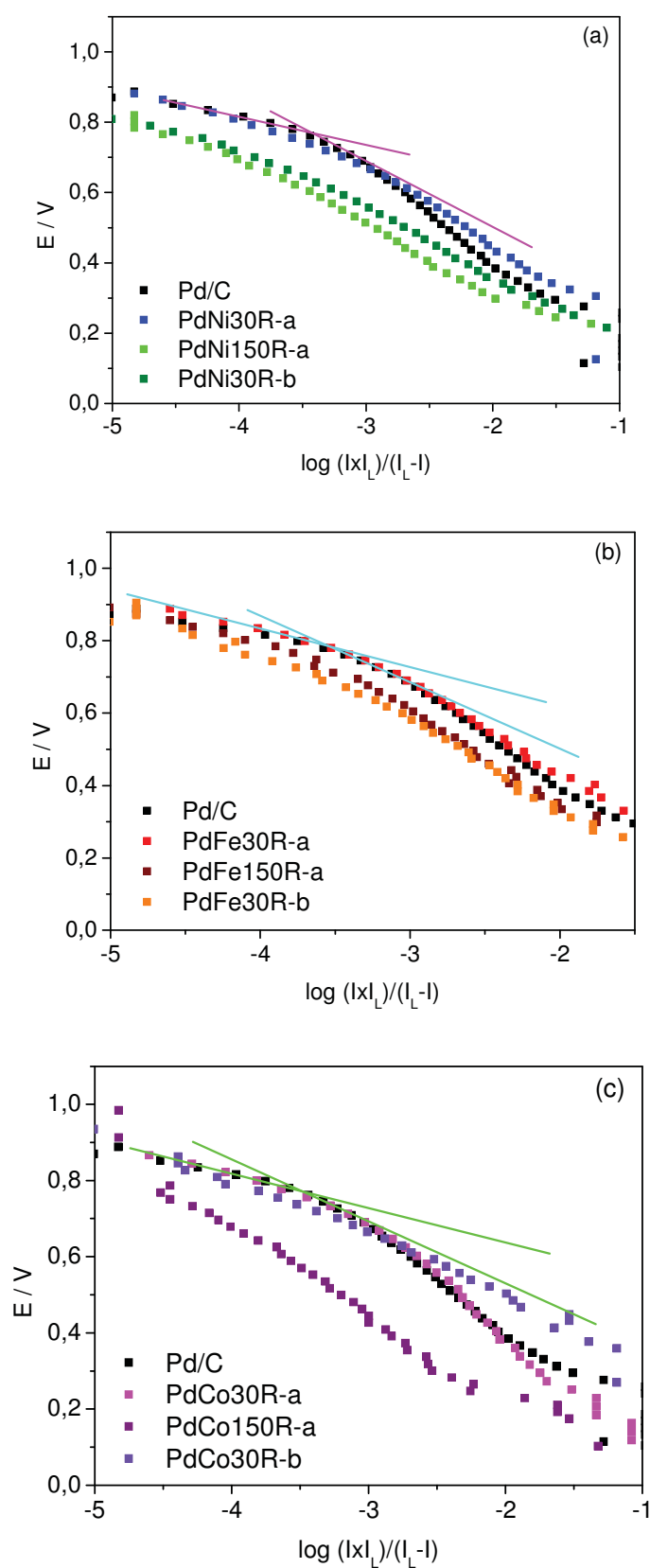


Figura 37. Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO para os catalisadores preparados: (a) PdNi/C (b) PdFe/C (c) PdCo/C e de Pd/C (Indicado nas figuras).

Estudos da RRO sobre eletrodos de Pt¹⁴⁻¹⁵ mostraram que os gráficos de Tafel apresentam duas regiões lineares: na região de baixa densidade de corrente o coeficiente de Tafel é da ordem de $-RT/F$, e em regiões de altas densidades de corrente tem valores próximos a $-2RT/F$. A mudança no coeficiente de Tafel usualmente se interpreta como uma mudança na forma de adsorção de O₂ que segue uma isoterma de Temkin em baixos potenciais e de Langmuir em altos potenciais. Isso sugere, também, que o mecanismo de reação de redução ocorre via 4 elétrons. Como se sabe a reação de redução de oxigênio procede basicamente por dois caminhos¹¹⁻¹² a redução direta, através de um processo envolvendo 4 elétrons e a redução via formação de peróxido de hidrogênio, envolvendo 2 elétrons.

As curvas de Tafel para todos os catalisadores preparados neste trabalho apresentam em potenciais abaixo de 0,8V uma região linear com inclinação de -120 mV/década. Também é possível observar a região linear de -60 mV/década na região de baixas correntes. Portanto, os resultados obtidos sugerem um mecanismo de reação de redução via 4 elétrons (dando como produto H₂O) similar ao mecanismo sobre Pt.²⁷

Estas observações indicam que tanto para as regiões de alta quanto de baixa densidade de corrente a RRO, a transferência do primeiro elétron antecedita pela adsorção de oxigênio na superfície do eletrodo, é a e.d.v., como no caso de eletrodos de Pt.

