UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

INSTITUTO DE QUÍMICA

GABRIEL MARTINS DE ALVARENGA

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

Araraquara
2021

GABRIEL MARTINS DE ALVARENGA

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

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

Orientadora: Profª, Drª Hebe de las Mercedes Villullas

Araraquara
2021

FICHA CATALOGRÁFICA

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

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

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

Bibliotecária Responsável: Ana Carolina Gonçalves Bet - CRB8/8315

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

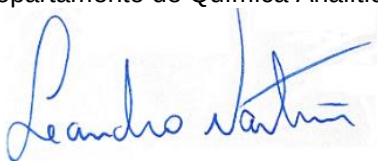
TÍTULO DA TESE: Interações metal-suporte em eletrocatálise: influência de suportes contendo carbetos na redução de oxigênio em nanopartículas de Pd

AUTOR: GABRIEL MARTINS DE ALVARENGA

ORIENTADORA: HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS

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

Profª. Drª. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS (Participaçao Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



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

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

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

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

Araraquara, 28 de abril de 2021.

DADOS CURRICULARES

Nome: Gabriel Martins de Alvarenga

Nome em citações bibliográficas: Alvarenga, G.M

Endereço Profissional

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

Formação Acadêmica

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

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

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

Publicações

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

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

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

Premiações

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

Apresentações de Trabalhos

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

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

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

ALVARENGA, G. M.; GALLO I. B. C.; GODO, D. R. M; VILLULLAS, H. M. Nanocatalisadores de Pt modificados com SnO_2 e SnO_2/Sb_2O_5 para a oxidação eletroquímica de etanol em meio alcalino. XXVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP. 2015.

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

René Descartes

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelos de adsorção para O_2 e os mecanismos de redução de oxigênio [10]. 20

Figura 2 - Mecanismo da corrosão do carbono durante os processos de início/desligamento[75]. 26

Figura 3 - Esquema do procedimento de preparação dos catalisadores. 30

Figura 4 - Célula espectroeletroquímica para medidas de absorção de raios X in situ [92]. 32

Figura 5 – Célula eletroquímica dentro da caixa de acrílico utilizada para manter a atmosfera de He. 33

Figura 6 - Difratogramas dos pós dos carbetos comerciais utilizados para preparação de suporte dos catalisadores. 35

Figura 7 - a) Difratograma do catalisador Pd/C, b) Ajuste de uma função pseudo-voigt do pico [220]. 36

Figura 8 - Comparações dos padrões de difração de raios X dos catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto com os obtidos para o material de referência Pd/C e para o carbeto puro. 37

Figura 9 - Imagens de STEM do catalisador de referência Pd/C em campo claro e campo escuro. .. 38

Figura 10 - Imagens de STEM em campo claro e campo escuro para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. a) Pd/C-WC (50nm), b) Pd/C-SiC e c) Pd/C-TiC (50nm). 39

Figura 11 - Imagens de STEM em campo claro e campo escuro para o catalisador Pd/C-SiC, com ênfase no carbeto de silício 40

Figura 12 - Imagem de STEM do catalisador de referência Pd/C e histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd. 40

Figura 13 - Espectros de absorção de raios X do Pd obtidos in situ em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) em condições de potencial constante para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto. a) 700 mV e b) 800mV. 41

Figura 14 - Ajuste de uma curva Lorentziana combinada com uma curva arco tangente a um espectro de absorção de raios X de Pd obtido para o material de referência Pd/C em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) no potencial de 800 mV. 42

Figura 15 - Espectros de absorção de raios X do Pd obtidos in situ em meio alcalino (NaOH 0,1 M) em condições de potencial constante de 900 mV para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto 44

Figura 16 - Curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores de Pd em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M). a) catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto, e b) catalisadores com suportes de carbetos puros Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}. 45

Figura 17 - Curvas de voltametria cíclica registradas em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) para os híbridos carbono-carbeto e os respectivos carbetos puros (indicados na figura). Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1} 46

Figura 18 - Curvas de voltametria cíclica registradas em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) comparadas com a curva obtida para carbono puro. a) carbetos puros e b) híbridos carbono-carbeto. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}. 47

Figura 19 - Diagramas de Bode medidos em meio ácido H_2SO_4 0,5 M sob potencial fixo de 0,3 V e amplitude de 10 mV para os diferentes suportes. (a) carbetos puros e (b) híbridos carbono-carbeto. A curva do carbono se inclui para comparação. 48

Figura 20 - Diagramas de Bode em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) dos suportes de carbeto puro em comparação com o respectivo híbrido carbono-carbeto. 49

Figura 21 - Curvas de voltametria cíclica medidas a 50 mV s^{-1} entre 0,4 V e diferentes limites de potencial superior (1,2 – 1,55 V) em solução 0,5 M de H_2SO_4 saturada de argônio (primeiros ciclos). (b) Carga de redução de PdO contra o potencial limite superior. 51

Figura 22 - Picos de corrente da redução de uma monocamada de PdO observados nas voltametrias cíclicas registradas com potencial limite superior de 1,45 V a 50mV s^{-1}. a) catalisadores com suporte híbrido carbono-carbeto, b) catalisadores com o suporte de carbeto puro. 52

Figura 23 - Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e velocidade de rotação de 2500 rpm em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2. a) Catalisadores com suporte híbrido carbono-carbeto, b) catalisadores com suporte de carbeto puro. 53

Figura 24 - Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio registradas em diferentes velocidades de rotação (400 a 2500rpm) e velocidade de varredura de 5mV s^{-1}para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de H_2SO_4 0,5 M, saturada com O_2. 55

Figura 25 - Gráficos de Levich para reação de redução de oxigênio para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto em meio ácido (H_2SO_4 0,5M). 56

Figura 26 - Densidades de corrente cinética para a reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto. a)700 mV e b) 800 mV 57

Figura 27 - Densidade de corrente cinética para a RRO versus o valor da integral da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios X do Pd. a) 700 mV e b) 800 mV 58

Figura 28 - Densidade de corrente cinética de redução de oxigênio em 800 mV e integral da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios X do Pd para os dois catalisadores mais ativos e Pd/C. Solução: H_2SO_4 0,5 M 59

Figura 29 - Curvas de oxidação de H_2O_2 em função do potencial do disco onde ocorre a reação de redução de oxigênio. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2. Velocidade de rotação de 2500 rpm. 60

Figura 30 - Porcentagem de peróxido durante a RRO em H_2SO_4 0,5 M em função do potencial do disco. Velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} e velocidade de rotação de 2500 rpm. Potencial do anel 1,2 V 61

Figura 31 - Curvas de Tafel para a reação de redução de oxigênio sobre os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2, velocidade de rotação de 2500 rpm. 63

Figura 32 - Perda relativa de Pd após 100 ciclos de potencial entre 0,05 V e 1,0 V a 50 mV s^{-1} em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) para os catalisadores Pd/C e Pd suportado sobre híbridos carbono-carbeto..... 64

Figura 33 - Curvas de voltametria cíclica comparando o 2º e 100º ciclos para Pd/C e para catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com argônio, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 65

Figura 34 - Curvas de voltametria cíclica registradas em meio alcalino (NaOH 0,1M) a 50 mV s^{-1}. a) catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto e b) catalisadores com suportes de carbetos puros. 66

Figura 35 -– Curvas de voltametria cíclica em meio alcalino (NaOH 0,1M) dos suportes híbridos carbono-carbeto em comparação com o respectivo de carbeto puro. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 67

Figura 36 - Curvas de voltametria cíclica dos suportes registradas em meio alcalino (NaOH 0,1M) a 50 mV s^{-1}. a) carbetos puros e b) híbridos carbono-carbeto. 68

Figura 37 - Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas com velocidade de rotação de 2500 rpm em solução de NaOH 0,1 M saturada com O_2. a) Nanopartículas de Pd suportadas sobre híbridos carbono-carbeto, b) Nanopartículas de Pd suportadas sobre carbetos puros. 69

Figura 38 - Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio registradas em diferentes velocidades de rotação (400 a 2500rpm) e velocidade de varredura de 5mV s^{-1}para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de NaOH 0,1 M, saturada com O_2. 70

Figura 39 - Gráficos de Levich para reação de redução de oxigênio para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto em meio alcalino (NaOH 0,1M)..... 71

Figura 40 - Densidades de corrente cinética em 900 mV para a reação de redução de oxigênio em meio alcalino (NaOH 0,1 M) para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto. 71

Figura 41 - Densidade de corrente cinética para a RRO no potencial de 900 mV versus o valor da integral da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios X do Pd..... 72

Figura 42 - Porcentagem de peróxido durante a RRO em NaOH 0,1M em função do potencial do disco. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e velocidade de rotação de 2500 rpm. Potencial do anel 1,2 V. 73

Figura 43 - Curvas de Tafel para a reação de redução de oxigênio sobre os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de NaOH 0,1 M saturada com O_2, velocidade de rotação de 2500 rpm. 74

Figura 44 - Curvas de voltametria cíclica comparando o 2º e 100º ciclos para Pd/C e para catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de NaOH 0,1 M saturada com argônio, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 76

Figura 45 - Perda relativa de Pd após 100 ciclos de potencial entre 0,05 V e 1,0 V a 50 mV s^{-1} em meio alcalino (NaOH 0,1 M) para os catalisadores Pd/C e Pd suportado sobre híbridos carbono-carbeto. 77

Figura 46 – Picos de corrente da redução de uma monocamada de PdO observados nas voltametrias cíclicas registradas com potencial limite superior de 1,45 V a 50mV s^{-1}. 78

Figura 47 - Curvas de voltametria cíclica para catalisadores suportados sobre suportes híbridos carbono-TiC (50nm) contendo 30%, 50% e 70% de carbeto em relação à massa total do suporte.... 79

Figura 48 - Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas a 2500 rpm com velocidade de varredura de 5mV s^{-1}, em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2. 80

Figura 49 - Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio em diferentes velocidades de rotação para os catalisadores contendo 30%, 50% e 70% de TiC (50nm) no suporte, em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2. Velocidade de varredura de 5mV s^{-1}..... 81

Figura 50 - Gráfico de Levich para reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50 nm). 82

Figura 51 - Densidades de corrente cinética para a reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) para os catalisadores de Pd suportados em híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50nm). a)700 mV e b) 800 mV. 82

Figura 52 - Curvas de oxidação de peróxido obtidas durante a reação de redução de oxigênio em solução ácida de H_2SO_4 0,5M saturada com O_2. Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}. 84

Figura 53 - Porcentagem de H_2O_2 durante a RRO em H_2SO_4 0,5M em função do potencial do disco. Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mVs^{-1}. Potencial do anel 1,2 V. 84

Figura 54 - Curvas de Tafel para a reação de redução de oxigênio sobre os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-TiC (50nm) com diferentes porcentagens de carbeto. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2, velocidade de rotação de 2500 rpm. 85

Figura 55 - Curvas de voltametria cíclica comparando o 2º e 100º ciclos para catalisadores de Pd com suportes híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50 mn). Solução de H_2SO_4 0,5M saturada com argônio e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 86

Figura 56 - Perda relativa de Pd após 100 ciclos de potencial entre 0,05 V e 1,0 V a 50 mV s^{-1} para catalisadores de Pd com suportes híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50 mn). Solução de H_2SO_4 0,5M saturada com argônio. 87

Figura 57 - Picos de corrente da redução de uma monocamada de PdO observados nas voltametrias cíclicas registradas com potencial limite superior de 1,45 V a 50mV s^{-1} para os catalisadores com diferentes cargas de Pd. 88

Figura 58 - Curvas de voltametria cíclica para catalisadores para os catalisadores com diferentes cargas de Pd. Solução de H_2SO_4 0,5 M e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 88

Figura 59 - Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas a 2500 rpm com velocidade de varredura de 5mV s^{-1}, em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2. 89

Figura 60 - Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio em diferentes velocidades de rotação para os catalisadores com diferentes cargas de Pd, em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2. Velocidade de varredura de 5mV s^{-1}. 90

Figura 61 - Gráfico de Levich para reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) para os catalisadores com diferentes cargas de Pd. 90

Figura 62 - Densidades de corrente cinética para a reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) para os catalisadores de Pd com diferentes cargas metálicas. a)700 mV e b) 800 mV.91

Figura 63 – Representação esquemática da camada de um catalisador (a) com alta carga metálica em relação ao suporte (b) com baixa carga metálica em relação ao suporte [111]. 92

Figura 64 – Representação esquemática dos “territórios” das partículas de um catalisador de Pt suportado em relação aos reagentes [113]. 93

Figura 65 – (a) Curvas de oxidação de peróxido obtidas durante a reação de redução de oxigênio em solução ácida de H_2SO_4 0,5M saturada com O_2. Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}(b) Porcentagem de H_2O_2 durante a RRO em H_2SO_4 0,5M em função do potencial do disco. Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mVs^{-1}. Potencial do anel 1,2 V. 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Áreas das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção de raios X do Pd medidos em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) no potencial de 700 mV para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. 42

Tabela 2 - Áreas das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção de raios X do Pd medidos em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) no potencial de 800 mV para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. 43

Tabela 3 - Áreas das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção de raios X do Pd medidos em meio alcalino (NaOH 0,1 M) no potencial de 900 mV para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. 44

Tabela 4 - Valores de condutividade específica estimados dos gráficos de Bode para os carbetos puros (à esquerda) e para os híbridos carbono-carbeto (à direita). 50

Tabela 5 - Áreas eletroquimicamente ativas de Pd para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto e carbetos puros. 52

Tabela 6 - Áreas eletroquimicamente ativas de Pd para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto com diferentes conteúdos de TiC(50 nm)..... 78

Tabela 7 - Áreas eletroquimicamente ativas de Pd para os catalisadores com diferentes cargas metálicas. 88

LISTA DE ABREVIAÇÕES

DFT – Density Functional Theory

DRX – Difração de Raios X

EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy

FCC – Face Centered Cubic

RHE – Reversible Hydrogen Electrode

RRDE – Rotating Ring-Disk Electrode

RRO – Reação de Redução de Oxigênio

SMSI – Strong Metal Support Interaction

STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy

SXS – Soft X-ray Spectroscopy

TEM – Transmission Electron Microscopy

XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure

XAS – X-ray Absorption Spectroscopy

SUMÁRIO

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

1 INTRODUÇÃO

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

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

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

1.1 A reação de redução do oxigênio

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

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (1)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (2)$$

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

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad (3)$$

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (4)$$

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

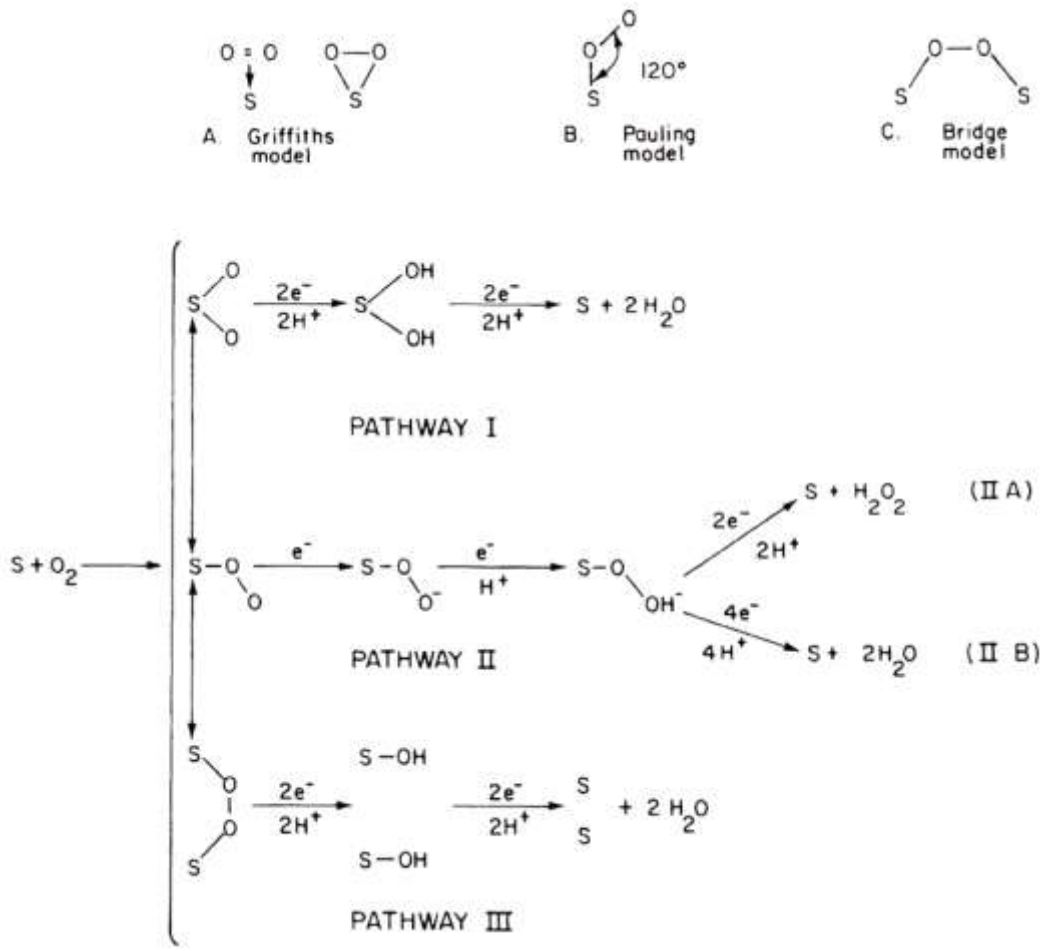


Figura 1 - *Modelos de adsorção para O_2 e os mecanismos de redução de oxigênio [10]. Na figura a letra S significa superfície do catalisador.*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2 As interações metal-suporte

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

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

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

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

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

1.2.1 Carbetos como materiais de suporte

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

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

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

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

Carbeto de Silício

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

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

Carbeto de Titânio

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

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

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

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

Carbeto de Tungstênio

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

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

1.3 A estabilidade dos catalisadores em relação ao suporte de carbono

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

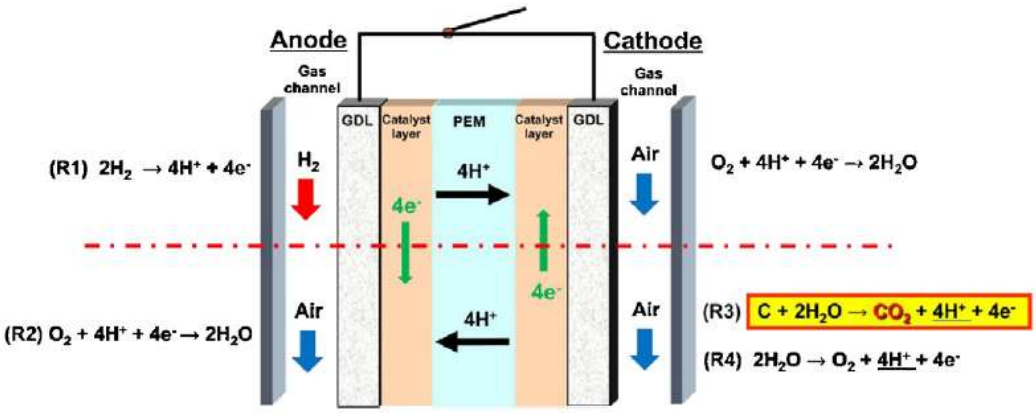


Figura 2 *- Mecanismo da corrosão do carbono durante os processos de início/desligamento[75].*

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

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

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

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

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

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi determinar a influência das interações metal-suporte na atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio de nanopartículas de Pd suportadas em híbridos carbono-carbeto (C-SiC, C-TiC e C-WC) e carbetos puros (SiC, TiC e WC).

Os objetivos específicos foram:

✓ Sintetizar catalisadores contendo nanopartículas de Pd idênticas suportadas sobre diferentes híbridos carbono-carbeto (C-SiC, C-TiC e C-WC) e carbetos puros (SiC, TiC e WC), visando analisar a influência do suporte na reação de redução de oxigênio;

✓ Caracterizar com diferentes técnicas experimentais as propriedades estruturais, morfológicas, eletrônicas, eletroquímicas e catalíticas das nanopartículas de Pd nos materiais preparados;

✓ Realizar estudos que permitam comparar de modo sistemático a influência dos suportes nas propriedades dos catalisadores visando determinar como se correlacionam com as atividades catalíticas das nanopartículas de Pd para a redução de oxigênio.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntese dos catalisadores

As nanopartículas metálicas de Pd foram preparadas pelo método de transferência de fases em estado coloidal para evitar qualquer influência do suporte nos processos de nucleação e crescimento das partículas. O procedimento utilizado foi baseado no método de Brust-Schiffrin [86] modificado por Leff et al. [87], onde tolueno foi utilizado como fase orgânica, brometo de tetraoctilamônio como agente de transferência de fases e borohidreto de sódio como redutor. Neste trabalho, foi realizada também a adição de ácido oleico e oleilamina como agentes protetores [42] a fim de evitar o crescimento descontrolado e a aglomeração das nanopartículas metálicas.

Neste procedimento, uma alíquota de 56,4 mL de solução aquosa de $PdCl_2$ (0,03 M) foi adicionada a uma solução contendo o agente de transferência de fase (brometo de tetraoctilamônio - ToABr) em tolueno (4,1063 g de ToABr em 150,1 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 (450 μL de ácido oleico e 452 μL de oleilamina). Para reduzir os íons de Pd^{2+}, lentamente foram adicionados 84,5 mL de uma solução $NaBH_4$ 0,2 M e então o sistema foi deixado sob agitação por 12 horas.

A partir desta síntese foram obtidos 180 mg de nanopartículas metálicas de Pd em estado coloidal que, por sua vez, foram dispersas em frações idênticas, correspondentes a 20 mg de partículas metálicas, em cada um dos suportes a serem estudados. Para a preparação dos catalisadores foram utilizados carbetos comerciais e pó de carbono de alta área de superfície (Vulcan XC-72). Foram preparados nove materiais que serão nomeados da seguinte maneira: Pd/C, Pd/C-WC, Pd/WC, Pd/C-SiC, Pd/SiC, Pd/C-TiC(50nm), Pd/TiC(50nm), Pd/C-TiC(200nm), Pd/TiC(200nm).

Os suportes híbridos foram preparados misturando-se suspensões de carbono e de carbeto em isopropanol. Os catalisadores foram obtidos pela mistura de suspensões em isopropanol do material do suporte (híbridos ou carbetos puros) com as frações de partículas de Pd em estado coloidal de uma mesma síntese. Após a

etapa de suporte das nanopartículas de Pd, o sistema foi deixado em agitação por 12 horas. O procedimento de preparação dos catalisadores é ilustrado na **Figura 3**.

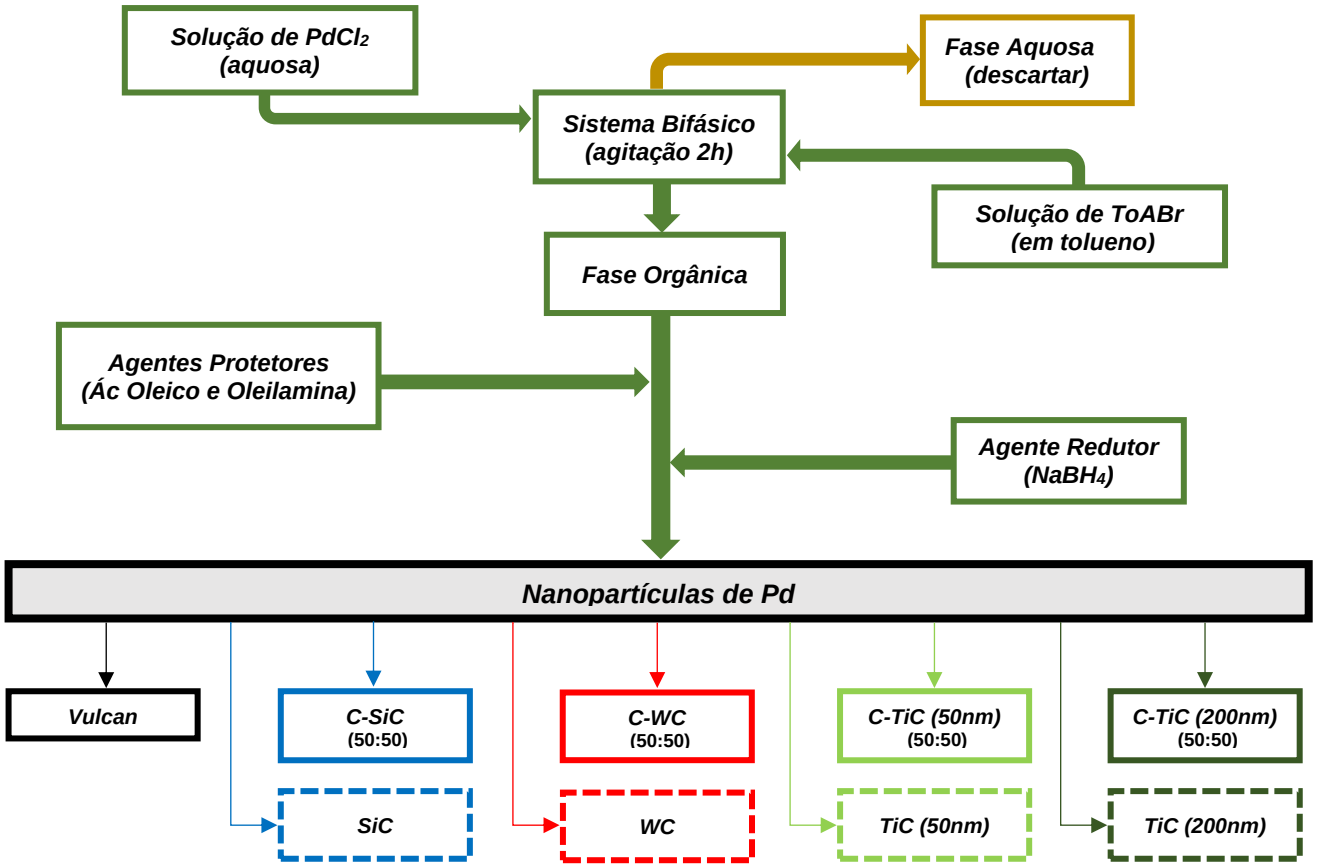


Figura 3 - *Esquema do procedimento de preparação dos catalisadores.*

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 [88].

Após esta sequência de lavagens, o catalisador foi disperso em uma solução diluída de KOH em etanol (5 mM), sendo a dispersão mantida em banho de ultrassom por 40 minutos [89]. 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.

3.2 Caracterização das propriedades físicas e eletrônicas

3.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

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 K(α) Cu (λ =1,5406 Å), em uma faixa de 2θ de 20-100 graus. Também foram coletados dados no modo “step scan” (intervalos de 0,02° sendo 5 s/intervalo) na faixa de 2θ de 60-80 graus.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio de alta resolução FEI TECNAI G^2 F20 HRTEM em modo varredura (STEM) para alguns dos materiais preparados, visando avaliar o tamanho médio e a distribuição das nanopartículas de Pd sobre o suporte. As amostras foram depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com um filme de carbono.

3.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X in situ

As propriedades eletrônicas foram estudadas através de medidas de espectroscopia de absorção de raios X na região da borda L_3 do Pd (3173 eV) na linha SXS (Tender X-Ray Absorption Spectroscopy) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Devido à baixa energia da borda L3 do Pd, usualmente as medidas de XAS têm sido realizadas em condições de ultra alto vácuo [42, 90, 91]. No entanto, neste trabalho foi possível realizar as medidas de absorção de raios X *in situ* utilizando uma célula e uma montagem experimental desenvolvidas em parceria com o Dr. Flávio C. Vicentin do LNLS [92]. As partes da célula eletroquímica são mostradas na **Figura 4**.

Figura 4 - *Célula espectroeletroquímica para medidas de absorção de raios X in situ [92].*

O corpo da célula é composto de PEEK® e a tampa superior, contendo duas aberturas para os eletrodos de referência e contra-eletrodo, é composta de Teflon®. Uma janela com um orifício de diâmetro de 5 mm no centro para a passagem do feixe de raios X foi montada para colocar a camada de catalisador utilizada como eletrodo de trabalho. Um filme de Ultralene® (4 µm de espessura) foi fixado sobre um suporte removível de alumínio e um filme de 50 nm de titânio foi depositado por sputtering a fim de permitir contato elétrico. Uma camada de carbono Vulcan XC-72 foi depositada sobre o filme de titânio gotejando 10 µL de uma suspensão de pó de carbono (3mg de Vulcan XC-72 em 0,5 mL de isopropanol) para cobrir o filme de titânio antes de depositar a camada de catalisador. Uma vez montada, a célula foi colocada em uma caixa de acrílico, como mostra a **Figura 5,** e mantida em atmosfera de He para evitar a presença de argônio do ar que tem absorção em energia próxima à energia da borda L3 do Pd.

