



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

INSTITUTO DE QUÍMICA

GABRIEL MARTINS DE ALVARENGA

Estudos da influência das interações metal-suporte no mecanismo de reação de oxidação de etanol em nanopartículas de Pd

Araraquara

2018

GABRIEL MARTINS DE ALVARENGA

Estudos da influência das interações metal-suporte no mecanismo de reação de oxidação de etanol em nanopartículas de Pd

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

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

Araraquara

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

A473e Alvarenga, Gabriel Martins de
Estudos da influência das interações metal-suporte no mecanismo de reação de oxidação de etanol em nanopartículas de Pd / Gabriel Martins de Alvarenga. – Araraquara : [s.n.], 2017
69 f. : il.

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

1. Catalisadores de paládio. 2. Etanol. 3. Semicondutores dopados. 4. Células à combustível. 5. Eletrocatalise. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Estudos da influência das interações metal-suporte no mecanismo de reação de oxidação de etanol em nanopartículas de Pd"

AUTOR: GABRIEL MARTINS DE ALVARENGA

ORIENTADORA: HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS

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



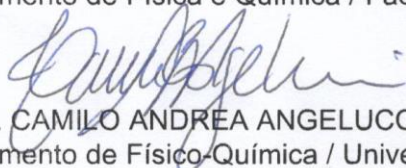
Prof^a. Dr^a. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. EDUARDO GONÇALVES CIAPINA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP - Guaratinguetá



Prof. Dr. CAMILO ANDREA ANGELUCCI

Departamento de Físico-Química / Universidade Federal do ABC - UFABC - Santo André

Araraquara, 22 de fevereiro de 2018

“O cientista não é o homem que fornece as verdadeiras respostas; é quem faz as verdadeiras perguntas”.

Claude Lévi-Strauss

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me capacitar em cada momento de dificuldade e me dar forças para enfrentar os desafios de cada dia com fé, esperança e saúde.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo – FAPESP, bela bolsa concedida (Processo 2016/05041-5).

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) pela infraestrutura oferecida para que fossem realizadas as medidas de espectroscopia de absorção de raios-X.

Ao Laboratório LNNano pela infraestrutura oferecida para que fossem realizadas as medidas de XPS.

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

À minha orientadora, Hebe de las Mercedes Villullas, por toda paciência e dedicação inestimável durante o período de desenvolvimento deste trabalho, através do seu exemplo me espelho a buscar e melhorar minhas habilidades profissionais, obrigado professora, foi através de seu exemplo e dedicação que pude entender o quanto é importante trabalharmos de forma séria e honesta para o aprimoramento da ciência no Brasil.

Aos meus amigos de laboratório, Irã, Muhammad, Ometto, Rosendo e Douglas que me auxiliaram de forma determinante em todo o desenvolvimento deste trabalho, e também por toda a paciência e dedicação para contornar os problemas encontrados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus queridos amigos, Weslei, Renan, Naira e Douglas, por todos os momentos que compartilhei de suas alegrias, preocupações, certezas e incertezas. Agradeço por terem contribuído de forma inestimável às memórias felizes, as quais farei questão de guardar com saudosismo e alegria em meu coração.

À minha esposa, conselheira, amiga e eterna namorada Danielle, por me proporcionar os melhores dias de minha vida ao seu lado, por sempre estar ao meu lado tanto nos momentos de tristeza quanto nos momentos de alegria, meu amor, muito obrigado por alegrar todos os dias de minha vida através de sua companhia, o seu sorriso é o combustível para eu me manter firme caminhando.

Ao meu pai Miguel, por me ensinar que um sorriso sincero é sempre a chave para que o dia que vivemos decorra de forma mais tranquila e serena, obrigado pai, por tirar risadas de mim, mesmo quando o dia não foi tão bom.

À minha mãe Célia, por me motivar todos os dias de minha vida através de seu exemplo de esforço e integridade, pelos conselhos que sempre me fizeram ver uma mesma situação sob diferentes ângulos e perspectivas, obrigado mãe, sua sabedoria me motiva buscar a cada dia ampliar mais meus horizontes.

À minha Irmã Mariana, por alegrar os vários finais de semana que voltei à Franca para visitar meus familiares, talvez você não saiba Mah, mas a sua forma de expressar seus sentimentos é algo que guardarei para sempre em meu coração.

Aos meus avós, Divina e José, por estarem sempre incentivando a nunca desistir de meus sonhos, assim como também por sempre me mostrarem o mundo sob uma perspectiva da qual eu nunca imaginei enxergar um dia.

Aos meus padrinhos, Nely e Valtemir, por sempre estarem presentes em todos os momentos importantes de minha vida, dando apoio e muita alegria em minha trajetória.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo da influência na oxidação de etanol da adição de óxido de estanho dopado com antimônio ($\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ – ATO) em diferentes proporções ao suporte de nanopartículas de Pd. O método de síntese utilizado foi o método de transferência de fases e as nanopartículas foram suportadas sobre uma mistura C-óxido. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). As áreas ativas de Pd foram determinadas a partir da carga de redução de uma monocamada de PdO obtida a partir de curvas de voltametria cíclica. A caracterização eletroquímica foi feita por voltametria cíclica em meio alcalino e a atividade catalítica para a oxidação eletroquímica de etanol foi avaliada por cronoamperometria em solução alcalina contendo o álcool. Medidas espectro-eletroquímicas (FTIR) foram realizadas a fim de determinar os produtos e intermediários de reação para a oxidação do etanol em diferentes potenciais. De forma geral, observou-se que o método de transferência de fases é um bom método para a síntese das nanopartículas de Pd, uma vez que as imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram partículas de Pd homogêneas distribuídas e com estreita faixa de tamanhos. Observou-se que a adição de ATO ao suporte promove mudanças no preenchimento da banda 4d do Pd, mas sem que haja variações na proporção de Pd^0 e óxidos de Pd ou qualquer deslocamento na energia de ligação dos sinais de Pd 3d nos espectros de XPS. Além disso, os resultados evidenciam que a densidade de corrente de oxidação de etanol tem uma forte correlação com a ocupação eletrônica da banda 4d do Pd. A análise dos espectros de FTIR mostrou que a adição de ATO ao suporte das nanopartículas de Pd leva à formação de $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_2$ em potenciais mais baixos do que para o material de referência Pd/C. O estudo também mostrou um decaimento da atividade catalítica para conteúdo de óxido no suporte acima de 40% e quando as nanopartículas foram suportadas diretamente sobre ATO. Os resultados dos estudos realizados para catalisadores Pd/C-ATO foram comparados com dados obtidos para nanopartículas de Pd suportadas em misturas C- TiO_2 . A adição de TiO_2 mostrou efeitos similares aos do ATO nas propriedades eletrônicas do Pd e nos espectros de XPS para Pd 3d. A atividade catalítica para a oxidação de etanol dos materiais Pd/C- TiO_2 mostrou tendências similares às observadas para os catalisadores contendo ATO, mas nos espectros de FTIR não foi observada formação de CO_2 .

Palavras-chave: nanopartículas de Pd, oxidação de etanol, óxido de estanho dopado com antimônio, interações metal-suporte, efeitos eletrônicos.

ABSTRACT

In this work, a study of the influence on ethanol oxidation of the addition of different amounts of antimony tin oxide ($\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ – ATO) to the support of Pd nanoparticles was performed. The synthesis procedure used was the phase transfer method and the nanoparticles were supported on a C-oxide mixture. Materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The Pd active areas were determined from the reduction charge of a PdO monolayer obtained from cyclic voltammetric curves. The electrochemical characterization was performed by cyclic voltammetry in alkaline medium and the catalytic activity for the electrochemical oxidation of ethanol was evaluated by chronoamperometry in alkaline solution containing alcohol. Spectro-electrochemical measurements (FTIR) were also performed in order to determine the products and reaction intermediates for the oxidation of ethanol at different potentials. In general, it was observed that the phase transfer method is a good procedure for the synthesis of Pd nanoparticles, for which transmission electron microscopy images showed homogeneously distributed Pd particles having a narrow range of sizes. It was observed that ATO addition to the support promotes changes in the occupation of the Pd 4d band, without variations in the proportion of Pd^0 and Pd oxides or shift in binding energy of XPS Pd 3d signals. Furthermore, results evidenced that the ethanol oxidation current density has a strong correlation with the electronic occupation of the Pd 4d band. The analysis of FTIR spectra showed that the addition of ATO to the support of Pd nanoparticles lead to the formation of $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_2$ at lower potentials than on the Pd/C reference material. This study also showed a decrease of catalytic activity for ATO contents above 40% and for Pd particles supported directly on ATO. The results of the studies carried out for Pd/C-ATO catalysts were compared with data obtained for Pd nanoparticles supported on C- TiO_2 mixtures. TiO_2 addition showed similar effects to those of ATO on the electronic properties of Pd and on XPD Pd 3d spectra. The catalytic activity for ethanol oxidation of Pd/C- TiO_2 materials showed trends similar to those observed for catalysts containing ATO, but no formation of CO_2 was observed in the FTIR spectra.

Keywords: Pd nanoparticles, ethanol oxidation, antimony tin oxide, metal-support interactions, electronic effects.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** - Vias de reação para a oxidação de etanol em meio ácido e básico propostas por Lai et al. Fonte: referência [10]. 18
- Figura 2** - Esquema do procedimento de preparação dos catalisadores.....24
- Figura 3** - (a) Difrátograma do catalisador Pd/C, (b) Ajuste de uma função pseudo-Voigt do pico [220].....28
- Figura 4** - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Pd/C e histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd.29
- Figura 5** - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Pd/C-ATO (30) em campo claro e campo escuro.....30
- Figura 6** - Espectros de absorção de raios X normalizados e coletados em diferentes pontos da amostra Pd/C. Inserida: região do pico de absorção ampliada. .31
- Figura 7** - Espectros de absorção de raios X normalizados dos catalisadores Pd/C e Pd/C-ATO. Inserida: região do pico de absorção ampliada.....31
- Figura 8** - Integrais das curvas Lorentzianas ajustadas ao espectro.32
- Figura 9** - (a) Espectros de XPS de alta resolução do sinal 3d do Pd para os catalisadores Pd/C e Pd/C-ATO (b) Comparação entre os espectros de alta resolução de XPS dos materiais Pd/C e Pd/C-ATO (40).....33
- Figura 10** - Curvas de voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} medidas entre 0,4V e diferentes limites de potencial superior (1,2 – 1,55 V) em solução saturada de argônio 0,5 M H_2SO_4 (primeiros ciclos).....34
- Figura 11** - Carga de redução de PdO contra o potencial limite superior.35
- Figura 12** - Curvas de voltametria cíclica para catalisadores Pd/C-ATO registradas em solução de KOH 0,1 M saturada de argônio a 50 mV s^{-1}36
- Figura 13** - Comparação de curvas de voltametria cíclica (primeiros ciclos) em solução de etanol 0,5M em KOH 0,1 M a 10 mV s^{-1}37
- Figura 14** - Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol em 0,6V obtidas por cronoamperometria. Inserida: densidade de corrente após 40 min de polarização.37
- Figura 15** - Densidade de corrente em função dos valores da integral da curva Lorentziana ajustada aos espectros de absorção de raios X da figura 7. ...38
- Figura 16** - Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais em solução 0,5 M de etanol em KOH 0,1 M (a) Pd/C-ATO (b) Pd/C. EB: 0,05V, 100 scans, 8cm^{-1}39

Figura 17 - Espectros obtidos após subtração do espectro obtido em potencial (E_{i-1}) do espectro coletado após aumentar o potencial em 0,1V (E_i) para o material Pd/C-ATO (40).	41
Figura 18 - Espectros obtidos após subtração do espectro obtido em potencial (E_{i-1}) do espectro coletado após aumentar o potencial em 0,1V (E_i) para o material Pd/C.	42
Figura 19 - Curvas de voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} medidas entre 0,4V e diferentes limites de potencial superior (1,0 a 1,60 V) em solução saturada de .argônio 0,5 M H_2SO_4 (primeiros ciclos) para o material Pd/C-ATO (40).	44
Figura 20 - Carga de redução de PdO contra o potencial limite superior para o material Pd/C-ATO(40).....	44
Figura 21 - Curvas de voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} medidas entre 0,4V e 1,45V em solução saturada de argônio 0,5 M H_2SO_4 (primeiros ciclos) para os materiais Pd/C e Pd/C-ATO.	45
Figura 22 - Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol em 0,6V obtidas por cronoamperometria. Inserida: densidade de corrente após 40 min de polarização.	46
Figura 23 - Curvas de voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} medidas entre 0,4V e 1,45V em solução saturada de argônio 0,5 M H_2SO_4 (primeiros ciclos) para os materiais Pd/C, Pd/C-ATO e Pd/ATO/C.	47
Figura 24 - (a) Curvas de voltametria cíclica para catalisadores Pd/C, Pd/C-ATO e Pd/ATO/C registradas em solução de KOH 0,1 M saturada de argônio a 50 mV s^{-1}	48
Figura 25 - Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol em 0,6V obtidas por cronoamperometria.	49
Figura 26 - Espectros de absorção de raios X normalizados dos catalisadores Pd/C e Pd/C-TiO ₂	51
Figura 27 - Espectros de XPS de alta resolução do sinal 3d do Pd para os catalisadores Pd/C, Pd/C-TiO ₂ (30) e Pd/C-TiO ₂ (40).	51
Figura 28 - Curvas de voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} medidas entre 0,4V e 1,45V em solução saturada de argônio 0,5 M H_2SO_4 (primeiros ciclos) para os materiais Pd/C e Pd/C-TiO ₂	52
Figura 29 - Curvas de voltametria cíclica para catalisadores Pd/C-TiO ₂ registradas em solução de KOH 0,1 M saturada de argônio a 50 mV s^{-1}	53
Figura 30 - Comparação de curvas de voltametria cíclica (primeiros ciclos) em solução de etanol 0,5 M em KOH 0,1 M a 10 mV s^{-1}	54

Figura 31 - Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol em 0,6V obtidas por cronoamperometria. Inserida: densidade de corrente após 40 min de polarização.	54
Figura 32 - Densidades de corrente obtidas em 40 minutos para os sistemas (a) C-TiO ₂ e (b) C-ATO.....	55
Figura 33 - Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol em 0,6V obtidas por cronoamperometria.	56
Figura 34 - (a) Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais em solução 0,5M de etanol em KOH 0,1M para o material Pd/C-TiO ₂ (30) (b) Espectros obtidos após subtração do espectro obtido em potencial (E_{i-1}) do espectro coletado após aumentar o potencial em 0,1V (E_i).....	57

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Principais poluentes veiculares e seus efeitos adversos à saúde humana...16
- Tabela 2** - Áreas ativas de paládio determinadas pela integração do pico de redução dos óxidos de Pd, em H_2SO_4 0,5 M, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para os materiais Pd/C e Pd/C-ATO.....35
- Tabela 3** - Áreas ativas de paládio determinadas pela integração do pico de redução dos óxidos de Pd, em H_2SO_4 0,5 M, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para os materiais Pd/C e Pd/C-ATO.....45
- Tabela 4** - Áreas ativas de paládio determinadas pela integração do pico de redução dos óxidos de Pd, em H_2SO_4 0,5 M, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para os materiais Pd/C, Pd/ATO/C e Pd/C-ATO.....47
- Tabela 5** - Áreas ativas de paládio determinadas pela integração do pico de redução dos óxidos de Pd, em H_2SO_4 0,5 M, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para os materiais Pd/C e Pd/TiO₂-C.....53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATO: Antimony Tin Oxide ($\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$)

DAFC: Direct Alcohol Fuel Cells

DEFC: Direct Ethanol Fuel Cells

DRX: Difractometria de Raios X

ERH: Eletrodo Reversível de Hidrogênio

EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure

FTIR: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change

PEMFC: Proton-Exchange Membrane Fuel Cell

SMSI: Strong Metal Support Interactions

TEM: Transmission Electron Microscopy

ToABr: Tetraoctylammonium bromide

XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure

XAS: X-ray Absorption Spectroscopy

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

SUMÁRIO

1	Introdução.....	15
1.1	O etanol como combustível	17
1.2	As vantagens da utilização de Pd em meio alcalino	18
1.3	Interações metal-suporte	19
2	Objetivo.....	22
2.1	Objetivos Específicos.....	22
3	Parte Experimental	23
3.1	Síntese dos catalisadores de Pd	23
3.2	Caracterização Física	25
3.3	Caracterização eletroquímica	26
3.4	Medidas Espectro-eletroquímicas.....	27
4	Resultados e Discussão	28
4.1	Catalisadores de Pd/C-ATO	28
4.1.1	Difração de raios X (DRX)	28
4.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão	29
4.1.3	Espectroscopia de absorção de raios X.....	30
4.1.4	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	33
4.1.5	Determinação da área ativa de Pd	34
4.1.6	Voltametrias cíclicas e atividade catalítica para oxidação de etanol.....	35
4.1.7	Espectroscopia de absorção no infravermelho	38
4.2	Nanopartículas de Pd suportadas no óxido antes da adição do pó de carbono (Sistema Pd/ATO/C)	47
4.3	Catalisadores de Pd/C-TiO ₂	50
4.3.1	Espectroscopia de absorção de raios X.....	50
4.3.2	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	51
4.3.3	Determinação da área ativa de Pd	52
4.3.4	Voltametrias cíclicas e atividade catalítica para oxidação de etanol.....	53
4.3.5	Espectroscopia de absorção no infravermelho	56
5	Conclusões	59
	Referências.....	62

Introdução

Segundo relatório elaborado pela Organização Mundial da Saúde em 2016 [1], a poluição atmosférica é responsável, anualmente, pela morte de cerca de 3 milhões de pessoas em todo mundo. Os dados também revelam que cerca de 90% das pessoas, em escala global, respiram um ar que não alcança os parâmetros mínimos de qualidade estabelecidos pela mencionada Organização.

Sabe-se que a queima de combustíveis fósseis em veículos é responsável pela emissão de diversos poluentes, dentre os quais podem se destacar como principais: CO_2 , CO, NO_x , SO_x , O_3 e material particulado.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são formados durante o processo queima de combustíveis fósseis, principalmente, pela reação entre N_2 e O_2 do ar favorecida pela alta temperatura no interior da câmara de combustão. Os óxidos de enxofre (SO_x) resultam da oxidação do enxofre presente nos combustíveis e são responsáveis pela maior parte do aumento da acidez da chuva. O monóxido de carbono (CO) é um gás extremamente tóxico, incolor e inodoro que resulta da queima incompleta de combustíveis. Durante o processo de queima do combustível ainda pode ser formado material particulado que resulta da combustão das frações mais complexas de hidrocarbonetos em condições de insuficiência de oxigênio e de tempo para que as reações ocorram, bem como a condensação de aerossóis e vapores. Dentre outros problemas, materiais particulados provocam diminuição da visibilidade, fenômeno facilmente observado nas grandes cidades, sobretudo nos dias frios de inverno quando ocorrem associados à presença de uma inversão térmica, que são extremamente prejudiciais ao tráfego em geral e, em particular, ao tráfego aéreo. O “smog” é formado quando há a condensação de vapor d’água em associação com poeira, fumaça e outros poluentes, o que dá um aspecto acinzentado ao ar. Também o aumento constante da temperatura média da Terra em consequência do aumento da concentração atmosférica de CO_2 , denominado efeito estufa, altera de forma determinante o clima.

Estes poluentes são responsáveis também por uma série de problemas relacionados à saúde humana, como também podem afetar o ambiente em que vivemos. A **tabela 1** relaciona os principais poluentes veiculares e os efeitos adversos à saúde humana.

Poluentes	Efeitos na saúde
CO	Redução da oxigenação no sangue, causando náuseas e intoxicação
NO _x	Problemas respiratórios
SO _x	Irritação nos olhos, problemas respiratórios e cardiovasculares
O ₃	Irritação nos olhos e problemas respiratórios (reação inflamatória nas vias aéreas)
Material Particulado	Asma, bronquite e câncer nos pulmões ao atingir os alvéolos pulmonares

Tabela 1 – Principais poluentes veiculares e seus efeitos adversos à saúde humana.