A análise da atividade catalítica frente a RRO, mostra que os melhores resultados são obtidos para os catalisadores de composição nominal 70:30 e tempo de refluxo da síntese de 30 minutos, sendo que devido a melhor estabilidade, pode-se considerar com mais promissor o catalisador PdNi30R-a.

4.7 Espectroscopia de absorção de raios-X moles

Medidas utilizando a técnica de Espectroscopia de absorção de raios-X moles foram realizadas na linha SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para avaliar as características eletrônicas do Pd em eletrocatalisadores PdNi/C. De acordo com a literatura, a maioria dos estudos de XAS para Pd tem sido feitos utilizando a borda K⁸⁸⁻⁹⁰. Os estudos desse trabalho, diferentemente, foram realizados nas bordas L₃ e L₂ do Pd.

Os espectros na região XANES foram corrigidos pelo background e normalizados ajustando os dados da pré borda a uma formula linear e a pós borda a uma função de segundo grau. Em seguida foi realizada a extrapolação e a subtração do background no intervalo de energia de interesse. A figura 38 mostra os espectros obtidos na borda L_3 e L_2 do Pd para os catalisadores de PdNi/C.

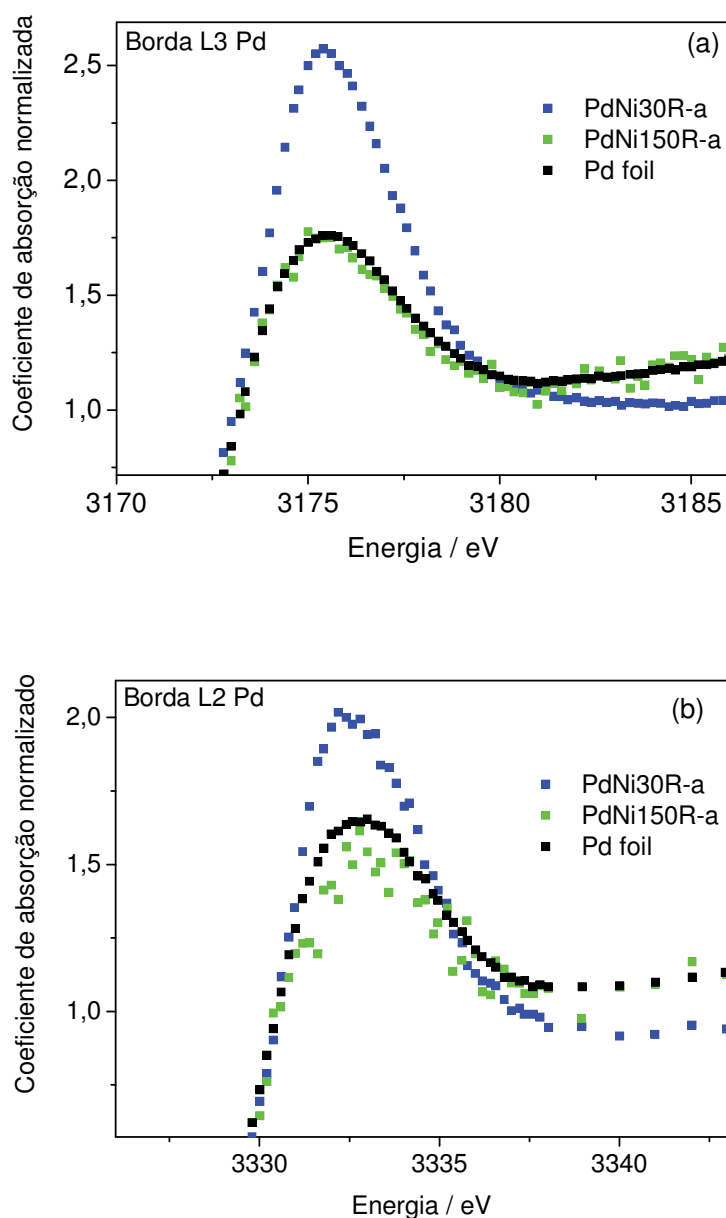


Figura 38. Espectros de absorção de raios X moles normalizados (a) da borda L_3 do Pd e (b) da borda L_2 do Pd para os catalisadores de PdNi/C.