Para realizar as medidas, a energia do feixe de raios X incidente foi selecionada com um monocromador de cristal duplo de Si (111) com uma largura de banda energia de 0,6 eV. Os espectros de absorção de raios X foram coletados a no modo de detecção de fluorescência parcial (Superfast SDD, AMPTEK) e foram normalizados por um espectro obtido simultaneamente com um monitor de fluxo de fótons (I_o, folha de alumínio) a fim de corrigir flutuações da intensidade do feixe. Todos os espectros coletados foram normalizados utilizando-se o programa Athena do pacote de software Demeter [93], que também foi utilizado para determinar a energia da borda L_3 do Pd (3.173 eV).

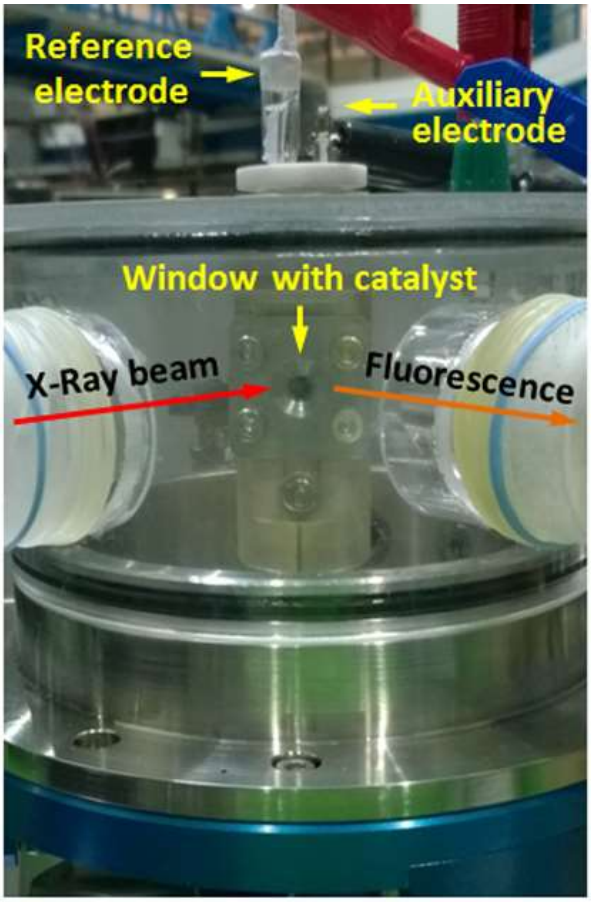


Figura 5 – *Célula eletroquímica dentro da caixa de acrílico utilizada para manter a atmosfera de He.*

3.3 Experimentos eletroquímicos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos, utilizando-se como eletrodo de referência um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) e um fio de platina platinizado como contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma camada de catalisador (28 μg cm^{-2} de Pd) obtida depositando 13 μL de uma tinta de catalisador sobre o disco de carbono vítreo previamente polido (0,2475 cm^2 de área) de um eletrodo disco-anel série E7R9 da Pine Research Instrumentation.

A tinta dos catalisadores foi preparada dispersando-se 2,9 mg de catalisador em 1 mL de álcool isopropílico e 15 μL de solução alcoólica comercial de Nafion®. 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 [94, 95].

Para estimar a condutividade dos suportes dos catalisadores foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), utilizando-se uma célula de três eletrodos, tendo como eletrodo de referência um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) e um fio de platina platinizado como contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma camada do material de suporte sem a presença do catalisador obtido depositando 20 μL de uma tinta do suporte sobre um disco de carbono vítreo. As medidas foram realizadas em solução de H_2SO_4 0,5 M, utilizando-se uma faixa de frequências de 10^{-3} até 10^{6} Hz, um potencial fixo de 0,3 V com amplitude de 10 mV. Para estes experimentos foi utilizado um potenciostato IVIUM CompactStat.

As medidas para avaliar a atividade catalítica para a RRO e determinar a porcentagem de peróxido de hidrogênio produzido foram realizadas através da técnica de eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE). As curvas de polarização de redução de oxigênio foram obtidas no intervalo de 0,1 V a 1,0 V com varreduras de potencial na velocidade de 5 mV s^{-1}, com frequências de rotação de 2500, 1600, 900 e 400 rpm. A detecção de peróxido foi feita medindo-se a corrente de sua oxidação em um eletrodo anel de Pt que teve seu potencial fixado em 1,2 V. Todas as curvas de polarização foram realizadas em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 para estudos em meio ácido e em solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} saturada com O_2 para meio alcalino. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas a Temperatura: 25°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades dos catalisadores

4.1.1 Propriedades estruturais e morfológicas

A **Figura 6** mostra o conjunto de difratogramas dos carbetos utilizados nos suportes dos catalisadores, como recebidos.

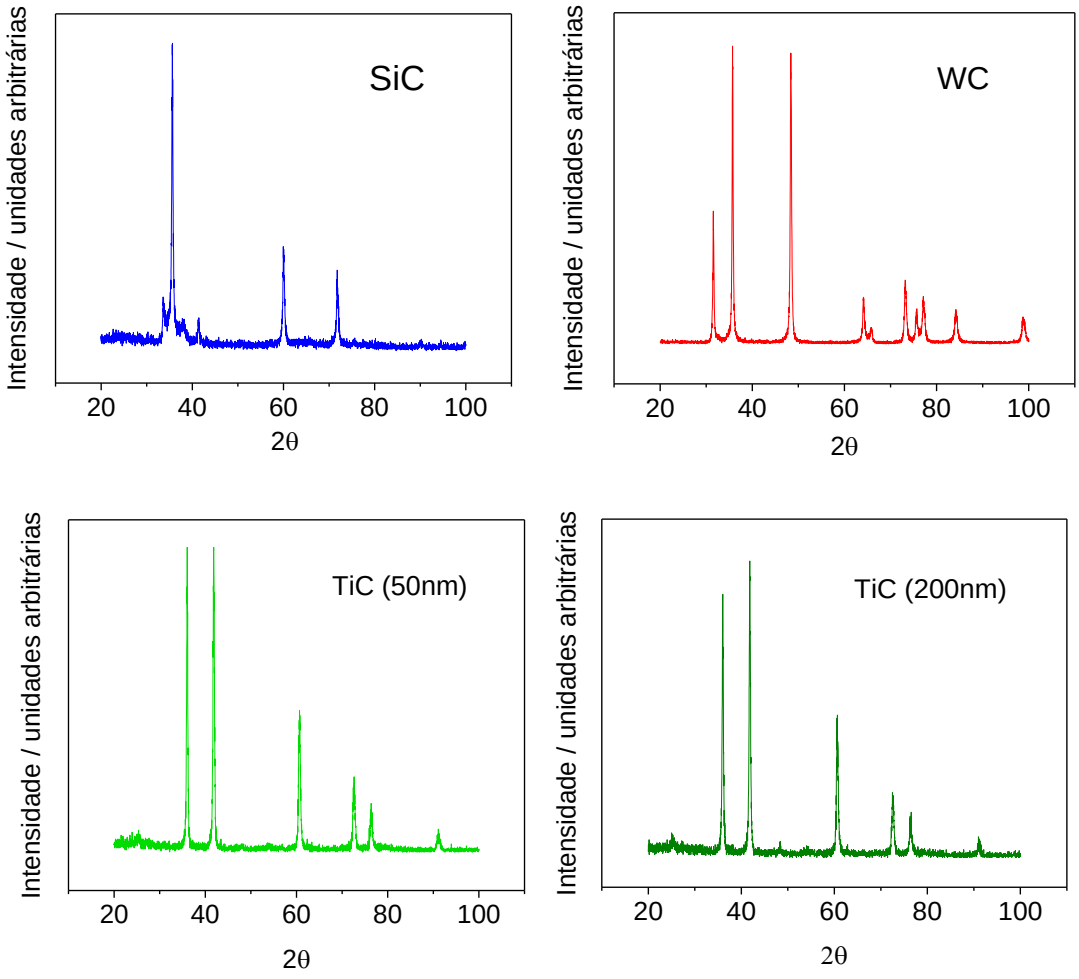


***Figura 6** - Difratogramas dos pós dos carbetos comerciais utilizados para preparação de suporte dos catalisadores.*

Para o carbeto de silício (SiC) os picos mais intensos aparecem em valores de 2θ de 35,6º, 59,9º e 71,8º. Já para o carbeto de tungstênio os picos característicos aparecem em valores de 2θ de 31,5º, 35,7º, 48,4º e 73,2º. Por fim, os carbetos de titânio com granulometrias média de 50 e 200 nm, como esperado, apresentaram

picos mais intensos em valores de 2θ de 36,0º, 41,9º, 60,6º e 72,6º, sendo possível notar algumas pequenas diferenças em relação às intensidades dos picos para os materiais com diferente tamanho de partícula.

É importante ressaltar que os catalisadores estudados contêm nanopartículas de Pd idênticas, uma vez que foram preparadas com frações iguais da mesma suspensão coloidal. Dessa forma, escolheu-se o material Pd/C para a análise de difração de raios X para evitar sinais de interferência dos sinais de difração dos carbetos. O difratograma do material Pd/C é mostrado na **Figura 7** e mostra sinais referentes à estrutura cúbica de face centrada do Pd.

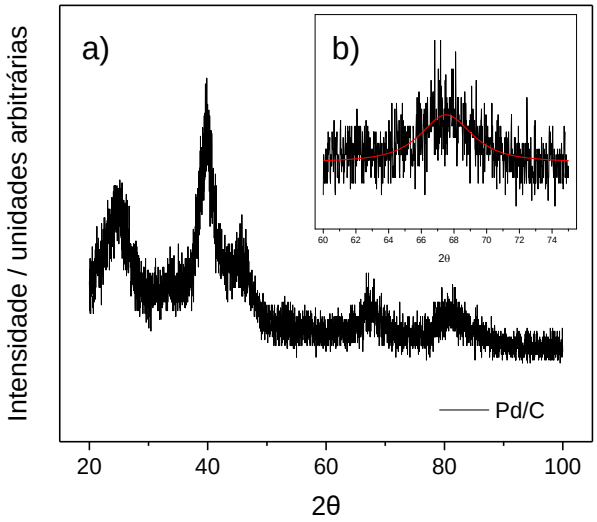


Figura 7 - *a) Difratograma do catalisador Pd/C, b) Ajuste de uma função pseudo-voigt do pico [220].*

Para estimar o tamanho médio de cristalito foi utilizado o pico de difração dos planos [220], já que o carbono do suporte não apresenta sinais nesta região de 2θ. Para este cálculo, primeiramente fez-se o ajuste de uma função Pseudo-Voigt ao pico [220] para se obter a sua posição e a largura na metade da altura. O diâmetro de cristalito (2,5 nm) foi estimado utilizando-se a equação de Scherrer

$$d = \frac{0.9\lambda}{\omega \cos\theta} \qquad (5)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação de raios X (1,54056 Å), ω é a largura na metade da altura do pico e θ é o ângulo de difração de Bragg.

O parâmetro de rede calculado (3,920 Å) foi obtido a partir da seguinte equação

$$a = \frac{\sqrt{2}\,\lambda}{sen\,\theta} \qquad (6)$$

É possível notar que o parâmetro de rede calculado é ligeiramente maior que o valor para paládio metálico (3,890 Å). Esta variação do parâmetro de rede das partículas nanométricas explica-se devido à tensão residual da rede cristalina [96] e é comumente encontrada para nanopartículas de Pd e ligas de Pd [97, 98].

Os difratogramas dos materiais contendo suportes híbridos carbono-carbeto são apresentados na **Figura 8**.

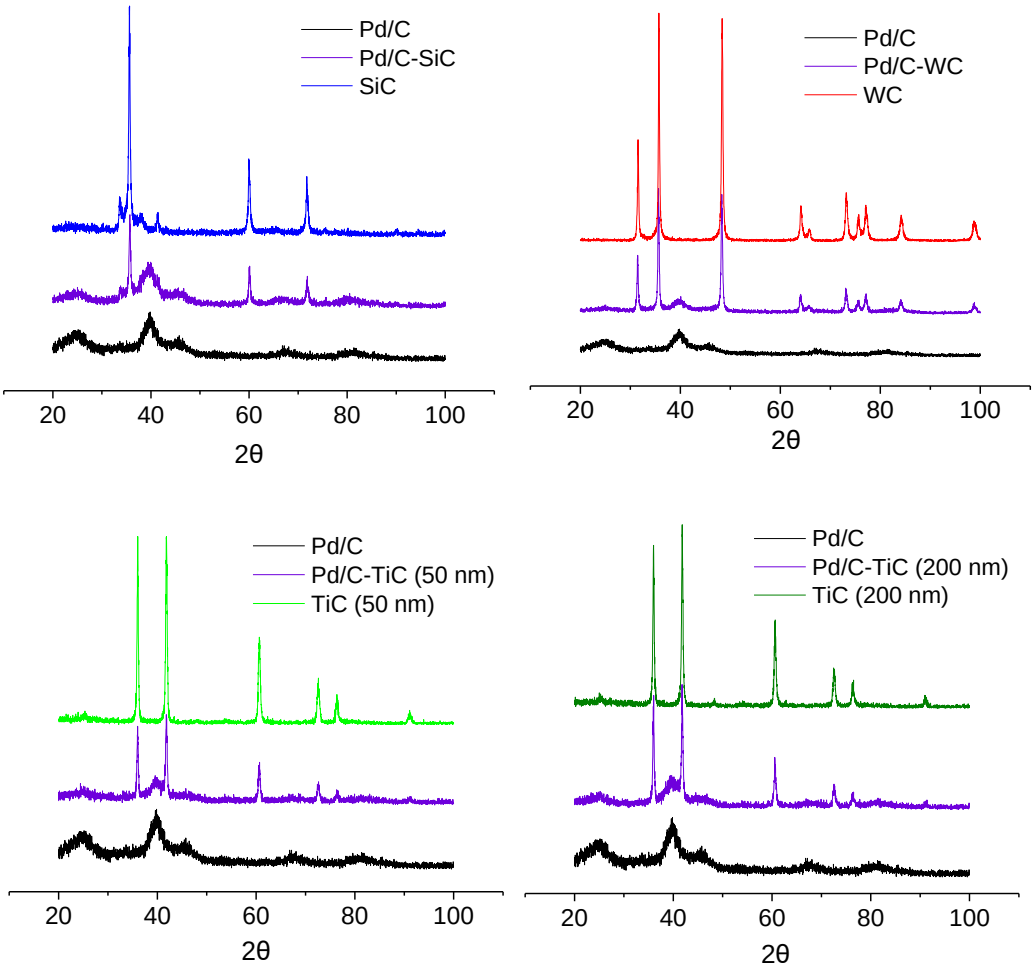


Figura 8 - *Comparações dos padrões de difração de raios X dos catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto com os obtidos para o material de referência Pd/C e para o carbeto puro.*

É importante notar que nos difratogramas apresentados na **Figura 8** os sinais de difração dos carbetos aparecem nos valores de 2θ para os carbetos puros e para os catalisadores contendo nanopartículas de Pd nos suportes híbridos carbono-carbeto, e que não se observa nenhum deslocamento dos picos associados à estrutura cúbica de face centrada do Pd. Estas observações permitem ressaltar que a possibilidade de formação de ligas de Pd pode, como esperado, ser totalmente descartada, uma vez que as partículas foram preparadas inicialmente no estado coloidal e somente depois de já reduzidas foram suportadas sobre os carbetos e os híbridos carbono-carbeto e que todo o procedimento de suporte dos catalisadores foi realizado à temperatura ambiente e em ausência de qualquer espécie redutora.

A **Figura 9** mostra imagens de STEM em campo claro e campo escuro para o catalisador de referência Pd/C.

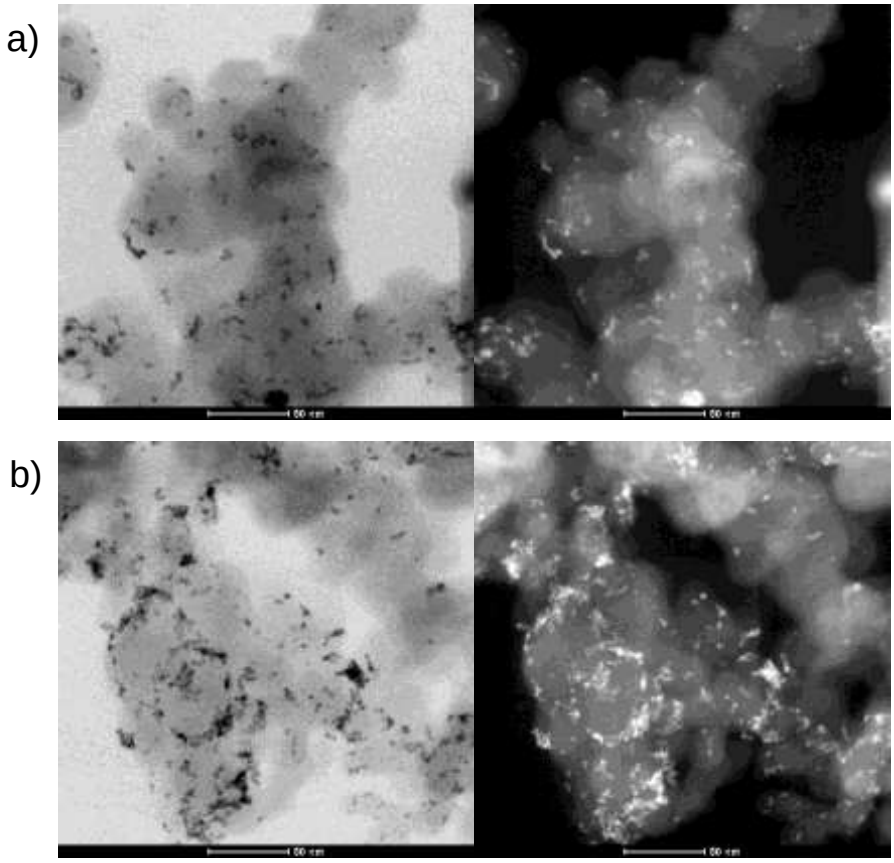


Figura 9 - *Imagens de STEM do catalisador de referência Pd/C em campo claro e campo escuro.*

De maneira geral é possível notar que as nanopartículas de Pd têm pequeno tamanho de partícula e distribuição homogênea no suporte (**Figura 9 (a))**. Em algumas regiões foram observadas partículas de Pd formando estruturas em forma de linhas bidimensionais (**Figura 9 (b)**).

As imagens de STEM para os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto permitiram verificar a presença de nanopartículas de Pd tanto no carbono como sobre as partículas de carbeto, como mostrado na **Figura 10**.

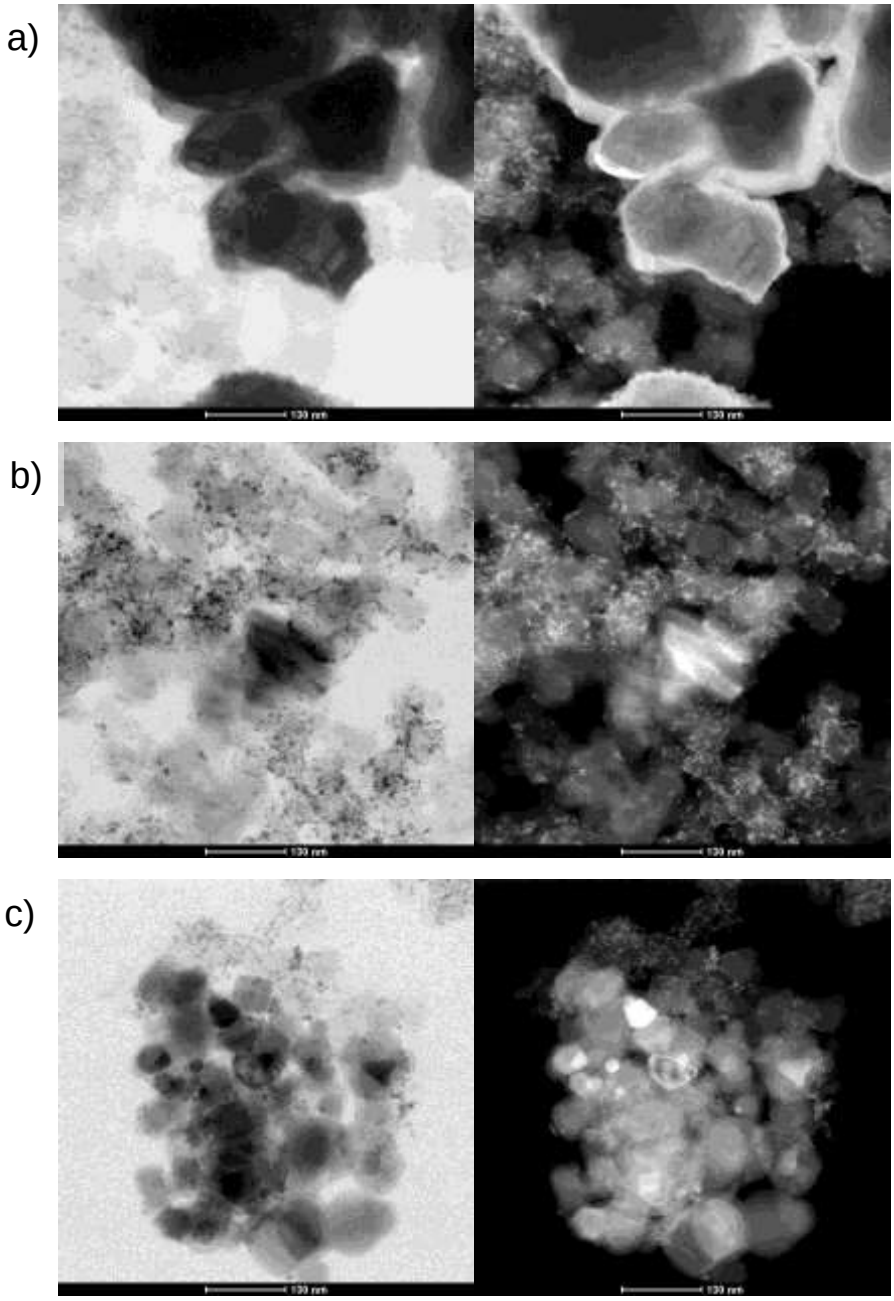


Figura 10 - *Imagens de STEM em campo claro e campo escuro para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. a) Pd/C-WC (50nm), b) Pd/C-SiC e c) Pd/C-TiC (50nm).*

É possível notar que em todas as microscopias apresentadas na **Figura 10** as partículas metálicas possuem tamanhos similares, independentemente do tipo de carbeto presente no suporte do material. Esta observação é consistente com o fato de ter sido utilizado um método de síntese no qual as nanopartículas metálicas são sintetizadas antes de serem suportadas sobre os híbridos carbono-carbeto.

O tamanho das partículas dos carbetos e as diferenças de condutividade entre estes materiais e o carbono dificultam a visualização das partículas de Pd sobre o carbeto. Na **Figura 11** se apresentam imagens de STEM para o catalisador Pd/C-SiC onde é possível observar mais claramente a presença de nanopartículas de Pd tanto sobre o SiC como também sobre o carbono.

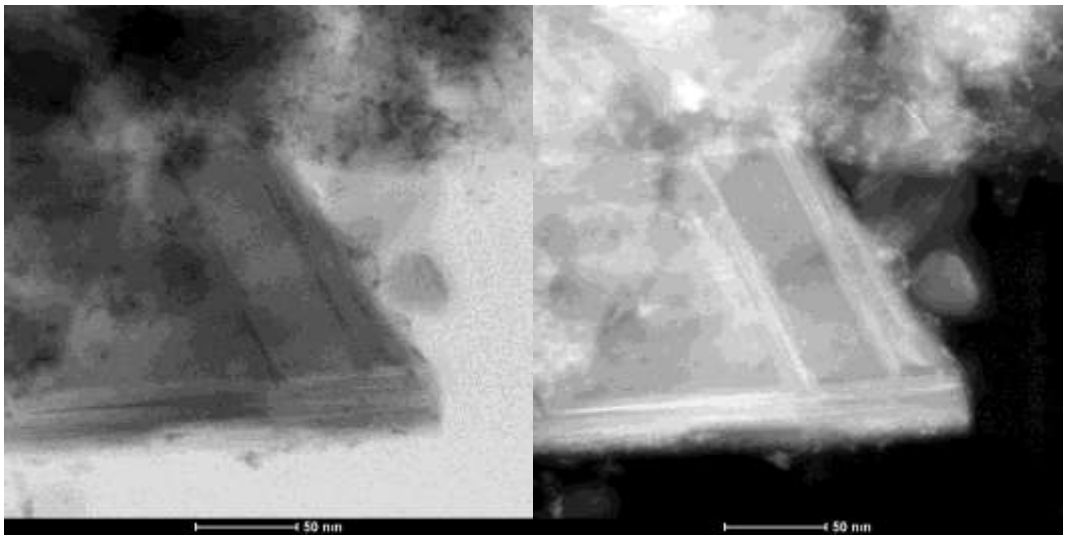


Figura 11 - *Imagens de STEM em campo claro e campo escuro para o catalisador Pd/C-SiC, com ênfase no carbeto de silício*

Para obter o histograma de distribuição do tamanho das nanopartículas de Pd foi utilizado o software ImageJ aferindo-se o tamanho de um total de 200 partículas presentes na **Figura 12 (a)**. O histograma obtido é mostrado na **Figura 12 (b)**, sendo o tamanho médio estimado para as nanopartículas de Pd de 2,6 ± 0,2 nm.

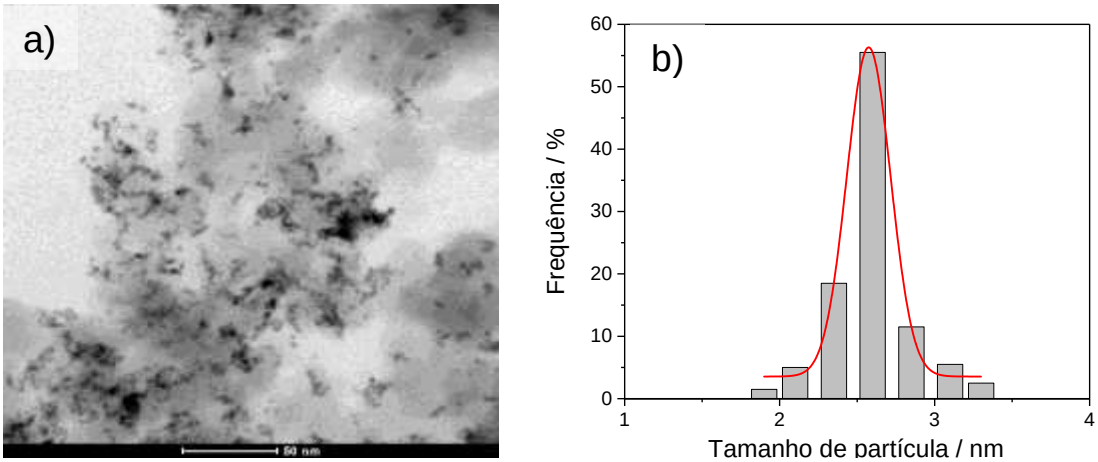


Figura 12 - *Imagem de STEM do catalisador de referência Pd/C e histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd.*

O tamanho médio de partícula estimado por meio da análise dos dados de STEM (2,6 ± 0,2 nm) se correlaciona muito bem com o diâmetro médio de cristalito estimado pela equação de Scherrer a partir da análise dos dados de difração de raios X (2,5 nm).

4.1.2 Propriedades eletrônicas

Os dados obtidos por espectroscopia de absorção de raios X (XAS) *in situ* permitiram investigar as propriedades eletrônicas do Pd nos diferentes 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. Neste estudo as medidas foram realizadas próximas à borda L_3 do Pd (3.173 eV, referentes às transições $2p_{3/2}$ → 4d). Todos os espectros foram normalizados com o programa Athena do pacote de software Demeter [93].

As **Figuras 13 (a) e (b)** mostram os espectros de absorção de raios X *in situ* do Pd dos catalisadores com diferentes suportes híbridos carbono-carbeto, coletados em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) nos potenciais de 700 mV e 800 mV. O gráfico inserido mostra a região do pico de absorção ampliada.

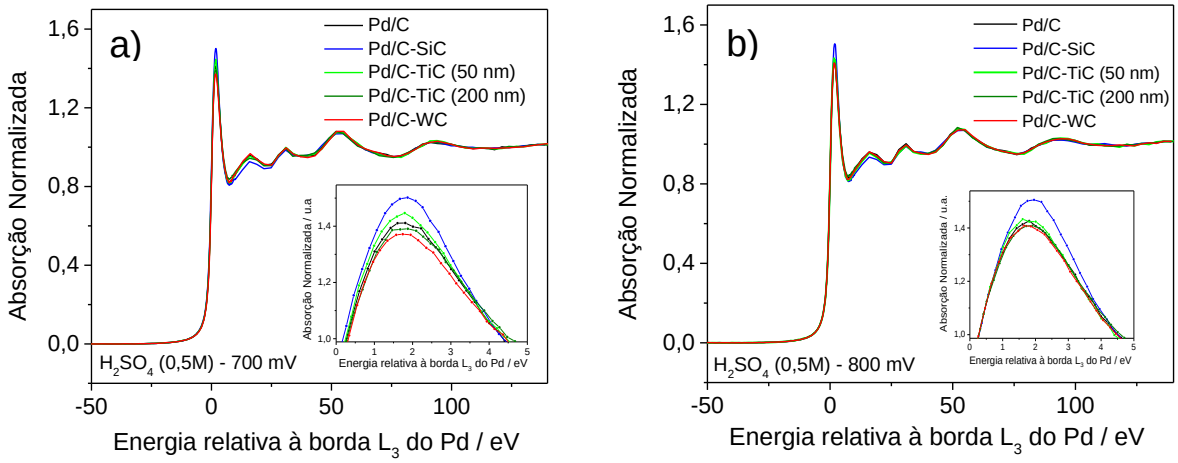


Figura 13 - *Espectros de absorção de raios X do Pd obtidos in situ em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) em condições de potencial constante para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto. a) 700 mV e b) 800mV.*

A região XANES dos espectros foi tratada como proposto por Shukla et al. [99], ajustando às curvas de absorção de raios X uma curva Lorentziana combinada com uma curva arco tangente como mostrado para o material de referência Pd/C na **Figura 14**.