A utilização de fontes alternativas de energia torna-se crucial no atual cenário mundial tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista da sustentabilidade. Energias de fontes renováveis, como energia eólica, solar, geotérmica e das marés, vêm ganhando espaço na matriz energética em muitos países. Uma outra forma alternativa de gerar energia limpa é a conversão de energia química em eletricidade por meio de dispositivos eletroquímicos, como células a combustível e baterias.

As baterias são dispositivos de armazenamento de energia, sendo a energia disponível limitada pela quantidade de reagentes no seu interior. Diferentemente, as células a combustível são dispositivos de conversão de energia, a qual é produzida à medida que a célula é alimentada com o combustível [2,3].

O *Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation* do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC) [4] destaca o grande potencial das células a combustível no setor de transportes, que é responsável por uma grande parte das emissões de CO₂ e de partículas. Segundo o IPCC, o uso das células a

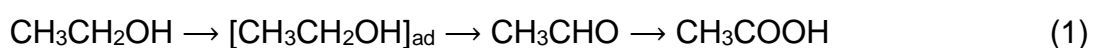
combustível permitiria uma redução substancial das emissões de CO₂ e da poluição do ar com material particulado. Por outro lado, também haveria ganhos significativos de eficiência já que a conversão de energia química em energia elétrica nas células a combustível é muito mais eficiente que a conversão nos sistemas térmicos convencionais. Por exemplo, nas condições típicas de operação de cada sistema, a eficiência teórica máxima de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio é próxima aos 90% enquanto nas máquinas térmicas esta eficiência não passa de 40% [5].

1.1 O etanol como combustível

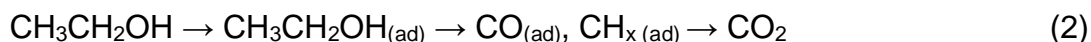
Energia elétrica para veículos e dispositivos portáteis pode ser obtida sem nenhuma emissão de poluentes utilizando H₂ como combustível. Energia com baixa ou nenhuma emissão de CO₂ também poderia ser produzida utilizando etanol como combustível nas chamadas Direct Ethanol Fuel Cells (DEFC) [6,7], mas esta possibilidade depende essencialmente do desenvolvimento de catalisadores muito mais eficientes para a reação de oxidação de etanol dos que estão disponíveis. As DEFCs são células de membrana trocadora de prótons (Proton-Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC) que utilizam como eletrólito uma membrana de Nafion [2,3].

O etanol pode ser classificado como um álcool de alta densidade energética (8,0 kWh kg⁻¹). Em temperatura ambiente é um combustível líquido, característica importante que facilita o armazenamento e distribuição para uso em veículos. Quando comparado com outros álcoois como, por exemplo, o metanol, o etanol é muito mais vantajoso pelo fato de ser menos tóxico e, principalmente, porque pode ser produzido em grandes quantidades através da fermentação da biomassa [8].

As etapas mais importantes do processo de eletrooxidação de etanol são a adsorção da molécula do álcool na superfície do catalisador, a formação de intermediários adsorvidos, a adsorção de espécies oxigenadas e a reação entre estas espécies oxigenadas e os intermediários adsorvidos. Atualmente, há consenso em relação à oxidação de etanol ocorrendo através de vias paralelas. Na via denominada C2 não há quebra da ligação C-C e, em meio ácido [9], envolve a oxidação parcial do etanol a acetaldeído (CH₃CHO) e ácido acético (CH₃COOH)



na via denominada C1, ocorre a quebra da ligação C-C e se formam espécies intermediárias como CO e CH_x [10]. Estes fragmentos podem, subsequentemente, ser oxidados a CO₂



esta reação de oxidação completa ocorre em pequena proporção em alguns catalisadores, sendo o aumento da eficiência para produzir CO₂ um dos grandes desafios da catálise da oxidação eletroquímica do etanol [11,12].

Em meio alcalino, ocorreriam etapas paralelas equivalentes produzindo acetato e carbonato. O esquema de reação que compara as vias de reação em meios ácido e básico proposto por Lai et al. [10] é mostrado na **figura 1**.

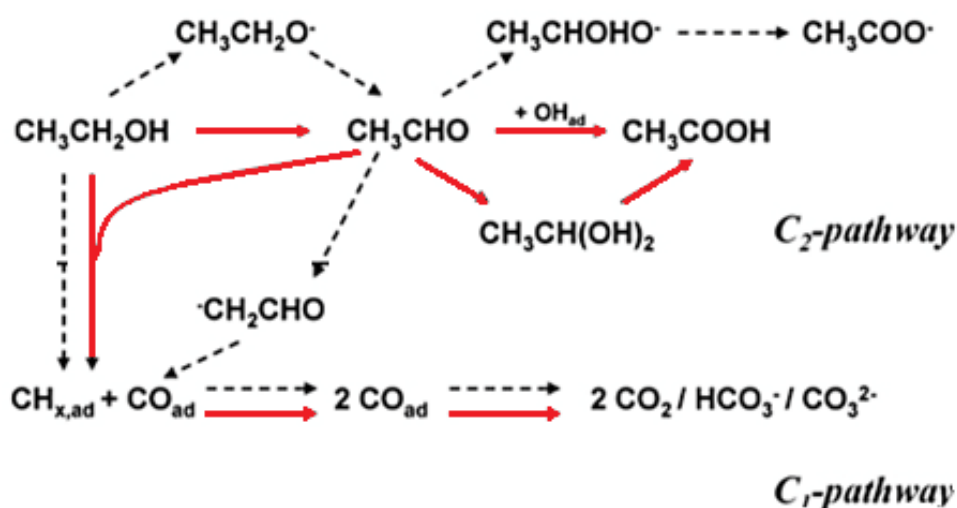


Figura 1 - Vias de reação para a oxidação de etanol em meio ácido e básico propostas por Lai et al. **Fonte:** adaptada da referência [10].

1.2 As vantagens da utilização de Pd em meio alcalino

Na última década, muitos estudos foram dedicados à oxidação de etanol e ao desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para a sua oxidação eletroquímica. A maioria destas pesquisas foi realizada em meio ácido devido ao desenvolvimento das células tipo PEM e envolveu principalmente catalisadores de Pt e ou ligas de Pt com metais de transição [11,13,14,15]. Com o progresso no desenvolvimento de membranas de troca iônica [16,17,18] melhoraram as perspectivas de converter energia química em energia elétrica oxidando álcoois nas células denominadas Direct

Alcohol Fuel Cells (DAFC) em meios alcalinos [19,20]. Consequentemente, houve um rápido crescimento do número de estudos da reação de oxidação de etanol em meio básico [10,21,22]. O meio alcalino é vantajoso porque alguns metais que não são estáveis em meio ácido apresentam boa estabilidade em meio básico. Além disso, estudos publicados mostraram que a cinética das reações de oxidação de metanol e etanol em meio básico é mais rápida, e menores potenciais do que em meio ácido são necessários para remover intermediários de reação que envenenam a superfície, por exemplo, CO adsorvido, devido à alta concentração de hidroxilas no meio [23].

O aumento dos estudos voltados às reações em meio alcalino também impulsionou a pesquisa visando substituir os catalisadores baseados em Pt por catalisadores baseados em outros metais mais baratos e abundantes. Uma das alternativas mais promissoras é a utilização de catalisadores de Pd, que em meio ácido é inativo para a oxidação de álcoois, mas em meio alcalino tem atividade superior à da Pt [24]. Muitos estudos da oxidação de etanol em catalisadores baseados em Pd foram publicados, sendo a abordagem mais utilizada a combinação de Pd com metais de transição como, por exemplo, Ru [25,26,27], Ni [28,29], Cu [30,31] e Ag [32]. Artigos de revisão foram publicados nos últimos dois anos [33,34].

1.3 Interações metal-suporte

Na década de 70, estudos da adsorção de H₂ e CO sobre metais nobres suportados sobre TiO₂ revelaram a existência de interações entre as partículas de metais nobres e os óxidos utilizados como suporte [35], que foram denominadas “strong metal support interactions” (SMSI). Em um primeiro momento, os autores consideraram que estas interações poderiam ser devidas à formação de ligações entre o metal nobre e os átomos de titânio ou até mesmo à formação de um composto intermetálico. Vários outros estudos destas interações metal-suporte foram logo realizados [36,37,38,39] e outras interpretações passaram a ser consideradas como, por exemplo, que haveria uma correlação entre as SMSI com a redutibilidade de óxidos de metal de transição [36] e que as interações poderiam envolver as vacâncias de oxigênio nos óxidos [39]. Posteriormente, o aumento na atividade catalítica também foi atribuído a efeitos eletrônicos [40,41,42]. A transferência de carga entre o óxido de metal de transição e as nanopartículas de Pt alteraria o nível de Fermi do

metal que, por sua vez, poderia ter um impacto significativo nas energias de adsorção na superfície do catalisador [43,44].

Os efeitos dos óxidos de metais de transição na atividade catalítica da Pt para a oxidação de metanol e etanol foram menos estudados que os efeitos da formação de ligas, mas alguns trabalhos já mostravam que óxidos produziam melhoras significativas da atividade para a oxidação de pequenas moléculas no começo da década passada [45,46,47]. Esta área mostrou um crescimento significativo na última década, mas a maioria dos estudos evidenciando que óxidos poderiam melhorar a atividade catalítica foi realizada em meio ácido e para nanopartículas de Pt e de ligas de Pt. Muitos resultados da influência de óxidos em eletrocatalise e em aplicações em células a combustível foram descritos em artigos de revisão [48,49,50,51].

A presença de grupos OH na superfície do óxido [52] foi, na maioria das vezes, associada aos efeitos dos óxidos de metais de transição, argumentando que favoreceria a cinética da reação ao promover a oxidação de intermediários de reação. Embora poucos trabalhos reportem estudos das propriedades eletrônicas do metal nobre, estudos recentes envolvendo nanopartículas de Pt suportadas em híbridos contendo carbono e diferentes óxidos de metais de transição (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MoO_3 e WO_3) mostraram que as interações metal-suporte alteram as propriedades eletrônicas da Pt, o que influencia a atividade catalítica para a eletrooxidação de etanol em meio alcalino [53]. Outros trabalhos também mostraram efeitos dos óxidos nos suportes na atividade da Pt para oxidar metanol e etanol em meio alcalino. As publicações mais relevantes dos últimos dois anos foram recentemente discutidas em um artigo de revisão [54].

De forma geral, a utilização de óxidos de metais de transição como componente do suporte também é vista como vantajosa uma vez que os óxidos são baratos, facilmente incorporados aos catalisadores e mais estáveis que o carbono frente à dissolução, o que também pode auxiliar na inibição da degradação dos catalisadores.

Embora o número de artigos publicados sobre os efeitos da adição de óxidos de metais de transição na atividade catalítica para oxidar metanol e etanol não seja tão elevado como para os catalisadores de Pt ou ligas de Pt, já foram reportados na literatura aumentos significativos da atividade para catalisadores de Pd contendo TiO_2 [55,56,57,58,59,60], CeO_2 [60,61,62,63], SnO_2 [60,64] e outros óxidos [65,66,67,68,69].

Estudos da influência do óxido de estanho dopado com antimônio ($\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ – ATO) são relativamente escassos. Os efeitos do ATO na atividade de nanopartículas de Pt foram investigados para a eletrooxidação de álcoois [70,71,72,73] e para redução de oxigênio [74,75,76]. Para catalisadores de Pd foram publicados somente estudos da influência do ATO na atividade para a redução de peróxido de hidrogênio [77] e para a oxidação de ácido fórmico [78].

2 Objetivo

Determinar a influência do óxido de estanho dopado com antimônio ($\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ – ATO) na reação da oxidação de etanol em nanopartículas de Pd suportadas em híbridos C-ATO contendo diferentes quantidades de óxido através de estudos sistemáticos das propriedades eletrônicas do metal, dos desempenhos catalíticos e da distribuição de produtos de reação em catalisadores.

2.1 *Objetivos Específicos*

- Preparar catalisadores na forma de nanopartículas de Pd suportadas em híbridos C-ATO contendo diferentes quantidades de ATO;
- Caracterizar a estrutura por difratometria de raios X (DRX) e a distribuição das partículas nos suportes por microscopia eletrônica de transmissão (TEM);
- Avaliar os efeitos das interações do Pd com o suporte na ocupação eletrônica da banda 4d por absorção de raios X (XAS) e na distribuição de espécies com distintos estados de oxidação por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS);
- Avaliar o desempenho eletrocatalítico para a oxidação de etanol em meio alcalino através de técnicas eletroquímicas convencionais (voltametria cíclica e cronoamperometria);
- Identificar os produtos e intermediários de reação para a oxidação de etanol através de estudos espectroeletróquímicos (FTIR in situ);
- Comparar o comportamento dos catalisadores Pd/C-ATO com a de catalisadores em suportes híbridos contendo TiO_2 (C- TiO_2);
- Analisar as implicações dos resultados obtidos no que diz respeito aos efeitos das interações metal-suporte no mecanismo da reação de oxidação de etanol.

3 Parte Experimental

3.1 Síntese dos catalisadores de Pd

Todas as vidrarias utilizadas na síntese das nanopartículas foram extensivamente lavadas primeiramente com uma solução de KOH em etanol. Posteriormente as vidrarias foram enxaguadas e lavadas com solução de H₂SO₄ e HNO₃ (1:1 em volume).

As nanopartículas de Pd foram preparadas utilizando um sistema líquido contendo duas fases, uma aquosa e uma orgânica [79]. O método baseia-se na transferência dos precursores metálicos do meio aquoso para um meio orgânico utilizando um reagente que possa formar um complexo com os cátions metálicos e promover a sua transferência da fase aquosa para a fase orgânica, onde o metal é posteriormente reduzido para formar as nanopartículas. Este método foi modificado em nosso laboratório incluindo a utilização de ácido oleico e oleilamina como agentes protetores a fim de evitar que as partículas metálicas se aglomerem.

O brometo de tetraoctil amônio (ToABr) é um sal que em meio orgânico dissocia-se formando espécies tetraoctil amônio capazes de complexar os cátions do precursor permitindo que passem da solução aquosa para a fase orgânica. Uma vez que o processo de complexação é completo toda a carga metálica transfere-se da fase aquosa para a fase orgânica. Depois da transferência dos íons metálicos, se adiciona um agente redutor para formar as nanopartículas.

Neste trabalho, os catalisadores Pd/C-ATO foram preparados utilizando o procedimento descrito a seguir. Uma alíquota de 6,26 mL de solução aquosa de PdCl₂ (0,03 M) foi adicionada a uma solução contendo o agente de transferência de fase (brometo de tetraoctilamônio - ToABr) em tolueno (0,4562 g de ToABr em 16,7 mL de tolueno). Após vigorosa agitação por 2 horas, a fase aquosa foi separada do sistema bifásico e descartada. Os agentes protetores foram adicionados subsequentemente (50 µL de ácido oleico e 54 µL de oleilamina). Para reduzir os íons de Pd²⁺, foram adicionados lentamente 9,4 mL de uma solução NaBH₄ 0,2 M e então o sistema foi deixado sob agitação por 12 horas.

Os suportes híbridos foram preparados misturando pó de carbono (Vulcan XC-72) com diferentes quantidades de óxido de estanho dopado com antimônio (Aldrich, Sb₂O₅/SnO₂ – ATO; 7–11% Sb₂O₅, tamanho de partícula <50 nm). Suspensões dos

pós nanométricos de carbono e ATO em isopropanol foram preparadas separadamente, mantidas em um banho ultrassônico durante 10 minutos, e logo misturadas para obter os híbridos C-ATO. Os suportes foram preparados inicialmente com 20, 30 e 40 % de ATO.

Devido ao fato das propriedades de superfície assim como também os efeitos eletrônicos serem importantes em eletrocatalise, a fim de avaliar a influência do suporte na atividade para a reação de eletrooxidação de etanol é indispensável garantir que a única diferença entre os catalisadores seja a quantidade de óxido no suporte. Logo, os catalisadores foram preparados com idênticas quantidades de nanopartículas de Pd, sendo que cada suporte foi misturado com idênticas frações da mesma suspensão coloidal de Pd. O procedimento de síntese é esquematizado na **figura 2**.

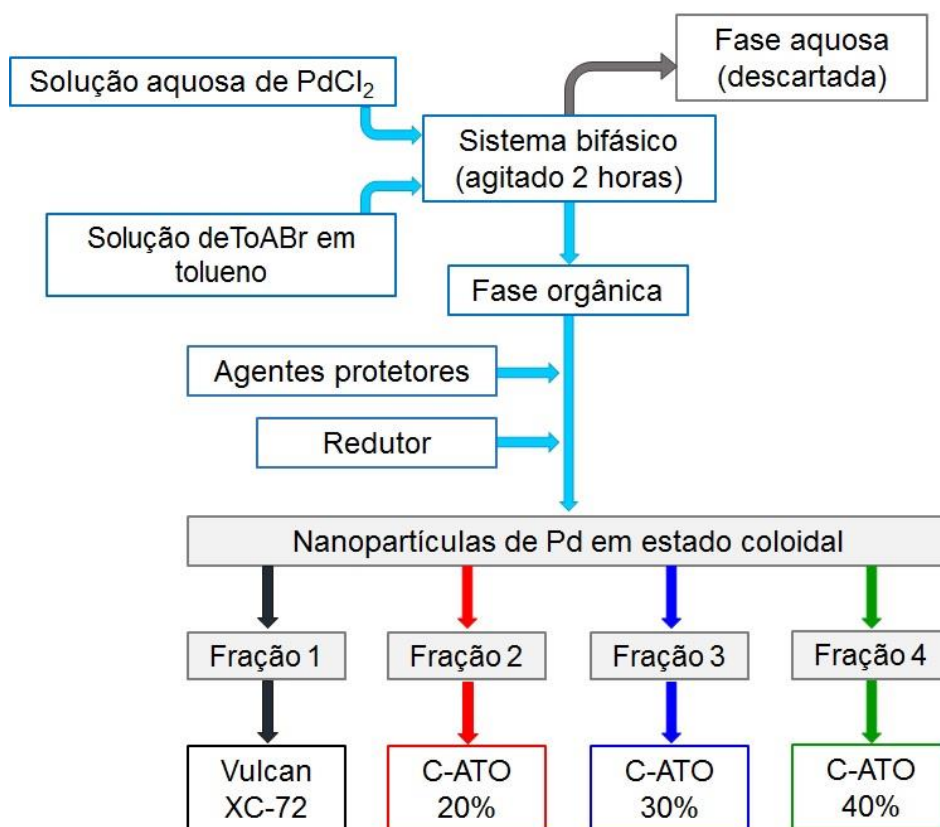


Figura 2 - Esquema do procedimento de preparação dos catalisadores.

Depois de adicionar as porções da suspensão coloidal de Pd às suspensões dos diferentes suportes, as misturas permaneceram sob agitação por mais 12 horas. Todos os catalisadores foram preparados contendo 20% de Pd em massa. Um

material de referência Pd/C foi preparado com uma das frações da mesma suspensão coloidal de nanopartículas de Pd. Posteriormente, os materiais foram filtrados e lavados exaustivamente com etanol, acetona, tolueno e clorofórmio. A ordem de lavagem permitiu que inicialmente, utilizando-se etanol e acetona, fossem removidos traços de ToABr e agente redutor que poderiam vir a restar na fase orgânica. As etapas da lavagem com tolueno e clorofórmio foram realizadas a fim de remover os agentes protetores (ácido oleico e oleilamina), os quais são solúveis em ambos os solventes [80]. Após esta sequência de lavagens, o catalisador foi dispersado em uma solução diluída de KOH em etanol (5 mM), sendo a dispersão mantida em banho de ultrassom por 40 minutos. Após filtração, o procedimento de limpeza foi concluído lavando-se os catalisadores novamente com etanol, acetona e água. Todos os materiais foram secos a uma temperatura de 70°C em ar.