A forma dos espectros é similar aos espectros nas bordas L_3 e L_2 da Pt. Para platina, sabe-se que um aumento no grau de liga deveria produzir um aumento da intensidade da linha branca, o qual é usualmente interpretado em termos do

aumento da vacância da banda d da Pt. Por outro lado, espécies oxigenadas adsorvidas também produzem uma menor ocupação da banda d da Pt conduzindo a um aumento da intensidade da linha branca.

Como a técnica fornece informações sobre o preenchimento eletrônico da banda d dos metais, e utilizado a mesma lógica que para a Pt, pode-se dizer que, a diminuição da intensidade da linha branca da amostra PdNi30R-a para PdNi150R-a resultaria de uma combinação dos dois efeitos: o aumento do grau de liga e o significativo decréscimo na quantidade de óxidos.

As propriedades eletrônicas observadas não mostram uma correlação direta com a atividade catalítica para a RRO, indicando que os efeitos eletrônicos não seriam dominantes. Isso estaria de acordo com as propostas da literatura que associam as diferentes atividades principalmente a efeitos geométricos como a distância Pd-Pd.^{64,71,78}

4.8 Tolerância a Metanol

A verificação da tolerância ao álcool se torna necessária para analisar o desempenho dos catalisadores catódicos em células a combustível do tipo DAFC que utilizam metanol ou etanol como combustível, onde pode ocorrer a difusão de álcool através da membrana polimérica (eletrólito) e contaminar o compartimento catódico⁹¹. Uma vez que o potencial do catodo é suficientemente elevado para que o álcool se oxide, a presença deste no compartimento catódico gera um potencial misto e, conseqüentemente, uma perda no potencial, o que prejudica o desempenho da célula.

Os experimentos de VC e EDR também foram utilizados para testar a tolerância ao metanol dos catalisadores preparados. Os experimentos foram realizados em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e metanol 0,1 mol L⁻¹. Na figura 39 são apresentadas as curvas para os catalisadores PdNi30R-a e PdFe30R-a na ausência e na presença de metanol. Comparando os voltamogramas pode-se observar que ambos os catalisadores não apresentam corrente de oxidação do metanol, ou seja, as ligas de paládio são totalmente inativo para oxidação de metanol, assim como os catalisadores preparados por Huanqiao Li e colaboradores⁵⁵.

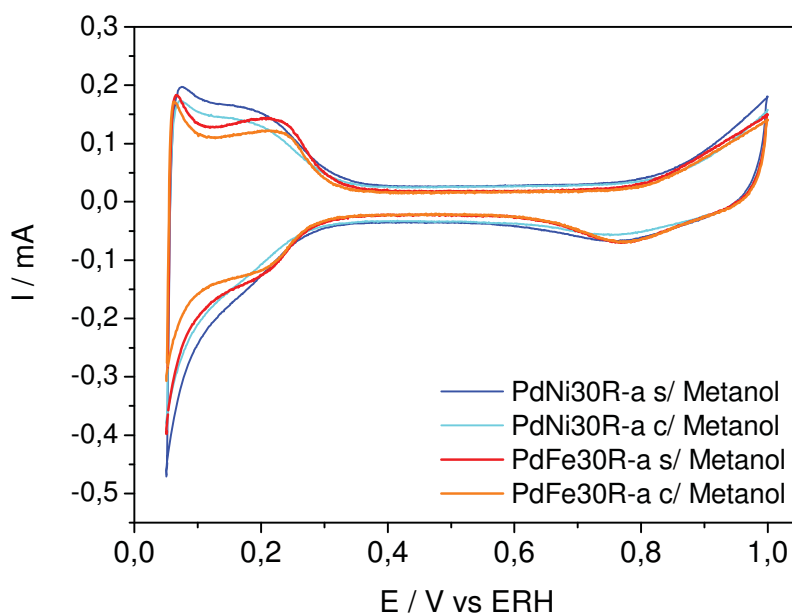


Figura 39. Voltametria cíclica dos catalisadores PdNi30R-a e PdFe30R-a em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + Metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

De acordo com a literatura, o fato dos catalisadores de Pd serem totalmente inativos para oxidação de metanol deve-se ao um efeito eletrônico que dificulta a adsorção do álcool na superfície do Pd⁵⁵. Esse efeito pode ser explicado através de uma comparação da estrutura eletrônica de valência da Pt ($5d^96s^1$), com a estrutura eletrônica de valência do Pd ($4d^{10}$). Assim, a adsorção dissociativa do metanol é menos favorecida sobre a superfície de Pd, pois ele é um pobre receptor de elétrons devido a sua estrutura eletrônica de valência saturada.

A figura 40 mostra as curvas de corrente – potencial para a RRO na ausência e na presença de metanol a uma rotação de 2500 rpm para os catalisadores PdNi30R-a e PdFe30R-a.