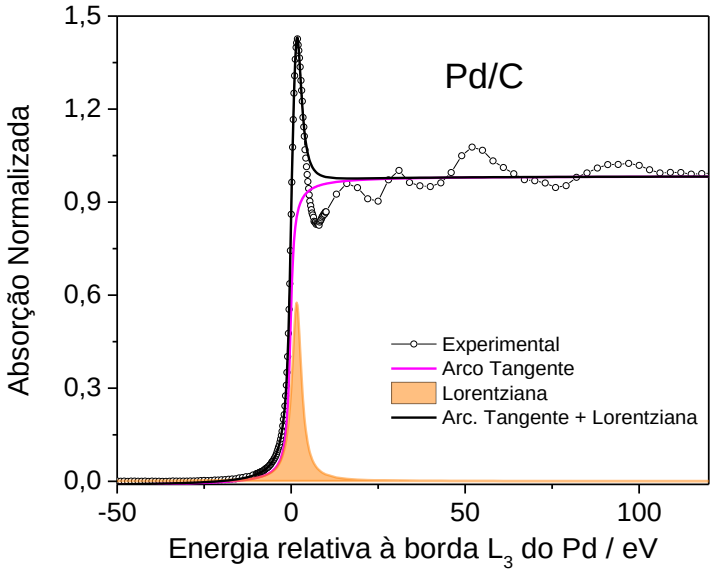


Figura 14 - *Ajuste de uma curva Lorentziana combinada com uma curva arco tangente a um espectro de absorção de raios X de Pd obtido para o material de referência Pd/C em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) no potencial de 800 mV.*

A integração da curva Lorentziana permite uma comparação quantitativa da ocupação eletrônica da banda 4d do Pd (valores menores da integral indicam maior ocupação eletrônica [100]). Sendo assim, ao comparar os valores da integral da curva Lorentziana é possível avaliar o efeito da adição de carbetos ao suporte de carbono na ocupação eletrônica da banda 4d do Pd.

Após ajustar todos os espectros de absorção do Pd obtidos para todos os catalisadores nos diferentes potenciais, as curvas Lorentzianas foram integradas e os valores de área obtidos são mostrados nas **Tabelas 1 e 2**.

Tabela 1 - *Áreas das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção de raios X do Pd medidos em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) no potencial de 700 mV para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto.*

Catalisador	Área da curva Lorentziana
Pd/C	2,70
Pd/C-SiC	2,92
Pd/C-WC	2,36
Pd/C-TiC (50 nm)	2,78
Pd/C-TiC (200 nm)	2,29

Tabela 2 - *Áreas das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção de raios X do Pd medidos em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) no potencial de 800 mV para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto.*

Catalisador	Área da curva Lorentziana
Pd/C	2,71
Pd/C-SiC	2,80
Pd/C-WC	2,67
Pd/C-TiC (50 nm)	2,79
Pd/C-TiC (200 nm)	2,62

Observa-se que dependendo da natureza do carbeto, efeitos eletrônicos distintos são notados ao comparar as áreas das curvas Lorentzianas. Tomando o valor para o catalisador Pd/C como referência, é possível perceber que os suportes híbridos C-SiC e C-TiC(50nm) promovem um esvaziamento da banda 4d do Pd, enquanto que os híbridos contendo WC e TiC (200nm) promovem uma maior ocupação eletrônica da banda 4d do Pd.

É importante relembrar que os catalisadores foram preparados com a mesma quantidade de nanopartículas de Pd provenientes da mesma síntese. Assim, as diferenças nas propriedades eletrônicas do Pd nos diferentes materiais podem estar associadas somente às diferenças dos suportes dos catalisadores.

Também foram coletados espectros de absorção de raios X *in situ* em solução alcalina (NaOH 0,1 M), uma vez que sendo diferentes as espécies que se adsorvem sobre a superfície do catalisador, dependendo do meio utilizado, as propriedades eletrônicas do Pd podem ser alteradas também.

A **Figura 15** mostra o conjunto de espectros de absorção de raios X do Pd coletados para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto em meio alcalino (NaOH 0,1M) com potencial aplicado de 900 mV. O potencial escolhido para as medidas de absorção de raios X em meio alcalino é maior (900 mV) que os potenciais escolhidos para as medidas realizadas em meio ácido (800 mV e 700 mV) porque a reação de redução de oxigênio apresenta correntes apreciáveis em 900 mV em meio alcalino enquanto que em meio ácido a cinética da reação é mais lenta e no potencial de 900 mV não existem correntes apreciáveis para RRO.

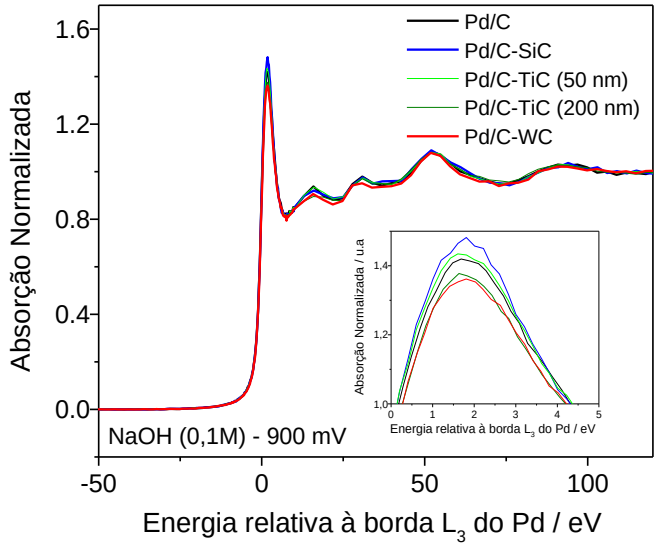


Figura 15 - *Espectros de absorção de raios X do Pd obtidos in situ em meio alcalino (NaOH 0,1 M) em condições de potencial constante de 900 mV para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto.*

O tratamento dos dados foi realizado da mesma maneira que para os espectros obtidos em meio ácido. Os valores obtidos integrando as curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros são mostrados na **Tabela 3**.

Tabela 3 - *Áreas das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção de raios X do Pd medidos em meio alcalino (NaOH 0,1 M) no potencial de 900 mV para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto.*

Catalisador	Área Integrada da Lorentziana
Pd/C	2,70
Pd/C-SiC	2,75
Pd/C-WC	2,49
Pd/C-TiC (50 nm)	2,93
Pd/C-TiC (200 nm)	2,44

É possível notar novamente que a área integrada da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção do Pd, que permite avaliar a ocupação eletrônica da banda L_3 do Pd, varia com o tipo de carbeto adicionado ao suporte. De modo similar ao observado em meio ácido, nota-se que suportes carbono-carbeto contendo TiC com tamanho médio de partícula de 50 nm e SiC promovem um esvaziamento da banda 4d do Pd tomando-se como referência o material Pd/C, enquanto que os que contêm TiC com tamanho médio de partícula de 200 nm e WC promovem um aumento na ocupação eletrônica da banda 4d do Pd.

4.2 Caracterização eletroquímica em meio ácido

4.2.1 Voltametria cíclica

Para todos os materiais, as medidas de voltametria cíclica em meio ácido foram realizadas em solução de H_2SO_4 0,5 M, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} no intervalo de potencial de 0,1 V até 1 V. As curvas são mostradas na **Figura 16**.

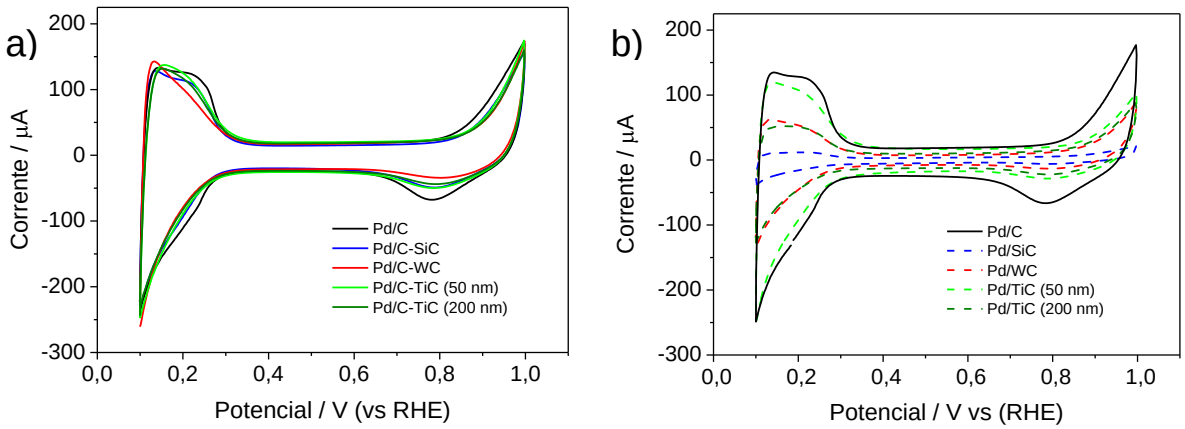


***Figura 16** - Curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores de Pd em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M). a) catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto, e b) catalisadores com suportes de carbetos puros Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}.*

Para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto (**Figura 16 (a)**) observa-se que as curvas de voltametria cíclica apresentam formatos muito semelhantes sem diferenças significativas de corrente, indicando que a área eletroquimicamente ativa de Pd para estes catalisadores é similar. Diferentemente, os dados de voltametria cíclica para os materiais suportados sobre os carbetos puros (**Figura 16 (b)**) evidenciam que há uma significativa diferença nas correntes dependendo do carbeto utilizado como suporte. Estas diferenças podem estar associadas às áreas ativas de Pd e/ou à condutividade dos carbetos puros.

A fim de avaliar de forma qualitativa as diferenças que possam ter origem nas diferentes condutividades dos suportes, foram medidas curvas de voltametria cíclica para os híbridos carbono-carbeto e para os carbetos puros, depositando uma camada de material sobre um disco de carbono vítreo com o mesmo procedimento utilizado para preparar as camadas de catalisador descrito na parte experimental.

A **Figura 17** mostra, para cada carbeto, as voltametrias cíclicas do híbrido carbono-carbeto e do carbeto puro.

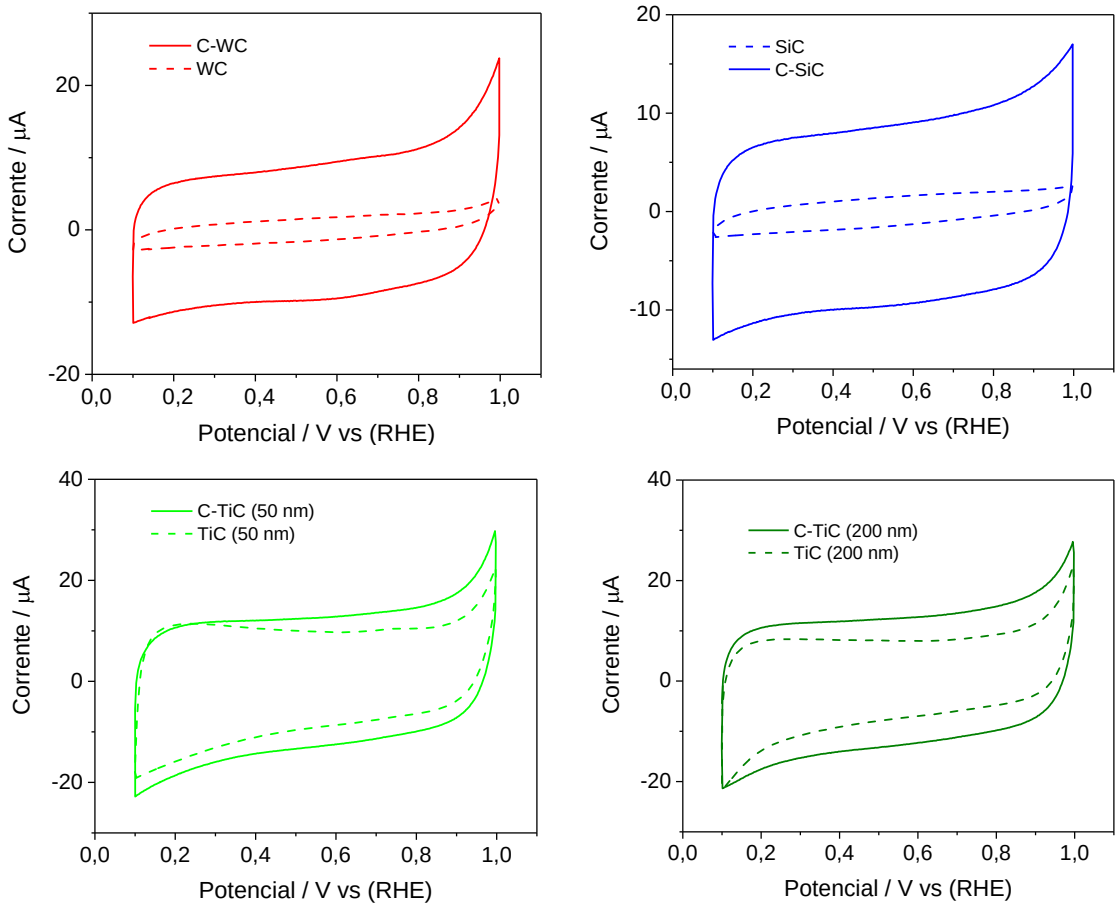


Figura 17 - *Curvas de voltametria cíclica registradas em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) para os híbridos carbono-carbeto e os respectivos carbetos puros (indicados na figura). Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}*

Em todos os casos se observam diferenças nos valores de corrente ao comparar as curvas dos materiais híbridos e do carbeto puro, que evidenciam que o carbono desempenha um papel importante na condutividade dos híbridos carbono-carbeto. As diferenças são muito pronunciadas ao comparar as curvas dos híbridos contendo WC e SiC com as dos carbetos puros e menores para TiC (200 nm) e TiC (50 nm). Para facilitar a comparação dos comportamentos eletroquímicos, a **Figura 18** mostra a curva de voltametria cíclica do carbono puro junto com as obtidas para os carbetos puros (**Figura 18 (a)**) e para os híbridos carbono-carbeto (**Figura 18 (b)**).

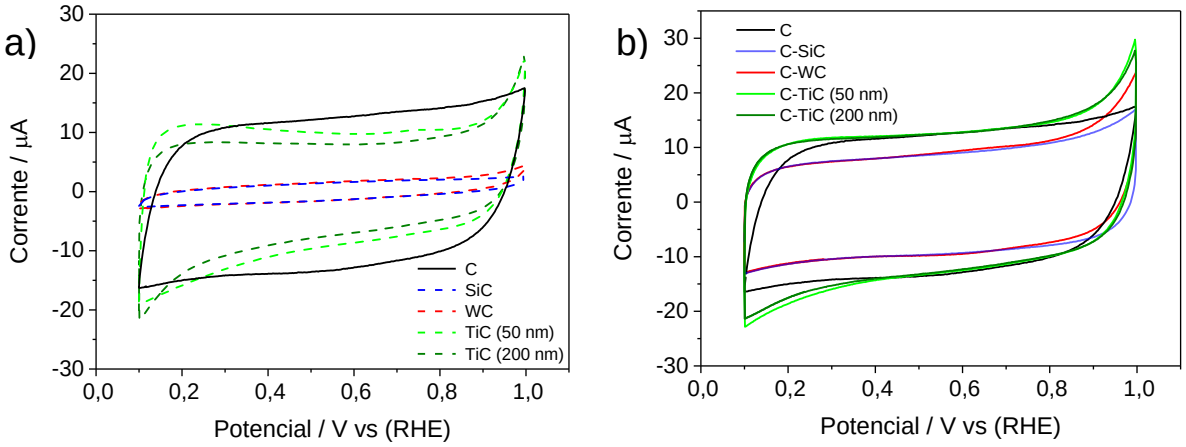


Figura 18 - *Curvas de voltametria cíclica registradas em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) comparadas com a curva obtida para carbono puro. a) carbetos puros e b) híbridos carbono-carbeto. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}.*

De modo geral, os dados da **Figura 18(b)** mostram que os híbridos carbono-carbeto não exibem as consideráveis diferenças de condutividade observadas para os carbetos puros e permitem atribuir as correntes tão diferentes observadas nas curvas voltamétricas da **Figura 18 (a)** às diferenças nas condutividades elétricas dos carbeto utilizados neste trabalho.

4.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de voltametria cíclica são dinâmicas e só permitem uma abordagem aproximada da condutividade elétrica de um determinado material. Para realizar uma avaliação mais consistente é necessário recorrer a outro tipo de procedimento experimental, como medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em uma faixa de frequências de 10^{-3} até 10^{6} Hz, sob o potencial fixo de 0,3V com amplitude de 10 mV. Os resultados, na forma de diagramas de Bode, obtidos para os carbetos puros e para os híbridos carbono-carbeto são mostrados na **Figura 19.**

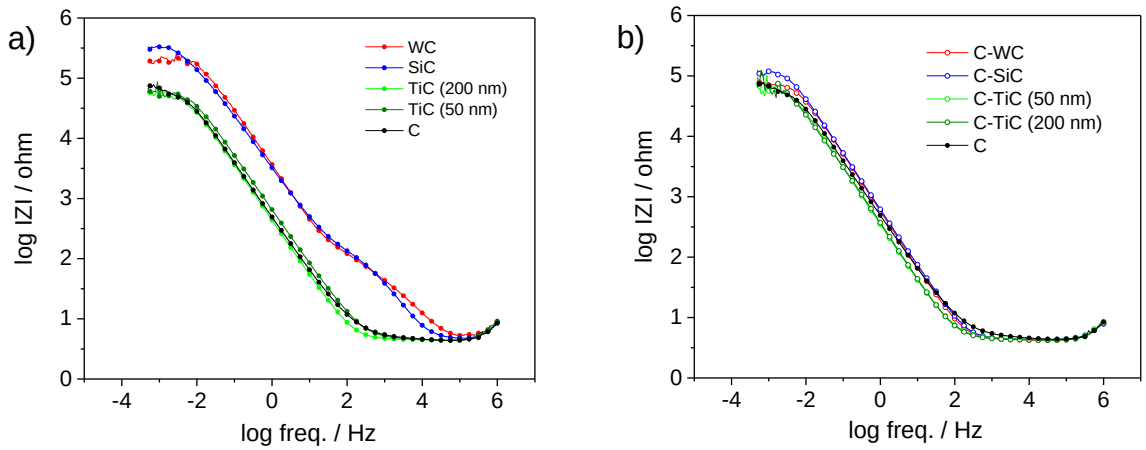


Figura 19 - *Diagramas de Bode medidos em meio ácido H_2SO_4 0,5 M sob potencial fixo de 0,3 V e amplitude de 10 mV para os diferentes suportes. (a) carbetos puros e (b) híbridos carbono-carbeto. A curva do carbono se inclui para comparação.*

Os diagramas de Bode apresentam duas regiões onde se observa um patamar: uma região em altas frequências onde o valor de log |Z| corresponde à resistência associada à solução eletrolítica (R_S) e uma região em baixas frequências que corresponde à soma das contribuições da solução eletrolítica e do processo de transferência de carga ou resistência faradaica (R_F). De forma geral, é possível notarmos na **Figura 19 (a)** que os carbetos de silício e tungstênio puros se diferenciam de forma significativa dos carbetos de titânio e do carbono, que por sua vez apresentam comportamentos semelhantes. Porém, nos diagramas de Bode dos suportes híbridos carbono-carbeto (**Figura 19 (b))** é possível notar que não há grandes diferenças entre os distintos híbridos carbono-carbeto e o carbono, indicando que a diferença de comportamento dos carbetos de silício e tungstênio puros não se reflete no comportamento dos materiais híbridos.

Esta observação fica ainda mais evidente ao compararmos os diagramas de Bode em pares (carbeto puro vs híbrido carbono-carbeto), como mostrado na **Figura 20.**

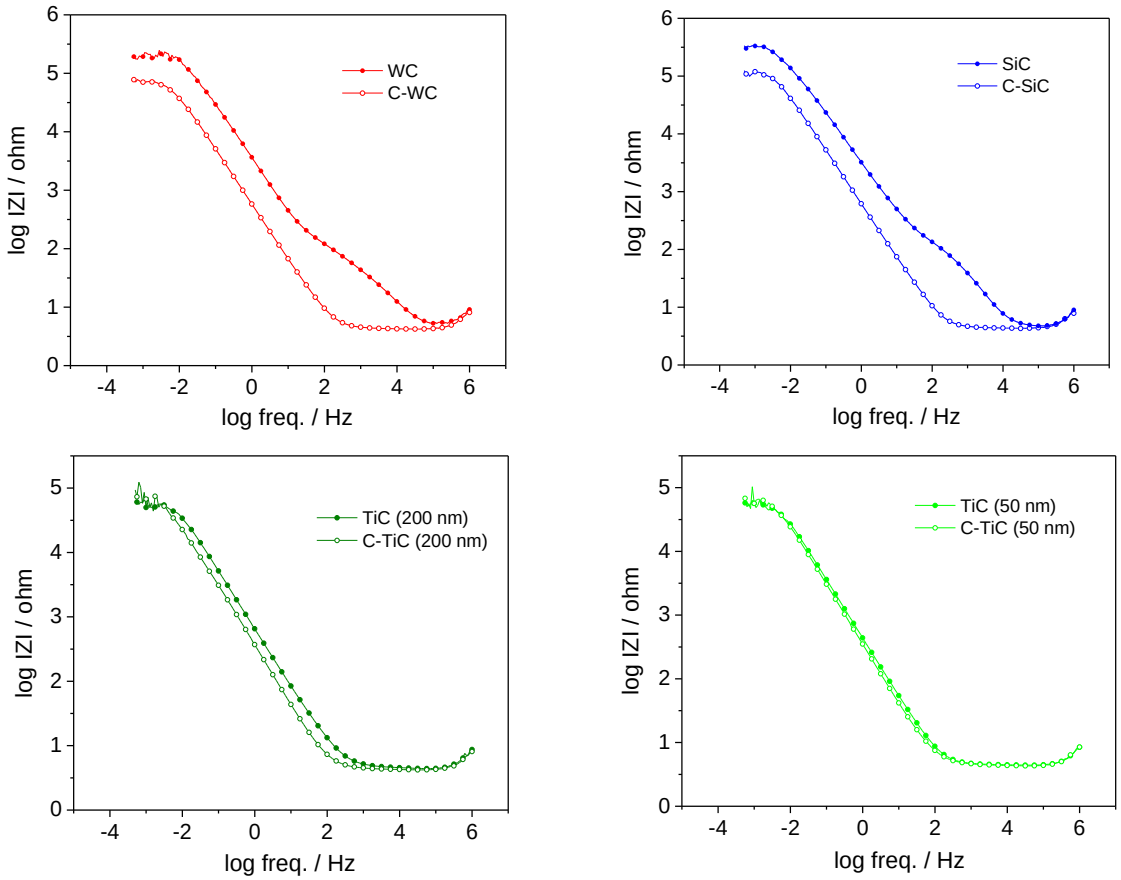


Figura 20 - *Diagramas de Bode em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) dos suportes de carbeto puro em comparação com o respectivo híbrido carbono-carbeto.*

Fazendo-se a análise dos diagramas de Bode apresentados na **Figura 20**, mais especificamente para os carbetos de silício e tungstênio, é possível notar que a adição de carbono faz com que a impedância na região de baixas frequências (R_S + R_F) diminua de forma significativa. Como o eletrólito utilizado durante o experimento é o mesmo para todos os materiais (H_2SO_4 0,5 M), é possível estimar a condutividade de todos os suportes a partir da subtração dos valores de impedância na região de baixas frequências dos valores de impedância da região de altas frequências, onde se tem somente a contribuição da impedância associada à solução eletrolítica. Após realizar a subtração, como a impedância é dada pela unidade de resistência (Ohms), basta calcular o inverso do resultado obtido e multiplicar pela quantidade de massa contida em cada camada (58 µg) para encontrar a condutividade específica (mS. g^{-1}). Os resultados das condutividades calculadas são mostrados na **Tabela 4**.

Tabela 4 - *Valores de **c**ondutividade específica estimados dos gráficos de Bode para os carbetos puros (à esquerda) e para os híbridos carbono-carbeto (à direita).*

Material puro	Condutividade (mS g^{-1})	Material híbrido	Condutividade (mS g^{-1})
C	1000	--	--
TiC (50 nm)	1300	C-TiC (50 nm)	1000
TiC (200 nm)	1250	C-TiC (200 nm)	980
WC	550	C-WC	1000
SiC	260	C-SiC	700

Nota-se, portanto, a partir da análise dos resultados mostrados na **Tabela 4** que os suportes híbridos possuem condutividades elétricas específicas muito mais semelhantes entre si que as condutividades observadas para os carbetos puros. Estes resultados experimentais justificam as grandes diferenças observadas nas curvas de voltametria cíclica dos catalisadores de Pd com suportes de carbetos puros e a semelhança entre as curvas de voltametria cíclica dos catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto mostradas na **Figura 16**.

4.2.3 Determinação da área eletroquimicamente ativa de Pd

Para avaliar a área eletroquimicamente ativa de paládio utilizou-se a carga de redução de uma monocamada de óxido de paládio (PdO) obtida a partir de curvas de voltametria cíclica. Uma vez que a área eletroquimicamente ativa de um catalisador não é determinada pelo tipo de eletrólito, todos os experimentos foram realizados em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com argônio, visto que o procedimento já é bem conhecido para soluções ácidas [95], onde os processos de oxidação/redução são mais bem definidos do que em meio alcalino. Além disso, já foi demonstrado que este procedimento é adequado para estimar a área ativa de nanopartículas de Pd suportadas [42].

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 entre 1,2 e 1,55 V, como mostrado na **Figura 21**. A fim de evitar perdas cumulativas de carga devido à dissolução de Pd, as curvas de voltametria cíclica para cada limite de potencial superior foram registradas com uma nova camada de catalisador. Pode-se notar que a excelente correlação entre as

curvas mostradas na **Figura 21 (a)** evidencia a boa reprodutibilidade no preparo da camada de catalisador.

A mudança na inclinação no gráfico da carga de redução de PdO contra o potencial limite superior ocorre em aproximadamente 1,45 V **Figura 21 (a)**, em concordância com os dados encontrados na literatura [42, 94].

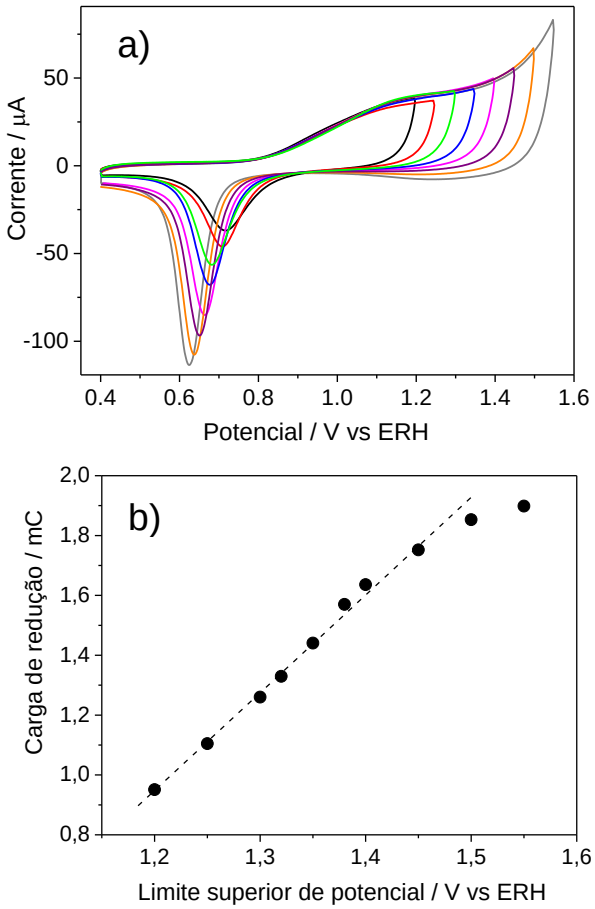


Figura 21 - *Curvas de voltametria cíclica medidas a 50 mV s^{-1} entre 0,4 V e diferentes limites de potencial superior (1,2 – 1,55 V) em solução 0,5 M de H_2SO_4 saturada de argônio (primeiros ciclos). (b) Carga de redução de PdO contra o potencial limite superior.*

A área de Pd para todos os catalisadores foi calculada utilizando-se o valor de 424 µC cm^{-2} como densidade de carga de redução de uma monocamada de PdO [95]. Curvas de voltametria cíclica utilizadas para o cálculo das cargas de redução de uma monocamada de PdO empregadas para estimar as áreas ativas de Pd são mostradas para todos os materiais na **Figura 22**. Os resultados estão mostrados na **Tabela 5**.