Os mesmos processos de síntese foram utilizados na segunda parte deste trabalho para preparar materiais Pd/C-ATO com 10 e 50 % de ATO e catalisadores Pd/C-TiO₂ (Aldrich TiO₂, tamanho de partícula < 21 nm) com diferentes porcentagens de óxido no suporte (20, 30 e 40% de TiO₂ em massa).

3.2 Caracterização Física

Os difratogramas de raios X foram medidos em um difratômetro modelo Rigaku DMax 2500 PC, a uma velocidade de varredura de 2° min⁻¹ e utilizando-se radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), em uma faixa de 2 θ de 20-100 graus. Também foram coletados dados no modo “step scan” (intervalos de 0,02° sendo 5 s/intervalo) na faixa de 2 θ de 60-80 graus. As medidas de Microscopia de Transmissão Eletrônica foram realizadas com um instrumento FEI TECNAI G² F20 HRTEM.

As propriedades eletrônicas foram estudadas por meio de medidas de espectroscopia de absorção de raios X na região da borda L₃ do Pd (3173 eV) na linha SXS (Tender X-Ray Absorption Spectroscopy) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os experimentos foram realizados sob condições de vácuo utilizando-se um monocromador de InSb(111) e calibrando a energia com uma chapa de Mo. A resolução em energia dos espectros coletados foi de 2,2 eV. A fim de determinar a reprodutibilidade das medidas, os espectros foram registrados em três regiões diferentes de cada amostra.

As medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram realizadas no LNNano utilizando um equipamento K-Alpha da Thermo Scientific. Os espectros foram coletados utilizando radiação monocromática Al K α (1486,7 eV) e com passo de energia de 30 eV.

3.3 Caracterização eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos, utilizando-se como eletrodo de referência um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e um fio de platina platinizado como contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma camada ultrafina de catalisador (28 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de Pd) obtido depositando 10 μL de uma tinta de catalisador sobre um disco de carbono vítreo previamente polido (0,196 cm^{-2} de área). A tinta dos catalisadores foi preparada dispersando-se 2,9 mg de catalisador em 1 mL de álcool isopropílico e 15 μL de solução de Nafion (Aldrich, 5 % em massa de Nafion em solução de álcoois e água). A mistura foi mantida em um banho ultrassônico por 10 minutos em potência mínima. Determinada quantidade da suspensão obtida foi então depositada sobre o eletrodo de carbono vítreo, o qual foi seco em temperatura ambiente.

A área de Pd eletroquimicamente ativa foi determinada utilizando a carga do pico de redução de uma monocamada de PdO nas curvas de voltametria cíclica obtidas em meio ácido. Estes experimentos foram realizados com diferentes limites de potencial, a fim de determinar em qual potencial uma monocamada de óxido de paládio se completa [81,82].

Para determinar o comportamento geral e a atividade catalítica foram realizados experimentos de voltametria cíclica e de cronoamperometria em soluções alcalinas. Curvas de voltametria de oxidação de etanol e as medidas de cronoamperometria foram obtidas em uma solução desoxigenada contendo etanol na concentração de 0,5 M em KOH 0,1 M. Todos os experimentos foram realizados a 25°C.

3.4 Medidas Espectro-eletróquímicas

Os experimentos de FTIR *in situ* foram realizados em uma célula espectro eletróquímica de três eletrodos, utilizando-se uma janela de CaF₂. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho Nicolet modelo 6700 e, visando garantir que nenhuma espécie interferente estivesse presente na cuba interior do espectrômetro, todo o sistema foi constantemente purgado com ar pressurizado que previamente passou por compartimentos contendo zeólitas tipo X e Y, para a eliminação de H₂O, CO₂ e outros possíveis interferentes.

A tinta do catalisador foi depositada em um eletrodo de ouro previamente polido (carga de Pd de 8 µg cm⁻²), o qual foi colocado contra uma janela óptica de CaF₂, formando uma fina camada de eletrólito. Uma folha de ouro em forma de anel foi utilizada como contra eletrodo e um eletrodo reversível de hidrogênio foi utilizado como eletrodo de referência. O espectro base foi coletado em 0,050V. Os dados são apresentados em termos da mudança relativa de refletividade ($\Delta R/R$) obtida através da seguinte relação:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{ES} - R_{EB}}{R_{EB}} \quad (3)$$

onde R_{ES} é o espectro coletado para amostra no potencial (ES) e R_{EB} é o espectro coletado para o espectro base (EB).

4 Resultados e Discussão

4.1 Catalisadores de Pd/C-ATO

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

Uma vez que todas as frações da suspensão coloidal de Pd foram igualmente divididas entre todos os materiais estudados, somente o material de Pd/C foi escolhido para a análise de difratometria de raios X, visto que o tamanho de cristalito, assim como também o parâmetro de rede são os mesmos para todos os materiais. Outra razão que também justifica a escolha do material Pd/C é o fato de que é possível evitar os sinais de interferência dos óxidos. O difratograma apresentado na **figura 3** mostra um sinal do carbono em torno de 25 graus e os sinais típicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) do Pd. Para os cálculos foi utilizado o pico de difração dos planos (220), já que o carbono do suporte não apresenta sinais nesta região de 2θ .

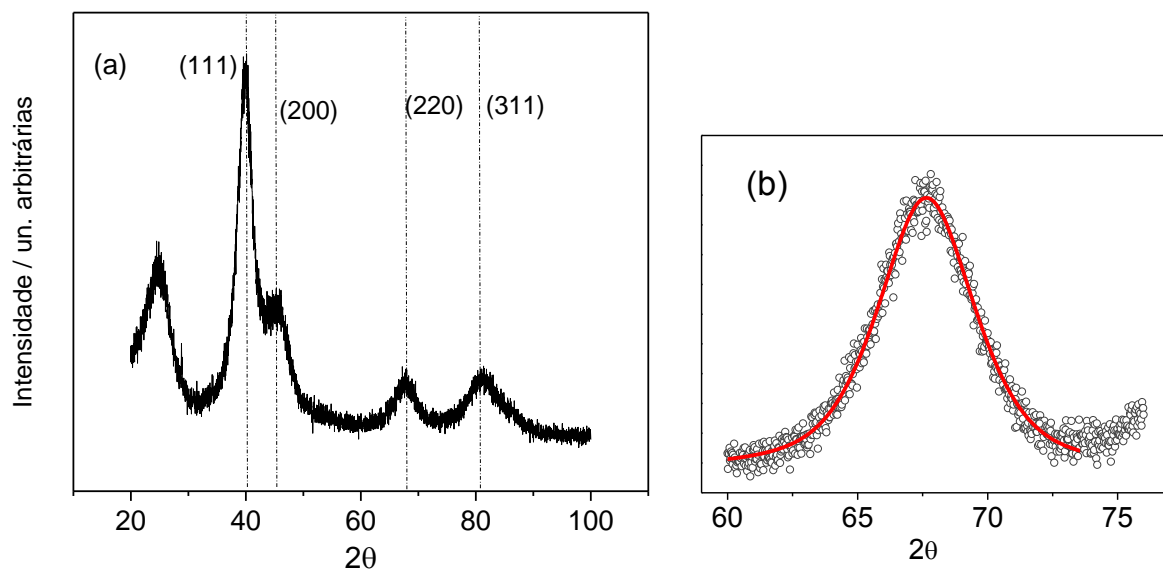


Figura 3 - (a) Difratograma do catalisador Pd/C, (b) Ajuste de uma função pseudo-Voigt do pico (220).

Uma função pseudo-Voigt foi ajustada ao pico difração para obter a sua posição e a largura na metade da altura. O diâmetro de cristalito (2,2 nm) foi estimado utilizando a equação de Scherrer [83]. O parâmetro de rede calculado (3,901 Å) é ligeiramente maior que o valor para paládio metálico (3,890 Å). A variação deste parâmetro de rede em partículas nanométricas, a qual pode ser explicada devido à

tensão residual [83], tem sido observada para óxidos [84] e metais puros como Ag, Au e Pt [85,86], e é comumente encontrado para ligas à base de Pd e Pd [87,88]. Ohba et al. [89] investigaram a expansão da rede de Pd à medida que o tamanho de partícula diminui por EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) e observaram que a distância Pd-Pd em partículas pequenas (< 3 nm) é maior em 2% do que para uma folha de Pd.

4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia de transmissão eletrônica mostraram nanopartículas de Pd com tamanho pequeno e bem distribuídas sobre o suporte de carbono. A **figura 4** mostra uma micrografia do catalisador Pd/C e o histograma de distribuição do tamanho das nanopartículas de Pd. O tamanho médio das nanopartículas foi $3,3 \pm 0,2$ nm.

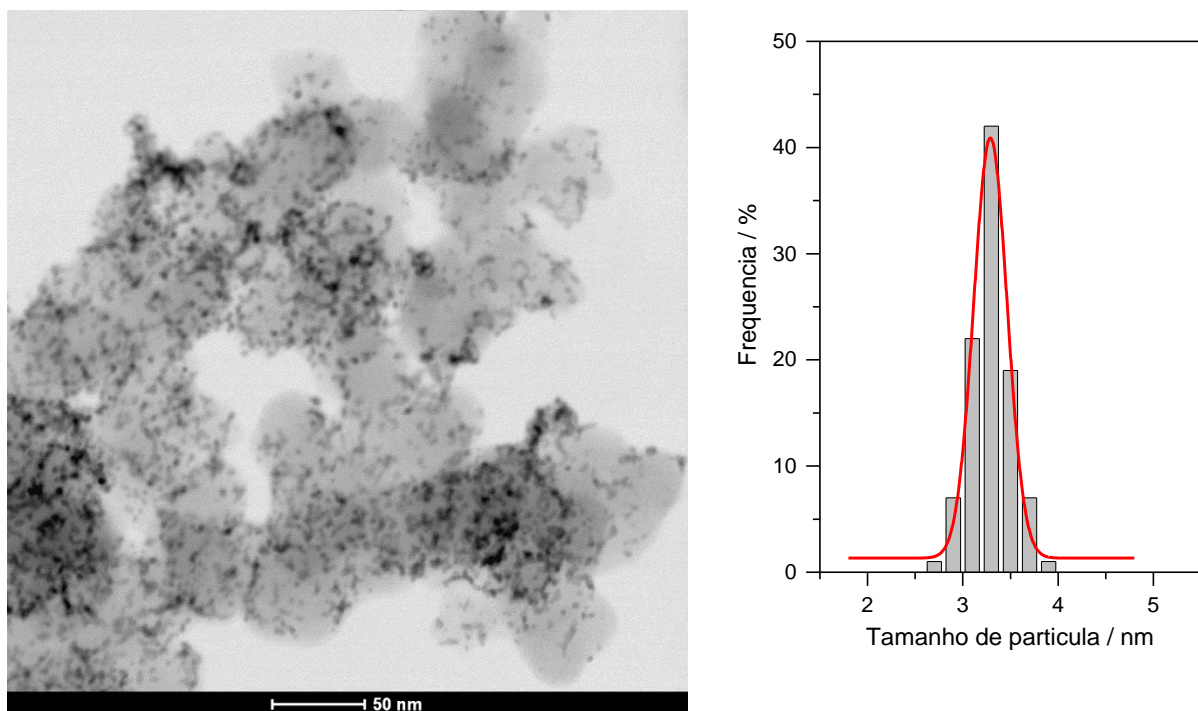


Figura 4 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Pd/C e histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd.

Estas análises também permitiram verificar a presença de nanopartículas de Pd sobre a superfície do óxido do suporte híbrido, como poder ser visualizado na **figura 5** que mostra micrografias em campo claro e campo escuro para o catalisador

Pd/C-ATO (30). Em campo claro, as partículas de óxido produzem uma imagem mais escura que o carbono e sua presença pode ser notada no centro e no canto superior direito das imagens.

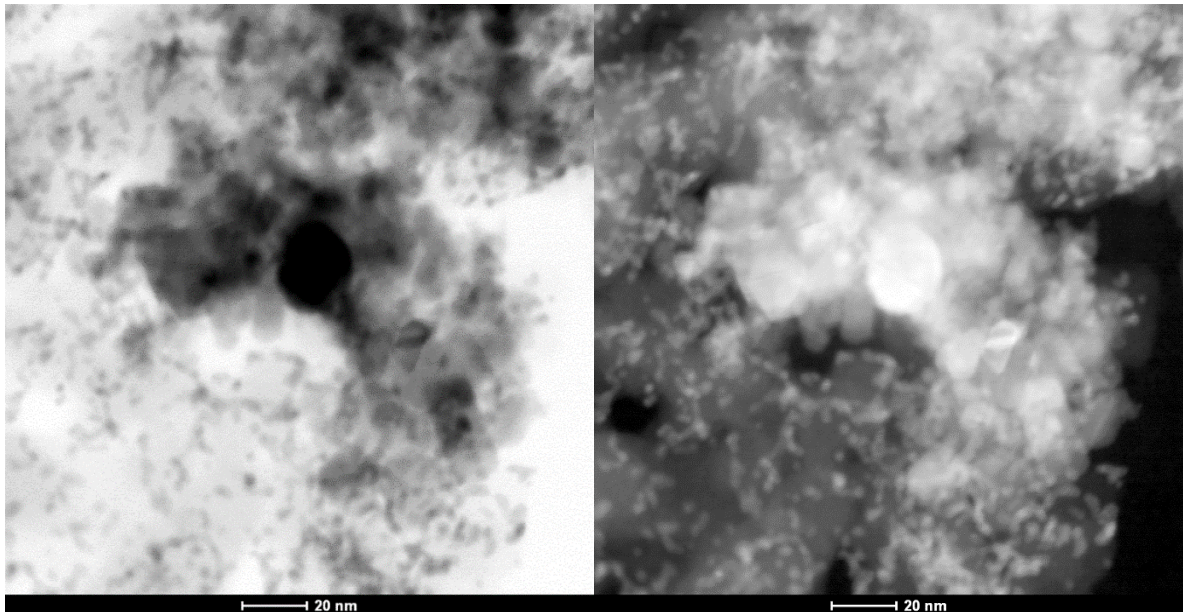


Figura 5 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Pd/C-ATO (30) em campo claro e campo escuro.

4.1.3 Espectroscopia de absorção de raios X

Os dados obtidos por espectroscopia de absorção de raios X (XAS) permitiram investigar a estrutura eletrônica dos catalisadores. No caso dos metais de transição, a absorção dos raios X promove a excitação dos elétrons dos orbitais 2p para os orbitais d não ocupados (4d para os metais de transição da segunda linha, como por exemplo o Pd). A consequência deste fenômeno é um pico de absorção chamado de borda de absorção. Portanto, medidas foram realizadas próximas à borda L_3 do Pd (3173 eV, referentes às transições $2p_{3/2} \rightarrow 4d$). Todos os espectros foram normalizados com o programa ATHENA [90].

Para todos os materiais, as medidas foram realizadas em três regiões diferentes da amostra. A **figura 6** mostra três espectros obtidos em distintas regiões da amostra de Pd/C indicando uma ótima reprodutibilidade destas medidas.

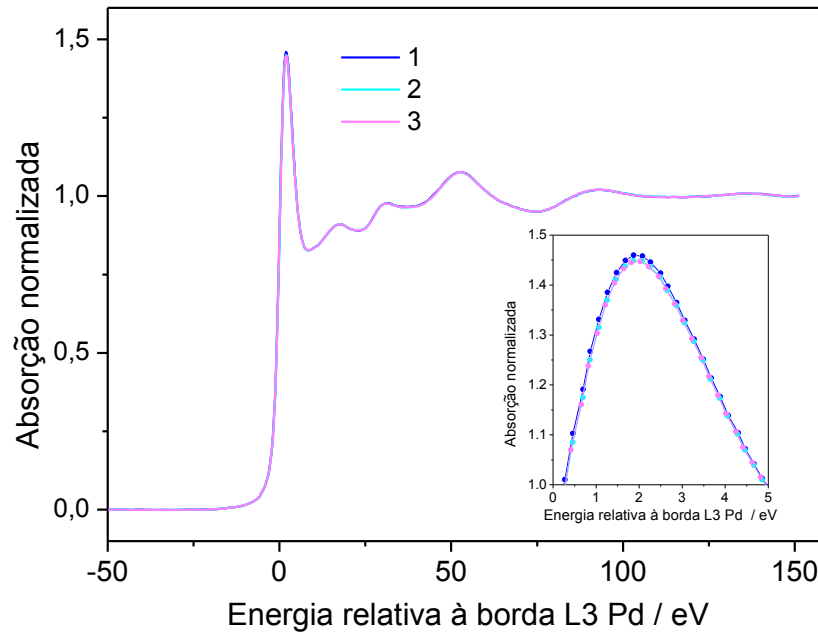


Figura 6 - Espectros de absorção de raios X normalizados e coletados em diferentes pontos da amostra Pd/C. Inserida: região do pico de absorção ampliada.

A **figura 7** mostra os dados de absorção de raios X para os catalisadores com diferentes quantidades de ATO no suporte, onde o gráfico inserido mostra a região do pico de absorção ampliada.

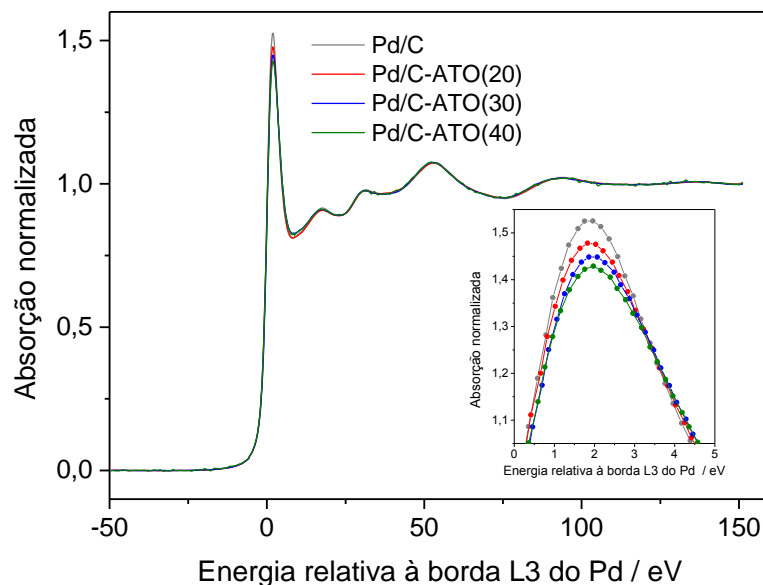


Figura 7 - Espectros de absorção de raios X normalizados dos catalisadores Pd/C e Pd/C-ATO. Inserida: região do pico de absorção ampliada.

A região XANES dos espectros foi tratada como proposto por Shukla et al. [91], ajustando às curvas de absorção de raios X uma curva Lorentziana combinada com uma curva arco tangente. A integração da curva Lorentziana permite uma comparação mais quantitativa da ocupação eletrônica da banda 4d do Pd (valores menores da integral indicam maior ocupação eletrônica [92]). Deste modo, a comparação entre os valores da integral da curva Lorentziana ajustada aos espectros permite avaliar comparativamente o efeito da adição de óxidos ao suporte de carbono nas propriedades eletrônicas do Pd.

Os resultados mostrados na **figura 8** evidenciam de forma clara que a ocupação eletrônica da banda 4d do Pd é maior para os catalisadores modificados com óxido (Pd/C-ATO) do que para o material Pd/C. Nota-se ainda que a influência nas propriedades eletrônicas está associada à quantidade de óxido que se adiciona ao suporte.

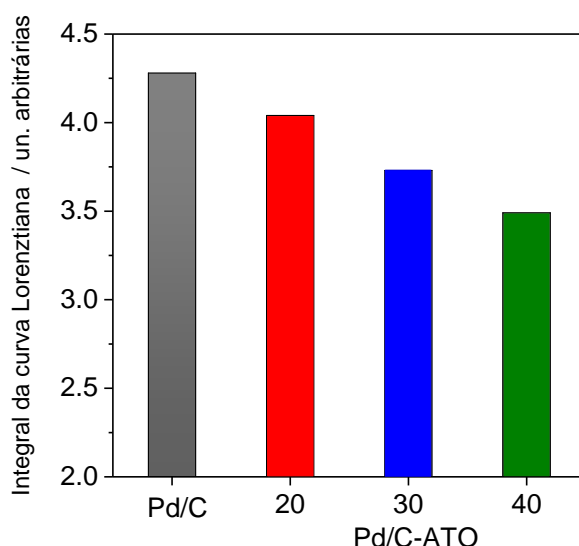


Figura 8 - Integrais das curvas Lorentzianas ajustadas ao espectro.