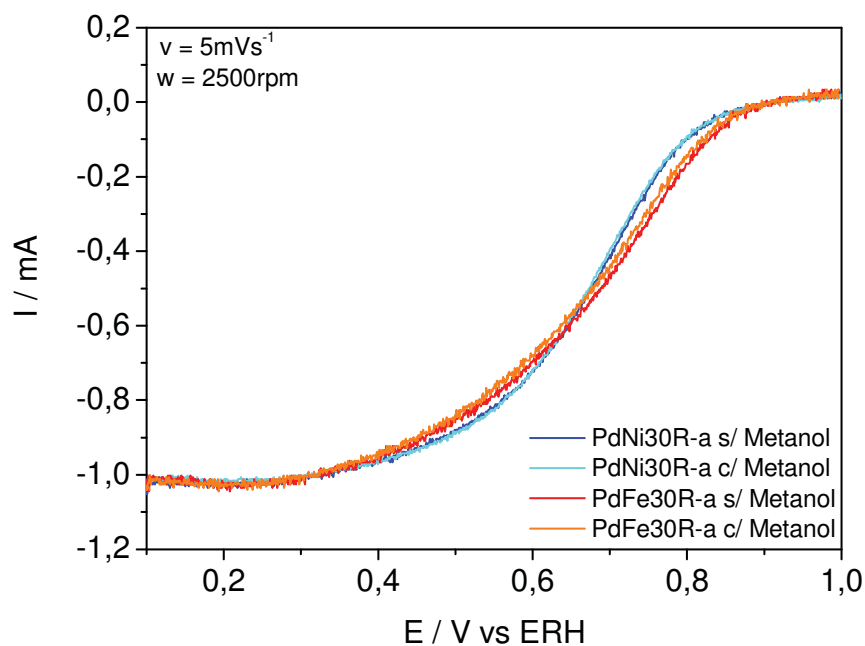


Figura 40. Curvas de corrente - potencial para RRO a 2500 rpm para os catalisadores PdNi30R-a e PdFe30R-a em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 5 \text{ mV/s}$ na presença e ausência de metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Como se pode observar não há queda no valor da corrente de RRO, quando se comparam no mesmo valor de potencial as curvas na ausência e na presença de metanol, o que pode ser explicado pelo fato do Pd ser totalmente para a oxidação do metanol.

As curvas para os catalisadores a base de Pd não são afetadas pela presença de metanol no compartimento catódico, o que não ocorre com a platina. Esse comportamento torna promissor o uso de catalisadores bimetálicos de Pd para a RRO em célula que usem metanol como combustível.

5 Conclusões

De acordo com os resultados experimentais, podemos concluir que o método do poliol, nas condições testadas, é satisfatório para preparar nanopartículas de PdNi/C, PdFe/C e PdCo/C uma vez que foi possível a obtenção de ligas metálicas com tamanho de cristalito pequeno (em torno de 2nm), embora a metodologia de síntese ainda precise ser melhorada visando resolver o problema de aglomeração das nanopartículas sobre o suporte. Também é possível concluir que variações nas condições de síntese permitem modificar a estrutura e propriedades dos materiais.

O aumento do tempo de refluxo de síntese modificou a proporção liga/óxido dos catalisadores, pois causou uma maior incorporação do segundo metal na fase liga. Esse fato foi evidenciado pelo deslocamento dos picos de difração dos difratogramas de raios-X e pelo aumento da quantidade atômica do segundo metal presente na amostra determinada por EDX, sendo revelado ainda que o aumento da quantidade do segundo metal, em sua forma metálica é proveniente da redução de parte dos óxidos presentes na amostra como mostrado pelas análises de XPS.

O estudo da atividade catalítica mostrou que os materiais a base de Pd preparados neste trabalho apresentam boa atividade frente à reação de redução de oxigênio, e possuem boa estabilidade, sendo essa superior à do catalisador de paládio comercial utilizado como material de referência. O estudo referente à tolerância a metanol mostrou que mesmo com a incorporação do segundo metal (Fe, Ni, ou Co) os catalisadores a base de paládio são inativos para a oxidação de metanol.

Embora o paládio apresente atividade frente à RRO inferior à platina e pouca estabilidade, as ligas a base de Pd podem ser materiais interessantes para o uso nos catodos de células a combustível, principalmente em células a combustível de álcool direto (DAFC), pela vantagem de seu menor custo e pelo fato de que o segundo metal pode contribuir ao aumento da sua durabilidade.

Referências

- 1 EXXONMOBIL. **The outlook for energy**: a view to 2030. 2009. Disponível em: <http://www.exxonmobil.com/Corporate/energy_o_view.aspx>. Acesso em: 20 jan. 2011.

- 2 FUNDAÇÃO ARMANDO ALVARES PENTEADO. **Desenvolvimento sustentável**. São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.faap.br/faculdades/economia/ciencias_economicas/semana_2007.asp>. Acesso em: 20 jan. 2011.