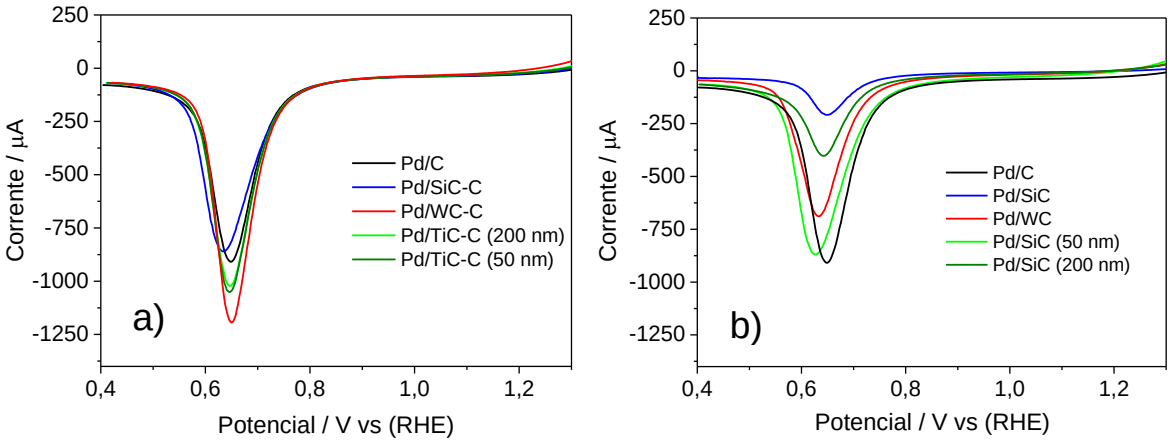


Figura 22 - *Picos de corrente da redução de uma monocamada de PdO observados nas voltametrias cíclicas registradas com potencial limite superior de 1,45 V a 50mV s^{-1}. a) catalisadores com suporte híbrido carbono-carbeto, b) catalisadores com o suporte de carbeto puro.*

Tabela 5 - *Áreas eletroquimicamente ativas de Pd para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto e carbetos puros.*

Catalisador	**Área ativa de Pd (cm^2)**
Pd/C	4,1
Pd/C-SiC	4,3
Pd/C-WC	4,9
Pd/C-TiC (50nm)	4,5
Pd/C-TiC (200 nm)	4,6
Pd/SiC	0,8
Pd/WC	3,1
Pd/TiC (50nm)	4,3
Pd/TiC (200nm)	1,8

Os dados mostrados na **Tabela 5** permitem observar que os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto têm áreas ativas de Pd muito semelhantes entre si. Diferentemente, há uma grande diferença entre as áreas ativas de Pd para os materiais suportados em carbeto puro. Dois fatores principais podem estar relacionados com estas diferenças observadas.

O primeiro deles é referente às condutividades de cada um dos carbetos puros, uma vez que se trata de uma medida de corrente em relação ao potencial aplicado sobre a camada de catalisador. O segundo fator que pode influenciar os resultados obtidos poderia estar associado às diferenças em granulometrias e natureza dos carbetos puros, que podem apresentar diferenças em suas áreas superficiais, e dessa

forma, as nanopartículas de Pd poderiam não se aderir bem à superfície e poderiam ter maior tendência a se aglomerar.

4.3 Atividade catalítica para a redução de oxigênio em meio ácido

A fim de avaliar a atividade catalítica para a RRO dos materiais sintetizados, foram medidas curvas de polarização num intervalo de 0,1 V a 1,0 V, com velocidade de varredura linear de 5 mV s^{-1} em solução de H_2SO_4 0,5M saturadas com O_2. Os conjuntos de curvas de polarização para RRO para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto e suportados em carbeto puro são mostrados na **Figura 23**.

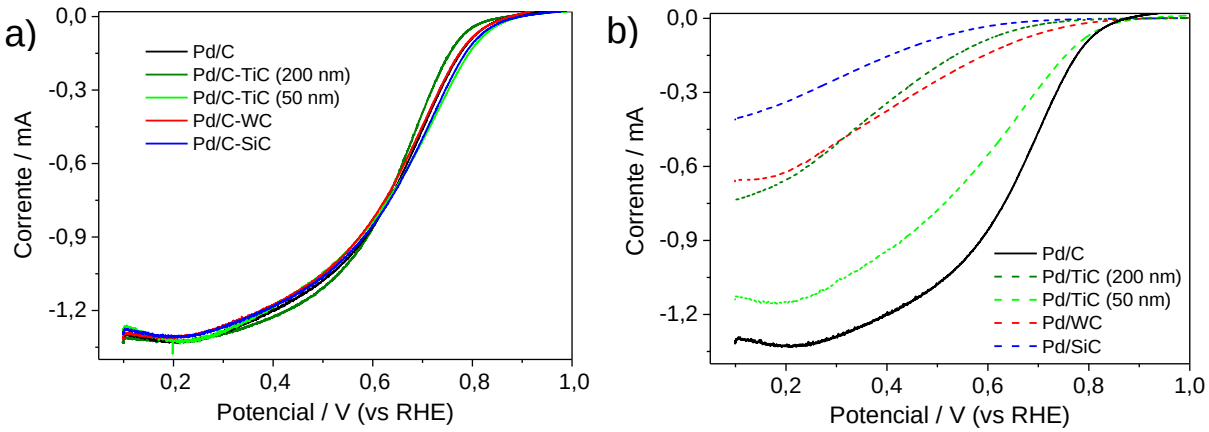


Figura 23 - *Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e velocidade de rotação de 2500 rpm em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2. a) Catalisadores com suporte híbrido carbono-carbeto, b) catalisadores com suporte de carbeto puro.*

Para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto e para Pd/C (**Figura 23 (a)**) nota-se que em potenciais menores que 0,4 V a corrente de RRO tende a um valor aproximadamente constante porque a reação é limitada pela difusão das moléculas de O_2 até a superfície do eletrodo (controle difusional). Acima de ~0,85 V, a corrente é controlada unicamente pela energia de ativação da RRO (controle ativado ou cinético). Entre 0,4 V e ~0,85 V, tanto a difusão das moléculas de O_2 até a superfície do eletrodo quanto a cinética da RRO determinam a velocidade da reação e, por ter contribuição dos dois efeitos, essa região é denominada de região de controle misto.

Ao comparar as **Figuras 23 (a) e (b)** fica evidente a importância do carbono nos suportes híbridos dos catalisadores, uma vez que é possível notar que as correntes de RRO mostram-se muito inferiores em catalisadores com suporte de carbeto puro. Além disso, com exceção do material Pd/TiC (50nm), para os catalisadores com suportes de carbetos puros (**Figura 23 (b)**), não é possível identificar uma região em que a reação de redução de oxigênio ocorra sob controle puramente difusional. Por este motivo, as medidas de curvas de polarização de RRO em diferentes velocidades de rotação foram realizadas somente para o conjunto de catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto.

As curvas de polarização de RRO registradas variando-se a velocidade de rotação de 400 a 2500 rpm estão mostradas para todos os catalisadores com suportes híbridos e para o catalisador de referência Pd/C na **Figura 24**.

Para um processo eletroquímico controlado inteiramente pelo transporte de massa, a corrente limite difusional varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de rotação. Esta relação é expressa pela equação de Levich [101]:

$$i_L = 0{,}62nFAD^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}C_O^o \qquad (7)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday, A é a área geométrica do eletrodo de disco, D é o coeficiente de difusão do O_2, ν é a viscosidade cinemática do eletrólito, ω a velocidade angular do eletrodo e C_o^0 é a solubilidade do O_2.

A equação de Levich é válida para eletrodos planos e mostra que gráficos de corrente limite (i_L) vs. a raiz quadrada da velocidade angular ($\omega^{1/2}$) são retas com ordenada na origem igual a zero. Os gráficos de Levich para os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto estão apresentados na **Figura 25**, onde se observa que o coeficiente linear é diferente de zero que resulta da difusão das moléculas de O_2 dentro da camada do catalisador [102].

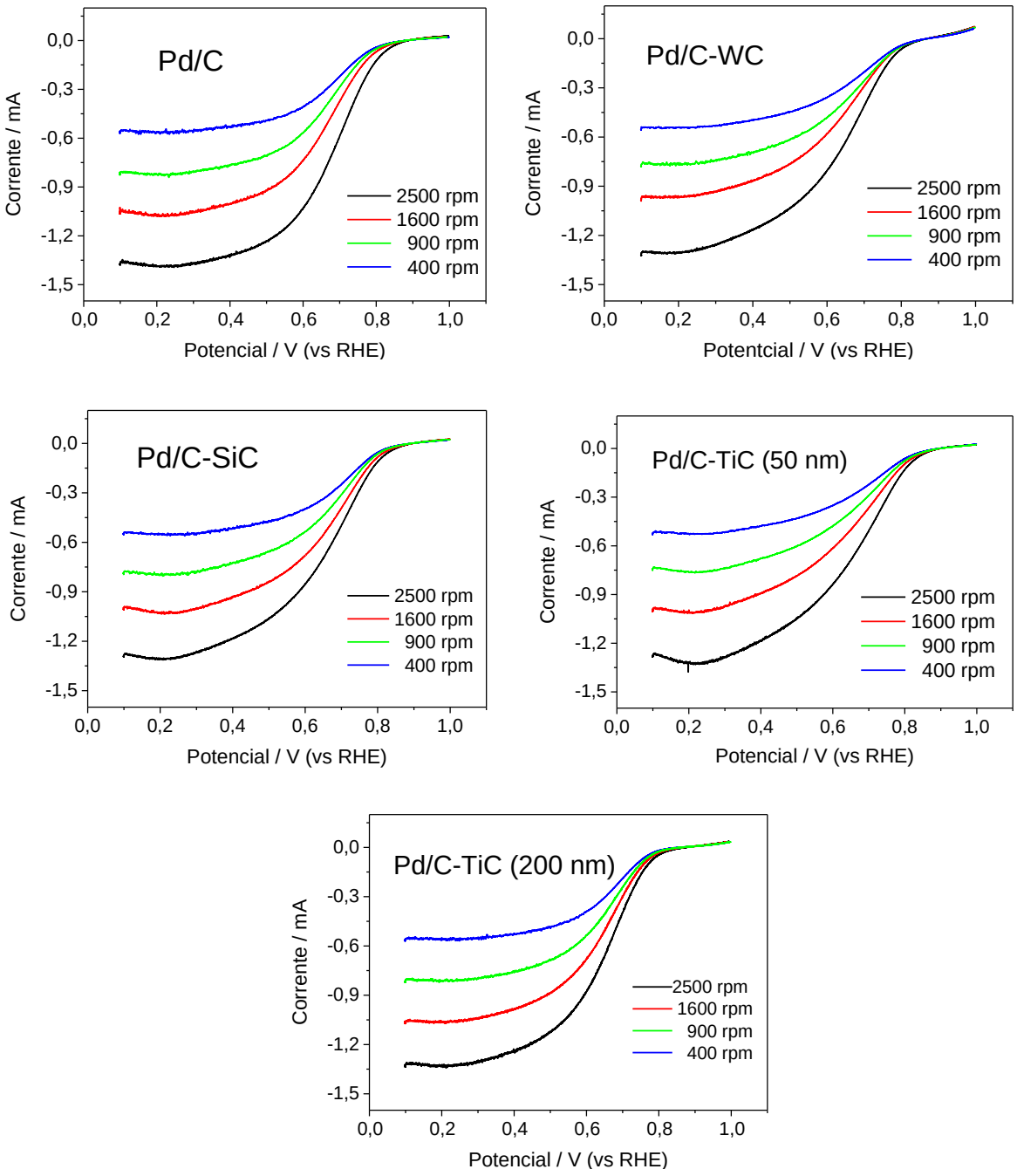


Figura 24 - *Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio registradas em diferentes velocidades de rotação (400 a 2500rpm) e velocidade de varredura de 5mV* s^{-1} *para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de* H_2SO_4 *0,5 M, saturada com* O_2.

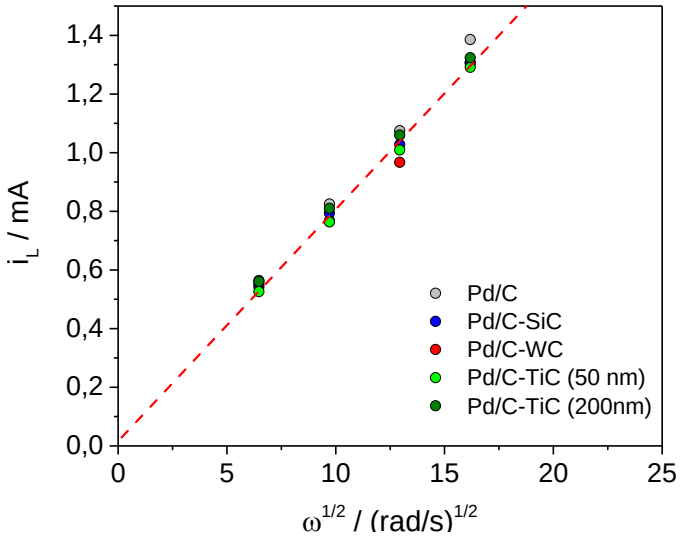


Figura 25 - *Gráficos de Levich para reação de redução de oxigênio para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto em meio ácido (H_2SO_4 0,5M).*

Nota-se também na **Figura 25** que para todos os catalisadores os gráficos de Levich exibem inclinações muito semelhantes sugerindo que o número de elétrons envolvido na reação de redução de oxigênio não seria muito diferente.

Quando o processo de redução de oxigênio ocorre nas regiões de potenciais onde o controle da velocidade da RRO é misto, ou seja, onde ocorrem tanto limitações referentes ao transporte de massa e à energia de ativação da reação de RRO, a corrente passa a ser descrita pela equação de Koutecky-Levich [101]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0{,}62nFAD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C_O^o} \qquad (8)$$

onde i é a corrente medida em um determinado potencial E, i_k é a corrente puramente cinética no potencial E, e i_L é a corrente limite difusional. Rearranjando a equação de Koutecky-Levich é possível determinar as correntes puramente cinéticas, como:

$$i_k = \frac{i \cdot i_L}{i_L - i} \qquad (9)$$

As correntes puramente cinéticas nos potenciais de 0,7 V e 0,8 V calculadas com a **equação 9** foram normalizadas pela área de Pd eletroquimicamente ativa para obter as densidades de corrente cinética, apresentadas nos gráficos de barras da **Figura 26** para todos os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto.

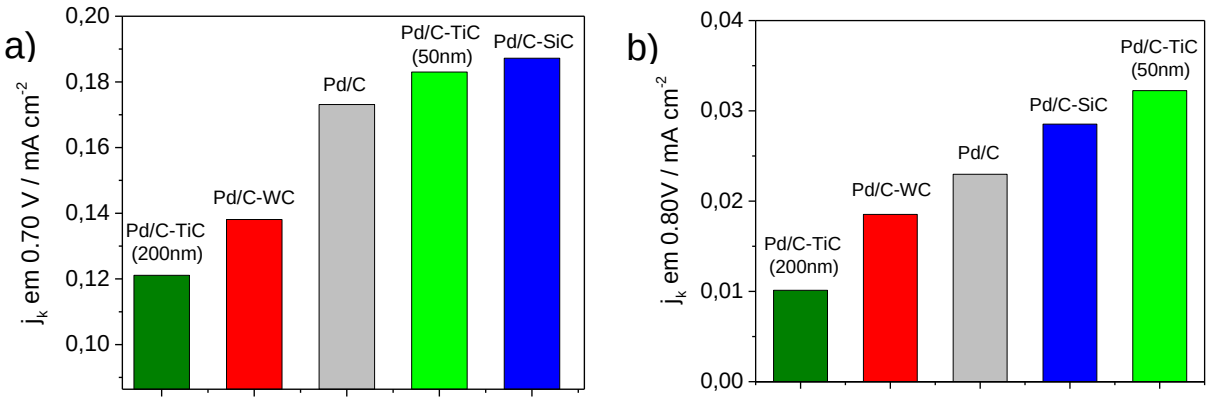


Figura 26 - *Densidades de corrente cinética para a reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto. a)700 mV e b) 800 mV*

Os resultados mostram que o suporte influencia a atividade catalítica das nanopartículas de Pd para a reação de redução de oxigênio. Para alguns carbetos como o carberto de tungstênio (WC) e o carbeto de titânio com granulometria de 200nm (TiC (200nm)) observa-se uma densidade de corrente cinética menor que a densidade de corrente cinética para o material de referência Pd/C, enquanto que, em ambos os potenciais, os suportes híbridos contendo carbeto de silício (SiC) e carbeto de titânio na granulometria de 50 nm (TiC (50nm)) promovem um aumento da densidade de corrente cinética da RRO.

No método de síntese empregado, frações idênticas de nanopartículas de Pd de uma mesma síntese foram utilizadas para a obtenção dos catalisadores. Dessa maneira, com todos os catalisadores tendo a mesma quantidade (em massa) de partículas metálicas que em média são idênticas em tamanho e forma, a única diferença entre os materiais são os suportes híbridos que contêm diferentes carbetos. Assim, as variações em atividade catalítica evidenciadas na **Figura 26** podem ser atribuídas aos efeitos do suporte.

Uma vez que os estudos por espectroscopia de absorção de raios X in situ demonstraram que as propriedades eletrônicas do Pd variam dependendo do híbrido em que estão suportadas, é razoável imaginar que as diferentes atividades catalíticas possam estar associadas às diferentes propriedades eletrônicas. A correlação das densidades de corrente cinética (j_K) da RRO com valores da integral da curva Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção de raios X do Pd pode ser vista na **Figura 27**, onde se apresentam os dados para os potenciais de 700 mV e 800 mV.

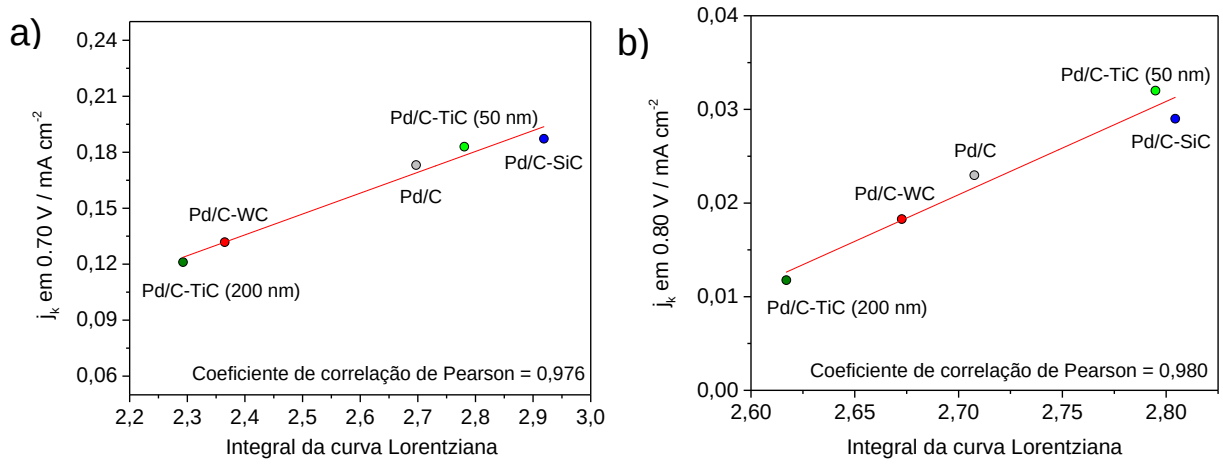


Figura 27 - *Densidade de corrente cinética para a RRO versus o valor da integral da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios X do Pd. a) 700 mV e b) 800 mV*

Percebe-se na **Figura 27** que há uma forte correlação linear entre a densidade de corrente cinética para a RRO e a ocupação eletrônica da banda 4d do Pd, em ambos os potenciais (700 mV e 800 mV). Esta correlação é importante, pois sabe-se que a banda 4d do paládio 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 da molécula de O_2 sobre as nanopartículas metálicas promovendo maior (SiC e TiC (50nm)) ou menor (WC e TiC (200nm)) atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio. Uma correlação linear entre a densidade de corrente cinética de RRO e a ocupação eletrônica da banda 5d da Pt foi observada para nanopartículas de Pt suportadas em híbridos de carbono e óxidos de metais de transição [40]. No entanto, é interessante apontar que a tendência observada na **Figura 27**, onde a atividade para a RRO aumenta à medida que a vacância eletrônica da banda 4d do Pd aumenta é oposta à observada para Pt em meio ácido.

Apesar de muito debatido, não há um consenso acerca do mecanismo da RRO. Alguns autores propõem que a reação se inicia com a adsorção do O_2 na superfície e que a etapa determinante seria a quebra da ligação O-O [10]. Essa quebra seria favorecida se houver uma forte interação entre o O_2 adsorvido e a superfície enfraquecendo a ligação O-O. A primeira etapa da reação também poderia ser uma transferência eletrônica de um elétron para a molécula de O_2 formando um ânion superóxido (O_2^-), espécie que tem sido detectada experimentalmente para a RRO em

eletrodos de Pt [103]. Outra possibilidade é a transferência eletrônica simultânea com uma reação de protonoção:

$$O_{2\,(ads)} + H^+ + e^- \rightarrow HO_2 \qquad (10)$$

De modo geral, o aumento da atividade catalítica para a RRO à medida que aumenta a vacância eletrônica da banda 4d do Pd (**Figura 27**) pode ser explicado com base numa uma interação mais forte com a superfície das espécies adsorvidas, tanto se a espécie que se adsorve é O_2 quanto para O_2^-.

É importante apontar que é esperado também que um aumento da vacância eletrônica da banda 4d do Pd favoreça a adsorção de OH, que produziria o bloqueio dos sítios ativos para a RRO e que também provocaria um aumento da vacância eletrônica [104]. Ou seja, a adsorção de OH poderia inibir a RRO ao diminuir os sítios ativos disponíveis e, ao mesmo tempo, aumentar o esvaziamento eletrônico da banda. De modo geral, a **Figura 27** sugere que o aumento da vacância eletrônica é o efeito dominante no aumento da atividade catalítica para a RRO. No entanto, uma análise mais detalhada dos dados para os dois catalisadores mais ativos evidencia que um aumento excessivo da vacância eletrônica pode provocar uma menor atividade para a RRO, como mostrado na **Figura 28**.

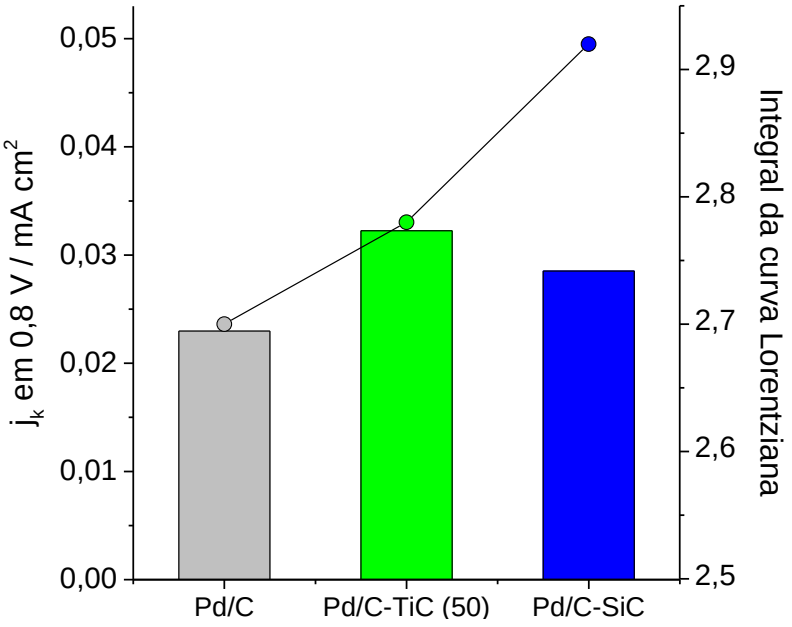


Figura 28 - Densidade de corrente cinética de redução de oxigênio em 800 mV e integral da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios X do Pd para os dois catalisadores mais ativos e Pd/C. Solução: H_2SO_4 0,5 M

Como já mencionado, a RRO pode ocorrer por duas vias principais, envolvendo a transferência de 4 elétrons formando H_2O como único produto ou via 2 elétrons com o O_2 sendo reduzido a H_2O_2. Em catalisadores de Pt e de Pd ambas as vias de reação ocorrem concomitantemente, sendo a via de redução direta a mais favorecida [10]. Sendo assim, a formação de H_2O_2 foi monitorada medindo a sua oxidação no eletrodo anel de Pt, como descrito na parte experimental. As curvas de oxidação de H_2O_2 obtidas durante a medida das curvas de polarização de RRO são apresentadas na **Figura 29.**

De maneira geral, as curvas de oxidação de H_2O_2 podem ser analisadas considerando três regiões distintas. Na região onde a RRO ocorre em altos potenciais (acima de 0,75 V), onde é possível notar que todos os materiais apresentam baixos valores de corrente de oxidação de H_2O_2, uma região entre 0,2 e 0,7 V onde se observa um pico de corrente, e uma região de baixos potenciais (abaixo de 0,2 V), onde é possível notar um aumento na corrente de oxidação de H_2O_2 no anel.

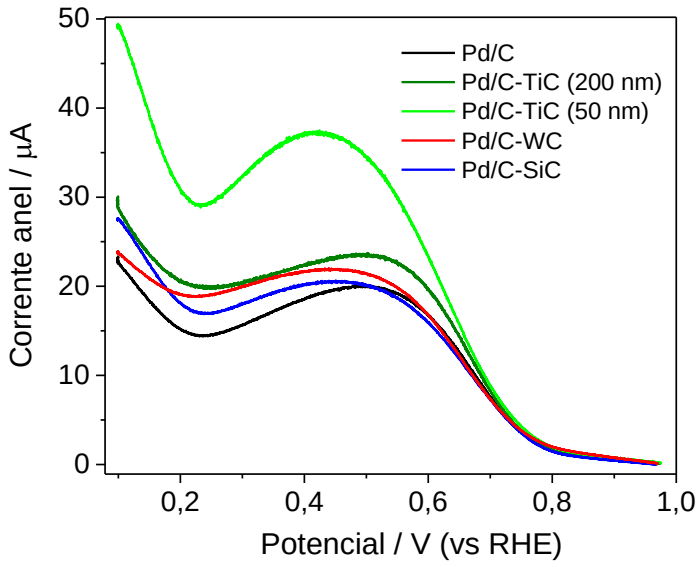


Figura 29 - *Curvas de oxidação de H_2O_2 em função do potencial do disco onde ocorre a reação de redução de oxigênio. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2. Velocidade de rotação de 2500 rpm.*

Na região de altos potenciais as correntes de RRO são baixas, razão pela qual as correntes de oxidação de H_2O_2 registradas no anel são baixas também. Na região entre 0,2 e 0,7V ocorrem paralelamente os mecanismos de redução direta e via H_2O_2. As razões pelas quais se observa um pico de corrente não estão claras [105]. Na região de baixos potenciais (abaixo de 0,2 V), o aumento súbito de corrente poderia

estar associado a uma contribuição adicional à formação de H_2O_2 resultante do bloqueio de sítios ativos pela adsorção de hidrogênio na superfície do catalisador [26, 102, 105, 106].

Observa-se que nos potenciais de interesse para a aplicação em células a combustível (0,7 e 0,8 V), os valores de corrente de oxidação de H_2O_2 no anel são muito baixos quando comparados com os valores de corrente registrados no disco para a RRO, indicando que nesta faixa de potencial a reação ocorre majoritariamente via quatro elétrons. Na **Figura 29** também é possível notar que a curva de oxidação H_2O_2 para o catalisador Pd/C-TiC (50nm) apresenta maiores valores de corrente, sendo este material o que apresenta a maior atividade catalítica para a RRO. Os valores maiores de corrente poderiam estar associados à maior atividade para RRO ou a uma maior formação de H_2O_2 pela via paralela envolvendo 2 elétrons.

A partir das curvas da **Figura 29** é possível determinar a porcentagem de H_2O_2 formado em função do potencial em que ocorre a RRO, como:

$$H_2O_2(\%) = 100 \cdot \left(2 \cdot \frac{\frac{i_a}{N}}{i_d + \frac{i_a}{N}} \right) \qquad (11)$$

onde i_a é a corrente medida no anel, i_d é a corrente medida no disco e N é a eficiência de coleção do eletrodo de disco-anel (0,37 no caso do eletrodo utilizado). A **Figura 30** mostra a porcentagem de H_2O_2 para todos os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto em função do potencial do disco.