É importante relembrar que os catalisadores foram preparados com a mesma quantidade de nanopartículas de Pd provenientes da mesma síntese e, portanto, as diferenças nas propriedades eletrônicas dos materiais podem ser associadas somente com as diferenças dos suportes dos catalisadores. Em outras palavras, os dados revelam que as interações entre o metal e os suportes de C-ATO promovem a transferência eletrônica do suporte híbrido para as partículas de Pd que resulta na mudança da ocupação eletrônica da banda 4d do Pd.

4.1.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Os espectros de XPS foram medidos com o intuito de verificar se a presença de ATO no suporte poderia provocar mudanças na distribuição das espécies com diferentes estados de oxidação, ou seja, alterações na proporção de Pd metálico e seus óxidos.

Os espectros de alta resolução referentes ao sinal Pd 3d apresentados na **figura 9** mostram que os espectros do material de referência Pd/C e dos catalisadores Pd/C-ATO são basicamente iguais e que não há deslocamentos na posição dos picos atribuídos a Pd⁰, que aparecem nos mesmos valores de energia de ligação. Esse resultado indica que as interações metal-suporte não são fortes o suficiente para alterar as energias de orbitais mais internos e, portanto, a interação entre o ATO e as nanopartículas metálicas não é forte suficiente para alterar a distribuição das espécies com diferentes estados de oxidação. Resultados similares mostrando espectros de XPS idênticos apesar das diferenças observadas para as propriedades eletrônicas foram reportados recentemente para Pt suportada em híbridos C-óxido [53].

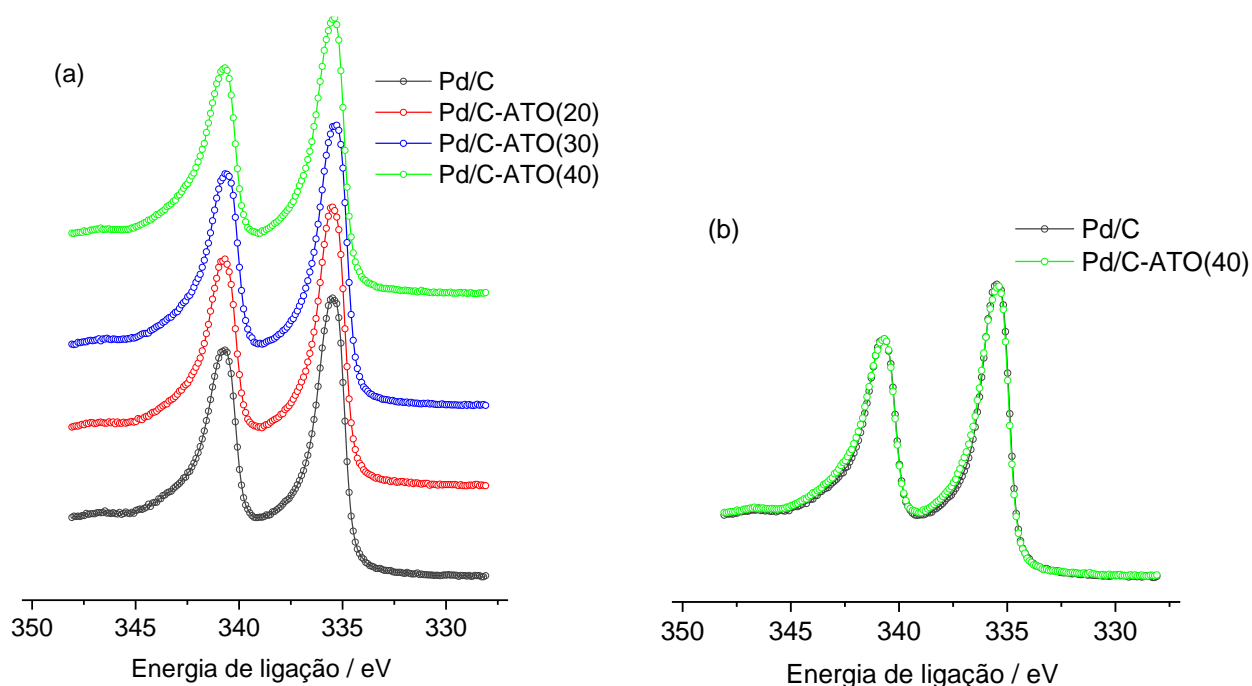


Figura 9 – (a) Espectros de XPS de alta resolução do sinal 3d do Pd para os catalisadores Pd/C e Pd/C-ATO (b) Comparação entre os espectros de alta resolução de XPS dos materiais Pd/C e Pd/C-ATO (40).

4.1.5 Determinação da área ativa de Pd

A carga de redução de uma monocamada de PdO obtida a partir de curvas de voltametria cíclica foi utilizada para avaliar a área eletroquimicamente ativa de Pd.

A área eletroquimicamente ativa de um catalisador é uma propriedade do material e não dependente do eletrólito. Logo, todos os experimentos foram realizados em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada em argônio, visto que o procedimento já é bem conhecido para soluções ácidas [81], onde os processos de oxidação/redução são mais bem definidos do que em meio alcalino.

Para determinar o potencial correspondente à formação de uma monocamada de PdO, as curvas de voltametria cíclica foram medidas entre 0,4 V e um potencial limite superior que foi variado de 1,2 até 1,55 V (**figura 10**). A fim de evitar perdas cumulativas de carga devidas à dissolução de Pd, as voltametrias cíclicas para cada limite de potencial superior foram feitas com uma nova camada ultrafina de catalisador. Pode-se notar que a excelente correlação entre as curvas mostradas na **figura 10** demonstra a boa reprodutibilidade no preparo da camada ultrafina.

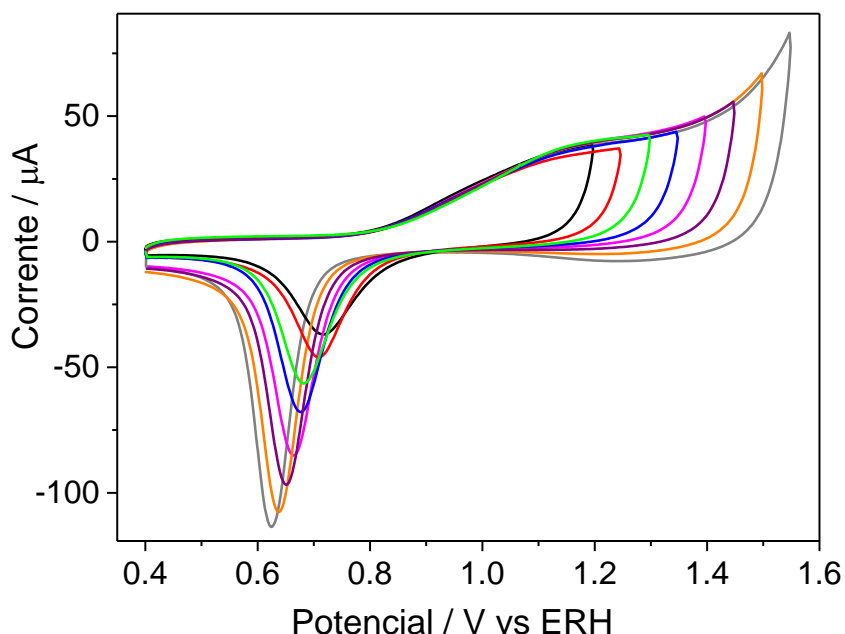


Figura 10 - Curvas de voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} medidas entre 0,4V e diferentes limites de potencial superior (1,2 – 1,55 V) em solução saturada de argônio 0,5 M H_2SO_4 (primeiros ciclos) para o material Pd/C.

Quando se grafica a carga de redução do óxido de Pd em função do potencial limite superior, se observa uma mudança na inclinação que indica onde se completa

uma monocamada de óxido [81,82]. O gráfico obtido para Pd/C é mostrado na **figura 11** e mostra que a monocamada de óxido de Pd se completa em aproximadamente 1,45V, em concordância com os dados encontrados na literatura [82].

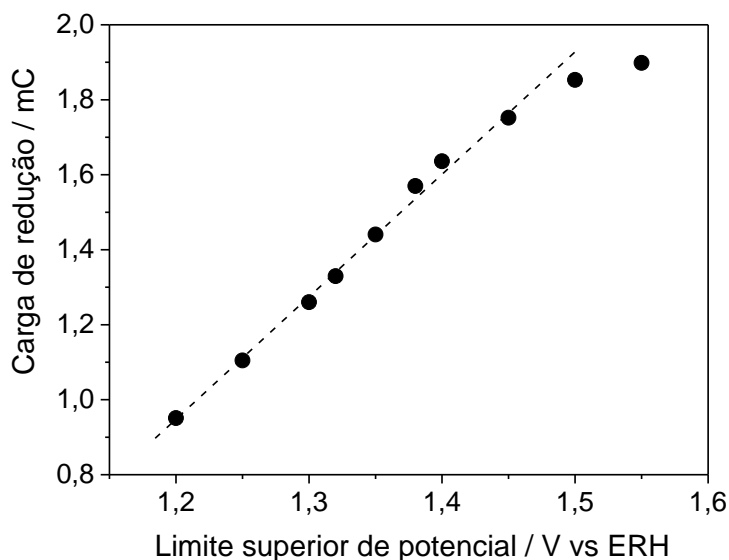


Figura 11 - Carga de redução de PdO contra o potencial limite superior.

A área de Pd eletroquimicamente ativa foi calculada utilizando-se $424 \mu\text{C cm}^{-2}$ como a densidade da carga de redução de uma monocamada de PdO [81]. Os valores obtidos são mostrados na **tabela 2**.

Material	Área ativa de Pd (cm^2)
Pd/C	4,3
Pd/C-ATO (20)	4,4
Pd/C-ATO (30)	4,2
Pd/C-ATO (40)	3,9

Tabela 2 – Áreas ativas de paládio determinadas pela integração do pico de redução dos óxidos de Pd, em H_2SO_4 0,5 M, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para os materiais Pd/C e Pd/ATO-C.

4.1.6 Voltametrias cíclicas e atividade catalítica para oxidação de etanol

As curvas de voltametria cíclica foram medidas em solução 0,1 M KOH saturada com argônio (**Figura 12**) e mostraram formato muito semelhante para todos

os materiais sem diferenças significativas em corrente, o que era esperado já que todos os materiais têm a mesma carga de Pd e áreas eletroquimicamente ativas similares.

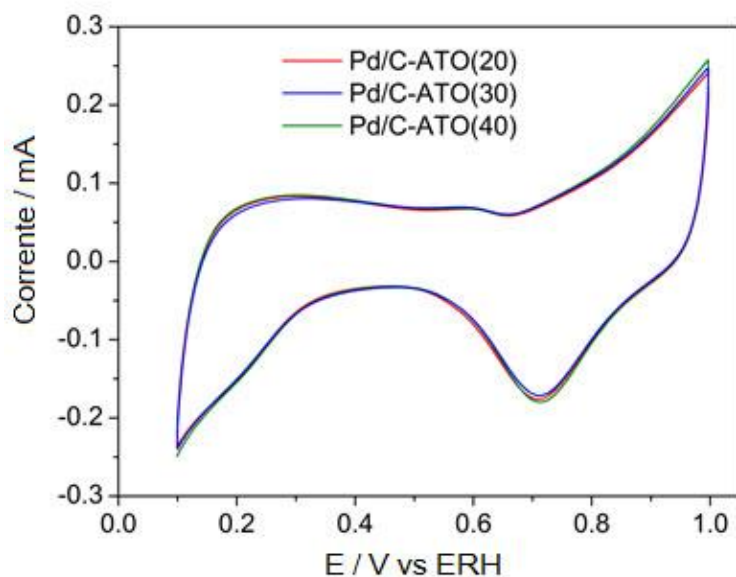


Figura 12 - Curvas de voltametria cíclica para catalisadores Pd/C-ATO registradas em solução de KOH 0,1 M saturada de argônio a 50 mV s^{-1} .

As curvas de voltametria cíclica medidas em solução de KOH contendo etanol indicam que os catalisadores Pd/C-ATO são mais ativos para a reação de eletrooxidação de etanol do que o material de referência Pd/C (**figura 13**). Porém, é preciso notar que as correntes medidas em condições potenciodinâmicas incluem uma contribuição de carregamento de dupla camada, a qual depende da área de superfície total e do potencial aplicado.

Conseqüentemente, a eletroatividade de diferentes catalisadores foi avaliada a partir da densidade de corrente para oxidação de etanol medidas por cronoamperometria. As curvas cronoamperométricas medidas em potencial constante de 0,6V são apresentadas na **figura 14**. É possível notar que as densidades de corrente para a eletrooxidação de etanol são maiores para os materiais Pd/C-ATO do que para o material de referência Pd/C. Além disso, nota-se que a atividade eletrocatalítica aumenta à medida que se aumenta a quantidade de ATO no suporte. O gráfico inserido na **figura 14** mostra uma comparação de densidades de corrente para todos os materiais após 40 minutos de polarização.

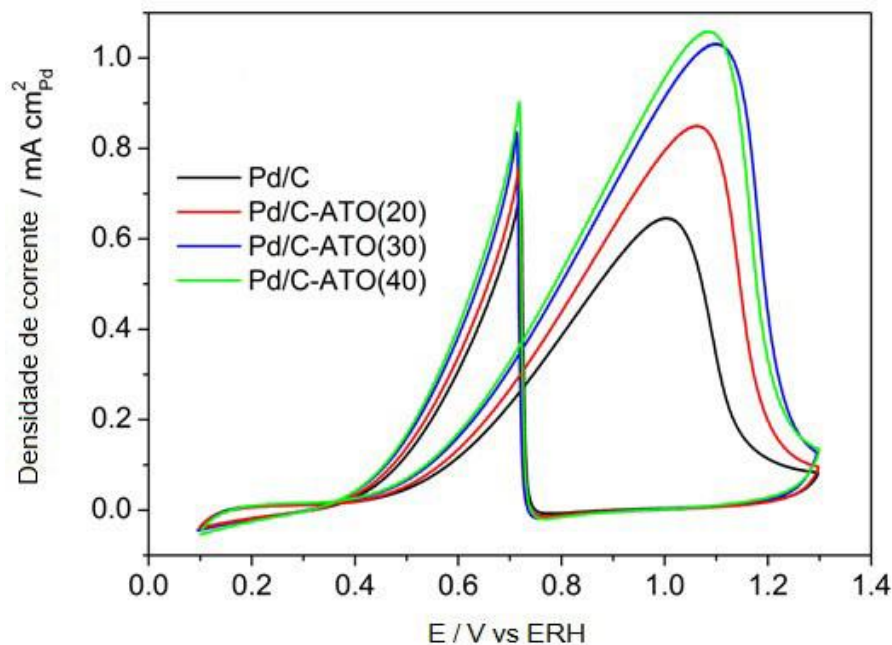


Figura 13 - Comparação de curvas de voltametria cíclica (primeiros ciclos) em solução de etanol 0,5M em KOH 0,1 M a 10 mV s^{-1} .

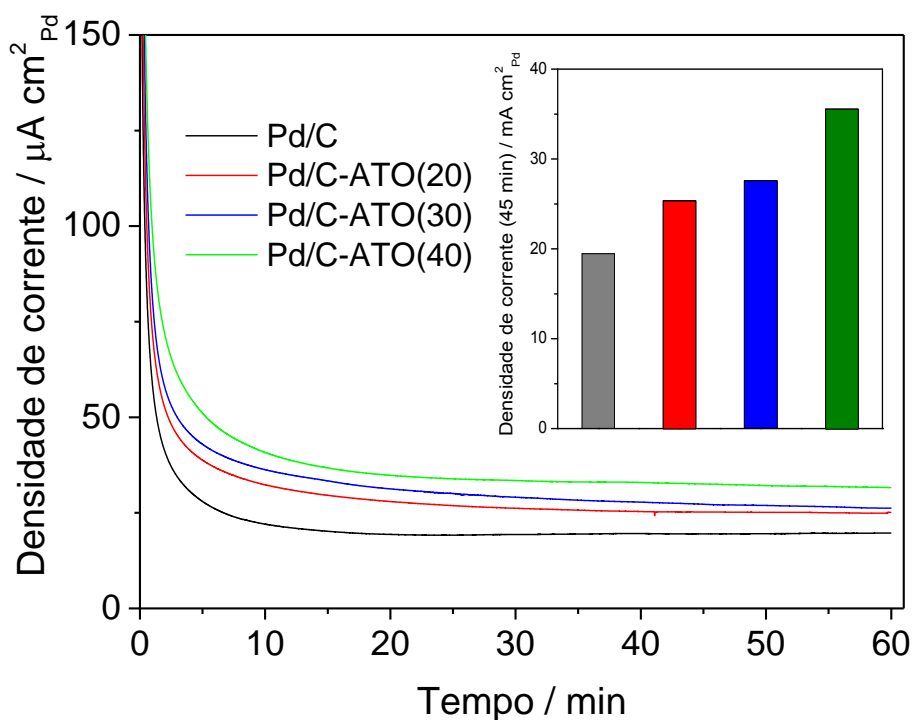


Figura 14 - Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol em 0,6V obtidas por cronoamperometria. Inserida: densidade de corrente após 45 min de polarização.

Quando a densidade de corrente de oxidação de etanol é relacionada com as integrais das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros de XAS, nota-se uma forte correlação entre a ocupação eletrônica da banda 4d do Pd e a densidade de corrente (figura 15). Tal correlação mostra-se importante pois sabe-se que a banda 4d do Pd

é a banda relevante nos processos de quimissorção sobre a superfície do metal e, portanto, mudanças nas propriedades eletrônicas poderiam alterar as energias de adsorção. No caso da reação de eletrooxidação de etanol, o primeiro passo da reação é a adsorção do álcool (através do átomo de carbono ou do átomo de oxigênio [93,94]). Além disso, a quimissorção de espécies OH é necessária para que a reação de oxidação, que envolve caminhos paralelos onde acetaldeído, acetato e CO₂ podem ser formados [10,94], possa prosseguir.

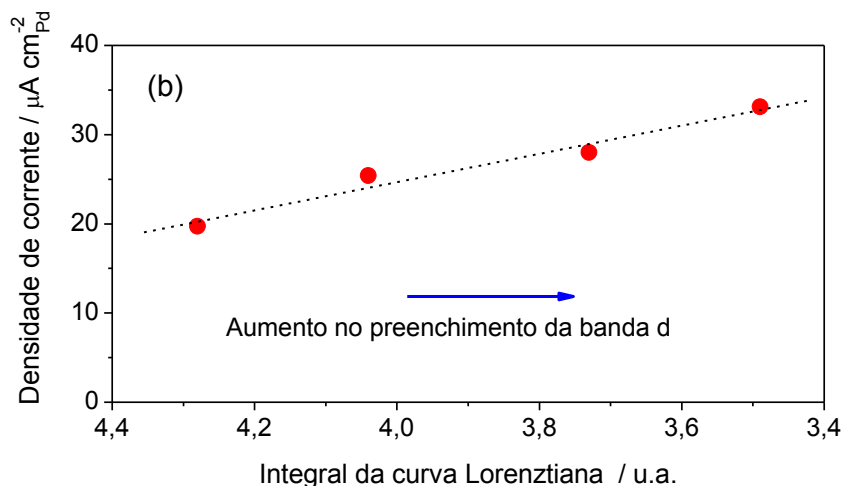


Figura 15 - Densidade de corrente em função dos valores da integral da curva Lorentziana ajustada aos espectros de absorção de raios X da **figura 7**.