- 3 RIPPEL, R.; RIPPEL, V. C. L.; LIMA, J. F. de. Percepções genéricas sobre o crescimento populacional a demanda por energia e os padrões de consumo dos recursos ambientais atuais. In: ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDOS POPULACIONAIS, 15., 2006. Caxambu. **Resumos...** São Paulo: ABEP, 2006. Disponível em: <http://www.abep.nepo.unicamp.br/encontro2006/docspdf/ABEP2006_450.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2011.

- 4 VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of fuel cells**: fundamentals, technology, and applications. Chichester: Wiley, 2003.

- 5 SRINIVASAN, S. **Fuel cells**: from fundamentals to applications. New York: Springer, 2006.

- 6 CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. **Chemphyschem**, v. 1, n. 4, p. 162-193, Dec. 2000.

- 7 BORUP, R.; MEYERS, J.; PIVOVAR, B.; KIM, Y. S.; MUKUNDAN, R.; GARLAND, N.; MYERS, D.; WILSON, M.; GARZON, F.; WOOD, D.; ZELENAY, P.; MORE, K.; STROH, K.; ZAWODZINSKI, T.; BONCELLA, J.; McGRATH, J. E.; INABA, M.; MIYATAKE, K.; HORI, M.; OTA, K.; OGUMI, Z.; MIYATA, S.; NISHIKATA, A.; SIROMA, Z.; UCHIMOTO, Y.; YASUDA, K.; KIMIJIMA, K. I.; IWASHITA, N. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 3904-3951, Oct. 2007.

- 8 LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, Mar. 2002.

- 9 KERRES, J. A. Development of ionomer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 185, n. 1, p. 3-27, Apr. 2001.

10 MA, Z. Q.; CHENG, P.; ZHAO, T. S. A palladium-alloy deposited nafion membrane for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 215, n. 1-2, p. 327-336, Apr. 2003.

11 CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J.O'M.; YEAGER, E. B.; KHAN, S. V. M.; WHITE, R. E. **Comprehensive treatise in electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1983.

12 ARENZ, M.; SCHMIDT, T. J.; WANDEL, K.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The oxygen reduction reaction on thin palladium films supported on a Pt(111) electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 9813-9819, 2003.

13 APPLEBY, A. J.; SAVY, M.; CARO, P. The role of transition element multiple spin crossover in oxygen-transport and electroreduction in porphyrin and phthalocyanine structures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 111, n. 1, p. 91-96. 1980.

14 ZHANG, T.; ANDERSON, A. B. Oxygen reduction on platinum electrodes in base: theoretical study. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 982-989, Dec. 2007.

15 MORCOS, I.; YEAGER, E. Kinetic studies of the oxygen peroxide couple on pyrolytic graphite. **Electrochimica Acta**, v. 15, p. 955-967, 1970.

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

17 DAMJANOVIC, A.; SEPA, D. B.; VOJNOVIC, M. V. New evidence supports the proposed mechanism for O₂ reduction at oxide free platinum-electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 24, n. 8, p. 887-889, 1979.

18 MUSTAIN, W. E.; PRAKASH, J. Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt-palladium electrocatalysts in acid media. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 28-37, 2007.

ARENZ, M.; SCHMIDT, T. J.; WANDEL, K.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The oxygen reduction reaction on thin palladium films supported on a Pt(111) electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 9813-9819, 2003.

20 FOURNIER, J.; LALANDE, G.; COTE, R.; GUAY, D.; DODELET, J. P. Activation of various Fe-based precursors on carbon black and graphite supports to obtain catalysts for the reduction of oxygen in fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 1,

p. 218-226, Jan. 1997.

21 GOJKOVIC, S. L.; GUPTA, S.; SAVINELL, R. F. Heat-treated iron(III) tetramethoxyphenyl porphyrin supported on high-area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction - i. Characterization of the electrocatalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 10, p. 3493-3499, Oct. 1998.

22 REEVE, R. W.; CHRISTENSEN, P. A.; DICKINSON, A. J.; HAMNETT, A.; SCOTT, K. Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 25-26, p. 4237-4250, 2000.

23 SCHMIDT, T. J.; PAULUS, U. A.; GASTEIGER, H. A.; ALONSO-VANTE, N.; BEHM, R. J. Oxygen reduction on $\text{Ru}_{1.92}\text{Mo}_{0.08}\text{SeO}_4$, Ru/carbon, and Pt/carbon in pure and methanol-containing electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 7, p. 2620-2624, July 2000.

24 VANTE, N. A.; TRIBUTSCH, H. Energy-conversion catalysis using semiconducting transition-metal cluster compounds. **Nature**, v. 323, p. 431-432, 1986.