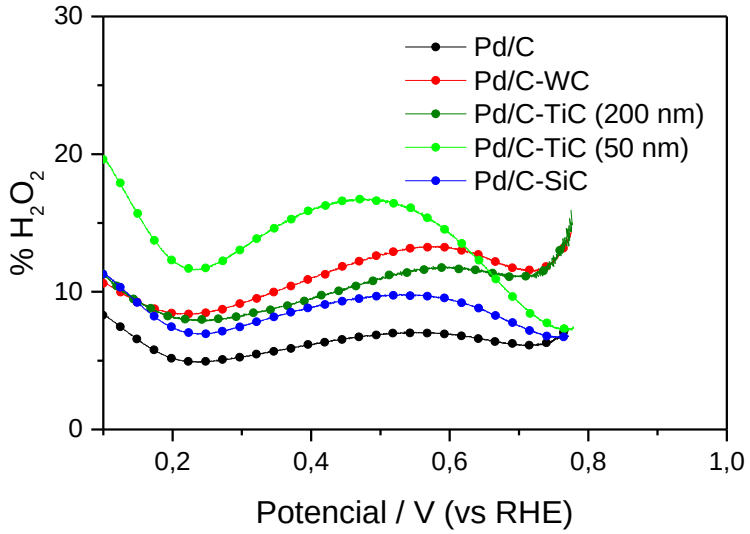


Figura 30 - *Porcentagem de peróxido durante a RRO em H_2SO_4 0,5 M em função do potencial do disco. Velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} e velocidade de rotação de 2500 rpm. Potencial do anel 1,2 V*

Percebe-se que apesar de haver variações para os diferentes materiais, as porcentagens de H_2O_2 são relativamente baixas e acima de 0,2 V não ultrapassam os 15%. Ou seja, a quantidade de H_2O_2 em comparação com a quantidade de água produzida durante a RRO mostra que, como esperado, a via principal é a de quatro elétrons. Também se observa que o catalisador Pd/C-TiC (50nm), que é o mais ativo para a RRO, também gera uma maior produção de H_2O_2.

As correntes medidas para a RRO em todo o intervalo de potencial foram corrigidas pelo transporte de massa (**equação 9**) para construir os gráficos potencial vs. log i_K (gráficos de Tafel), que são mostrados na **Figura 31** para todos os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto.

Observa-se nas curvas de Tafel que na região de baixas densidades de corrente, o coeficiente de Tafel fica em torno de −60 mV/década enquanto na região de altas densidades de corrente o valor é aproximadamente −120 mV/década. Estes valores coincidem com os reportados para eletrodos de Pd [107, 108] e Pd/C [98] e são bem conhecidos para RRO sobre Pt policristalina [10], Pt/C [102]. A mudança no coeficiente de Tafel é considerada uma consequência da mudança nas condições de adsorção de O_2 com o potencial.

Na região de sobrepotenciais baixos a adsorção das moléculas de O_2 ocorreria conforme as condições de uma isoterma de Temkin (−60 mV/década). Na região de sobrepotenciais altos a superfície do eletrodo estaria livre da cobertura de óxidos e a adsorção do O_2 seguiria as condições de uma isoterma de Langmuir (−120 mV/década). A **Figura 31** mostra que valores muito próximos aos esperados são observados para todos os catalisadores, sugerindo que o mecanismo da RRO nos catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto é o mesmo que no material de referência Pd/C.

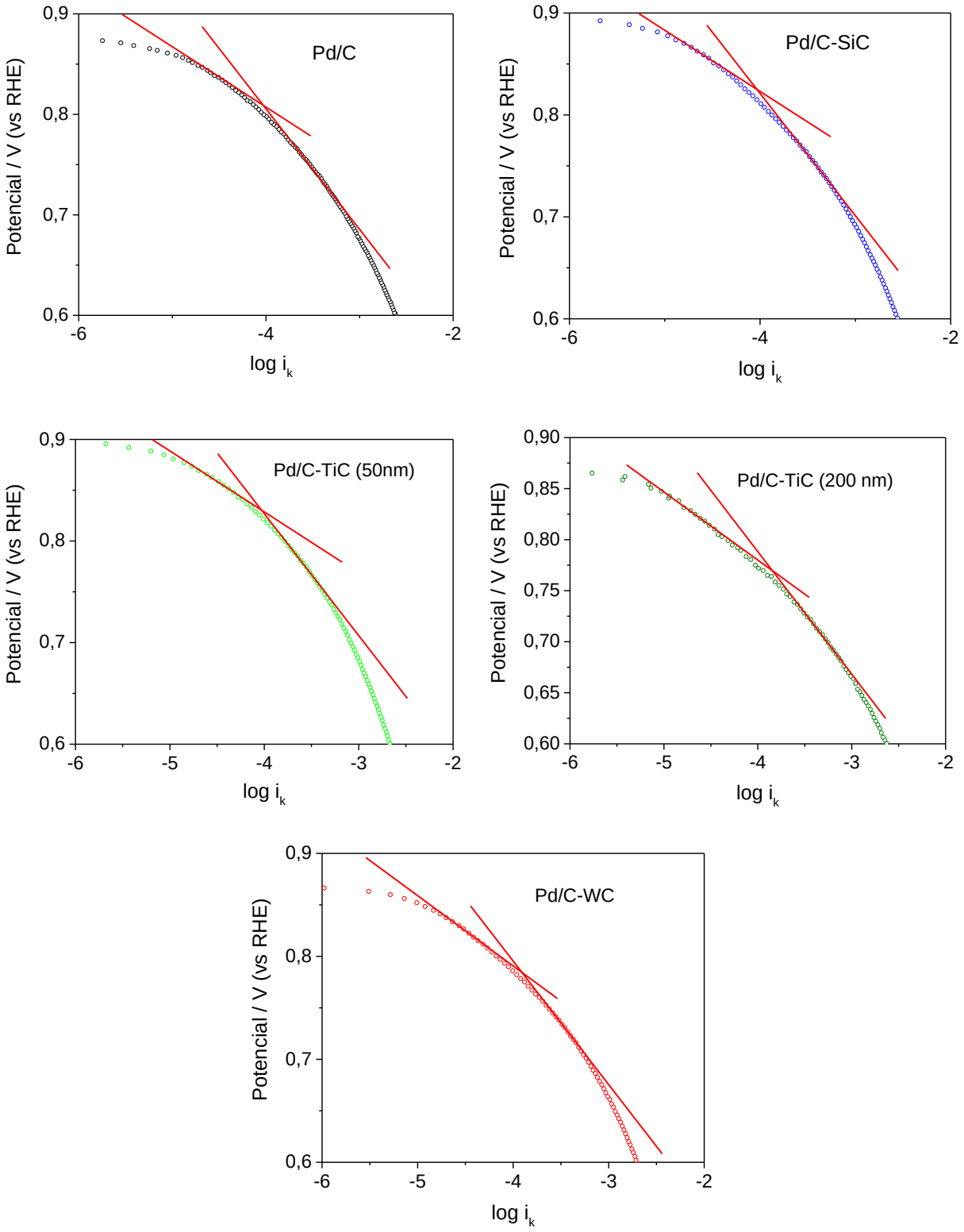


Figura 31 - *Curvas de Tafel para a reação de redução de oxigênio sobre os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2, velocidade de rotação de 2500 rpm.*

4.4 Testes de estabilidade em meio ácido

Os testes de estabilidade para o catalisador de referência Pd/C e para os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto foram realizados por meio de voltametria cíclica com limites de potencial entre 0,05 V e 1,0 V, registrando-se 100 ciclos em solução de H_2SO_4 0,5 M. Para análise da estabilidade, são mostradas na **Figura 33** as curvas de voltametria cíclica do segundo e centésimo ciclo. É importante ressaltar que não se tomou o primeiro ciclo de potencial, pois como antes da medida se iniciar o eletrodo fica polarizado, a primeira curva pode ser considerada como a menos representativa do comportamento do material. As curvas da **Figura 33** evidenciam que o aumento no número de ciclos de potencial resulta numa marcada perda de carga que pode ser atribuída à dissolução de Pd [98].

A perda relativa de Pd foi estimada da razão entre as cargas de dessorção de hidrogênio do centésimo (Q_{100}) e do segundo (Q_2) ciclos de potencial:

$$Perda\ relativa\ de\ Pd = 100\% - 100 \cdot \frac{Q_{100}}{Q_2} \qquad (12)$$

Os resultados podem ser analisados de forma comparativa na **Figura 32**.

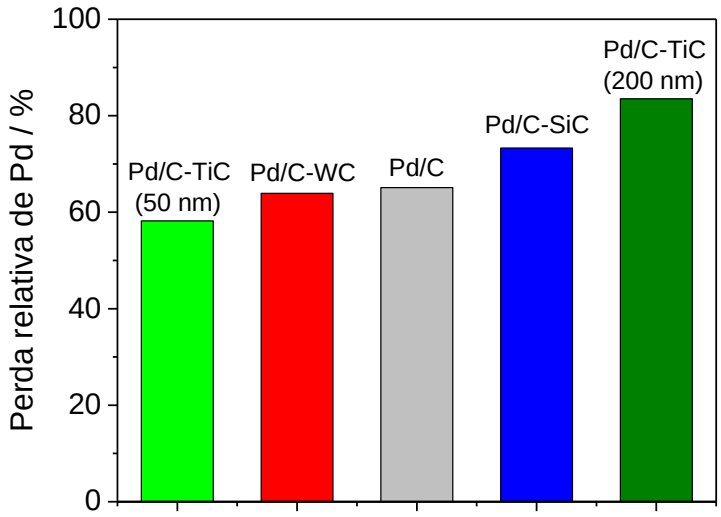


Figura 32 - *Perda relativa de Pd após 100 ciclos de potencial entre 0,05 V e 1,0 V a 50 mV s^{-1} em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) para os catalisadores Pd/C e Pd suportado sobre híbridos carbono-carbeto.*

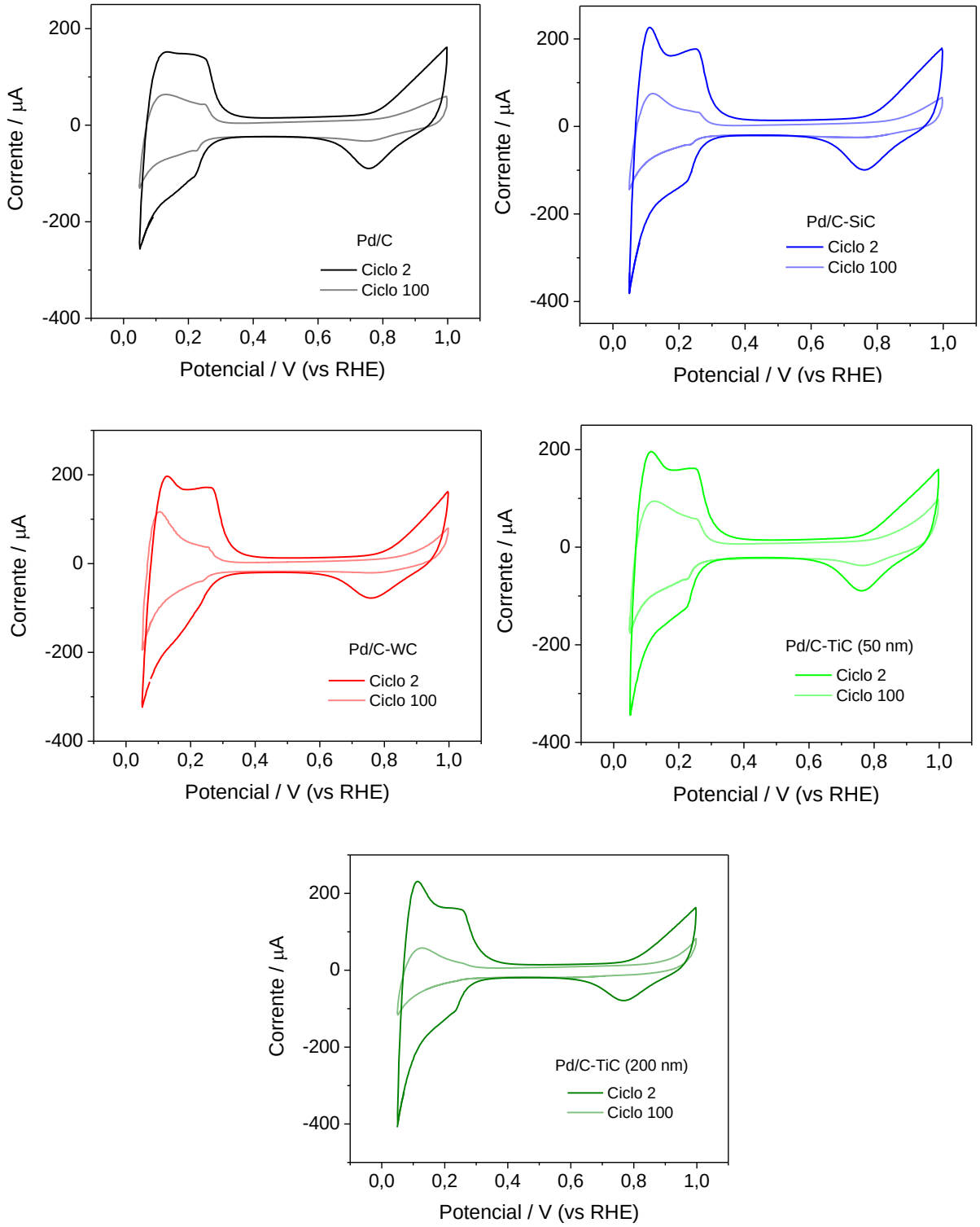


Figura 33 - *Curvas de voltametria cíclica comparando o 2º e 100º ciclos para Pd/C e para catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com argônio, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.*

É possível notar que os suportes híbridos carbono-carbeto modificam em certa extensão a estabilidade dos catalisadores. No caso do suporte contendo carbeto de titânio de granulometria média de 50 nm, a perda relativa de Pd (aproximadamente 58%) é menor que para Pd/C (65 %). Apesar desta pequena diferença, este dado prova que a presença de carbetos no suporte pode melhorar a estabilidade mesmo em ambientes ácidos onde a dissolução de Pd é favorecida. Nota-se também que carbeto de silício e carbeto de titânio com granulometria média de 200nm (TiC (200nm)) não favorecem a estabilidade, fazendo com que a perda relativa de Pd fosse maior (73%) para SiC e (84%) para TiC (200nm)).

4.5 Caracterização eletroquímica em meio alcalino

4.5.1 Voltametria cíclica

Os estudos de voltametria cíclica em meio alcalino foram realizados em solução de NaOH 0,1 M saturada com argônio. A **Figura 34** mostra as curvas de voltametria cíclica para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto (**Figura 34 (a)**) e com suportes de carbetos puros (**Figura 34 (b)**).

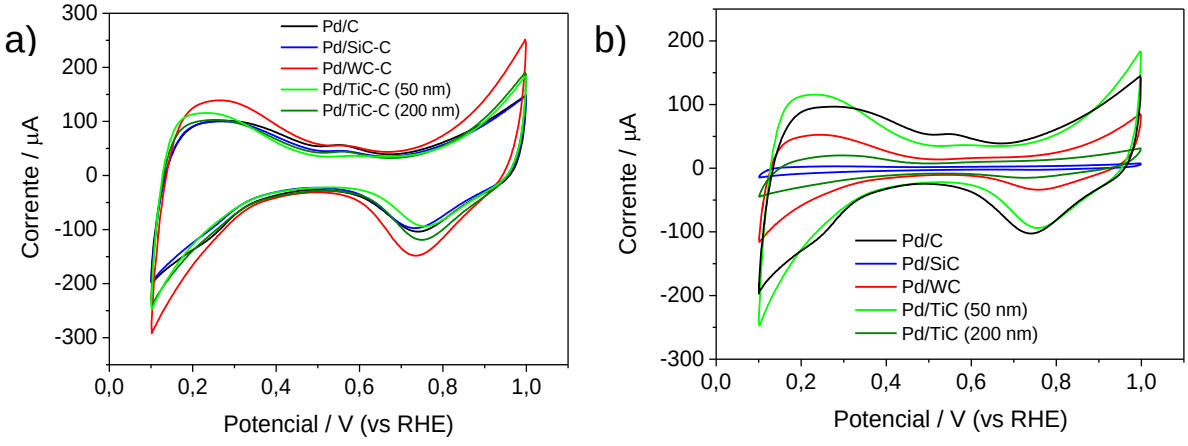


Figura 34 - *Curvas de voltametria cíclica registradas em meio alcalino (NaOH 0,1M) a 50 mV s^{-1}. a) catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto e b) catalisadores com suportes de carbetos puros.*

Assim como para os resultados obtidos em meio ácido, é possível notar que as curvas de voltametria cíclica obtidas em meio alcalino são semelhantes entre si para os materiais com suportes híbridos e apresentam diferenças significativas de corrente para os catalisadores com suporte de carbetos puros.

As curvas de voltametria cíclica medidas para os suportes são mostradas na **Figura 35** comparando as respostas obtidas para cada híbrido carbono-carbeto e o correspondente carbeto puro, onde é possível observar que o formato das curvas é relativamente diferente em relação às curvas obtidas em médio ácido mostradas na **Figura 17** e que depende do tipo de carbeto. As curvas obtidas para todos os suportes híbridos e para os diferentes carbetos puros são comparadas na **Figura 36**. Novamente, é possível notar a importância do carbono nos suportes híbridos que faz com que as correntes registradas para os diferentes materiais sejam próximas. No entanto, a diferença entre as correntes medidas para carbono e as medidas para os híbridos é bem maior que a observada em meio ácido.

As diferenças observadas nas **Figuras 34, 35 e 36** são semelhantes às diferenças mostradas em meio ácido e estão dentro do esperado considerando a condutividade elétrica dos diferentes suportes verificada através das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, discutidas na **seção 4.2.2**.

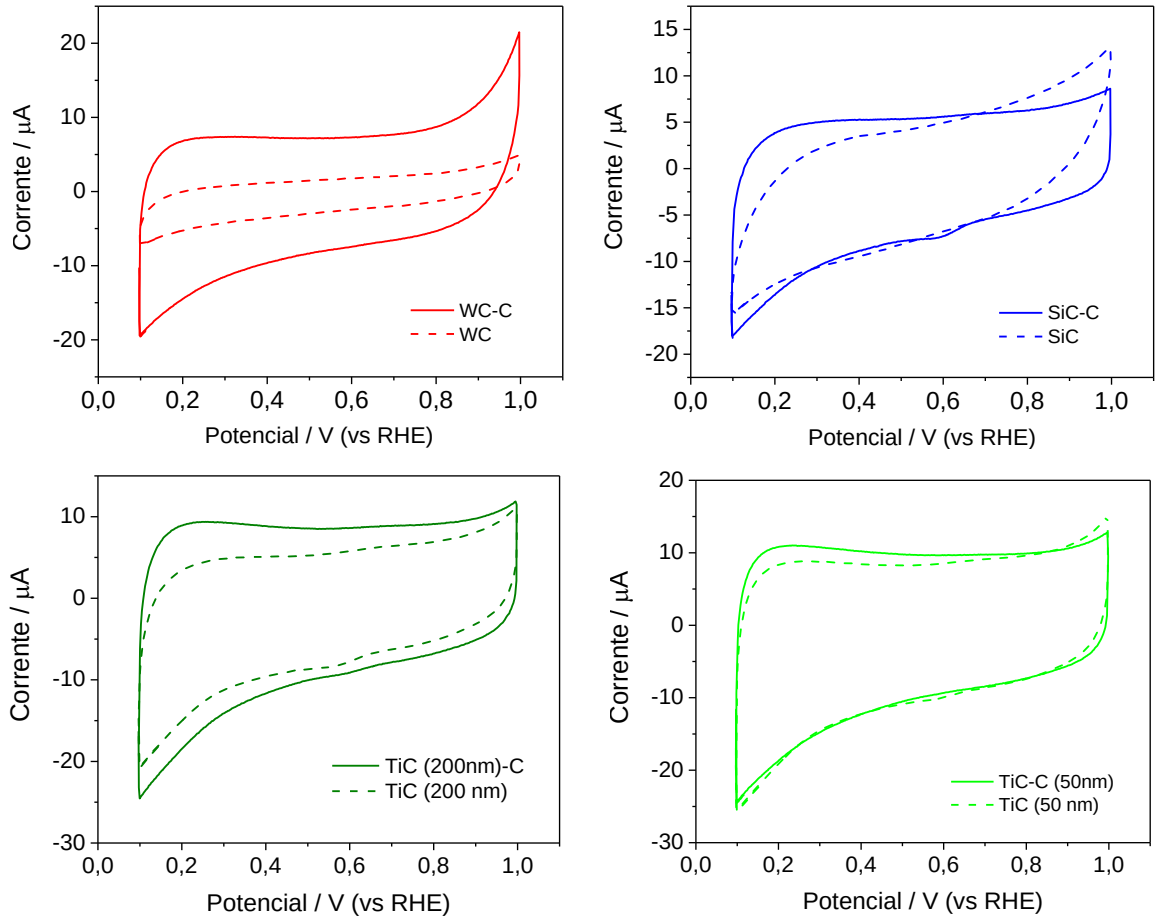


Figura 35 – *Curvas de voltametria cíclica em meio alcalino (NaOH 0,1M) dos suportes híbridos carbono-carbeto em comparação com o respectivo de carbeto puro. Velocidade de varredura de 50 mV* s^{-1}.

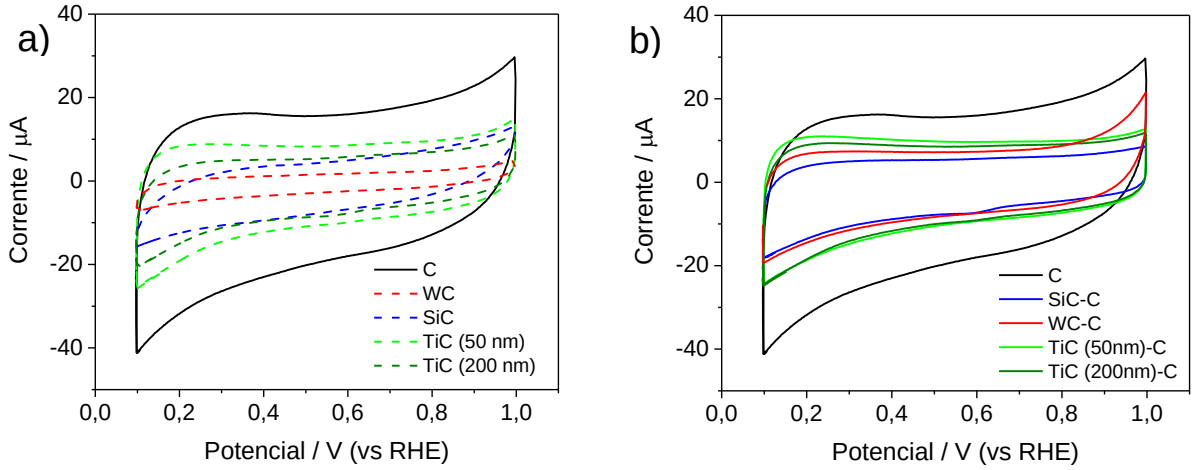


Figura 36 - *Curvas de voltametria cíclica dos suportes registradas em meio alcalino (NaOH 0,1M) a 50 mV s^{-1}. a) carbetos puros e b) híbridos carbono-carbeto.*

4.5.2 Redução de oxigênio em meio alcalino

As curvas de polarização foram medidas no intervalo de potenciais de 0,1 V a 1,0 V, com velocidade de varredura linear de 5 mV s^{-1}, em solução de NaOH 0,1M saturada com O_2. A **Figura 37** apresenta as curvas de polarização para RRO medidas com velocidade de rotação de 2500 rpm para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto e com suportes de carbetos puros.

Assim como nas curvas de polarização para RRO medidas em meio ácido e discutidas na **seção 4.3**, é possível notar claramente as diferenças associadas aos suportes. Para a RRO sobre Pd suportado em híbridos carbono-carbeto nota-se que uma corrente limite bem definida começa entre 0,2 e 0,6 V. A região onde a reação é limitada pela difusão das moléculas de O_2 até a superfície do eletrodo é mais bem definida que em meio ácido porque a RRO é consideravelmente mais rápida em meio alcalino.

Notam-se também diferenças de corrente na região de controle misto, que é mais estreita que em meio ácido. Para suportes de carbetos puros, com exceção do material Pd/TiC (50nm), não é possível observar uma região em que a reação de redução de oxigênio sobre Pd chegue a ser limitada pela difusão de O_2.

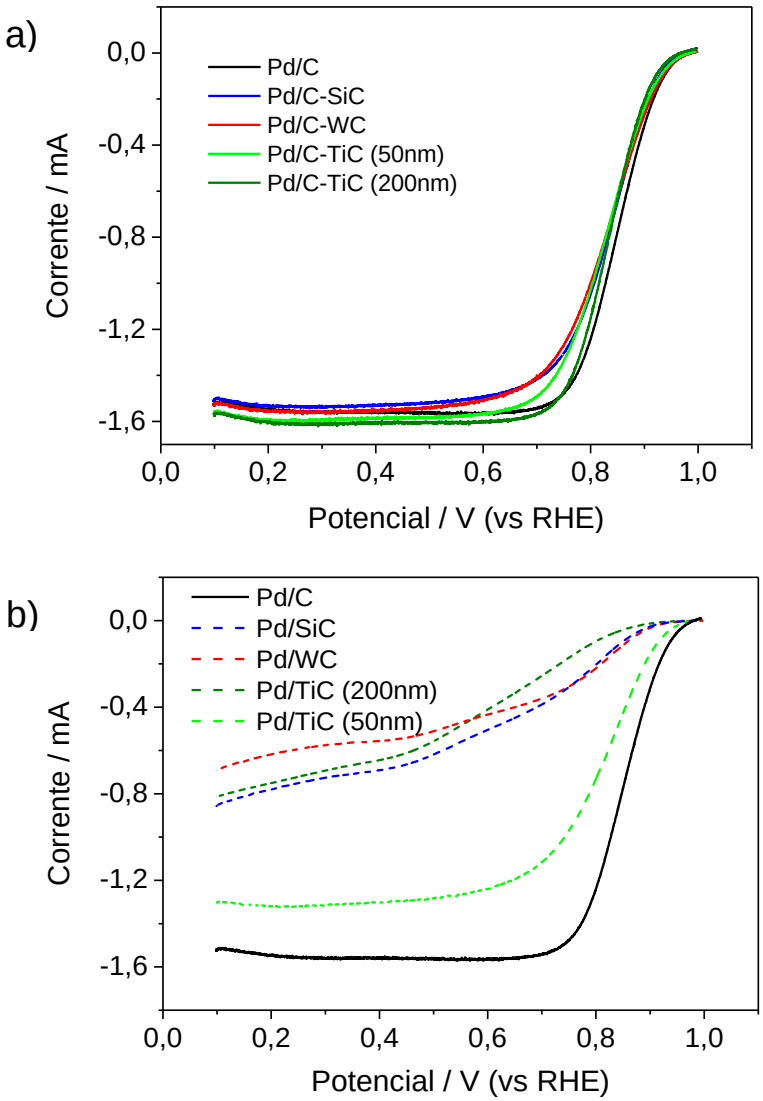


Figura 37 - *Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas com velocidade de rotação de 2500 rpm em solução de NaOH 0,1 M saturada com O_2. a) Nanopartículas de Pd suportadas sobre híbridos carbono-carbeto, b) Nanopartículas de Pd suportadas sobre carbetos puros.*

Por este motivo, as curvas de polarização variando-se a velocidade de rotação de 400 a 2500 rpm foram medidas somente para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto e estão mostradas na **Figura 38**.