4.1.7 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Buscando obter mais informações acerca das diferenças do desempenho catalítico para a oxidação de etanol, foram medidos espectros de infravermelho (FTIR *in situ*) entre 0,05 V e 1 V, em solução 0,5 M de etanol em KOH 0,1 M para o material Pd/C-ATO (40), que exibiu o melhor desempenho, e para o material de referência Pd/C. Os resultados são mostrados na **figura 16**.

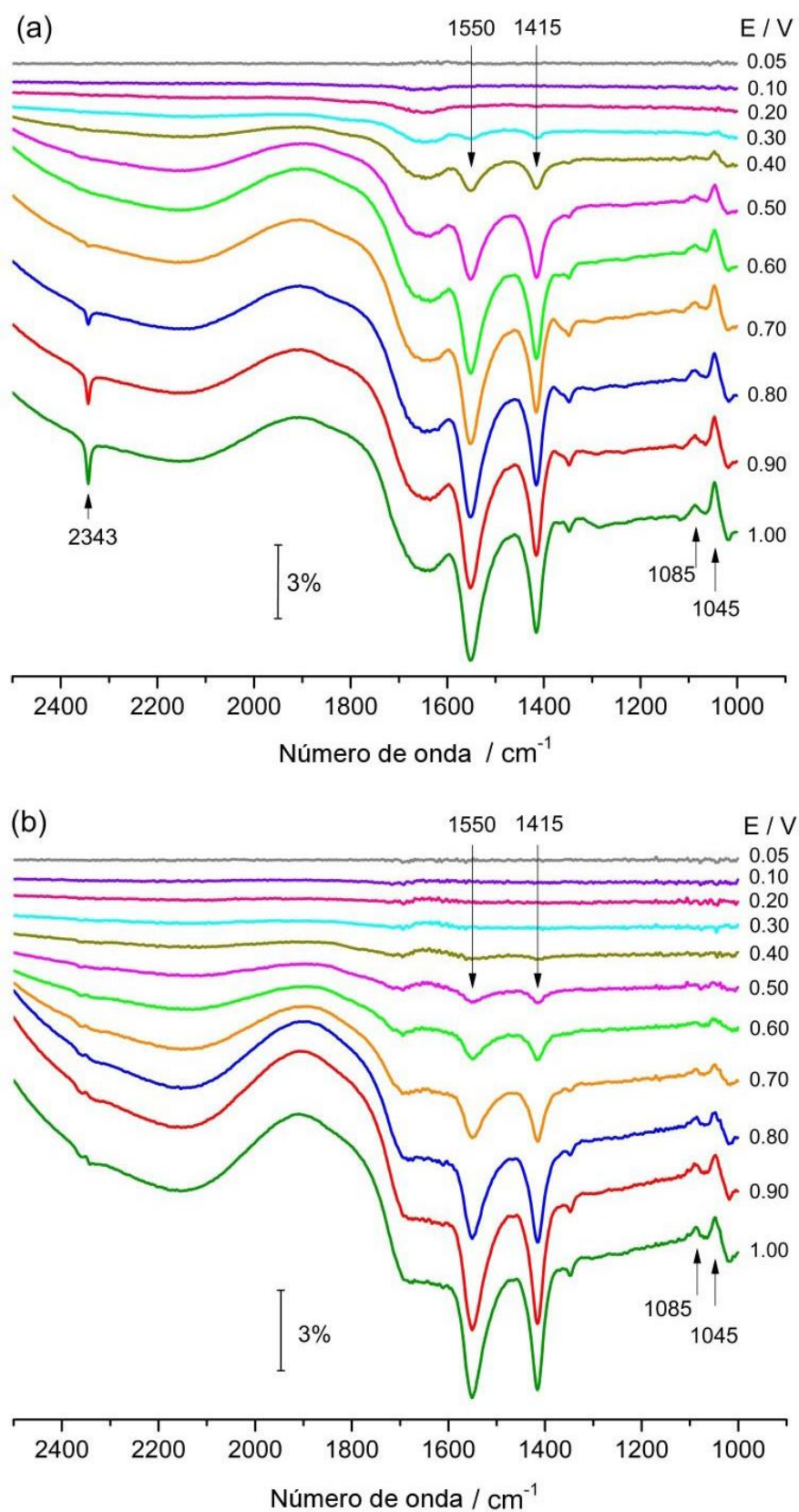
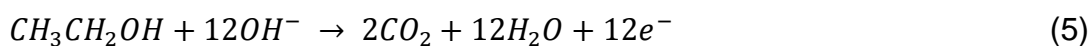
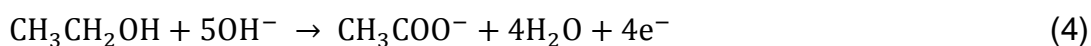


Figura 16 - Espectros de FTIR *in situ* coletados em diferentes potenciais em solução 0,5 M de etanol em KOH 0,1 M (a) Pd/C-ATO (b) Pd/C. EB: 0,05V, 100 scans, 8cm⁻¹.

As duas bandas observadas em 1085 cm^{-1} e 1045 cm^{-1} (para cima) são atribuídas à diminuição da quantidade de etanol na fina camada de solução que se encontra entre o eletrodo e janela de CaF_2 , enquanto as outras duas bandas observadas em 1550 cm^{-1} e 1415 cm^{-1} são associadas ao íon acetato (estiramento simétrico e assimétrico do COO^- , respectivamente). Todas estas características da oxidação de etanol começam a aparecer nos espectros do material Pd/C-ATO (40) por volta de 0,3V. O aparecimento destas bandas não é observado para o material Pd/C até potenciais mais altos, sugerindo um menor potencial de início da oxidação de etanol para o material Pd/C-ATO (40).

As principais reações envolvidas na oxidação de etanol em meio alcalino são a oxidação parcial a acetato e a oxidação completa a CO_2 , as quais podem ser descritas da seguinte maneira:



Em potenciais acima de 0,6V, a formação de CO_2 na superfície do material Pd/C-ATO (40) devida à acidificação da camada fina de eletrólito é evidenciada pela banda em 2343 cm^{-1} , a qual não é observada para o catalisador de referência Pd/C. Sinais que poderiam indicar a formação de CO (2055 – 2060 cm^{-1}) [93] não foram observados.

Como mencionado na parte de metodologia para estes experimentos, uma camada ultrafina de catalisador foi depositada sobre um eletrodo de ouro polido. Apesar do ouro ser ativo para oxidação de etanol [95], sua contribuição pode ser negligenciada nas condições dos experimentos de FTIR realizados [96].

Também é possível verificar na **figura 16** que a banda associada à formação de carbonato (1390 cm^{-1}) quase não é aparente devido a sua proximidade da banda de acetato em 1415 cm^{-1} . No entanto, a formação de CO_3^{2-} pode ser inferida a partir da comparação entre as intensidades das bandas em 1550 (B1) e 1415 (B2) cm^{-1} em espectros coletados a diferentes potenciais, que variam diferentemente para Pd/C-

ATO e Pd/C. Uma maneira alternativa de monitorar a formação de CO_3^{2-} e sua conversão a CO_2 à medida que o potencial aumenta, consiste em subtrair de um espectro coletado a um dado potencial (E_i) o espectro coletado em um potencial anterior (E_{i-1}). Dessa maneira, o espectro resultante evidencia as principais mudanças que ocorrem num intervalo de potencial de 0,1 V. Os resultados obtidos são mostrados na **figura 17** para o material Pd/C-ATO (40) e na **figura 18** para o material Pd/C.

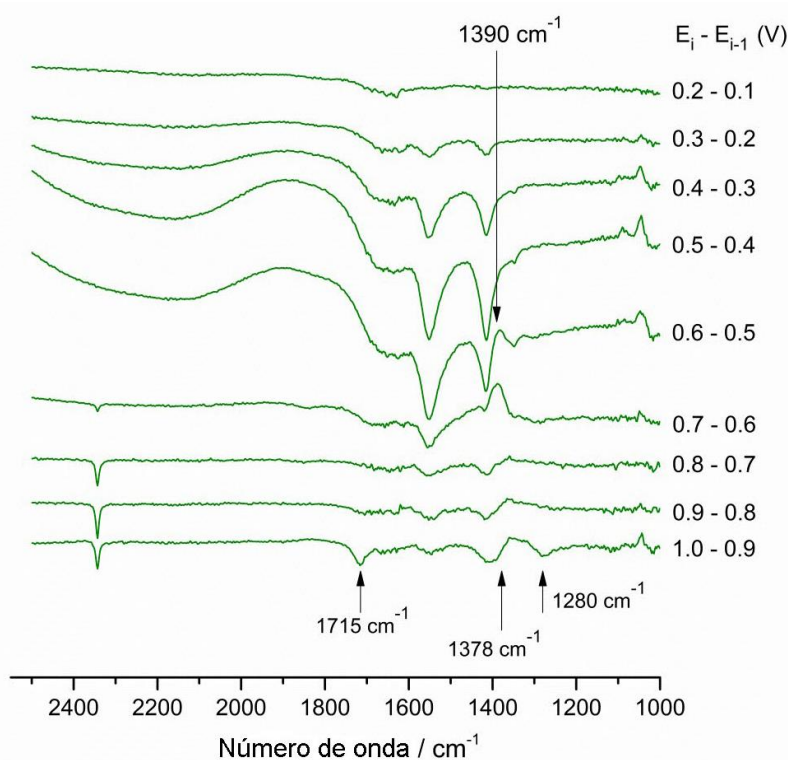


Figura 17 - Espectros obtidos após subtração do espectro obtido em potencial (E_{i-1}) do espectro coletado após aumentar o potencial em 0,1V (E_i) para o material Pd/C-ATO (40).

No caso do material Pd/C-ATO (40) (**figura 17**), pode-se observar um sinal de perda (banda para cima) em 1390 cm^{-1} quando faz-se a subtração do espectro de 0,5 V do espectro de 0,6V. O efeito é mais evidente ainda no espectro seguinte ($E_1 - E_{i-1} = 0,7 - 0,6\text{V}$), onde o aparecimento de uma pequena banda relativa ao CO_2 também é observada, sendo que à medida que o potencial aumenta há também um aumento do sinal de CO_2 .

Ao passo com que a reação de oxidação de etanol continua, o pH da camada fina de eletrólito entre o catalisador e a janela diminui e as bandas em 1715 e 1280 cm^{-1} , atribuídas ao ácido acético, são aparentes no espectro $E_1 - E_{i-1} = 1,0 - 0,9\text{V}$. A

banda relativa ao acetato em 1415 cm^{-1} gradualmente se alarga, provavelmente como resultado da sobreposição com uma banda em 1378 cm^{-1} , também atribuída ao ácido acético.

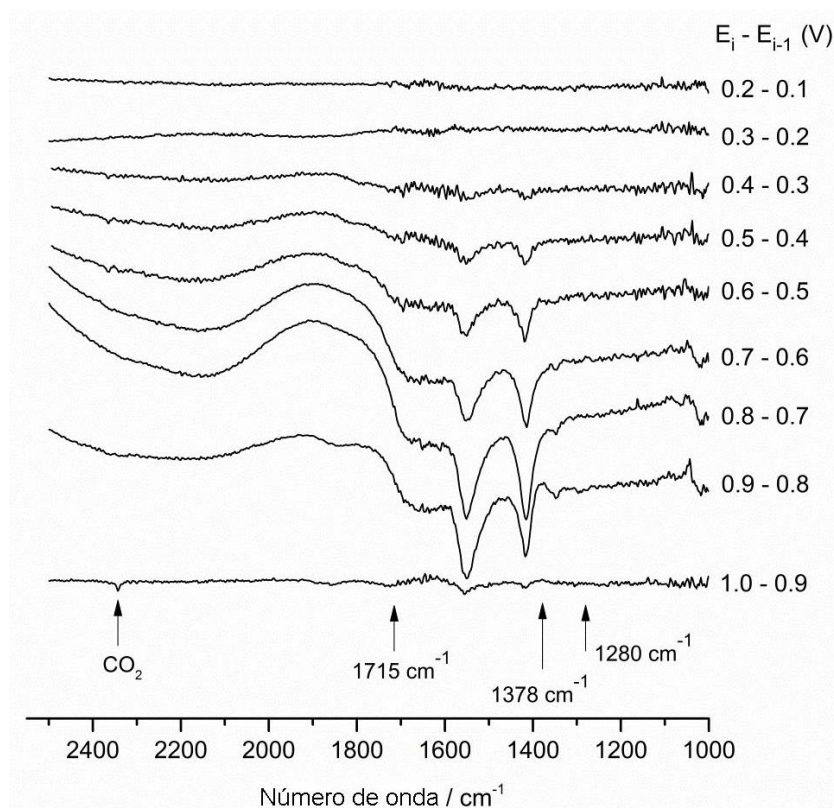


Figura 18 - Espectros obtidos após subtração do espectro obtido em potencial (E_{i-1}) do espectro coletado após aumentar o potencial em $0,1\text{V}$ (E_i) para o material Pd/C.

Em contraste, para o material de Pd/C (**figura 18**) embora o sinal de perda em 1390 cm^{-1} também seja observado, a banda é muito menor e somente aparece em um potencial muito maior ($E_1 - E_{i-1} = 0,9 - 0,8\text{V}$).

Embora as principais reações envolvidas na oxidação de etanol em meio alcalino sejam as que levam à formação de acetato e carbonato, a reação de eletrooxidação de etanol é complexa e envolve caminhos de reação paralelos. De acordo com o mecanismo de reação proposto por Lai et al. [10] mostrado na **figura 1**, as maiores correntes observadas em meio alcalino seriam majoritariamente devidas à produção de acetaldeído, o qual seria formado a partir de espécies etóxi adsorvidas formadas no primeiro passo de desidrogenação quando o álcool se adsorve via o átomo de oxigênio. Segundo estes autores, a principal espécie reativa para a oxidação seria a forma desprotonada do acetaldeído hidratado ($\text{CH}_3\text{CHOHO}^-$).

Por outro lado, estes autores também propuseram que as espécies que levariam à quebra da ligação C-C seriam intermediários “tipo acetaldeído”.

Como discutido anteriormente, os dados obtidos neste trabalho mostram que as interações entre as nanopartículas de Pd e o suporte C-ATO levam a um aumento da ocupação eletrônica da banda 4d do Pd e, conseqüentemente, a um aumento da densidade de corrente dos catalisadores contendo ATO no suporte. Por outro lado, os resultados de FTIR também evidenciam que a oxidação completa do etanol a CO_2 é favorecida nos catalisadores Pd/C-ATO. Estes resultados sugerem que o preenchimento da banda 4d do paládio poderia favorecer a formação de acetaldeído, o que por sua vez explicaria a maior densidade de corrente de oxidação observada para Pd nos suportes híbridos e o aumento na quantidade de CO_2 .

Para garantir a qualidade dos dados, os processos de síntese dos catalisadores foram realizados novamente, sendo também preparados materiais contendo 10% e 50% de ATO no suporte.

A área ativa de Pd dos catalisadores deste novo conjunto de materiais foi determinada a partir de medidas da carga de redução de uma monocamada de PdO, como descrito anteriormente. Na **figura 19** são mostradas as curvas de voltametria cíclica obtidas para o material Pd/C-ATO (40). As medidas foram realizadas entre 0,4 V e um potencial limite superior que foi variado de 1,0 até 1,6 V (**figura 19**), como já descrito, e com uma nova camada ultrafina de catalisador para cada limite de potencial superior para evitar perdas de carga devidas à dissolução de Pd.

No gráfico da carga de redução contra o potencial limite al superior mostrado na **figura 20** é possível notar que o potencial de formação da monocamada de PdO ocorre praticamente no mesmo valor de potencial ao encontrado para o material de referência Pd/C (1,45 V) mostrado na **figura 11**, indicando que a adição de ATO ao suporte não produz alterações no potencial onde uma camada de PdO se completa.

As curvas obtidas para todo o conjunto de materiais são mostradas na **figura 21** e os valores das áreas ativas de Pd encontrados a partir das cargas de redução de PdO são apresentados na **tabela 3**.

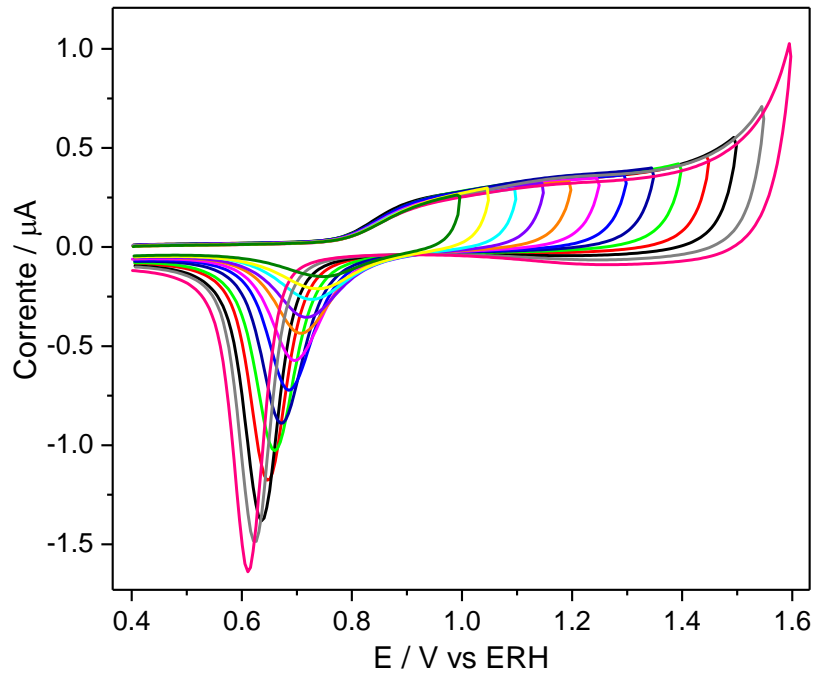


Figura 19 - Curvas de voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} medidas entre 0,4V e diferentes limites de potencial superior (1,0 a 1,60 V) em solução saturada de argônio 0,5 M H_2SO_4 (primeiros ciclos) para o material Pd/C-ATO (40).

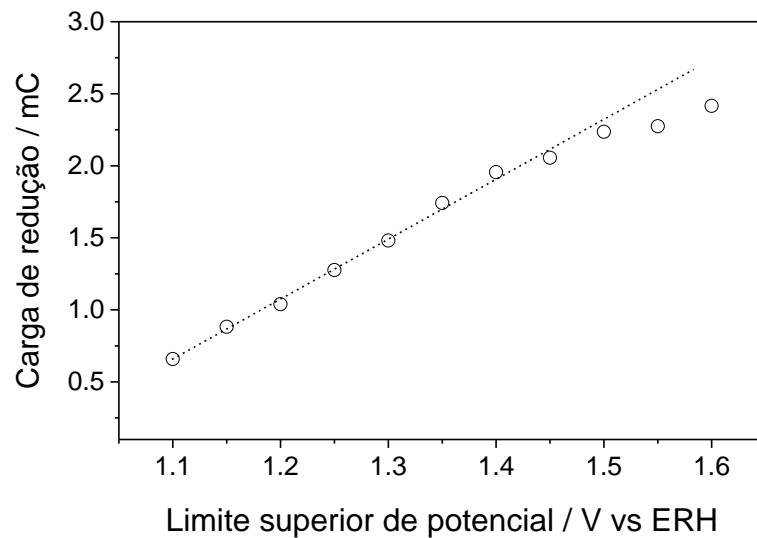


Figura 20 - Carga de redução de PdO contra o potencial limite superior para o material Pd/C-ATO (40).