25 PATTABIRAMAN, R. Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 153, n. 1-2, p. 9-20, May 1997.

26 GIACOMINI, M. T.; BALASUBRAMANIAN, M.; KHALID, S.; McBREEN, J.; TICIANELLI, E. A. Characterization of the activity of palladium-modified polythiophene electrodes for the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 5, p. A588-A593, May 2003.

27 LEE, K.; SAVADOGO, O.; ISHIHARA, A.; MITSUSHIMA, S.; KAMIYA, N.; OTA, K. Methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts based on Pd-3d transition metal alloys for direct methanol fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 1, p. A20-A24, 2006.

28 SAVADOGO, O.; LEE, K.; MITSUSHIMA, S.; KAMIYA, N.; OTA, K. I. Investigation of some new palladium alloys catalysts for the oxygen reduction reaction in an acid medium. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 7, n. 2, p. 77-83, Apr. 2004.

29 JUODKAZIS, K.; JUODKAZYTE, J.; SEBEKA, B.; STALNIONIS, G.; LUKINSKAS, A. Anodic dissolution of palladium in sulfuric acid: An electrochemical quartz crystal microbalance study. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 39, n. 9, p. 954-959, Sept. 2003.

- 30 LIU, H.; MANTHIRAM, A. Tuning the electrocatalytic activity and durability of low cost Pd70Co30 nanoalloy for oxygen reduction reaction in fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 5, p. 740-744, May 2008.
- 31 ANTOLINI, E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 14, p. 2995-3005, July 2003.
- 32 ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 3, p. 563-573, Feb. 2003.
- 33 SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic fept nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, Mar. 2000.
- 34 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; BLIN, B.; BEAUDOIN, B.; FIGLARZ, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub-micron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32-3, p. 198-205, Feb./Mar. 1989.
- 35 YAN, X. P.; LIU, H. F.; LIEW, K. Y. Size control of polymer-stabilized ruthenium nanoparticles by polyol reduction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 3387-3391, 2001.
- 36 VIAU, G.; FIEVET-VINCENT, F.; FIEVET, F. Nucleation and growth of bimetallic conical and spherical monodisperse particles in polyols. **Solid State Ionics**, v. 84, p. 259-270, 1996.
- 37 TOSHIMA, N.; WANG, Y. Preparation and catalysis of novel colloidal dispersions of copper noble-metal bimetallic clusters. **Langmuir**, v. 10, p. 4574-4580, 1994.
- 38 CHOW, G. M.; KURIHARA, L. K.; KEMNER, K. M.; SCHOEN, P. E.; ELAM, W. T.; ERVIN, A.; KELLER, S.; ZHANG, Y. D.; BUDNICK, J.; AMBROSE, T. Structural, morphological, and magnetic study of nanocrystalline cobalt-copper powders synthesized by the polyol process. **Journal of Materials Research**, v. 10, n. 6, p. 1546-1554, June 1995.
- 39 VIAU, G.; FIEVET-VINCENT, F.; FIEVET, F. Nucleation and growth of bimetallic conical and spherical monodisperse particles prepared in polyols. **Solid State Ionics**, v. 84, p. 259-270, 1996.
- 40 LU, P.; DONG, J.; TOSHIMA, N. Surface-enhanced raman scattering of a Cu/Pd alloy colloid protected by poly(n-vinyl-2-pyrrolidone). **Langmuir**, v. 15, p. 7980-7992, 1999.

- 41 BONET, F.; GRUGEON, S.; DUPONT, L.; URBINA, R. H.; GUERY, C.; TARASCON, J. M. Synthesis and characterization of bimetallic Ni-Cu particles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 172, p. 111-115, 2003.
- 42 ROYCHOWDHURY, C.; MATSUMOTO, F.; MUTOLO, P. F.; ABRUNA, H. D.; DISALVO, F. J. Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity of ptbi nanoparticles prepared by the polyol process. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 23, p. 5871-5876, Nov. 2005.
- 43 WANG, Y.; REN, J. W.; DENG, K.; GUI, L. L.; TANG, Y. Q. Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nanoclusters with small particle size in organic media. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 1622-1627, 2000.
- 44 SRA, A. K.; EWERS, T. D.; SCHAAK, R. E. Direct solution synthesis of intermetallic aucu and aucu₃ nanocrystals and nanowire networks. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 758-766, 2005.
- 45 ZHOU, Z. H.; WANG, S. L.; ZHOU, W. J.; WANG, G. X.; JIANG, L. H.; LI, W. Z.; SONG, S. Q.; LIU, J. G.; SUN, G. Q.; XIN, Q. Novel synthesis of highly active pt/c cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell. **Chemical Communications**, n. 3, p. 394-395, 2003.
- 46 ZHOU, W. J.; ZHOU, Z. H.; SONG, S. Q.; LI, W. Z.; SUN, G. Q.; TSIAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 2, p. 273-285, Nov. 2003.
- 47 LI, W. Z.; ZHOU, W. J.; LI, H. Q.; ZHOU, Z. H.; ZHOU, B.; SUN, G. Q.; XIN, Q. Nano-structured Pt-Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 7, p. 1045-1055, Mar. 2004.
- 48 VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Self-assembled fept nanocrystals with large coercivity: reduction of the fcc-to-11(0) ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, Aug. 2006.
- 49 LUO, J.; HAN, L.; KARIUKI, N. N.; WANG, L. Y.; MOTT, D.; ZHONG, C. J.; HE, T. Synthesis and characterization of monolayer-capped ptvfe nanoparticles with controllable sizes and composition. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 21, p. 5282-5290, Oct. 2005.