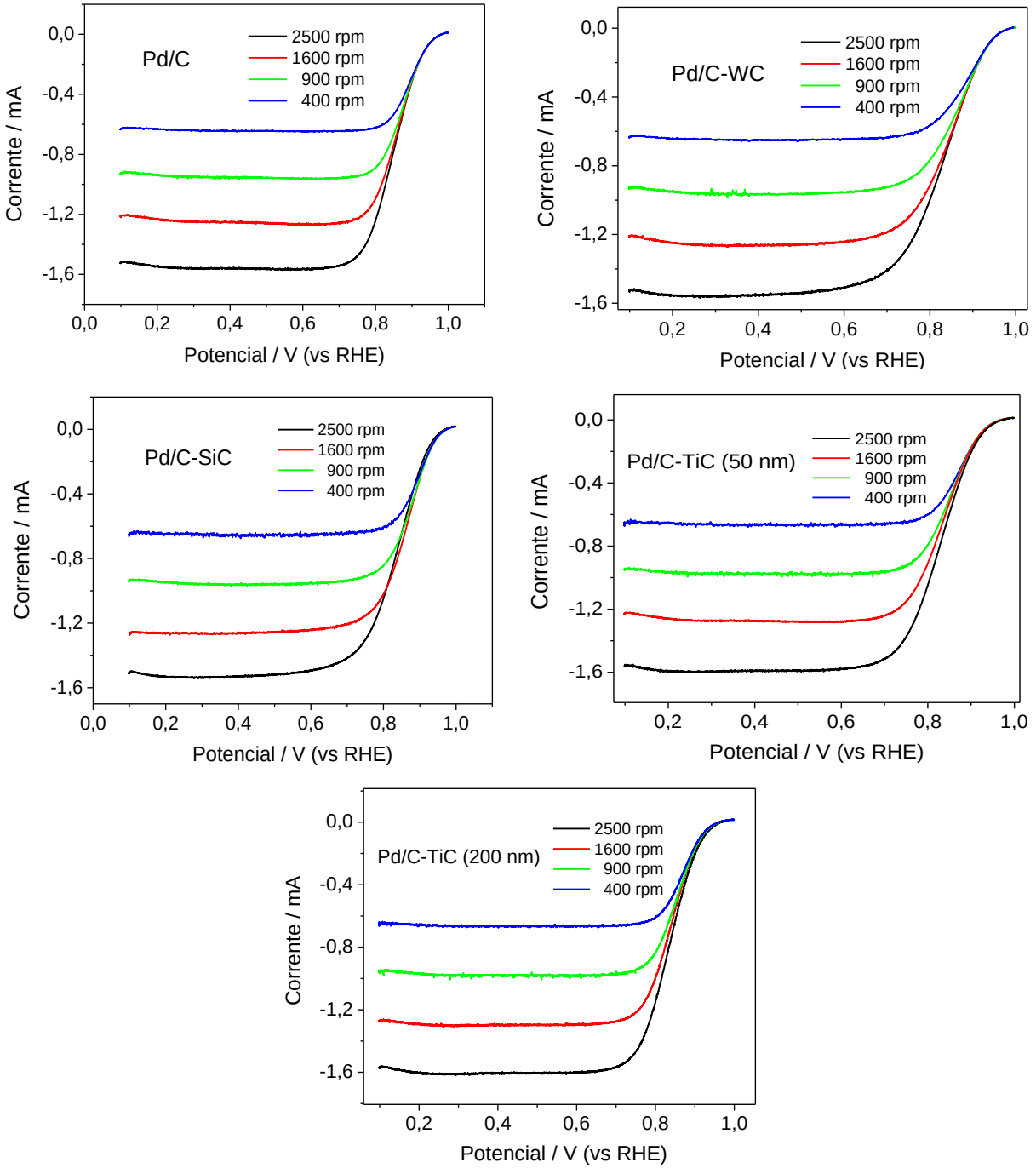


Figura 38 - *Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio registradas em diferentes velocidades de rotação (400 a 2500rpm) e velocidade de varredura de 5mV s^{-1}para os catalisadores com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de NaOH 0,1 M, saturada com O_2.*

Os gráficos de corrente limite (i_L) vs. a raiz quadrada da velocidade angular ($\omega^{1/2}$) estão apresentados na **Figura 39**, onde observa-se que, como para as medidas em meio ácido, os gráficos de Levich apresentaram inclinações muito semelhantes sugerindo que o mesmo número de elétrons esteja envolvido na reação de redução de oxigênio em todos os materiais.

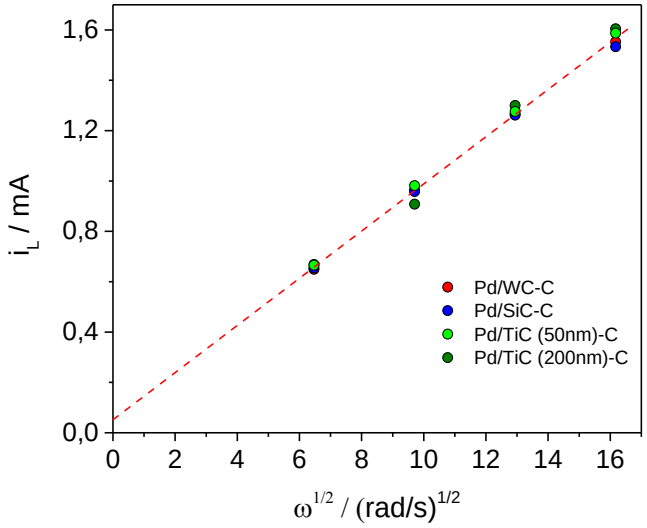


Figura 39 - *Gráficos de Levich para reação de redução de oxigênio para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto em meio alcalino (NaOH 0,1M).*

Utilizando a equação de Koutecky-Levich (**equação 9**), foram calculadas as correntes puramente cinéticas no potencial de 0,9 V, que foram normalizadas pela área eletroquimicamente ativa de Pd para determinar os valores de densidade de corrente cinética que são apresentados na **Figura 40**.

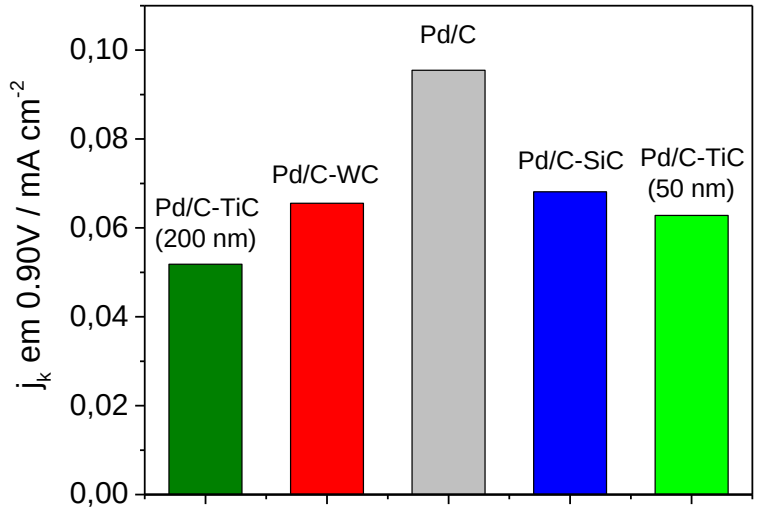


Figura 40 - *Densidades de corrente cinética em 900 mV para a reação de redução de oxigênio em meio alcalino (NaOH 0,1 M) para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto.*

Os dados da **Figura 40** indicam que os suportes híbridos carbono-carbeto também influenciam a atividade catalítica do Pd para a reação de redução de oxigênio em meio alcalino. Porém, nota-se que, em todos os casos, os suportes contendo carbetos fizeram com que a densidade de corrente cinética seja menor que a densidade de corrente cinética para o material de referência Pd/C.

O gráfico da densidade de corrente cinética em 900 mV em função do valor obtido integrando as curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção de raios X do Pd, medidos no mesmo potencial em meio alcalino, é apresentado na **Figura 41.**

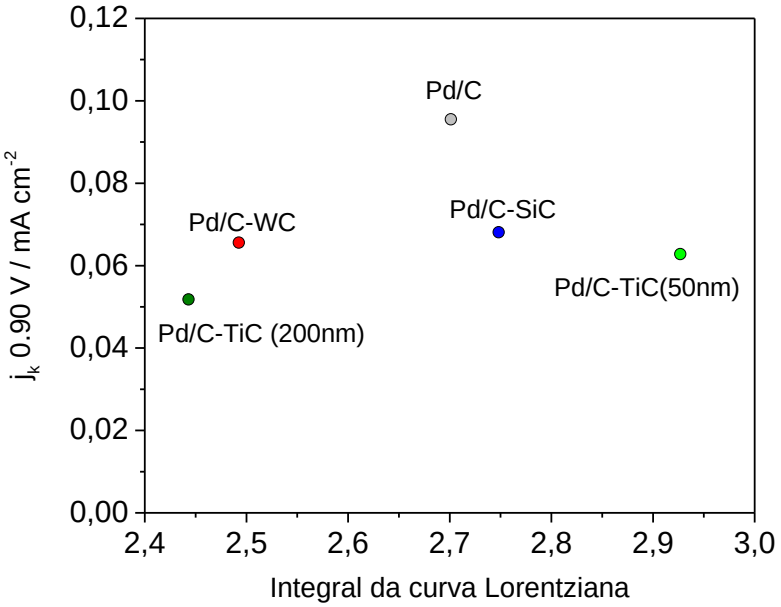


Figura 41 - Densidade de corrente cinética para a RRO no potencial de 900 mV versus o valor da integral da curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios X do Pd.

É possível notar que, diferentemente do observado em meio ácido, em meio alcalino os valores de densidade de corrente cinética não se correlacionam de forma linear com os valores das áreas das curvas Lorentzianas. Os dados passam por um máximo e parecem definir uma correlação no formato de uma curva Vulcano.

Para explicar esta tendência é necessário considerar os dois efeitos do aumento da vacância da banda 4d do Pd. Por um lado, como discutido para meio ácido, uma maior vacância eletrônica da banda 4d do Pd favoreceria uma interação mais forte com a superfície das espécies adsorvidas, tanto para O_2 quanto para O_2^-, que enfraqueceria a ligação O-O promovendo uma maior velocidade para a RRO à medida que as interações metal-suporte esvaziam a banda. O segundo efeito seria o de promover a adsorção de OH na superfície do metal, que tem como consequência o bloqueio dos sítios para a adsorção de O_2 (ou de O_2^-). Enquanto em meio ácido este segundo efeito não seria suficiente para mudar a correlação linear observada na **Figura 27**, no meio alcalino, que favorece a oxidação da superfície, a diminuição dos sítios ativos se tornaria mais importante, chegando a ser dominante para os dois

materiais com as maiores vacâncias eletrônicas da banda 4d do Pd que o Pd/C. Este efeito foi evidenciado em meio ácido na **Figura 28** para os dois materiais mais ativos.

Dessa forma, o processo de esvaziamento da banda 4d do Pd aumentaria a atividade dos catalisadores até um determinado ponto, e a partir daí a maior vacância dos materiais Pd/C-SiC e Pd/C-TiC (50 nm) favoreceria mais a adsorção de OH que bloqueia os sítios ativos para a adsorção de O_2 (ou de O_2^-).

A **Figura 42** mostra os dados de porcentagem de peróxido de hidrogênio em meio alcalino para todos os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto.

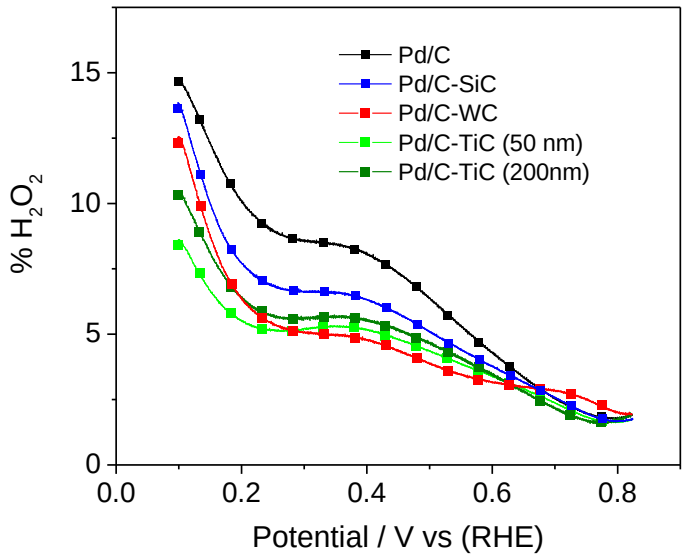


Figura 42 - *Porcentagem de peróxido durante a RRO em NaOH 0,1M em função do potencial do disco. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e velocidade de rotação de 2500 rpm. Potencial do anel 1,2 V.*

Observa-se que de maneira geral, a quantidade de H_2O_2 é muito baixa, mostrando valores inferiores aos 5% em potenciais acima de 0,6 V para todos os catalisadores. Em todo o intervalo de potencial, a porcentagem de H_2O_2 é menor para Pd suportado em híbridos que para o material de referência Pd/C. Em potenciais altos, acima de ~0,7 V, a porcentagem de H_2O_2 é menor que 3%. Como foi observado para meio ácido, em meio alcalino a quantidade de H_2O_2 em relação à quantidade de água produzida durante a RRO é muito pequena, ressaltando que a via de reação principal é a via de 4 elétrons.

As curvas de Tafel para a RRO em meio alcalino são mostradas na **Figura 43** para todos os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-carbeto.

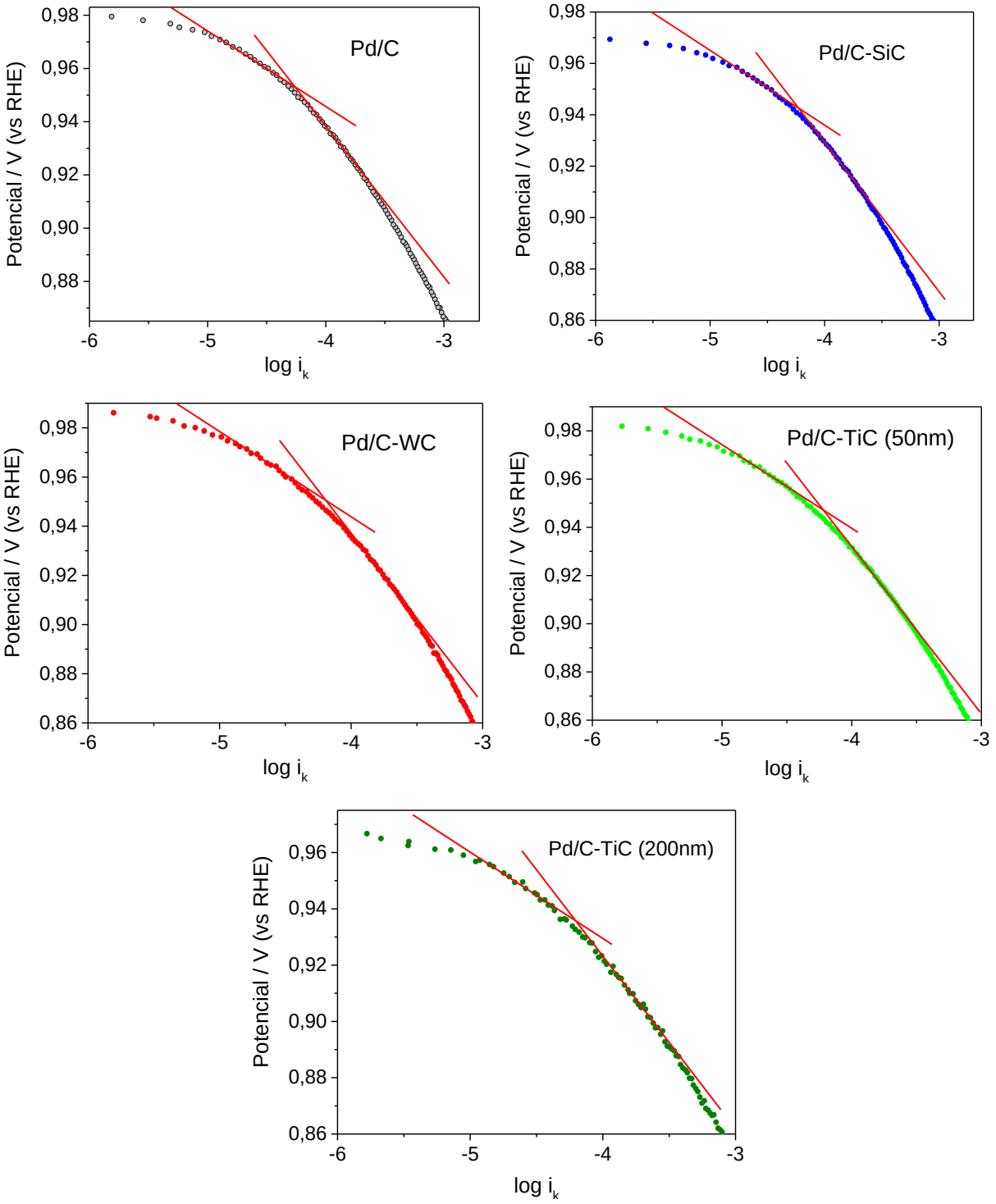


Figura 43 - *Curvas de Tafel para a reação de redução de oxigênio sobre os catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de NaOH 0,1 M saturada com O_2, velocidade de rotação de 2500 rpm.*

Observa-se que assim como as curvas obtidas em meio ácido, as curvas de Tafel em meio alcalino também apresentam duas regiões distintas com coeficiente de Tafel em torno de –60 mV/década e –120mV/década, em baixos e altos potencias

respectivamente. Estes valores em meio básico estão em concordância com dados encontrados na literatura para Pd [109] e Pd/C [110].

4.5.3 Testes de estabilidade em meio alcalino

A metodologia utilizada para avaliar a estabilidade dos catalisadores em meio alcalino foi a mesma já descrita para meio ácido, ou seja, voltametria cíclica com limites de potencial entre 0,05 V e 1,0V, registrando-se 100 ciclos.

As curvas registradas em meio alcalino (NaOH 0,1 M) do segundo e centésimo ciclos são mostradas na **Figura 44**. Observa-se que a variação das correntes é menor que em meio ácido, já que o Pd não se dissolve tanto em meio básico.

A partir da integração das curvas na região de dessorção de hidrogênio, foram obtidas as cargas utilizadas para calcular a perda relativa de Pd do 2º ao 100º ciclo (**equação 12**). Os resultados são apresentados no gráfico de barras da **Figura 45**.

Observa-se que os suportes híbridos também alteram a estabilidade dos materiais em meio alcalino. Como era de se esperar, todos os catalisadores apresentaram maior estabilidade em meio alcalino, evidenciada por perdas relativas de Pd significativamente menores que as obtidas em meio ácido. Isso ocorre porque a extensão na que o Pd sofre lixiviação é muito maior em meio ácido que em meio básico [27]. A **Figura 45** também evidencia que somente o catalisador contendo carbeto de titânio com granulometria de 50 nm tem uma perda relativa de Pd (26%) menor que o material de referência Pd/C (32%). Apesar de pequena, esta variação sugere que o TiC (50 nm) auxilia na estabilidade do catalisador, enquanto que a adição de outros carbetos (SiC, TiC (200nm) e WC) não alteram, no caso do TiC (200nm), ou pioram a estabilidade dos catalisadores (SiC e WC).

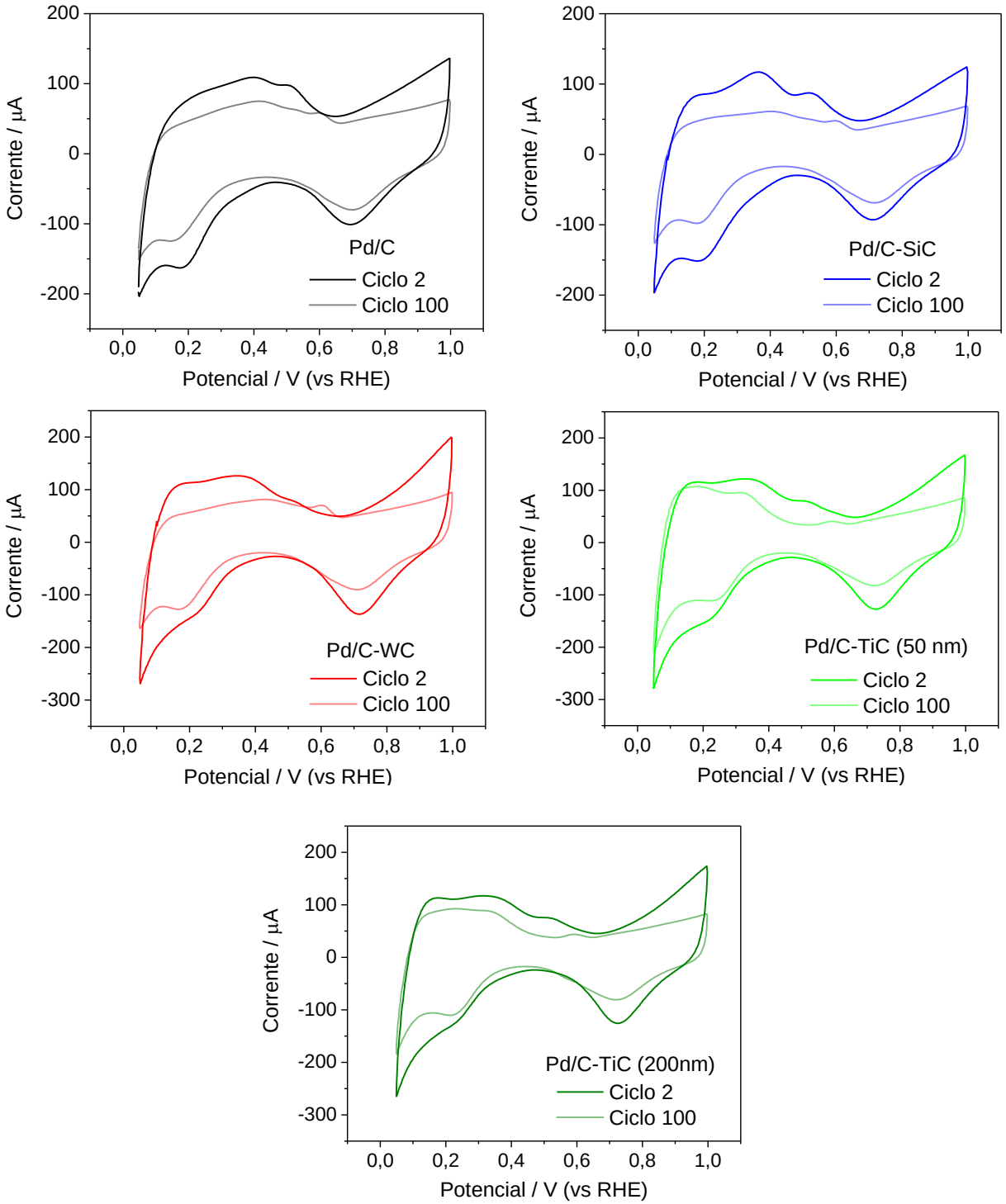


Figura 44 - *Curvas de voltametria cíclica comparando o 2º e 100º ciclos para Pd/C e para catalisadores de Pd com suportes híbridos carbono-carbeto. Solução de NaOH 0,1 M saturada com argônio, velocidade de varredura de 50 mV* s^{-1}.

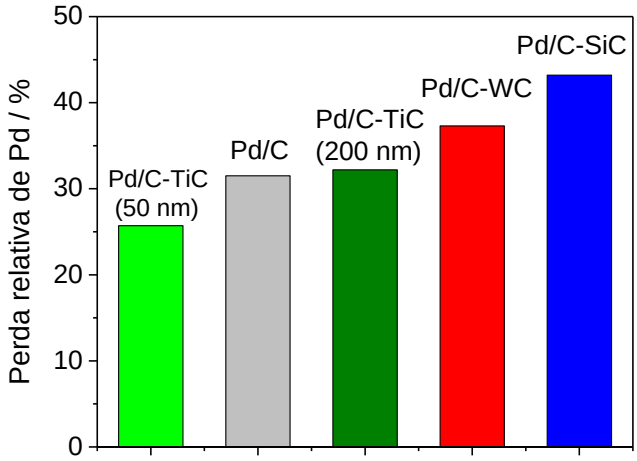


Figura 45 - *Perda relativa de Pd após 100 ciclos de potencial entre 0,05 V e 1,0 V a 50 mV s^{-1} em meio alcalino (NaOH 0,1 M) para os catalisadores Pd/C e Pd suportado sobre híbridos carbono-carbeto.*

4.6 Influência da porcentagem de carbeto no suporte

Os dados obtidos nos experimentos realizados para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto em meio ácido e meio alcalino descritos nas seções anteriores correspondem a catalisadores com híbridos com proporção de 50:50 em massa de carbono e carbeto. Para avaliar a influência da quantidade de carbeto no suporte híbrido, foi escolhido o material que apresentou a melhor atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio. Os dados obtidos em meio ácido revelaram que o material que apresentou melhor atividade foi o catalisador de Pd suportado no híbrido contendo carbeto de titânio com granulometria média de 50nm. Já em meio alcalino foi possível notar as atividades catalíticas do Pd nos suportes híbridos ficaram, em todos os casos, aquém da atividade do catalisador de referência Pd/C. Dessa forma, o estudo de composição foi realizado para Pd/C-TiC (50 nm). A principal finalidade desta parte do estudo foi verificar se a proporção carbono-carbeto teria alguma influência sobre a reação de redução de oxigênio, buscando-se uma otimização do catalisador que apresentou a melhor atividade.

O método de síntese utilizado para obtenção dos catalisadores foi o mesmo discutido na **Seção 3.1**. Foram sintetizados três diferentes catalisadores, com carga de Pd de 20% em massa suportados em híbridos carbono-carbeto, sendo a porcentagem de carbeto variada nas proporções de 30, 50 e 70% em relação à quantidade total de suporte. Os catalisadores serão denominados Pd/C-TiC (30), Pd/C-TiC (50) e Pd/C-TiC (70), lembrando que em todos os casos foi utilizado TiC (50 nm).

A área de Pd eletroquimicamente ativa para todos os catalisadores foi calculada, como já descrito, utilizando-se 424 μC cm^{-2} como densidade de carga de redução de uma monocamada de PdO [95]. As curvas de voltametria cíclica utilizadas para os cálculos das cargas de redução de uma monocamada de PdO são mostradas na **Figura 46**. Os valores de área de Pd eletroquimicamente ativa são apresentados na **Tabela 6**.

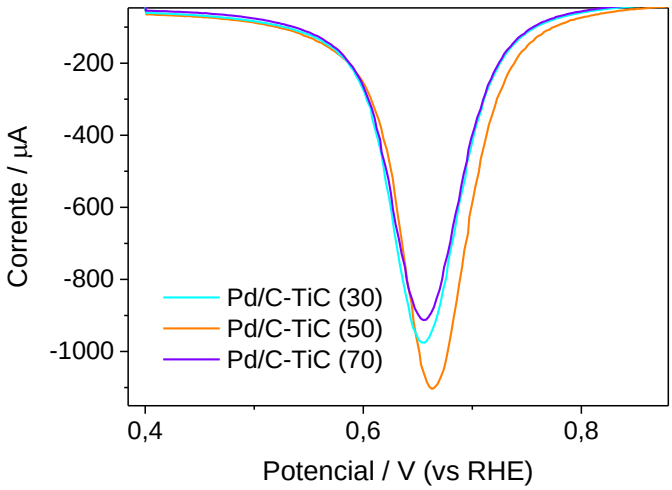


Figura 46 – *Picos de corrente da redução de uma monocamada de PdO observados nas voltametrias cíclicas registradas com potencial limite superior de 1,45 V a 50mV s^{-1}.*

Tabela 6 - *Áreas eletroquimicamente ativas de Pd para os catalisadores suportados sobre híbridos carbono-carbeto com diferentes conteúdos de TiC(50 nm).*

Catalisador	Área ativa de Pd (cm^2)
Pd/C-TiC (30)	4,0
Pd/C-TiC (50)	4,5
Pd/C-TiC (70)	3,8

É possível notar que todos os catalisadores apresentaram áreas semelhantes, sendo que as diferenças entre elas não são superiores a 20%. A comparação da área eletroquimicamente ativa do material Pd/C-TiC (50) sintetizada nesta parte do trabalho (4,5 cm^2) com a área de Pd eletroquimicamente ativa do mesmo material sintetizado na primeira etapa do estudo (4,5 cm^2) demonstra que o método de síntese utilizado para a preparação dos catalisadores é altamente reprodutível.

As curvas de voltametria cíclica para os três materiais sintetizados nesta etapa do trabalho são apresentadas na **Figura 47**.

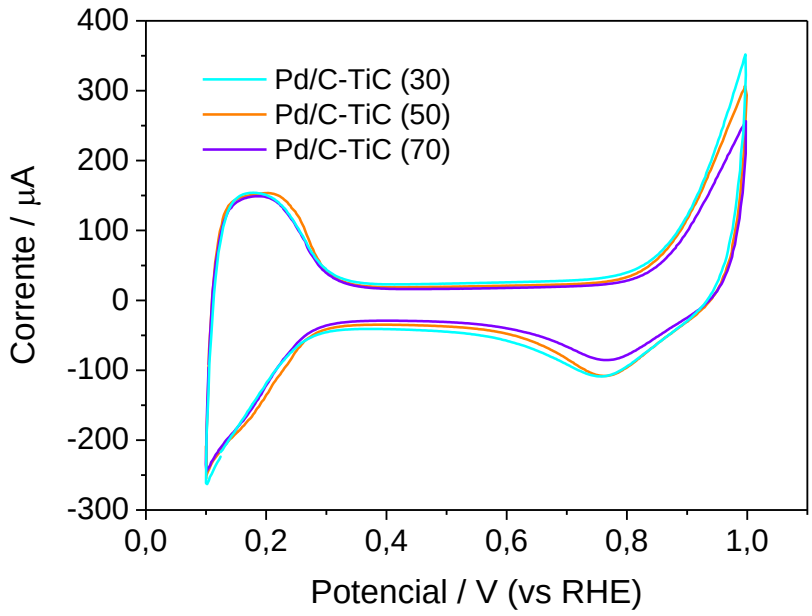


Figura 47 - *Curvas de voltametria cíclica para catalisadores suportados sobre suportes híbridos carbono-TiC (50nm) contendo 30%, 50% e 70% de carbeto em relação à massa total do suporte.*

Observa-se que, de maneira geral, os catalisadores apresentam curvas de voltametria cíclica semelhantes, condizentes com o fato de que os materiais têm a mesma carga de Pd e áreas ativas de Pd similares. As curvas de voltametria cíclica também sugerem que, no caso do material Pd/C-TiC (70), a alta quantidade de carbeto não influenciou em grande extensão a condutividade do suporte, uma vez que a região de carregamento da dupla camada elétrica apresentou-se muito semelhante à dos outros materiais.