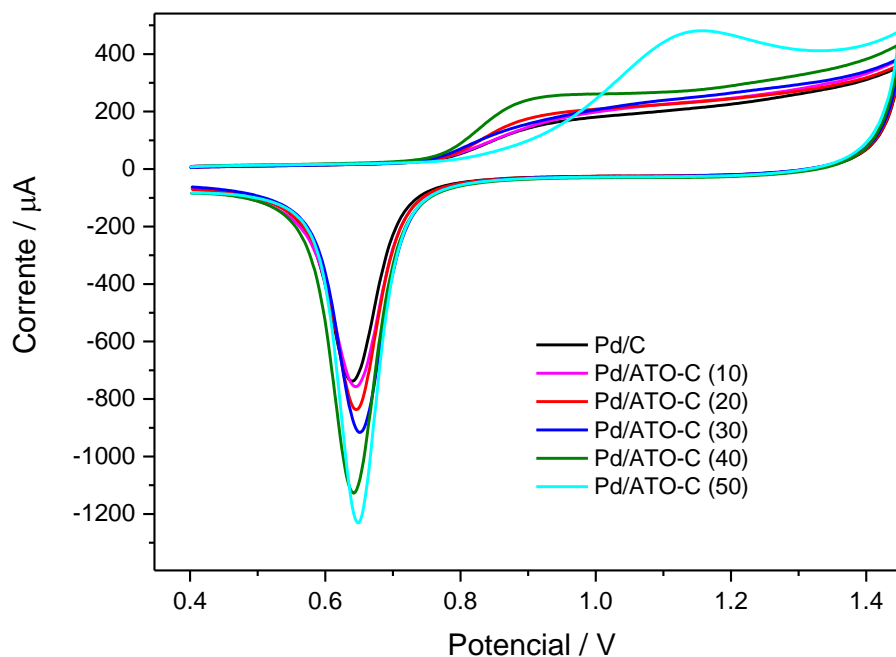


Figura 21 – Curvas de voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} medidas entre 0,4V e 1,45V em solução saturada de argônio 0,5 M H_2SO_4 (primeiros ciclos) para os materiais Pd/C e Pd/C-ATO.

Material	Área ativa de Pd (cm^2)
Pd/C	3,5
Pd/C-ATO (10)	3,3
Pd/C-ATO (20)	3,6
Pd/C-ATO (30)	4,0
Pd/C-ATO (40)	4,7
Pd/C-ATO (50)	4,6

Tabela 3 - Áreas ativas de paládio determinadas pela integração do pico de redução dos óxidos de Pd, em H_2SO_4 0,5 M, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para os materiais Pd/C e Pd/C-ATO.

Os valores apresentados na **tabela 3** mostram que as áreas ativas de Pd dos catalisadores são da mesma ordem que as obtidas anteriormente, embora haja variações de uma síntese para outra.

As curvas cronoamperométricas de oxidação de etanol são apresentadas na **figura 22** e mostram, de modo geral, a mesma tendência que a observada anteriormente; ou seja, um aumento gradativo da densidade de corrente com o aumento da porcentagem de ATO no suporte exceto para Pd/C-ATO (50).

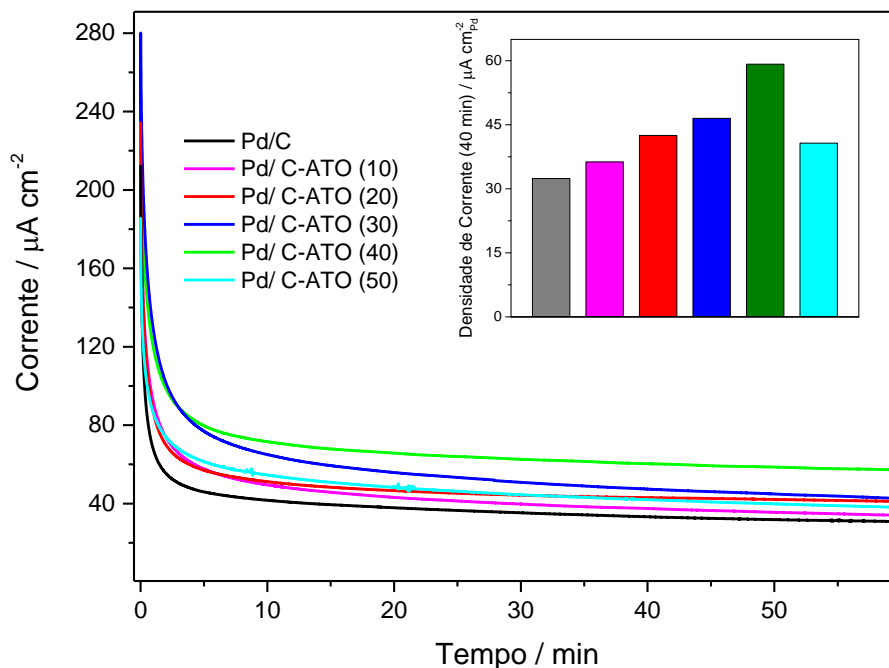


Figura 22 - Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol em 0,6V obtidas por cronoamperometria. Inserida: densidade de corrente após 40 min de polarização.

A curva cronoamperométrica do material contendo 50% de ATO mostra densidades de corrente menores que as densidades obtidas para o material contendo 40% de ATO no suporte. Esta mudança revela que a adição de ATO em altas quantidades leva a uma diminuição da densidade de corrente no processo de oxidação de etanol. Uma possível explicação para este fenômeno é que o preenchimento da banda 4d do Pd, que provavelmente continua aumentando com a adição de mais ATO, possa chegar a ser excessivo e comece a desfavorecer alguma das vias de reação. Por outro lado, também seria possível que a grande quantidade do óxido no suporte possa produzir uma diminuição da condutividade do suporte.

No geral, estes experimentos também mostraram que a síntese dos catalisadores tem boa reprodutibilidade, uma vez que as tendências de aumento de corrente adicionando-se ATO mantiveram-se semelhantes às obtidas durante a primeira síntese deste conjunto de materiais.

4.2 Nanopartículas de Pd suportadas no óxido antes da adição do pó de carbono

Buscando maximizar o contato entre as nanopartículas metálicas e o óxido, decidiu-se avaliar qual o efeito na atividade catalítica decorrente da modificação do processo de suporte das nanopartículas. Para este estudo foi sintetizado um material depositando as nanopartículas de Pd diretamente no ATO e adicionando posteriormente o carbono, que será denominado Pd/ATO/C. Para fins comparativos, se preparam com frações da mesma síntese das nanopartículas de Pd um catalisador Pd/C-ATO (40) e o material de referência Pd/C. A **figura 23** mostra uma comparação das curvas de voltametria cíclica obtidas para os catalisadores Pd/ATO/C, Pd/C-ATO e Pd/C.

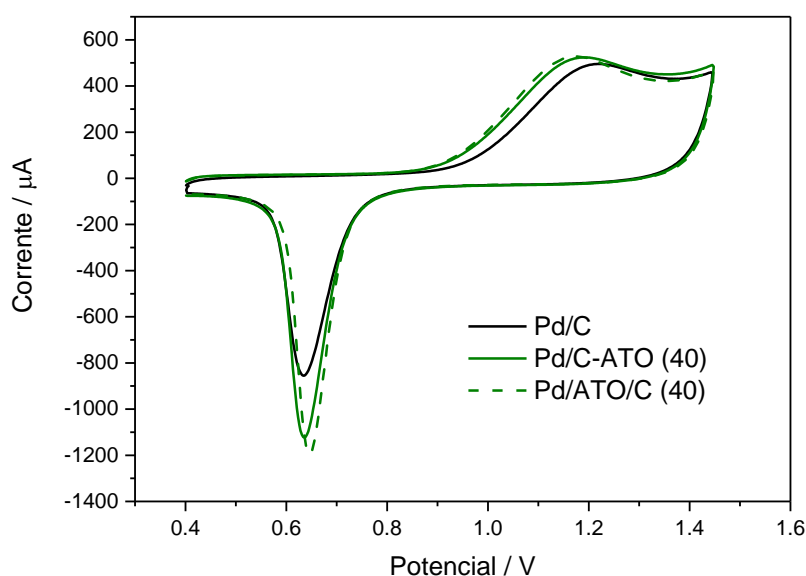


Figura 23 - Curvas de voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} medidas entre 0,4V e 1,45V em solução saturada de argônio 0,5 M H_2SO_4 (primeiros ciclos) para os materiais Pd/ATO/C, Pd/C-ATO e Pd/C.

A **tabela 4** mostra os valores de área para os catalisadores após a integração dos picos de redução apresentados na **figura 23**. Observa-se que, como já mostrado para todos os sistemas descritos acima, os materiais contendo ATO apresentaram áreas de Pd eletroquimicamente ativa superior à área encontrada para o material de referência Pd/C.

Material	Área ativa de Pd (cm²)
Pd/C	4,0
Pd/C-ATO (40)	4,7
Pd/ATO/C (40)	4,5

Tabela 4 – Áreas de Pd eletroquimicamente ativas determinadas pela integração do pico de redução dos óxidos de Pd, em H₂SO₄ 0,5 M, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

As curvas de voltametria cíclica foram realizadas em solução de KOH 0,1M e mostram o perfil dos catalisadores apresentados na **figura 24**.

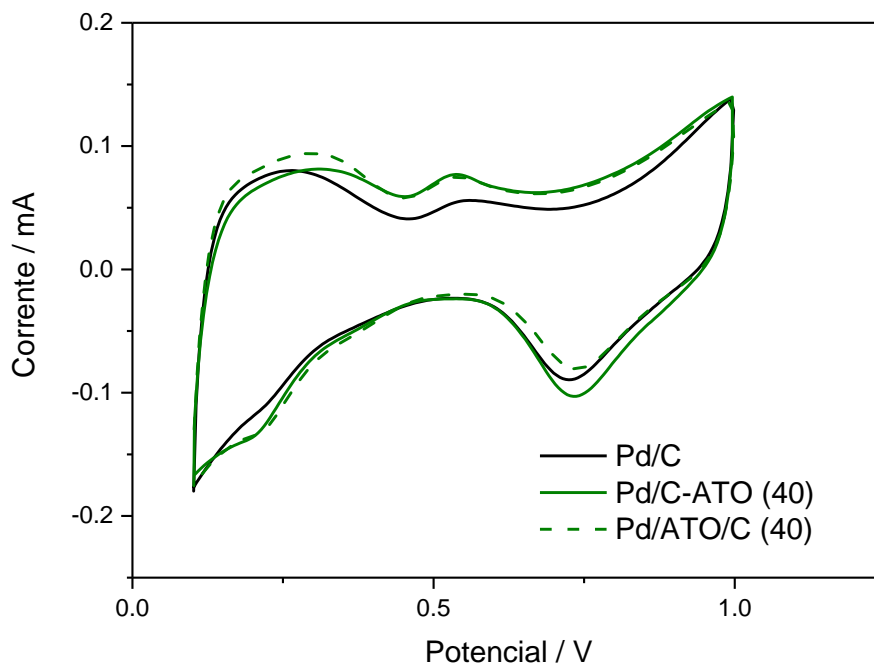


Figura 24 – (a) Curvas de voltametria cíclica para catalisadores Pd/C, Pd/C-ATO e Pd/ATO/C registradas em solução de KOH 0,1 M saturada de argônio a 50 mV s⁻¹.

Nota-se que, assim como nas sínteses anteriores para os materiais contendo ATO, há uma mudança no formato das curvas de voltametria cíclica dos materiais contendo o óxido em relação ao material de referência Pd/C. Esta diferença aparece em razão da contribuição do óxido ao carregamento da dupla camada elétrica em relação ao catalisador que contém somente carbono Vulcan no suporte.

As curvas cronoamperométricas apresentadas na **figura 25** ressaltam novamente a ideia de que a adição de ATO ao suporte dos nanocatalisadores aumenta a atividade catalítica do Pd para a reação de oxidação de etanol. É importante ressaltar que as sínteses foram feitas diversas vezes e este resultado sempre se mostrou reproduzível para todas as sínteses.

Ao analisar a curva referente ao material Pd/ATO/C, material no qual as nanopartículas foram ancoradas diretamente sobre o óxido, observa-se que inicialmente a corrente referente à oxidação de etanol é maior que a corrente observada para o material de referência Pd/C. Porém, a corrente diminui mais rapidamente e depois de cerca de 20 minutos já é inferior à corrente do material de referência, indicando que o suporte direto das nanopartículas sobre o óxido não é tão vantajoso quanto a adição das nanopartículas sobre a mistura oxido-carbono.

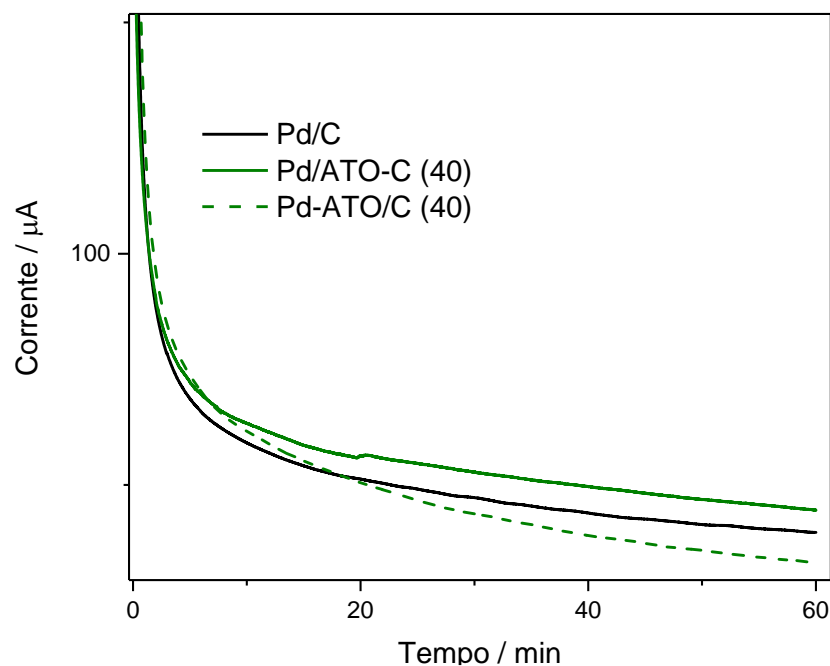


Figura 25 - Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol em 0,6V obtidas por cronoamperometria.

Existem duas explicações possíveis para a diferença observada neste experimento para o catalisador com as nanopartículas de Pd suportadas diretamente sobre o óxido. Por um lado, as menores correntes de oxidação de etanol poderiam estar associadas a um maior preenchimento da banda 4d do Pd que poderia influenciar de forma negativa a reação de oxidação do etanol ao afetar energias de adsorção. É importante ressaltar que o preenchimento ou o esvaziamento da banda 4d do Pd influencia diretamente a força com que o etanol, ou seus intermediários de reação, se adsorvem sobre a superfície do Pd. A segunda explicação possível seria que ao suportar as nanopartículas diretamente sobre o ATO estas concentram-se somente sobre a superfície do óxido, o que poderia provocar uma menor condutividade visto que o óxido tem condutividade menor que a do carbono.

4.3 Catalisadores de Pd/C-TiO₂

A principal razão da escolha do TiO₂ como óxido modificador do suporte foi baseada no fato de que este é o óxido mais amplamente estudado em relação às reações relacionadas às células a combustível [49]. Assim, estes materiais foram utilizados para comparar os efeitos das interações metal-suporte e as suas consequências na oxidação de etanol do sistema C-ATO com um sistema amplamente estudado (C-TiO₂). Por outro lado, estudos recentes mostraram que a adição de TiO₂ ao suporte de nanopartículas de Pt leva ao esvaziamento da banda 5d deste metal [53]. Dessa forma, buscou-se também verificar se a influência da adição do TiO₂ ao suporte seria a mesma em Pd que em Pt.

4.3.1 Espectroscopia de absorção de raios X

Os espectros de absorção de raios X para os catalisadores de Pd contendo TiO₂ como óxido modificador no suporte são mostrados na **figura 26**. Analisando-se as curvas da **figura 26** é possível observar que a adição de TiO₂ ao suporte promove um preenchimento da banda 4d do Pd quando comparado ao material de referência Pd/C. Embora este efeito não fosse o esperado, é muito interessante porque indica que os efeitos de um mesmo óxido podem ser distintos para diferentes metais. Se comparamos os espectros da **figura 26** com os espectros obtidos para o sistema C-ATO (**figura 7**) é possível notar uma forte similaridade entre as tendências nestes dois sistemas. Em ambos os casos, a adição de um óxido (ATO ou TiO₂) ao suporte leva ao preenchimento da banda 4d do Pd de forma quantitativa; ou seja, quanto maior a quantidade de óxido adicionado ao suporte, maior o preenchimento da banda 4d do Pd. Estes resultados evidenciam de forma clara que o efeito da adição de TiO₂ é similar ao efeito da adição de ATO.

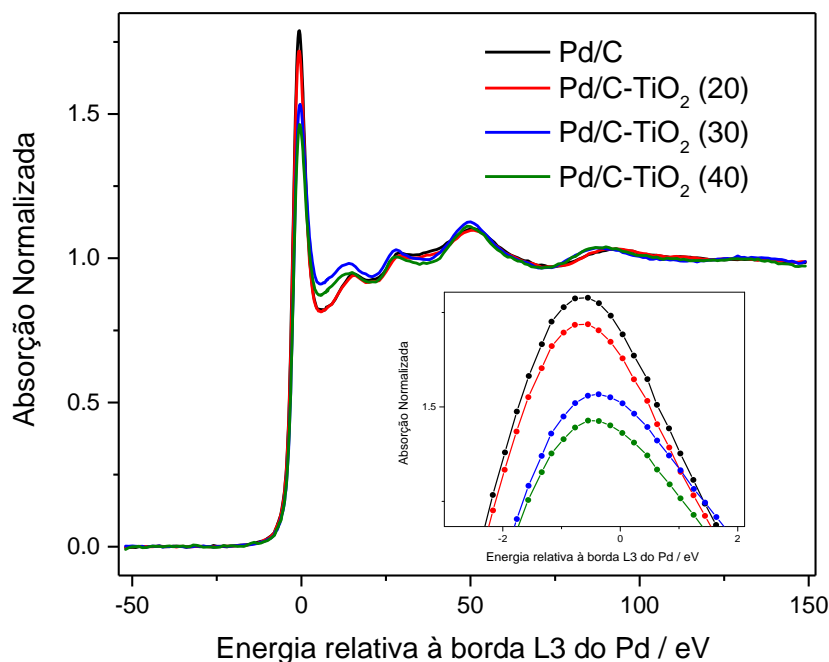


Figura 26 - Espectros de absorção de raios X normalizados dos catalisadores Pd/C e Pd/C-TiO₂.

4.3.2 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Espectros de XPS do sinal 3d do Pd que foram obtidos para catalisadores contendo TiO₂ no suporte e para Pd/C são apresentados na **figura 27**. Como no caso da adição de ATO, a adição de TiO₂ não altera a forma dos espectros nem produz deslocamentos na posição dos sinais atribuídos ao Pd⁰.

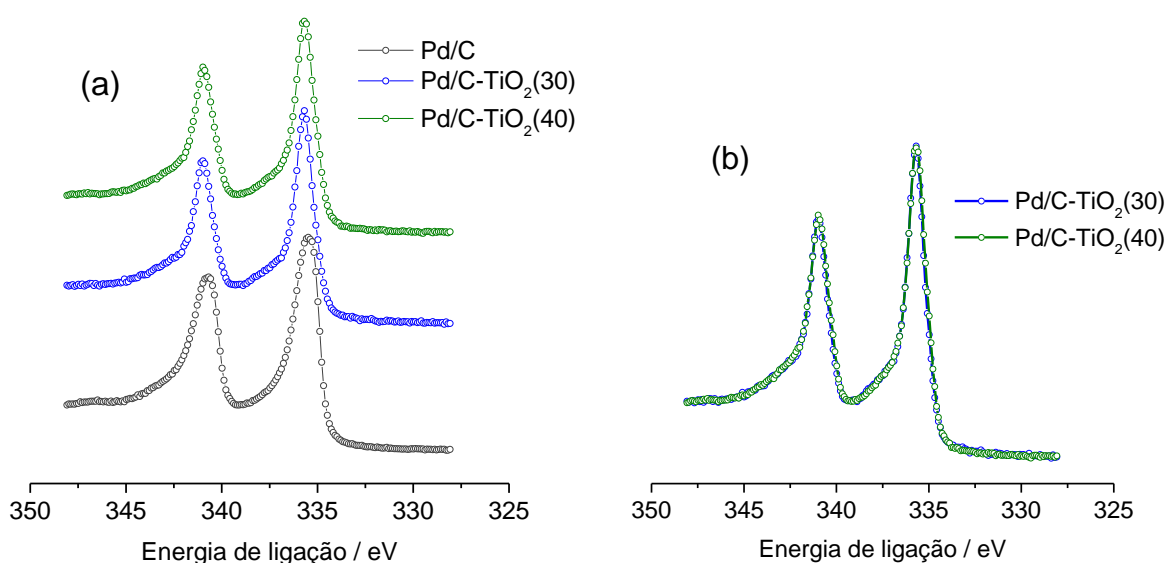


Figura 27 - Espectros de XPS de alta resolução do sinal 3d do Pd para os catalisadores Pd/C, Pd/C-TiO₂ (30) e Pd/C-TiO₂ (40).