50 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, n. 10, p. 3111-3118, May 2010.

51 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, n. 7, p. 3146-3151, Feb. 2007.

52 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, n. 11, p. 6438-6445, May 2007.

53 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Dependence on composition of electronic properties and stability of Pt-Fe/C catalysts for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 21, p. 7255-7258, Nov. 2010.

54 CHEN, F. X.; ZHONG, Z. Y.; XU, X. J.; LUO, J. Z. Preparation of colloidal Pd nanoparticles by an ethanolamine-modified polyol process. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 6, p. 1517-1519, Mar. 2005.

55 LI, H. Q.; SUN, G. Q.; JIANG, Q.; ZHU, M. Y.; SUN, S. G.; XIN, Q. Preparation and characterization of Pd/C catalyst obtained in NH₃-mediated polyol process. **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 2, p. 641-649, Oct. 2007.

56 LI, H. Q.; SUN, G. Q.; LI, N.; SUN, S. G.; SU, D. S.; XIN, Q. Design and preparation of highly active Pt-Pd/C catalyst for the oxygen reduction reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 15, p. 5605-5617, Apr. 2007.

57 ZHANG, L.; LEE, K.; ZHANG, J. The effect of heat treatment on nanoparticle size and ORR activity for carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3088-3094, 2007.

58 WANG, R. F.; LIAO, S. J.; FU, Z. Y.; JI, S. Platinum free ternary electrocatalysts prepared via organic colloidal method for oxygen reduction. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 4, p. 523-526, Apr. 2008.

59 SAVADOGO, O.; LEE, K.; OISHI, K.; MITSUSHIMA, S.; KAMIYA, N.; OTA, K. I. New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 2, p. 105-109, Feb. 2004.

60 SAVADOGO, O.; VARELA, F. J. R. Palladium-alloy catalysts as ethanol tolerant cathodes for direct alcohol fuel cell applications. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 11, n. 2, p. 69-74, Apr. 2008.

61 FERNANDEZ, J. L.; WALSH, D. A.; BARD, A. J. Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M-Co (M : Pd, Ag, Au). **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 1, p. 357-365, Jan. 2005.

62 FERNANDEZ, J. L.; RAGHUVeer, V.; MANTHIRAM, A.; BARD, A. J. Pd-Ti and Pd-Co-Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 38, p. 13100-13101, Sept. 2005.

63 RAGHUVeer, V.; MANTHIRAM, A.; BARD, A. J. Pd-Co-Mo electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 48, p. 22909-22912, Dec. 2005.

64 WANG, W. M.; ZHENG, D.; DU, C.; ZOU, Z. Q.; ZHANG, X. G.; XIA, B. J.; YANG, H.; AKINS, D. L. Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 2, p. 243-249, May 2007.

65 MUSTAIN, W. E.; KEPLER, K.; PRAKASH, J. Investigations of carbon-supported CoPd₃ catalysts as oxygen cathodes in pem fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 3, p. 406-410, Mar. 2006.

66 TARASEVICH, M. R.; CHALYKH, A. E.; BOGDANOVSKAYA, V. A.; KUZNETSOVA, L. N.; KAPUSTINA, N. A.; EFREMOV, B. N.; EHRENBURG, M. R.; REZNIKOVA, L. A. Kinetics and mechanism of oxygen reduction reaction at CoPd system synthesized on XC72. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 21, p. 4455-4462, June 2005.

67 LI, X. W.; HUANG, Q. H.; ZOU, Z. Q.; XIA, B. J.; YANG, H. Low temperature preparation of carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6662-6667, Sept. 2008.

68 RAGHUVeer, V.; FERREIRA, P. J.; MANTHIRAM, A. Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 5, p. 807-814, May 2006.

69 WALSH, D. A.; FERNANDEZ, J. L.; BARD, A. J. Rapid screening of bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction in acidic media by scanning electrochemical microscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 6, p. E99-E103, 2006.