A avaliação da atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio foi realizada por meio de curvas de polarização medidas no intervalo de potencial de 0,1 V até 1,0 V, com velocidade de varredura linear de 5 mV s^{-1}, em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2. Os dados obtidos são apresentados na **Figura 48**.

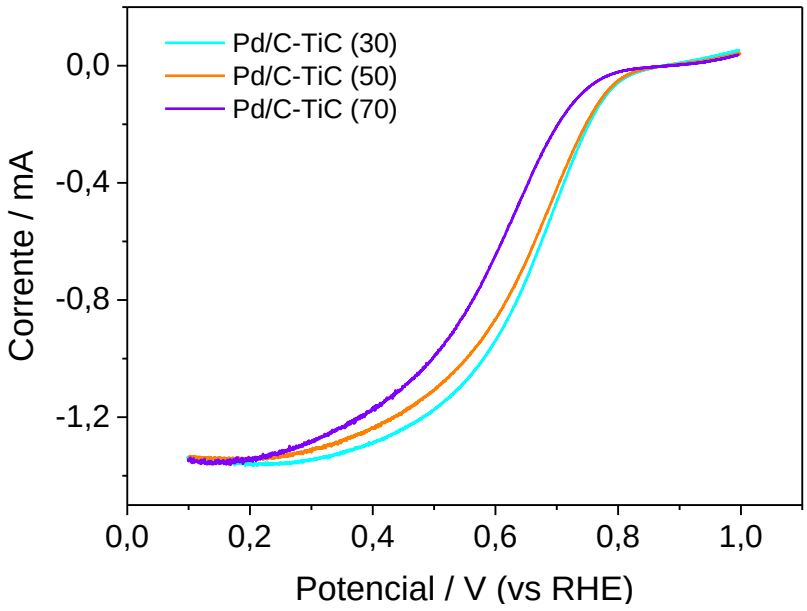


Figura 48 - *Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas a 2500 rpm com velocidade de varredura de 5mV* s^{-1}*, em solução de* H_2SO_4 *0,5 M saturada com* O_2*.*

A análise das curvas de polarização apresentadas na **Figura 48** evidencia que a quantidade de carbeto adicionado ao suporte dos catalisadores tem influência sobre a atividade catalítica do Pd frente à RRO, sendo possível observar que o material contendo 70% de carbeto de titânio apresentou um significativo deslocamento do potencial de início da reação, enquanto que os materiais contendo Pd suportados sobre carbono-carbeto contendo 30 e 50% de TiC apresentaram potenciais de início para a RRO semelhantes.

Com estes mesmos materiais também foram realizadas medidas de curvas de polarização para a RRO variando-se a velocidade de rotação do eletrodo disco-anel rotatório de 400 a 2500 rpm. Os resultados são apresentados na **Figura 49**.

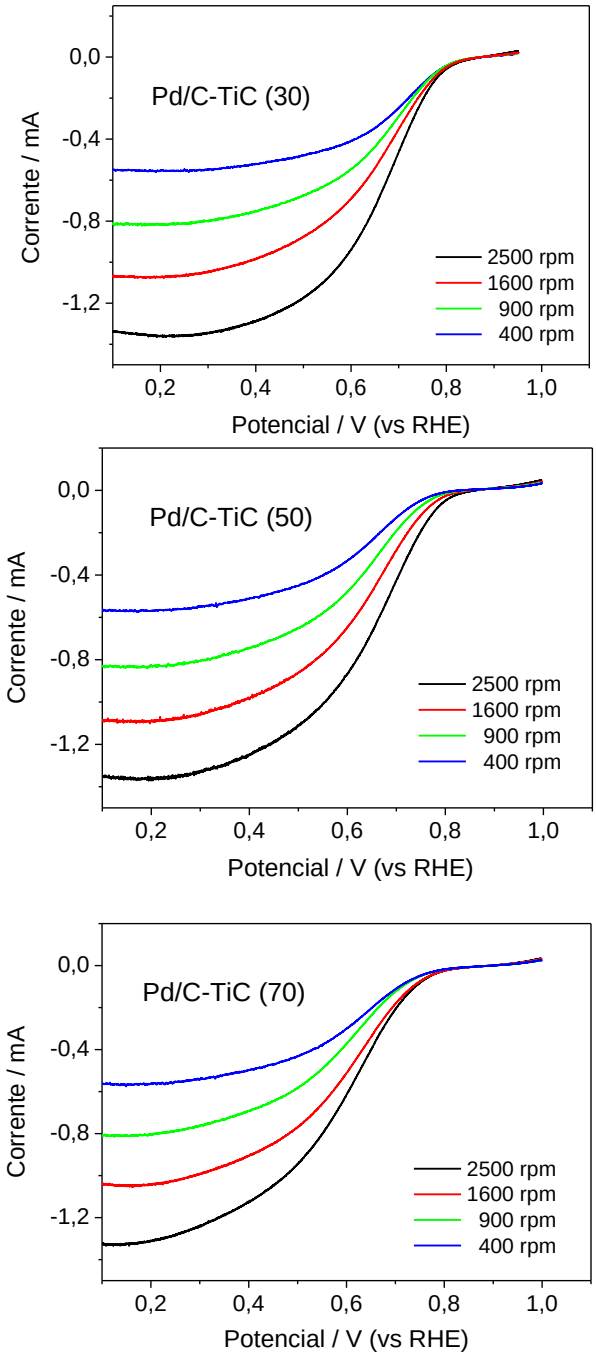


Figura 49 - *Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio em diferentes velocidades de rotação para os catalisadores contendo 30%, 50% e 70% de TiC (50nm) no suporte, em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2. Velocidade de varredura de 5mV s^{-1}.*

O gráfico de Levich, construído com os dados da **Figura 49**, se apresenta na **Figura 50**.

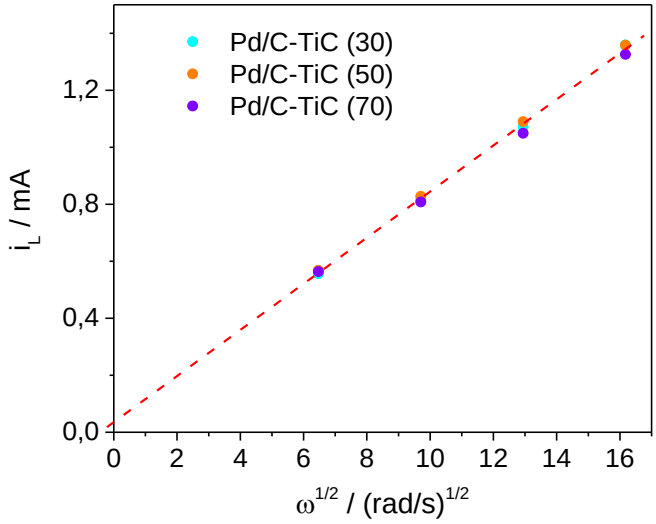


Figura 50 - *Gráfico de Levich para reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) para os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50 nm).*

É possível notar que os dados são muito semelhantes, e sugerem que a reação de redução de oxigênio ocorre com o mesmo número de elétrons independentemente da porcentagem de TiC (50nm).

A partir dos valores obtidos para a corrente puramente cinética e das áreas eletroquimicamente ativa de Pd foram calculadas as densidades de corrente cinética nos potenciais de 700 e 800 mV, que estão mostradas na **Figura 51**.

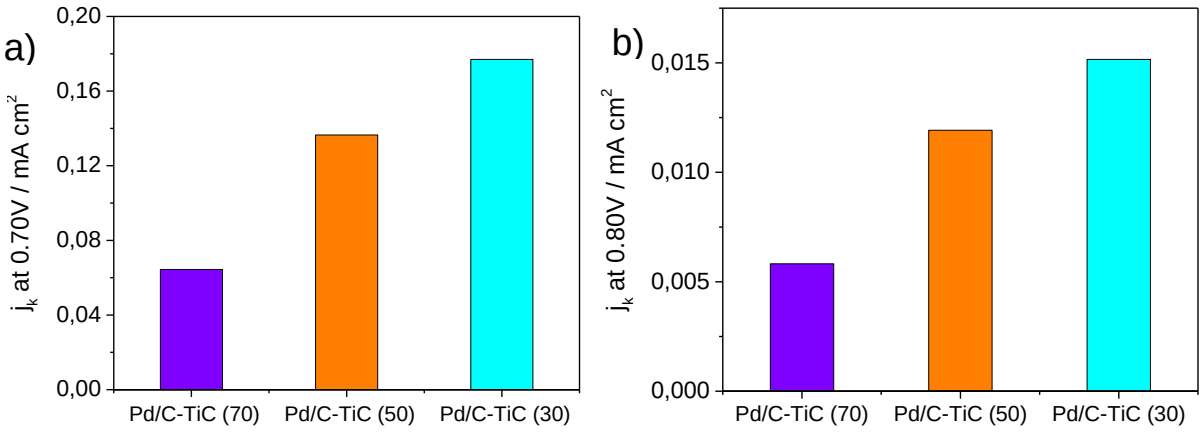


Figura 51 - *Densidades de corrente cinética para a reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) para os catalisadores de Pd suportados em híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50nm). a)700 mV e b) 800 mV.*

Os dados de densidade de corrente puramente cinética permitem comparar as atividades catalíticas e mostram que quanto menor é a quantidade de carbeto adicionado ao suporte, maior é a densidade de corrente registrada para a reação de redução de oxigênio.

Para explicar a tendência observada na **Figura 51** seria de fundamental importância correlacionar os dados de densidade de corrente cinética da RRO com dados de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) para avaliar os efeitos da vacância eletrônica da banda 4d do Pd, que como já mencionado, está intimamente relacionada aos processos de adsorção de O_2 sobre o Pd. Infelizmente, até o presente momento, não foi possível realizar os experimentos de espectroscopia de absorção de raios X para estes materiais. Porém, os dados obtidos para catalisadores com suportes híbridos contendo 50 % de carbeto mostrados nas Tabelas 1 e 2 evidenciam que o suporte com TiC (50nm) provoca um aumento da vacância eletrônica do Pd na comparação com Pd/C. Em princípio, é razoável considerar que o aumento da vacância da banda seja proporcional à quantidade de TiC (50nm) no suporte. Assim, a queda da densidade de corrente cinética da RRO com o aumento da quantidade de carbeto no suporte poderia ser atribuída à combinação dos efeitos da adsorção de O_2 (ou O_2^-) mais forte, que enfraquece a ligação O-O e promove um aumento da velocidade da RRO, e da adsorção de OH que inibe a RRO ao bloquear os sítios ativos [104]. Ou seja, os dados sugerem que o aumento da porcentagem de TiC com granulometria média de 50nm promove um esvaziamento excessivo da banda 4d do Pd, fazendo com que a atividade catalítica para a RRO diminua proporcionalmente.

Medidas com a técnica do disco-anel rotatório também foram realizadas para avaliar a formação de H_2O_2 durante a RRO e as curvas registradas são apresentadas na **Figura 52**.

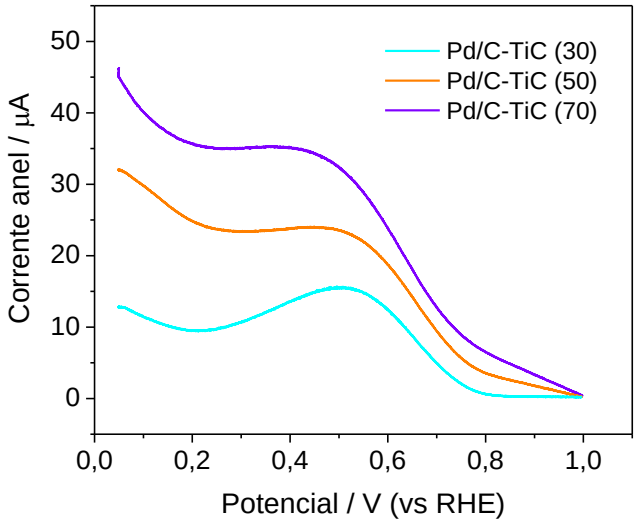


Figura 52 - *Curvas de oxidação de peróxido obtidas durante a reação de redução de oxigênio em solução ácida de H_2SO_4 0,5M saturada com O_2. Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}.*

As curvas de oxidação de peróxido de hidrogênio evidenciam que a quantidade de peróxido produzido durante a RRO é proporcional à quantidade de TiC (50nm) no suporte. Esta tendência poderia estar associada ao aumento da vacância eletrônica produzida pelas interações metal-suporte que influenciariam não só a atividade para a RRO, mas também afetariam o mecanismo de reação mudando a proporção das vias de 2 e 4 elétrons. Apesar de haver diferenças nas correntes de oxidação de H_2O_2 para os diferentes materiais, é importante notar que nos potenciais de interesse para aplicação, estas correntes são muito baixas.

A porcentagem de H_2O_2 em função do potencial do disco foi calculada como já descrito e mostrada na **Figura 53**.

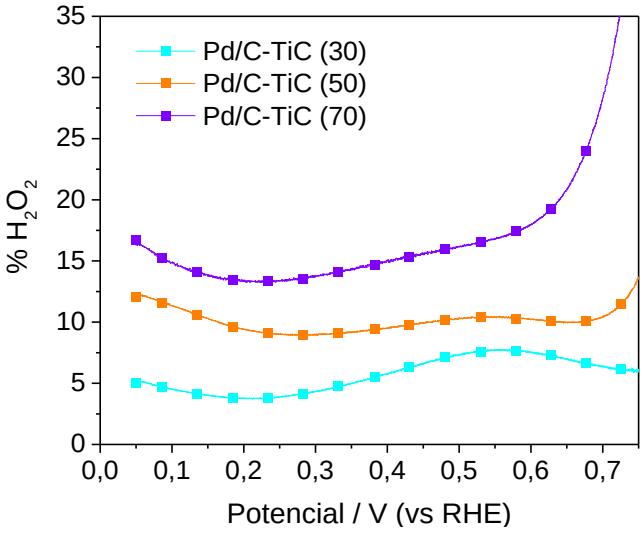


Figura 53 - *Porcentagem de H_2O_2 durante a RRO em H_2SO_4 0,5M em função do potencial do disco. Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mVs^{-1}. Potencial do anel 1,2 V.*

Nota-se que as porcentagens de H_2O_2 estão de acordo com o que foi observado na primeira parte deste trabalho, e que há um aumento à medida que cresce a porcentagem de TiC (50nm) no suporte, variação que sugere que uma maior quantidade de OH adsorvido na superfície em razão da maior vacância da banda 4d do Pd favorece a via de 2 elétrons, apesar da RRO continuar ocorrendo majoritariamente pela via direta envolvendo 4 elétrons.

As curvas de Tafel obtidas para os materiais contendo diferentes porcentagens de TiC (50 nm) no suporte são apresentadas na **Figura 54**, onde, como esperado, se observam coeficientes de Tafel de –60 mV/década e –120 mV/década, nas regiões de baixos e altos potencias, respectivamente.

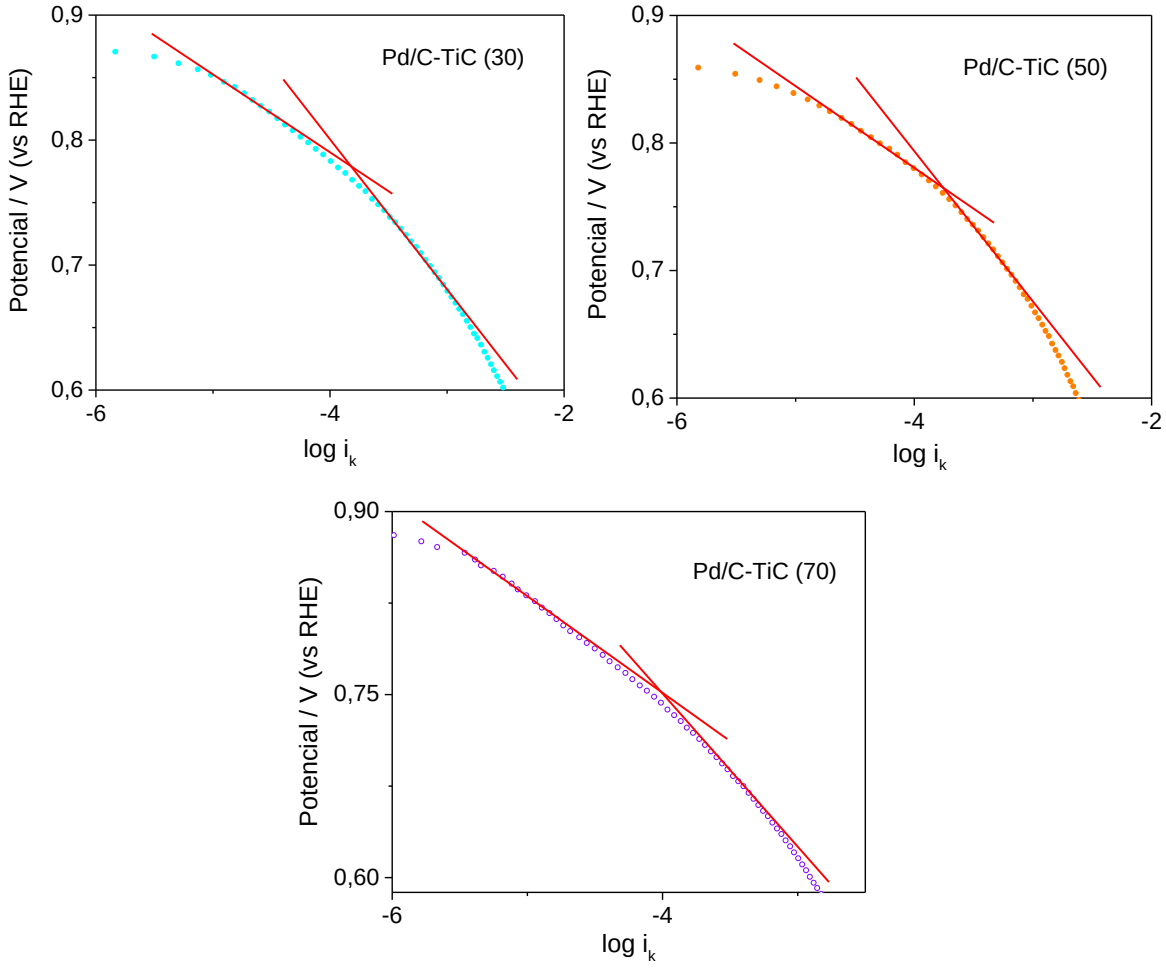


Figura 54 - *Curvas de Tafel para a reação de redução de oxigênio sobre os catalisadores de Pd suportados sobre híbridos carbono-TiC (50nm) com diferentes porcentagens de carbeto. Solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2, velocidade de rotação de 2500 rpm.*

Para este conjunto de catalisadores também foram realizados teste de estabilidade registrando as curvas de voltametria cíclica com limites de potencial entre 0.05 V e 1.0 V durante 100 ciclos de potencial em solução de H_2SO_4 0,5 M. Na **Figura 55** são mostradas curvas de voltametria cíclica do segundo e centésimo ciclo para cada um dos materiais. É interessante notar que a diminuição da corrente é a esperada em decorrência da dissolução de Pd em meio ácido e similar à mostrada anteriormente para os estudos em meio ácido.

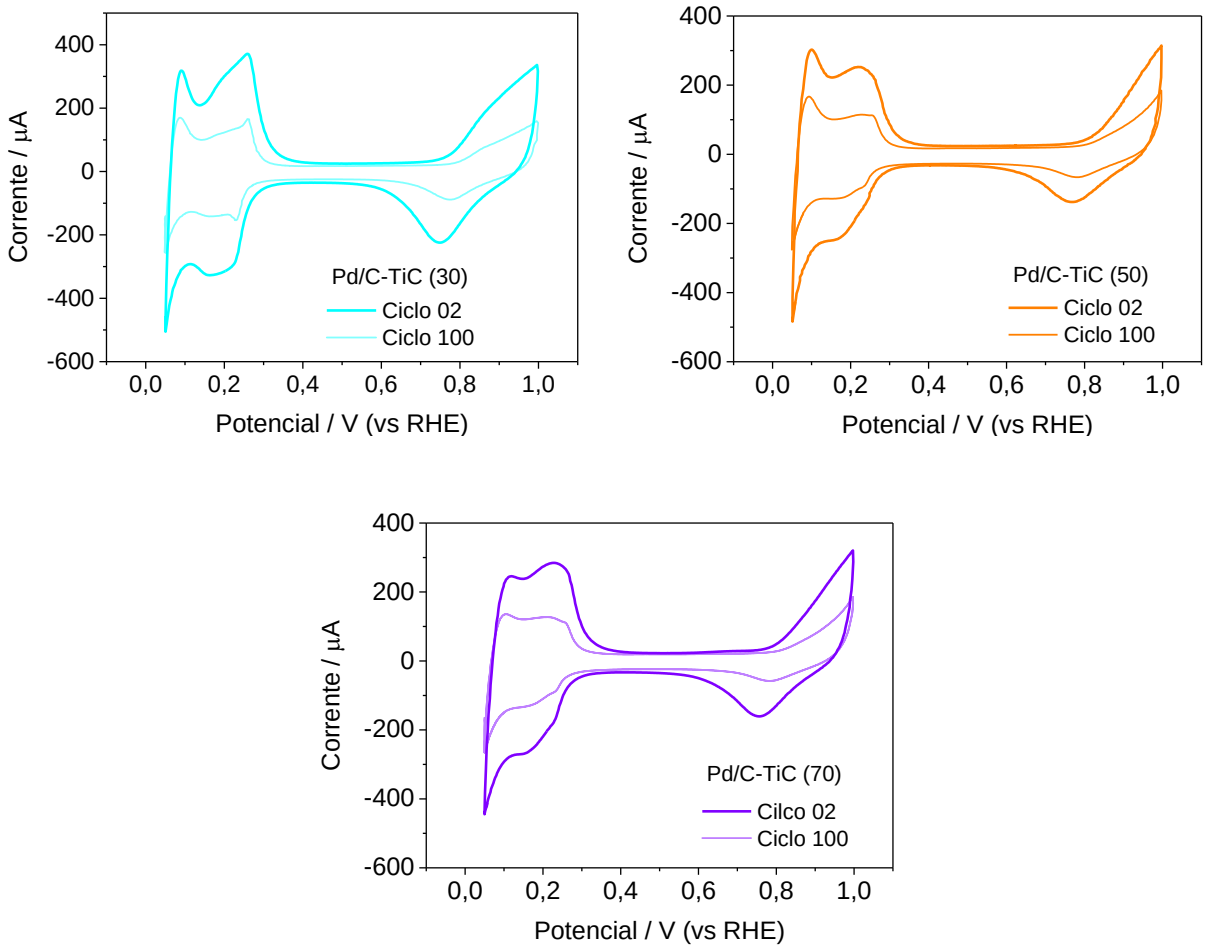


Figura 55 - *Curvas de voltametria cíclica comparando o 2º e 100º ciclos para catalisadores de Pd com suportes híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50 mn). Solução de H_2SO_4 0,5M saturada com argônio e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.*

As perdas relativas de Pd calculadas com a **equação 12** são apresentadas na **Figura 56**, que mostra que todos os materiais apresentaram valores similares (56% a 59%). Estes valores estão em concordância com o valor obtido anteriormente (perda relativa de 58 %) para o catalisador híbrido com 50% de TiC (50 nm) no suporte, o que, mais uma vez, evidencia a excelente reprodutibilidade do processo de síntese

dos catalisadores. Os dados **Figura 56** indicam que a variação da porcentagem de TiC (50 nm), na faixa de valores estudada, não tem influência significativa na estabilidade das nanopartículas de Pd.

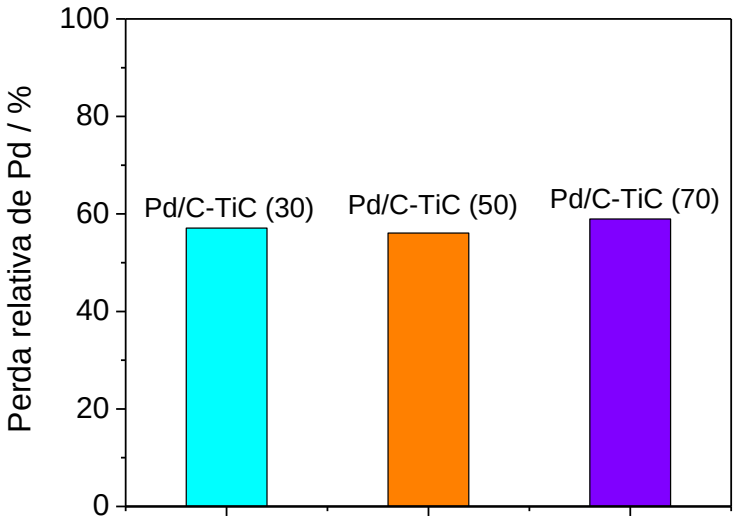


Figura 56 - *Perda relativa de Pd após 100 ciclos de potencial entre 0,05 V e 1,0 V a 50 mV s^{-1} para catalisadores de Pd com suportes híbridos contendo diferentes porcentagens de TiC (50 mn). Solução de H_2SO_4 0,5M saturada com argônio.*

4.7 Influência da carga metálica

Após a análise inicial dos efeitos do tipo de carbeto e do estudo relativo à influência da porcentagem de carbeto no suporte, foi realizada uma abordagem final buscando-se avaliar a influência da carga metálica de Pd. Esta parte final foi realizada utilizando o suporte híbrido contendo TiC (50nm) que mostrou a melhor a resposta no estudo de composição (porcentagem de 30% de carbeto em relação à massa total do suporte) e variando-se a carga de nanopartículas de Pd. Foram estudados comparativamente três materiais com 5%, 10% e 20% em massa de Pd.

A área de Pd eletroquimicamente ativa foi calculada como já descrito. As curvas que mostram os picos de corrente de redução de uma camada de PdO utilizadas nos cálculos e os valores das áreas são mostrados na **Figura 57** e na **Tabela 7**, respectivamente. Como esperado, há um aumento da área de eletroquimicamente ativa proporcional ao aumento da carga de Pd.

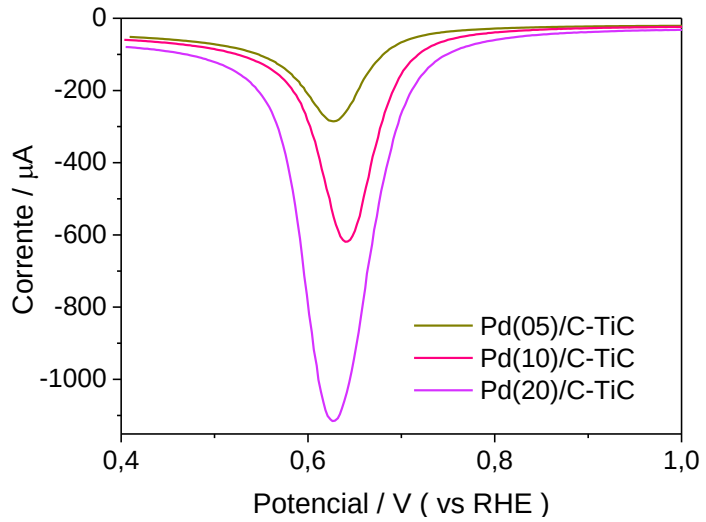


Figura 57 - *Picos de corrente da redução de uma monocamada de PdO observados nas voltametrias cíclicas registradas com potencial limite superior de 1,45 V a 50mV s^{-1} para os catalisadores com diferentes cargas de Pd.*

Tabela 7 - *Áreas eletroquimicamente ativas de Pd para os catalisadores com diferentes cargas metálicas.*

Catalisador	Área ativa de Pd (cm^2)
Pd (05)/C-TiC	1,13
Pd (10)/C-TiC	2,41
Pd (20)/C-TiC	4,87

As curvas de voltametria cíclica em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) são apresentadas na **Figura 58** e mostram que a corrente é proporcional à quantidade de Pd, como era esperado, e que todas as curvas tem o mesmo formato.