Estes resultados indicam novamente que as interações metal-suporte não são fortes o suficiente para alterar a distribuição das espécies com distintos estados de oxidação nas nanopartículas de Pd. As interações metal-suporte nos catalisadores utilizados neste trabalho provocam somente mudanças da estrutura eletrônica nos orbitais mais externos, que são os orbitais relevantes nos processos de adsorção.

4.3.3 Determinação da área ativa de Pd

A fim de obter as áreas de Pd eletroquimicamente ativas para os catalisadores contendo TiO_2 no suporte, medidas de voltametria cíclica foram realizadas em meio ácido para avaliar as cargas de redução de redução de Pd, como já descrito. A **figura 28** mostra as curvas obtidas entre 0,4V e 1,45V. É possível observar que existem algumas pequenas diferenças nas cargas envolvidas que revelam diferenças nas áreas de Pd dos catalisadores. Porém, os processos de oxidação e redução do Pd não mostram mudanças no potencial em que se definem como para considerar que o potencial de formação da monocamada de PdO tenha sido alterado.

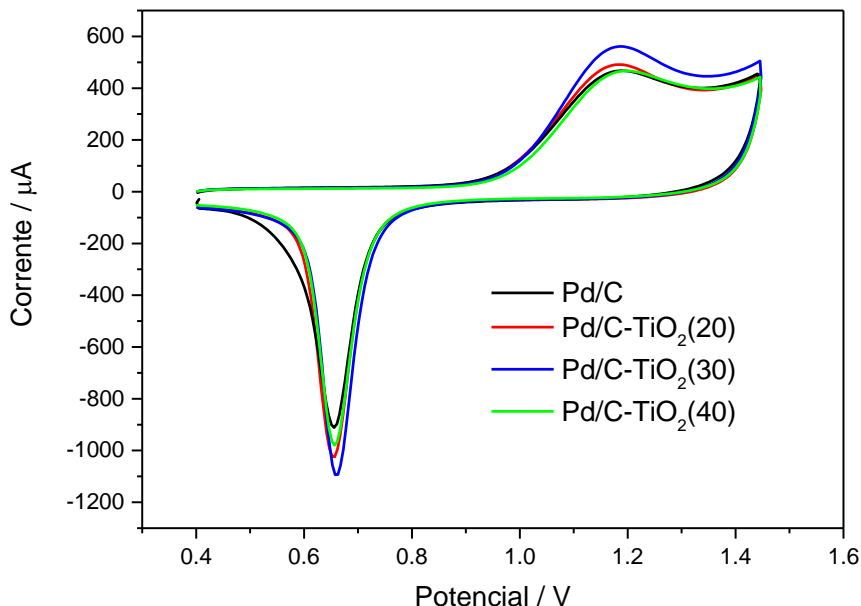


Figura 28 - Curvas de voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} medidas entre 0,4V e 1,45V em solução saturada de argônio 0,5 M H_2SO_4 (primeiros ciclos) para os materiais Pd/C e Pd/C- TiO_2 .

A **tabela 5** apresenta os valores de área de Pd calculados a partir da integração das cargas de redução de PdO.

Material	Área ativa de Pd (cm²)
Pd/C	4,2
Pd/C-TiO ₂ (20)	4,1
Pd/C-TiO ₂ (30)	4,2
Pd/C-TiO ₂ (40)	3,9

Tabela 5 - Áreas ativas de paládio determinadas pela integração do pico de redução dos óxidos de Pd, em H₂SO₄ 0,5 M, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ para os materiais Pd/C e Pd/C-TiO₂

4.3.4 Voltametria cíclica e atividade catalítica para oxidação de etanol

Na **figura 29** são mostradas as curvas voltamétricas obtidas em KOH 0,1M para os materiais contendo TiO₂ no suporte. Observa-se que o formato de todas as curvas é muito semelhante, como observado para os materiais contendo ATO.

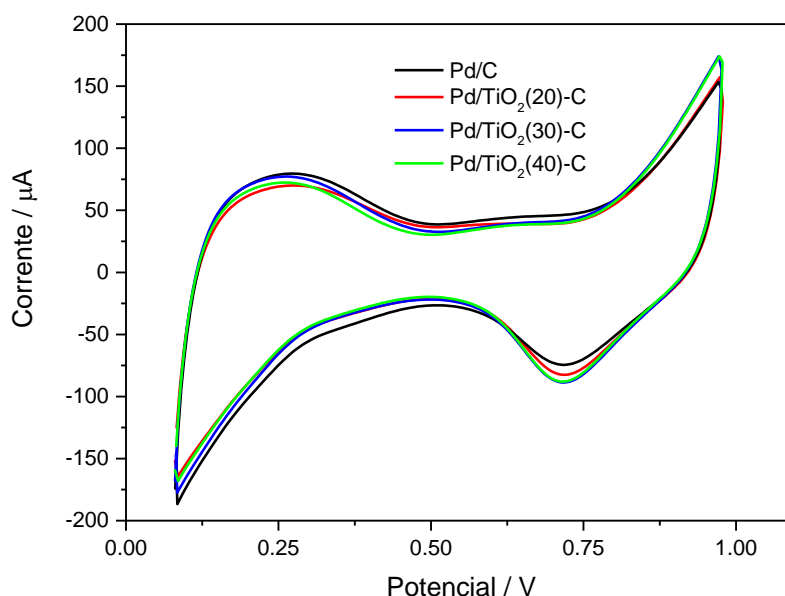


Figura 29 - Curvas de voltametria cíclica para catalisadores Pd/C-TiO₂ registradas em solução de KOH 0,1 M saturada de argônio a 50 mV s⁻¹.

Quando são analisadas as curvas de voltametria cíclica medidas em KOH 0,1M contendo etanol (**figura 30**) nota-se que os materiais contendo TiO₂ apresentam maior densidade de corrente que o catalisador Pd/C. Há uma diferença pequena para Pd/C-TiO₂ (20) e diferenças consideráveis de corrente nas proporções de 30 e 40%.

Portanto, em concordância com os dados obtidos para suportes contendo ATO, a adição de TiO_2 ao suporte parece melhorar a atividade catalítica.

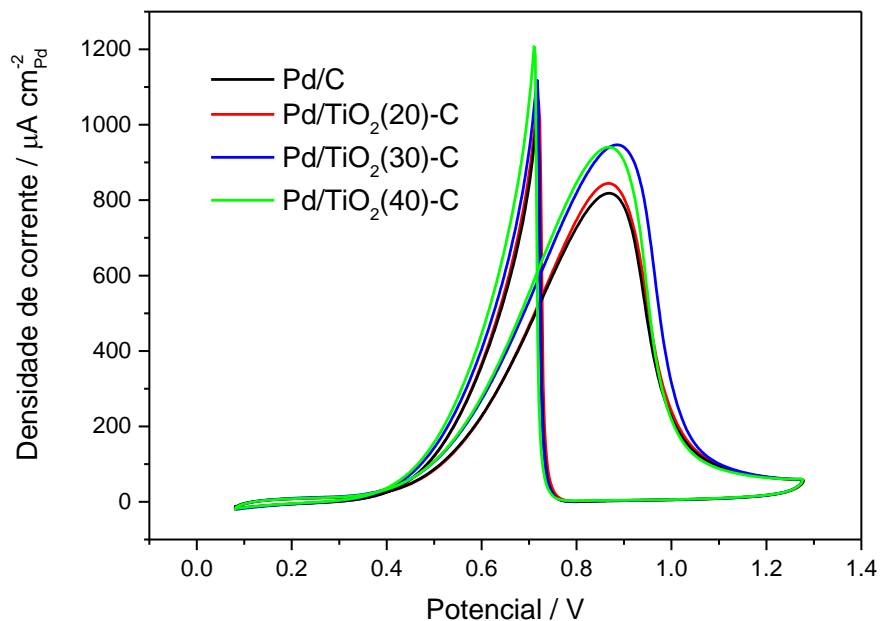


Figura 30 - Comparação de curvas de voltametria cíclica (primeiros ciclos) em solução de etanol 0,5 M em KOH 0,1 M a 10 mV s^{-1} .

As curvas cronoamperométricas de oxidação de etanol medidas à potencial constante de 0,6V são apresentadas na **figura 31**.

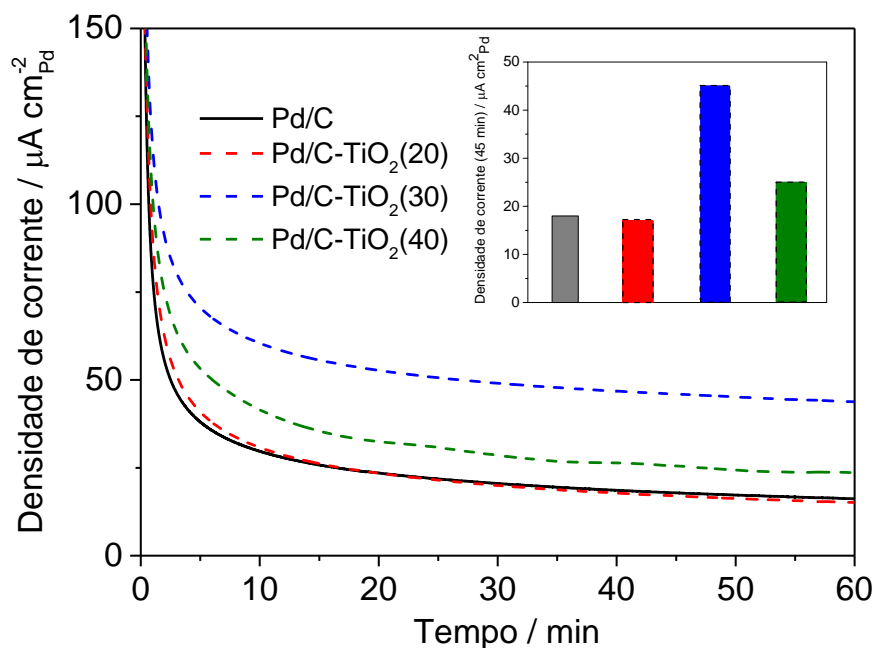


Figura 31 - Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol em 0,6V obtidas por cronoamperometria. Inserida: densidade de corrente após 45 min de polarização.

Nota-se que no catalisador com 20% de TiO_2 no suporte a densidade de corrente de oxidação de etanol permanece muito semelhante à densidade de corrente medida para o material de referência Pd/C. Ao aumentar a quantidade de TiO_2 no suporte para 30% observa-se que o valor da densidade de corrente aumenta de forma considerável, passando de $18 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Pd}}$, no material de referência Pd/C, para $45,9 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Pd}}$. Por fim, observa-se que a adição de 40% de TiO_2 ao suporte, ao contrário do que se esperava, provocou uma diminuição do valor de densidade de corrente em relação ao material contendo 30% de TiO_2 .

A **figura 32** mostra as densidades de corrente de oxidação de etanol obtidas em 45 minutos de polarização em 0,6 V para os materiais Pd/C- TiO_2 e para os materiais Pd/C-ATO. É interessante notar que os resultados observados para a adição de TiO_2 ao suporte das nanopartículas de Pd apresentam tendências muito similares aos resultados encontrados para a modificação do suporte com ATO.

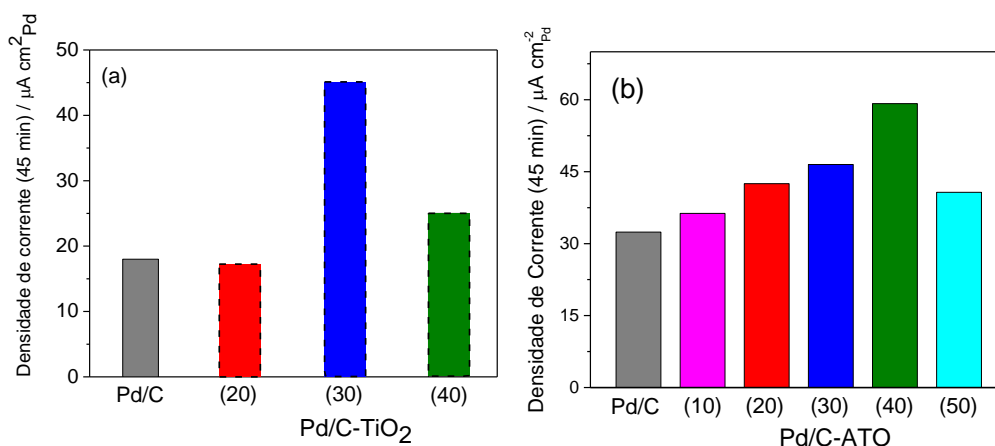


Figura 32 – Densidades de corrente obtidas em 45 minutos para os sistemas (a) C- TiO_2 e (b) C-ATO.

Observa-se que para ambos os sistemas a densidade de corrente aumenta até determinada composição (30% para TiO_2 e 40% para ATO) e que depois disso, para ambos os sistemas a adição de mais óxido ao suporte do catalisador faz com que as densidades de corrente diminuam. É de se esperar que a tendência de aumento da ocupação da banda 4d do Pd se mantenha com a adição de mais óxido e, assim, essa queda na corrente evidenciaria que se muito óxido é adicionado ao suporte do catalisador, o efeito de preenchimento pode ser tão grande que passaria a prejudicar o processo de eletro oxidação de etanol.

A **figura 33** apresenta uma comparação entre as cronoamperometrias do material de referência Pd/C e os catalisadores que apresentaram as melhores

densidades de corrente para cada óxido (ATO e TiO_2). Nota-se que o material que apresentou maior densidade de corrente dentre todos os catalisadores estudados foi o material contendo 30% de TiO_2 no suporte.

Na **figura 33** observa-se de forma clara a grande modificação que diferentes óxidos podem promover na atividade eletrocatalítica dos materiais de Pd. A densidade de corrente de oxidação de etanol após 45 minutos de polarização em 0,6 V foi de aproximadamente $20 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Pd}}$ para o material de referência Pd/C, enquanto que para os materiais de Pd/C-ATO (40) e Pd/C- TiO_2 (30) as densidades de corrente chegaram a valores de ~ 32 e $46 \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Pd}}$, respectivamente.

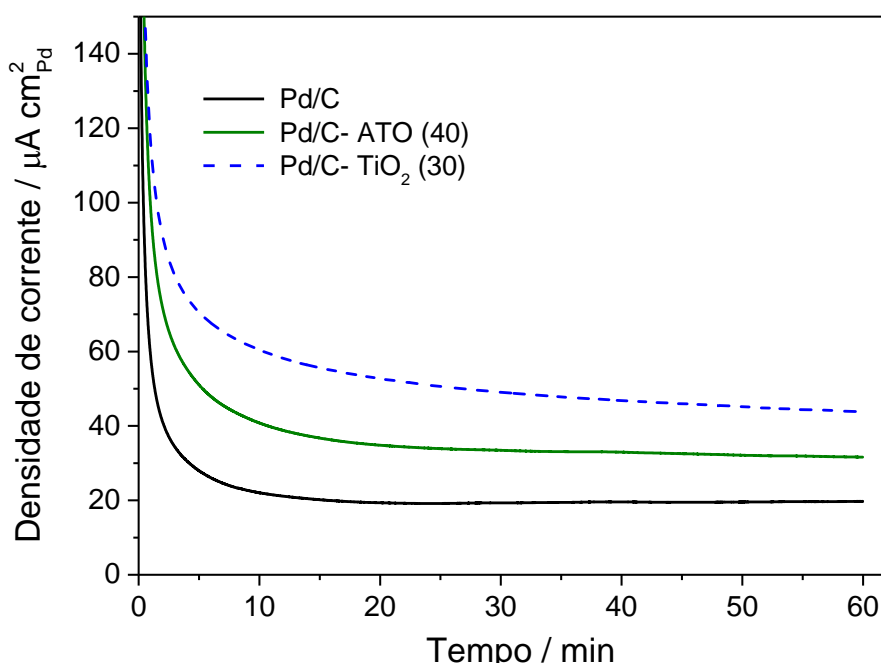


Figura 33 - Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol em 0,6V obtidas por cronoamperometria.

4.3.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Para os materiais contendo TiO_2 no suporte optou-se por realizar os experimentos de FTIR para o catalisador Pd/C- TiO_2 (30) que foi o material que apresentou maior densidade de corrente de oxidação de etanol. A **figura 34 (a)** mostra os espectros medidos entre 0,05 V e 1,00 V, em solução 0,5 M de etanol em KOH 0,1 M, enquanto a **figura 34 (b)** apresenta o conjunto de espectros obtidos a partir da subtração dos espectros coletados a um dado potencial (E_i) e os espectros coletados em um potencial anterior (E_{i-1}).

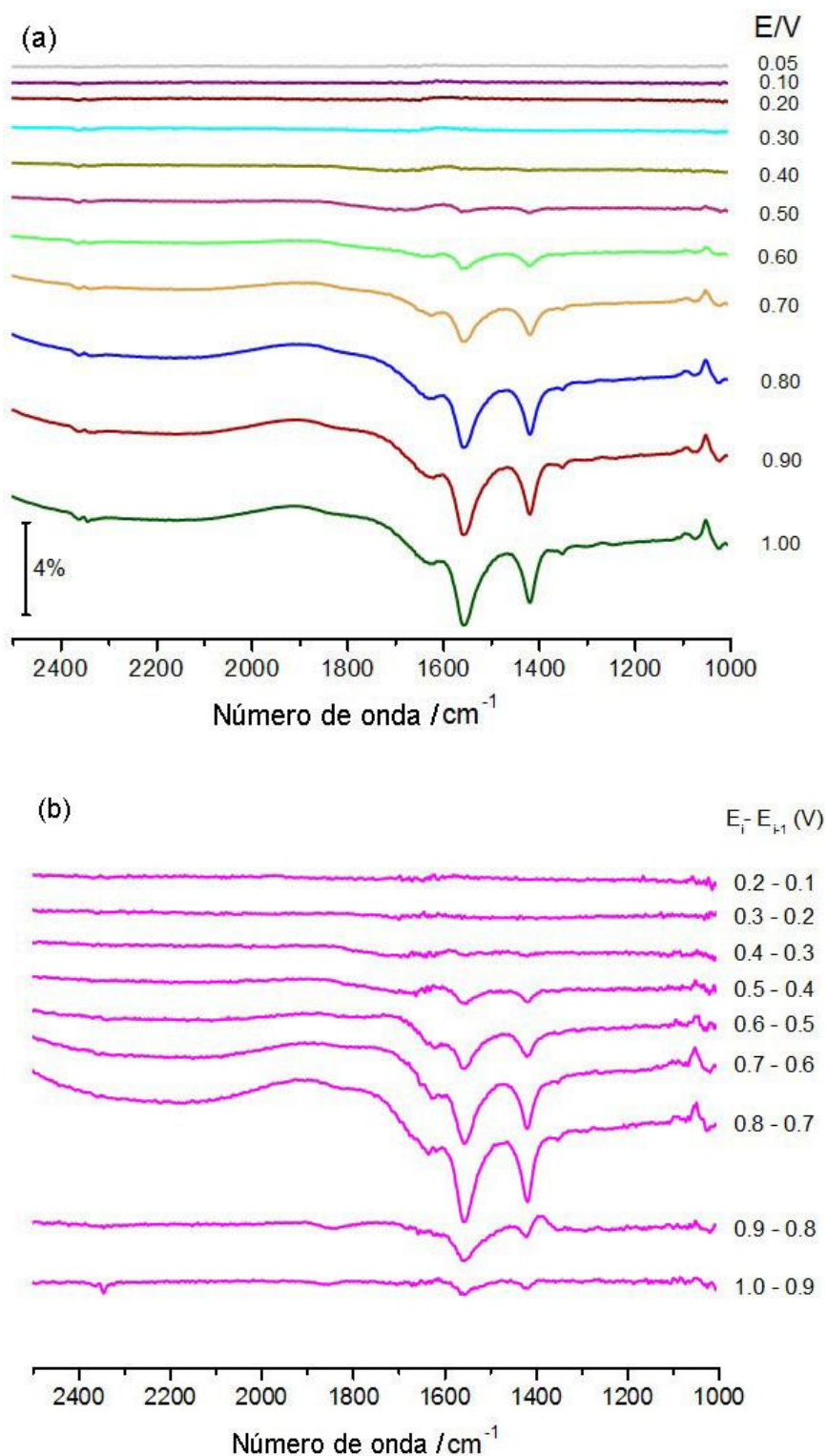


Figura 34 – (a) Espectros de FTIR *in situ* coletados em diferentes potenciais em solução 0,5M de etanol em KOH 0,1M para o material Pd/C-TiO₂ (30) (b) Espectros obtidos após subtração do espectro obtido em potencial (E_{i-1}) do espectro coletado após aumentar o potencial em 0,1V (E_i).