70 WANG, X. P.; KARIUKI, N.; VAUGHEY, J. T.; GOODPASTER, J.; KUMAR, R.; MYERS, D. J. Bimetallic pd-cu oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 155, n. 6, p. B602-B609, 2008.

71 SHAO, M. H.; SASAKI, K.; ADZIC, R. R. Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 11, p. 3526-3527, Mar. 2006.

72 TARASEVICH, M. R.; ZHUTAEVA, G. V.; BOGDANOVSKAYA, V. A.; RADINA, M. V.; EHRENBURG, M. R.; CHALYKH, A. E. Oxygen kinetics and mechanism at electrocatalysts on the base of palladium-iron system. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 15, p. 5108-5118, Apr. 2007.

73 SONG, S. Q.; WANG, Y.; TSIAKARAS, P.; SHEN, P. K. Direct alcohol fuel cells: a novel non-platinum and alcohol inert orr electrocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, n. 3-4, p. 381-387, Feb. 2008.

74 LI, B.; PRAKASH, J. Oxygen reduction reaction on carbon supported palladium-nickel alloys in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 6, p. 1162-1165, June 2009.

75 LI, B. A. S.; PRAKASH, J. A kinetic study of oxygen reduction reaction on palladium-nickel alloy surfaces. **ECS Transactions**, v. 6, n. 25, p. 139-144, 2008.

76 RAMOS-SANCHEZ, G.; YEE-MADEIRA, H.; SOLORZA-FERIA, O. PdNi electrocatalyst for oxygen reduction in acid media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 13, p. 3596-3600, July 2008.

77 ZHAO, J.; SARKAR, A.; MANTHIRAM, A. Synthesis and characterization of Pd-Ni nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 5, p. 1756-1765, Feb. 2010.

78 MUSTAIN, W. E.; KEPLER, K.; PRAKASH, J. CoPd_x oxygen reduction electrocatalysts for polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 5, p. 2102-2108, Jan. 2007.

79 TARASEVICH, M. R.; CHALYKH, A. E.; BOGDANOVSKAYA, V. A.; KUZNETSOVA, L. N.; KAPUSTINA, N. A.; EFREMOV, B. N.; EHRENBURG, M. R.; REZNIKOVA, L. A. Kinetics and mechanism of oxygen reduction reaction at CoPd system synthesized on XC72. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 21, p. 4455-4462, June 2006.

80 ZHANG, L. L. K.; ZHANG, J. Effect of synthetic reducing agents on morphology and orr activity of carbon-supported nano-Pd–Co alloy electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7964-7971, 2007.

81 LIU, H.; LI, W.; MANTHIRAM, A. Factors influencing the electrocatalytic activity of Pd_{100-x}Cox (0 < x < 50) nanoalloys for oxygen reduction reaction in fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 184-194, 2009.

82 WANG, X.; KARIUKI, N.; VAUGHEY, J. T.; GOODPASTER, J.; KUMAR, R.; MYERS, D. J. Bimetallic Pd–Cu oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, p. B602-B609, 2008.

83 KIMA, J.; PARKA, J. E.; MOMMAB, T.; OSAKA, T. Synthesis of Pd–Sn nanoparticles by ultrasonic irradiation and their electrocatalytic activity for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 3412-3418, 2009.

84 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, n. 2, p. 134-145, Jan. 2001.

85 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

86 LUKASZEWSKI, M.; CZERWINSKI, A. Dissolution of noble metals and their alloys studied by electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 589, n. 1, p. 38-45, Apr. 2006.

87 CONWAY, B. E.; JERKIEWICZ, G. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited h at pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H-2 evolution kinetics. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 25-26, p. 4075-4083, 2000.

88 ELLIS, P. J.; FAIRLAMB, I. J. S.; HACKETT, S. F. J.; WILSON, K.; LEE, A. F. Evidence for the surface-catalyzed suzuki–miyaura reaction over palladium nanoparticles: an operando xas study. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 1820-1824, 2010.

89 GRUNWALDT, J. M. C.; BAIKER, A. *In situ* extended x-ray absorption fine structure study during selective alcohol oxidation over Pd/Al₂O₃ in supercritical carbon dioxide. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 9916-9922, 2006.

90 YEH, Y. H. M. C.; LIU, R. S.; ASAKURA, K.; LO, M. Y.; PENG, Y. M.; CHAN, T. S.; LEE, J. F. Pd-C-Fe nanoparticles investigated by x-ray absorption spectroscopy as electrocatalysts for oxygen reduction. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 4030-4036, 2009.

91 ARENZ, M.; SCHMIDT, T. J.; WANDELT, K.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The oxygen reduction reaction on thin palladium films supported on a pt(111) electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 36, p. 9813-9819, Sept. 2003.