Nota-se que para este material não foram encontrados sinais referentes à formação de CO_2 . De modo geral, os resultados obtidos neste trabalho mostram que as modificações da estrutura eletrônica das partículas de Pd influenciam diretamente a corrente. Por outro lado, como a presença de espécies oxigenadas adsorvidas é necessária para que a reação de oxidação avance, frequentemente se especula na literatura que os efeitos dos óxidos de metais de transição estariam associados aos grupos OH presentes na superfície do óxido.

Acredita-se que a melhora substancial na densidade de corrente associada ao material Pd/C-TiO₂ (30) seja devida também à maior formação de acetaldeído, como proposto na literatura [10]. No caso do catalisador Pd/C-ATO (40), parece haver um caminho de reação onde acetaldeído ou um intermediário “tipo acetaldeído” leva à formação de $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_2$, enquanto que para o material Pd/C-TiO₂ (30) o preenchimento da banda 4d do Pd que seria ainda um pouco mais pronunciado favoreceria uma oxidação mais rápida do acetaldeído a acetato sem dar tempo para que ocorra a quebra a ligação C-C.

A grande dificuldade associada à detecção do acetaldeído se dá pelo fato de que tem uma absorvidade baixa e o único sinal que não se sobrepõe com sinais de outras espécies aparece em números de onda mais baixos que os que podem ser medidos com a janela de CaF₂ [97,98].

É importante ressaltar que tanto para os materiais contendo TiO₂ quanto para os catalisadores contendo ATO, tanto as sínteses quanto as medidas eletroquímicas apresentaram ótima reprodutibilidade.

5 Conclusões

- O tamanho médio de cristalito das nanopartículas de Pd estimado dos dados de difratometria de raios X foi de 2,2 nm. O parâmetro de rede (3,901 Å), ligeiramente maior que o encontrado para o Pd metálico (3,890 Å), indica a presença de tensão residual devido ao tamanho reduzido das nanopartículas;
- As micrografias eletrônicas de transmissão mostraram nanopartículas de Pd pequenas (3,3 nm ± 0,2 nm) e distribuídas de forma homogênea nos suportes de carbono e carbono-óxido;
- As medidas de XAS evidenciam que as interações metal-suporte modificam as propriedades eletrônicas do Pd, produzindo um aumento na ocupação eletrônica da banda 4d. Estas interações não são fortes o suficiente para que possam ser observadas variações nos espectros de XPS para Pd 3d;
- A densidade de corrente de oxidação de etanol é fortemente relacionada a ocupação eletrônica da banda 4d do Pd;
- Os dados de FTIR mostram uma diminuição do potencial de início da reação de oxidação de etanol para os catalisadores contendo ATO, como também a formação de $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_2$ em potenciais mais baixos do que para o material Pd/C;
- As nanopartículas de Pd suportadas sobre a mistura carbono-óxido Pd/C-ATO tem atividade catalítica superior que as suportadas diretamente sobre o óxido e misturadas posteriormente com carbono;
- A adição de TiO_2 ao suporte também produz um aumento na ocupação eletrônica da banda 4d do Pd;
- Tanto para ATO quanto para TiO_2 , se observou que o óxido melhora a densidade de corrente até uma determinada proporção (40% ATO) e (30%

TiO₂) acima da qual observa-se apreciável decaimento de suas respectivas atividades catalíticas.

- Os espectros de FTIR medidos para o catalisador Pd/C-TiO₂ (30) mostraram somente a formação de acetato, não sendo observada formação de CO₂. A diferença em relação à adição de ATO poderia estar associada à maior ocupação da banda 4d do Pd, que por sua vez modificaria as forças de adsorção das espécies reativas durante a reação de oxidação do etanol.

Referências

- 1 WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Ambient air pollution: a global assessment of exposure and burden of disease**. Geneva: World Health Organization, 2016. 121 ISBN 9789241511353.
- 2 SRINIVASAN, S. **Fuel cells: from fundamentals to applications**. Springer US, 2006. ISBN 978-0-387-25116-5.
- 3 BAGOTSKY, B. S. **Fuel cells : problems and solutions**. John Wiley & Sons 2009. ISBN 9780470232897.
- 4 INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, A Report of Working Group III of the IPCC** Cambridge and New York. 2011 (ISBN 978-92-9169-131-9)
- 5 VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of fuel cells : fundamentals, technology, and applications**. New York: John Wiley & Sons 2003. ISBN 0471499269
- 6 CORTI, H. R.; GONZALEZ, E. R.; (EDS). **Direct Alcohol Fuel Cells. Materials, Performance, Durability and Applications**. Amsterdam: Springer, 2014. ISBN 978-94-007-7708-8.
- 7 AN, L.; ZHAO, T. S.; LI, Y. S. Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1462-1468, 2015.
- 8 BAEYENS, J. et al. Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 47, p. 60-88, 2015.
- 9 LAI, S. C. S. et al. Mechanism of the Dissociation and Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde on Platinum As Studied by SERS. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 19080-19087, 2008.
- 10 LAI, S. C. S. et al. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, n. 1–2, p. 92-104, 2010.
- 11 TARASEVICH, M. R.; KORCHAGIN, O. V.; KUZOV, A. V. Electrocatalysis of anodic oxidation of ethanol. **Russian Chemical Reviews**, v. 82, n. 11, p. 1047-1065, 2013.
- 12 RAO, L. et al. Electrocatalytic Oxidation of Ethanol. **Progress in Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 727-736, 2014.

- 13 AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4214-4228, 2016.
- 14 WANG, Y.; ZOU, S. Z.; CAI, W. B. Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1507-1534, 2015.
- 15 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007.
- 16 MAURYA, S. et al. A review on recent developments of anion exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries. **Rsc Advances**, v. 5, n. 47, p. 37206-37230, 2015.
- 17 CHENG, J.; HE, G.; ZHANG, F. A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: Stability issue and addressing strategies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 23, p. 7348-7360, 2015.
- 18 ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. K.; TIMMIATI, S. N. Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview. **Applied Energy**, v. 163, p. 334-342, 2016.
- 19 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3431-3450, 2010.
- 20 BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIAKARAS, P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 2, p. 119-136, 2013.
- 21 WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W.-B. Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1507, 2015.
- 22 LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 44, p. 10446-10456, 2009.
- 23 TRIPKOVIC, A. V.; POPOVIC, K. D.; LOVIC, J. D. A time effect in the early stages of a surface oxidation of a Pt(111) plane in alkaline solution. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 66, n. 11-12, p. 825-833, 2001.
- 24 MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11185-11194, 2012.

- 25 MA, L. et al. PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 241, p. 696-702, 2013.
- 26 MONYONCHO, E. A. et al. Synergetic effect of palladium-ruthenium nanostructures for ethanol electrooxidation in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 287, p. 139-149, 2015.
- 27 GUO, J. et al. New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, n. Supplement C, p. 602-611, 2018.
- 28 SHEN, S. Y. et al. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p. 1001-1006, 2010.
- 29 QI, Z. et al. Novel nanocrystalline PdNi alloy catalyst for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 14, p. 5823-5828, 2011.
- 30 SEROV, A. et al. Highly-active Pd-Cu electrocatalysts for oxidation of ubiquitous oxygenated fuels. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 191, p. 76-85, 2016.
- 31 MUNOZ, F. et al. Palladium-copper electrocatalyst for the promotion of the electrochemical oxidation of polyalcohol fuels in the alkaline direct alcohol fuel cell. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 174, p. 323-328, 2015.
- 32 OLIVEIRA, M. C. et al. Evaluation of the catalytic activity of Pd-Ag alloys on ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6092-6098, 2011.
- 33 ZHANG, L. L. et al. Recent advances in palladium-based electrocatalysts for fuel cell reactions and hydrogen evolution reaction. **Nano Energy**, v. 29, p. 198-219, 2016.
- 34 MENG, H.; ZENG, D. R.; XIE, F. Y. Recent Development of Pd-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1221-1274, 2015.
- 35 TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong metal-support interactions - Group-8 Noble-metals supported on TiO₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 1, p. 170-175, 1978.
- 36 TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C. Strong metal-support interactions - occurrence among binary oxides of groups IIA-VB. **Journal of Catalysis**, v. 55, n. 1, p. 29-35, 1978.

- 37 HORSLEY, J. A. Molecular-orbital study of strong metal-support interaction between platinum and titanium-dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 11, p. 2870-2874, 1979.
- 38 CHEN, B. H.; WHITE, J. M. Properties of platinum supported on oxides of titanium. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 18, p. 3534-3541, 1982.
- 39 SANCHEZ, M. G.; GAZQUEZ, J. L. Oxygen vacancy model in strong metal support interaction. **Journal of Catalysis**, v. 104, n. 1, p. 120-135, 1987.
- 40 YOO, S. J. et al. Effects of particle size on surface electronic and electrocatalytic properties of Pt/TiO₂ nanocatalysts. **Chemical Communications**, v. 46, n. 5, p. 794-796, 2010.
- 41 VAN, T. T. H. et al. Nanostructured Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂ Support Enhances Electron Transfer to Pt: High-Performance Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 30, p. 11716-11724, 2011.
- 42 SHI, F. F. et al. Tuning the Electronic Structure of Titanium Oxide Support to Enhance the Electrochemical Activity of Platinum Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 13, n. 9, p. 4469-4474, 2013.
- 43 LIU, P.; NORSKOV, J. K. Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 17, p. 3814-3818, 2001.
- 44 KAYA, S. et al. Electronic structure effects in catalysis probed by X-ray and electron spectroscopy. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 190, Part A, p. 113-124, 2013.
- 45 VILLULLAS, H. M. et al. Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO₂ thin film electrodes prepared by a sol-gel method. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3909-3916, 2004.
- 46 VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; BULHOES, L. O. S. Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles dispersed on RuO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 34, p. 12898-12903, 2004.
- 47 VILLULLAS, H. M. et al. Sol-gel prepared Pt-modified oxide layers: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 23, p. 5563-5570, 2006.
- 48 KULESZA, P. J. et al. Electrocatalytic oxidation of small organic molecules in acid medium: Enhancement of activity of noble metal nanoparticles and their alloys by

- supporting or modifying them with metal oxides. **Electrochimica Acta**, v. 110, p. 474-483, 2013.
- 49 ZHANG, Z. H. et al. An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 8, p. 2535-2558, 2014.
- 50 ABDULLAH, N.; KAMARUDIN, S. K. Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 109-118, 2015.
- 51 ELEZOVIC, N. R.; RADMILOVIC, V. R.; KRSTAJIC, N. V. Platinum nanocatalysts on metal oxide based supports for low temperature fuel cell applications. **Rsc Advances**, v. 6, n. 8, p. 6788-6801, 2016.
- 52 TRASATTI, S. OXIDE AQUEOUS-SOLUTION INTERFACES - INTERPLAY OF SURFACE-CHEMISTRY AND ELECTROCATALYSIS. **Materials Chemistry and Physics**, v. 16, n. 2, p. 157-174, 1987.
- 53 GODOI, D. R. M. et al. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 311, p. 81-90, 2016.
- 54 ALVARENGA, G. M.; VILLULLAS, H. M. Transition metal oxides in the electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol on noble metal nanoparticles. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 4, n. 1, p. 39-44, 2017.
- 55 HU, F. et al. Pd electrocatalyst supported on carbonized TiO₂ nanotube for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 163, n. 1, p. 415-419, 2006.
- 56 ESTUDILLO-WONG, L. A. et al. TiO₂/C composite as a support for Pd-nanoparticles toward the electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 164-170, 2013.
- 57 QIN, Y.-H. et al. Pd nanoparticles anchored on carbon-doped TiO₂ nanocoating support for ethanol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 77-82, 2015.
- 58 CAO, X. et al. Facile preparation of amino-modified Pd/TiO₂/C nanocatalyst and its electrocatalytic performance for ethanol oxidation in alkaline solution. **Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao/Chemical Journal of Chinese Universities**, v. 36, n. 6, p. 1187-1193, 2015.
- 59 SILVA, J. C. M. et al. Enhanced Electrooxidation of Ethanol Using Pd/C + TiO₂ Electrocatalysts in Alkaline Media. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 1, p. 86-91, 2015.

- 60 MONYONCHO, E. A. et al. Role of the Metal-Oxide Support in the Catalytic Activity of Pd Nanoparticles for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media. **ChemElectroChem**, v. 3, n. 2, p. 218-227, 2016.
- 61 XU, C.; SHEN, P. K.; LIU, Y. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 2, p. 527-531, 2007.
- 62 WANG, Y.; WANG, S. Y.; WANG, X. CeO₂ Promoted Electro-Oxidation of Formic Acid on Pd/C Nano-Electrocatalysts. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 12, n. 5, p. B73-B76, 2009.
- 63 UHM, S.; YI, Y.; LEE, J. Electrocatalytic Activity of Pd–CeO₂ Nanobundle in an Alkaline Ethanol Oxidation. **Catalysis Letters**, v. 138, n. 1, p. 46-49, 2010.
- 64 LEE, S. H. et al. Patterned catalyst arrays of Pd/SnO₂ core-shell nanowires for electrooxidations of biomass-derived alcohols. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 25, p. 13492-13499, 2015.
- 65 CHU, D. et al. High activity of Pd–In₂O₃/CNTs electrocatalyst for electro-oxidation of ethanol. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 6, p. 955-958, 2009.
- 66 MARTINEZ, U. et al. Mechanistic Insight into Oxide-Promoted Palladium Catalysts for the Electro-Oxidation of Ethanol. **ChemSusChem**, v. 7, n. 8, p. 2351-2357, 2014.
- 67 ZHANG, J. et al. Electrocatalytic Oxidation of Four Low-Carbon Alcohols at Pd Nanoparticle Modified Indium Tin Oxide Electrode. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 9, p. 7242-7249, 2014.
- 68 WANG, W. et al. Hybrid NiCoO_x adjacent to Pd nanoparticles as a synergistic electrocatalyst for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 273, p. 631-637, 2015.
- 69 SAFAVI, A. et al. Highly Efficient Ethanol Electrooxidation on a Synergistically Active Catalyst Based on a Pd-Loaded Composite of Hydroxyapatite. **ChemElectroChem**, v. 3, n. 4, p. 558-564, 2016.
- 70 LEE, K. S. et al. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 143-152, 2008.
- 71 GUO, D.-J. Electrooxidation of ethanol on novel multi-walled carbon nanotube supported platinum–antimony tin oxide nanoparticle catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 2, p. 679-682, 2011.

- 72 PAN, C. et al. Platinum–antimony doped tin oxide nanoparticles supported on carbon black as anode catalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6228-6231, 2011.
- 73 FANG, L. et al. Preparation of Pt/ATO Catalysts for Electrocatalysis in Direct Alcohol Fuel Cell. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 43, n. 1, p. 1223-1229, 2016.
- 74 DOU, M. L. et al. Sb-Doped SnO₂ Supported Platinum Catalyst with High Stability for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 12, p. F1231-F1236, 2014.
- 75 AVILA-VAZQUEZ, V. et al. Electrochemical performance of a Sb-doped SnO₂ support synthesized by coprecipitation for oxygen reactions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, n. 11, p. 1175-1185, 2015.
- 76 CAVALIERE, S. et al. Highly Stable PEMFC Electrodes Based on Electrospun Antimony-Doped SnO₂. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 12, p. 1966-1973, 2015.
- 77 SUN, L. et al. High-activity of Pd catalyst supported on antimony tin oxide for hydrogen peroxide electroreduction. **International Journal of Materials Research**, v. 105, n. 6, p. 584-587, 2014.
- 78 QU, W. et al. An efficient antimony doped tin oxide and carbon nanotubes hybrid support of Pd catalyst for formic acid electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5678-5688, 2014.
- 79 LEFF, D. V.; BRANDT, L.; HEATH, J. R. Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines. **Langmuir**, v. 12, n. 20, p. 4723-4730, 1996.
- 80 HOERR, C. W.; HARWOOD, H. J. The Solubilities of Oleic and Linoleic Acids in Common Organic Solvents. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 1068-1073, 1952.
- 81 RAND, D. A. J.; WOODS, R. The nature of adsorbed oxygen on rhodium, palladium and gold electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 31, n. 1, p. 29-38, 1971.
- 82 CZERWIŃSKI, A. The adsorption of carbon oxides on a palladium electrode from acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, n. 1, p. 487-493, 1994.
- 83 CULLITY, B. C. **Elements of X-ray Diffraction**. Second. London: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.

- 84 KURCHANIA, R.; RATHORE, D.; PANDEY, R. K. Size dependent strain and nanomagnetism in CoFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 26, n. 12, p. 9355-9365, 2015.
- 85 WASSERMAN, H. J.; VERMAAK, J. S. On determination of a lattice contraction in very small silver particles. **Surface Science**, v. 22, n. 1, p. 164-+, 1970.
- 86 SOLLIARD, C.; FLUELI, M. Surface stress and size effect on the lattice-parameter in small particles of gold and platinum. **Surface Science**, v. 156, n. JUN, p. 487-494, 1985.
- 87 LI, X. W. et al. 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, 2008.
- 88 PIRES, F. I.; VILLULLAS, H. M. Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 17052-17059, 2012.
- 89 OHBA, T. et al. EXAFS Studies of Pd Nanoparticles: Direct Evidence for Unusual Pd-Pd Bond Elongation. **Chemistry Letters**, v. 44, n. 6, p. 803-805, 2015.
- 90 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537-541, 2005.
- 91 SHUKLA, A. K. et al. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 2, p. 181-190, 2004.
- 92 MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. An In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of the Effect of Sn Additions to Carbon-Supported Pt Electrocatalysts: Part I. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 2, p. 600-606, 1999.
- 93 IWASITA, T.; PASTOR, E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.
- 94 CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W. M.; HAMNETT, A. In Situ FTIR Studies of Ethanol Oxidation at Polycrystalline Pt in Alkaline Solution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24681-24689, 2012.
- 95 TREMILIOSI-FILHO, G. et al. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, n. 1, p. 31-39, 1998.

- 96 ALVARENGA, G. M.; GALLO, I. B. C.; VILLULLAS, H. M. Enhancement of ethanol oxidation on Pd nanoparticles supported on carbon-antimony tin oxide hybrids unveils the relevance of electronic effects. **Journal of Catalysis**, v. 348, p. 1-8, 2017.
- 97 GAO, P. et al. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 272, n. 1-2, p. 161-178, 1989.
- 98 CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315-321, 2005.