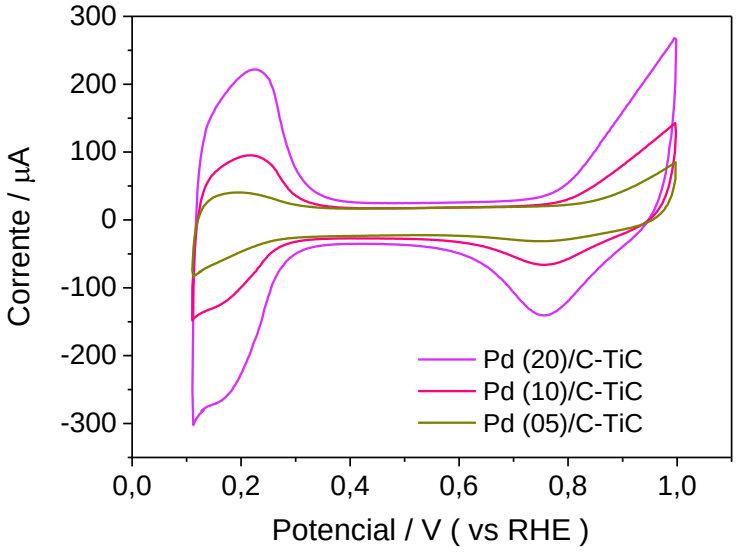


Figura 58 - *Curvas de voltametria cíclica para catalisadores para os catalisadores com diferentes cargas de Pd. Solução de H_2SO_4 0,5 M e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.*

As curvas de polarização de RRO registradas em solução de H_2SO_4 0,5 M da **Figura 59** mostram que as correntes de RRO são diferentes na região de controle misto, sendo notado um comportamento diferenciado para o material com 20% de Pd para o qual se observa um significativo deslocamento da curva para sobrepotenciais menores. As diferenças em corrente são esperadas em razão da sua dependência com a área.

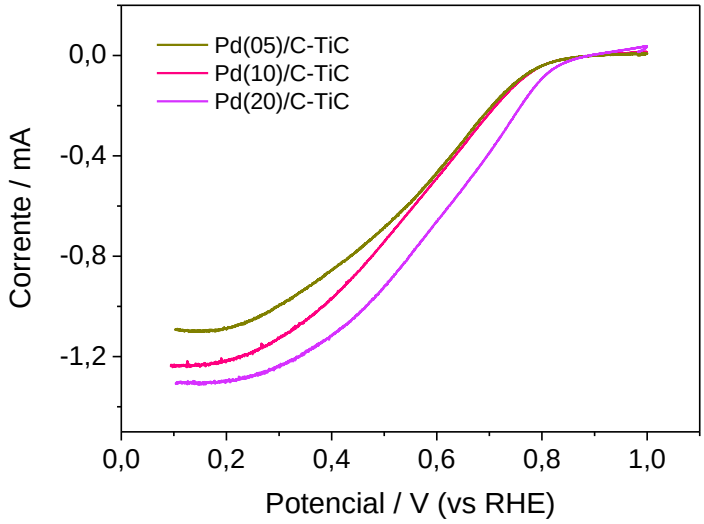


Figura 59 - *Curvas de polarização da reação de redução de oxigênio registradas a 2500 rpm com velocidade de varredura de 5mV s^{-1}, em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2.*

Também se observa claramente que a corrente limite segue a carga de Pd. Estas diferenças são uma indicação de que a quantidade de nanopartículas de Pd nos materiais com carga metálica de 5 e 10% é insuficiente para que durante a rotação toda a área geométrica do disco seja varrida. Assim, o efeito das cargas de Pd menores equivale a ter um disco de menor área para a RRO [101].

As mudanças em corrente de RRO também se refletem nas curvas de polarização mostradas na **Figura 60** e nos gráficos de Levich da **Figura 61**.

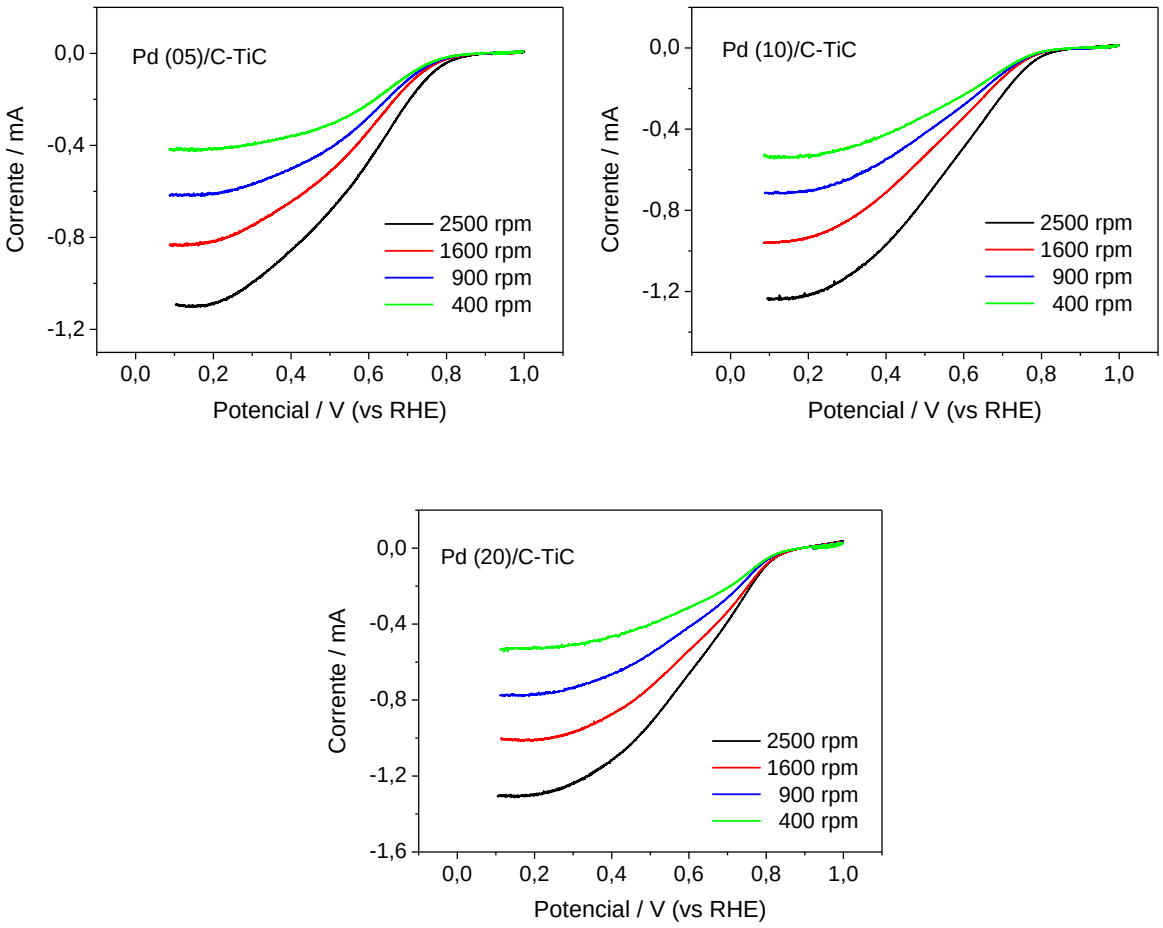


Figura 60 - *Curvas de polarização para reação de redução de oxigênio em diferentes velocidades de rotação para os catalisadores com diferentes cargas de Pd, em solução de H_2SO_4 0,5 M saturada com O_2. Velocidade de varredura de 5mV s^{-1}.*

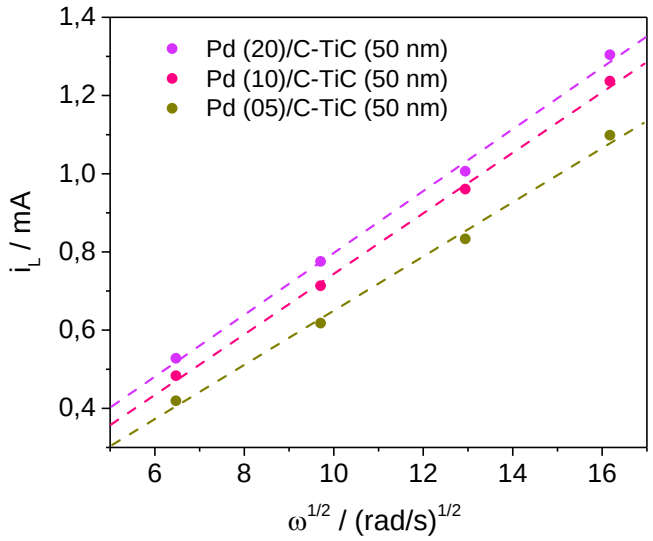


Figura 61 - *Gráfico de Levich para reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) para os catalisadores com diferentes cargas de Pd.*

A **Figura 61** mostra correlação linear entre os valores de corrente limite e a raiz quadrada da velocidade de rotação para todos os materiais, porém é importante observar que para os catalisadores contendo carga de 10% e 20% de Pd as inclinações das retas obtidas são semelhantes, diferenciando-se da menor inclinação obtida para o material contendo carga de 5% de Pd. Estas diferenças são esperadas se as nanopartículas de Pd não cobrem toda a área geométrica do disco na rotação (o que equivale na prática a um disco de menor área), já que conforme mostra a equação de Levich (equação 7) a inclinação depende da área geométrica do disco.

A **Figura 62** mostra as densidades de corrente puramente cinética da RRO nos potenciais de 700 mV e 800 mV. Nota-se que os materiais contendo 10% e 20% de Pd apresentam densidades de corrente cinética semelhantes em ambos os potenciais. Já o material contendo 5% de Pd mostra uma densidade de corrente muito superior às dos outros dois catalisadores, mostrando que há uma influência significativa da carga metálica na atividade catalítica dos materiais.

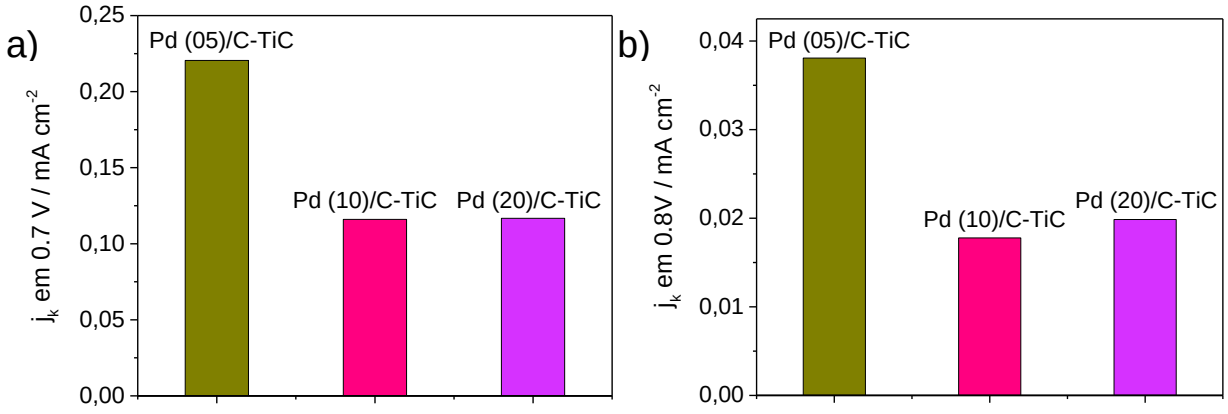


Figura 62 - *Densidades de corrente cinética para a reação de redução de oxigênio em meio ácido (H_2SO_4 0,5M) para os catalisadores de Pd com diferentes cargas metálicas. a)700 mV e b) 800 mV.*

Tem sido discutido na literatura, no contexto dos eletrodos de difusão de gás utilizados nas células a combustível, que ao se modificar a carga do metal ativo altera-se também a espessura da camada do catalisador [111], como representado na **Figura 63**. Em catalisadores suportados com baixa carga metálica, o grande volume de suporte gera uma estrutura conhecida como “thicker catalyst layer (CL)”. Tanto prótons quanto reagentes são transportados, por difusão, através desta camada de catalisador. De modo geral, têm-se como consenso na literatura que cargas metálicas muito pequenas fazem com que a resistência devida ao transporte de massas aumente e, consequentemente, a difusão de gases como o O_2, por exemplo, seja mais

lenta [112]. Sendo assim, para catalisadores com altas cargas metálicas, o reagente consegue acessar mais facilmente os sítios ativos do catalisador como mostrado na **Figura 63 (a)**¸enquanto que para catalisadores com baixas cargas metálicas o caminho de acesso do reagente é mais complexo e longo como na **Figura 63 (b)**.

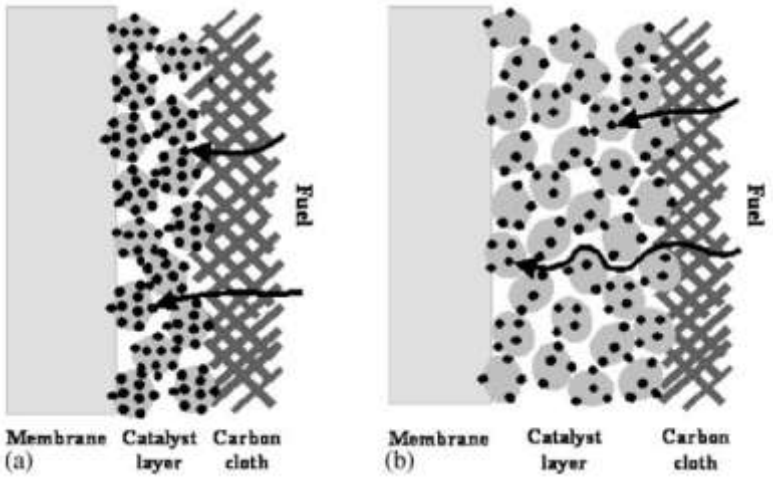


Figura 63 – *Representação esquemática da camada de um catalisador (a) com alta carga metálica em relação ao suporte (b) com baixa carga metálica em relação ao suporte [111].*

Fonte: Figura reproduzida de LEE, J.S., et al., Performance and impedance under various catalyst layer thicknesses in DMFC. ***Electrochimica Acta****, 2004. 50(2): p. 807-810. (com permissão, Copyright Clearance Center licença Elsevier número 5034821497695). Copyright © 2004.*

Porém, não é somente o efeito da espessura da camada de catalisador que influencia a atividade de um material frente a uma determinada reação. Há que se considerar que a distância efetiva entre as partículas na superfície de um catalisador também pode afetar o acesso das moléculas de reagente aos sítios ativos [113]. O esquema mostrado na **Figura 64** ilustra como a distância efetiva entre as partículas de um catalisador de Pt, por exemplo, pode afetar o acesso de um reagente aos sítios ativos do catalisador

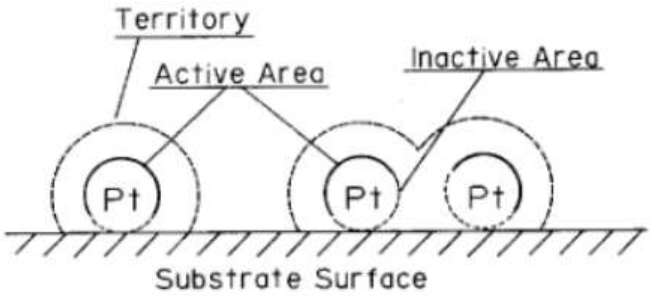


Figura 64 – *Representação esquemática dos "territórios" das partículas de um catalisador de Pt suportado em relação aos reagentes [113].*

*Fonte: Figura reproduzida de WATANABE, M., H. SEI, AND P. STONEHART, The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. J**ournal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 1989. 261(2, Part 2): p. 375-387. (com permissão, Copyright Clearance Center licença Elsevier número 5034830277394). Copyright © 1989.*

Observa-se na **Figura 64** que quando as partículas do catalisador, Pt no exemplo exposto, estão muito próximas umas das outras uma parte da área ativa da superfície do catalisador passa a ser inacessível ao reagente e, consequentemente, a atividade frente a uma determinada reação pode diminuir com o aumento da carga do catalisador, sendo este efeito conhecido na literatura como "Shielding" ou "diffusion effect" [112].

Dessa forma, apesar de existirem dois fatores que podem influenciar a atividade dos catalisadores ao variar a sua carga metálica, um deles poderia ser dominante. Os dados de densidade de corrente cinética apresentados na **Figura 62** sugerem que a melhora da atividade catalítica ao se diminuir a carga metálica de Pd para 5% poderia estar associada ao aumento da distância efetiva entre as partículas sobre o suporte do catalisador, uma vez que a menor quantidade de catalisador permitiria que as partículas de Pd permanecessem mais afastadas entre si, fazendo com que as moléculas de reagente, neste caso as moléculas de O_2, tenham maior acesso à área ativa do catalisador de Pd. Um estudo publicado por Lee et al [114] também

demonstrou que a diminuição da carga metálica de catalisadores de Pt/C pode promover o aumento da atividade catalítica frente a reação de redução de oxigênio.

As curvas obtidas nas medindo a oxidação de H_2O_2 no anel do eletrodo durante a medida da reação de redução de oxigênio em disco estão representadas na **Figura 65**.

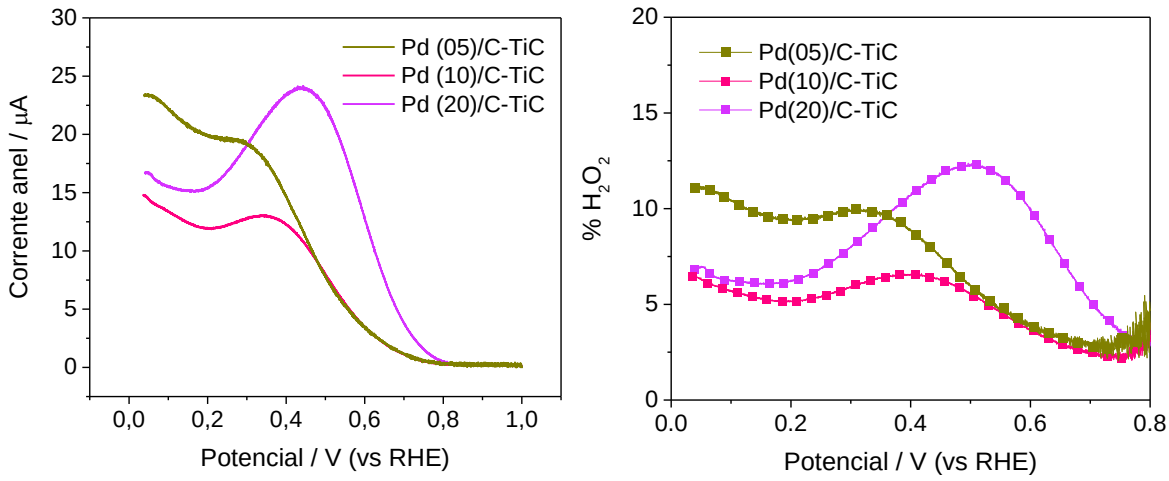


Figura 65 – *(a) Curvas de oxidação de peróxido obtidas durante a reação de redução de oxigênio em solução ácida de H_2SO_4 0,5M saturada com O_2. Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}(b) Porcentagem de H_2O_2 durante a RRO em H_2SO_4 0,5M em função do potencial do disco. Velocidade de rotação de 2500 rpm e velocidade de varredura de 5 mVs^{-1}. Potencial do anel 1,2 V.*

Na região de altos potenciais (acima de 0,8 V) nota-se que os valores de corrente são muito próximos de zero, indicando que a reação de redução de oxigênio ocorre preferencialmente via 4 elétrons sem a formação de peróxido de hidrogênio. Já na região de potenciais entre 0,2 V e 0,8 V, é possível notar que os materiais contendo 10% e 20% de carga metálica apresentam um pico de corrente que se torna menos definido à medida que a carga de Pd diminui.

De modo geral, a porcentagem de H_2O_2 mostra variações para os catalisadores com diferentes cargas de Pd como se observa na **Figura 66**, mas com valores abaixo de ~12%, como esperado para a RRO ocorrendo predominantemente pela via direta de 4 elétrons.

5 CONCLUSÕES

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

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

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

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

6 REFERÊNCIAS

1. Santana, E., K. B. d. Cunha, A. L. Ferreira, and A. Zamboni, *Padrões de qualidade do ar: experiência comparada Brasil, EUA, União Européia*, ed. S.P.I.d.E.e.M. Ambeinte2012.

2. dos Santos, D.A.M., et al., *Ambient concentrations and insights on organic and elemental carbon dynamics in Sao Paulo, Brazil.* Atmospheric Environment, 2016. **144**: p. 226-233.

3. Vielstich, W., *Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to Carnot cycles*2003, Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications,New York: John Wiley.

4. Shao, M., et al., *Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction.* Chemical Reviews, 2016. **116**(6): p. 3594-3657.

5. Sui, S., et al., *A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells.* Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(5): p. 1808-1825.

6. Stacy, J., et al., *The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **69**: p. 401-414.

7. Zhang, C., et al., *A review of Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction.* Frontiers in Energy, 2017. **11**(3): p. 268-285.

8. Escudero-Escribano, M., K.D. Jensen, and A.W. Jensen, *Recent advances in bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction: design principles, structure-function relations and active phase elucidation.* Current Opinion in Electrochemistry, 2018. **8**: p. 135-146.

9. Kiani, M., et al., *Recent developments in electrocatalysts and future prospects for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells.* Journal of Energy Chemistry, 2018. **27**(4): p. 1124-1139.

10. Tarasevich, M.R.S.A.Y., E. B.;, *Oxygen electrochemistry.In: Conway, B. E. B. ; Bockris, J. O. M.; Yeager, E. B.; Khan, S. V. M.; White, R. E. (Ed). Comprehensive treatise in electrochemistry*. Vol. 7. 1983, New York: Plenum Press.

11. Yeager, E., *Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure.* Journal of Molecular Catalysis, 1986. **38**(1): p. 5-25.

12. Jalan, V., *Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid.* Journal of The Electrochemical Society, 1983. **130**(11): p. 2299.

13. Mukerjee, S., *Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction.* Journal of The Electrochemical Society, 1995. **142**(5): p. 1409.

14. Toda, T., *Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co.* Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(10): p. 3750.

15. Sasaki, K., L. Zhang, and R.R. Adzic, *Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(1): p. 159-167.

16. Stamenković, V., et al., *Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt3Ni and Pt3Co Alloy Surfaces.* The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(46): p. 11970-11979.

17. Murthi, V.S., R.C. Urian, and S. Mukerjee, *Oxygen Reduction Kinetics in Low and Medium Temperature Acid Environment: Correlation of Water Activation and Surface Properties in Supported Pt and Pt Alloy Electrocatalysts.* The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(30): p. 11011-11023.

18. Wang, Y.-J., et al., *Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Composition Manipulation and Their Impact to Activity.* Chemical Reviews, 2015. **115**(9): p. 3433-3467.

19. Malheiro, A.R., J. Perez, and H.M. Villullas, *Dependence on composition of electronic properties and stability of Pt–Fe/C catalysts for oxygen reduction.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(21): p. 7255-7258.

20. Luo, Y. and N. Alonso-Vante, *The Effect of Support on Advanced Pt-based Cathodes towards the Oxygen Reduction Reaction. State of the Art.* Electrochimica Acta, 2015. **179**: p. 108-118.

21. Du, L., et al., *Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes.* Nano Energy, 2016. **29**: p. 314-322.

22. Xue, Y., et al., *Transition metal oxide-based oxygen reduction reaction electrocatalysts for energy conversion systems with aqueous electrolytes.* Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(23): p. 10595-10626.

23. Zhang, H.-W., et al., *Anion-Exchange Membranes for Fuel Cells: Synthesis Strategies, Properties and Perspectives.* Fuel Cells, 2015. **15**(6): p. 761-780.

24. Zhang, L.L., et al., *Recent advances in palladium-based electrocatalysts for fuel cell reactions and hydrogen evolution reaction.* Nano Energy, 2016. **29**: p. 198-219.

25. Blizanac, B., P. Ross, and N. Marković, *Oxygen electroreduction on Ag(111): The pH effect.* Electrochimica Acta, 2007. **52**: p. 2264-2271.

26. Marković, N.M., H.A. Gasteiger, and P.N. Ross, *Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring DiskPt(hkl) Studies.* The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(16): p. 6715-6721.

27. Antolini, E. and E.R. Gonzalez, *Alkaline direct alcohol fuel cells.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(11): p. 3431-3450.

28. Tauster, S.J. and S.C. Fung, *Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA–VB.* Journal of Catalysis, 1978. **55**(1): p. 29-35.

29. Tauster, S.J., S.C. Fung, and R.L. Garten, *Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide.* Journal of the American Chemical Society, 1978. **100**(1): p. 170-175.

30. Resasco, D.E., et al., *X-ray absorption near-edge structure evidence for direct metal-metal bonding and electron transfer in reduced rhodium/titania catalysts.* The Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(1): p. 189-193.

31. Goodman, D.W., *"Catalytically active Au on Titania:" yet another example of a strong metal support interaction (SMSI)?* Catalysis Letters, 2005. **99**(1): p. 1-4.

32. Chen, C.-S. and F.-M. Pan, *Electrocatalytic activity of Pt nanoparticles deposited on porous TiO2 supports toward methanol oxidation.* Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **91**(3): p. 663-669.

33. Shim, J., et al., *Electrochemical characteristics of Pt–WO3/C and Pt–TiO2/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell.* Journal of Power Sources, 2001. **102**(1): p. 172-177.

34. Horsley, J.A., *A molecular orbital study of strong metal-support interaction between platinum and titanium dioxide.* Journal of the American Chemical Society, 1979. **101**(11): p. 2870-2874.

35. Bernal, S., et al., *Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal–support interaction effect.* Catalysis Today, 2003. **77**(4): p. 385-406.

36. Raimondi, F., et al., *Nanoparticles in Energy Technology: Examples from Electrochemistry and Catalysis.* Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(15): p. 2190-2209.

37. Hayek, K., R. Kramer, and Z. Paál, *Metal-support boundary sites in catalysis.* Applied Catalysis A: General, 1997. **162**(1): p. 1-15.

38. Kalamaras, C.M., et al., *Kinetic and mechanistic studies of the water–gas shift reaction on Pt/TiO2 catalyst.* Journal of Catalysis, 2009. **264**(2): p. 117-129.

39. Boffa, A., et al., *Promotion of CO and CO2 Hydrogenation over Rh by Metal Oxides: The Influence of Oxide Lewis Acidity and Reducibility.* Journal of Catalysis, 1994. **149**(1): p. 149-158.

40. Ometto, F.B., et al., *Changes induced by transition metal oxides in Pt nanoparticles unveil the effects of electronic properties on oxygen reduction activity.* Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(5): p. 2075-2086.

41. Kulesza, P.J., et al., *Electrocatalytic oxidation of small organic molecules in acid medium: Enhancement of activity of noble metal nanoparticles and their alloys by supporting or modifying them with metal oxides.* Electrochimica Acta, 2013. **110**: p. 474-483.

42. Alvarenga, G.M., I.B. Coutinho Gallo, and H.M. Villullas, *Enhancement of ethanol oxidation on Pd nanoparticles supported on carbon-antimony tin oxide hybrids unveils the relevance of electronic effects.* Journal of Catalysis, 2017. **348**: p. 1-8.

43. Alvarenga, G.M. and H.M. Villullas, *Transition metal oxides in the electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol on noble metal nanoparticles.* Current Opinion in Electrochemistry, 2017. **4**(1): p. 39-44.

44. Meng, T. and M. Cao, *Transition Metal Carbide Complex Architectures for Energy-Related Applications.* Chemistry – A European Journal, 2018. **24**(63): p. 16716-16736.

45. Pierson, H.O., *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications*1996, Norwich, United States: William Andrew.

46. Dhiman, R., et al., *Oxygen reduction and methanol oxidation behaviour of SiC based Pt nanocatalysts for proton exchange membrane fuel cells.* Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(48): p. 15509-15516.

47. Zhang, P., et al., *Layered SiC Sheets: A Potential Catalyst for Oxygen Reduction Reaction.* Scientific Reports, 2014. **4**: p. 8.

48. Dhiman, R., et al., *SiC nanocrystals as Pt catalyst supports for fuel cell applications.* Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(19): p. 6030-6036.

49. Lv, H.F., et al., *Nano-silicon carbide supported catalysts for PEM fuel cells with high electrochemical stability and improved performance by addition of carbon.* Applied Catalysis B-Environmental, 2010. **100**(1-2): p. 190-196.

50. Zang, J.B., et al., *Core-shell structured SiC@C supported platinum electrocatalysts for direct methanol fuel cells.* Applied Catalysis B-Environmental, 2014. **144**: p. 166-173.

51. Dong, L., et al., *Oxidized carbon/nano-SiC supported platinum nanoparticles as highly stable electrocatalyst for oxygen reduction reaction.* International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(29): p. 16310-16317.

52. Guo, J.H., et al., *Atomically thin SiC nanoparticles obtained via ultrasonic treatment to realize enhanced catalytic activity for the oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media.* Rsc Advances, 2017. **7**(37): p. 22875-22881.

53. Qu, W.L., et al., *Titanium compounds TiC-C and TiO2-C supported Pd catalysts for formic acid electrooxidation.* International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(20): p. 15096-15104.

54. Ju, Z.C., et al., *Synthesis of uniform TiC hollow spheres by a co-reduction route at low temperature.* Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(44): p. 16202-16206.

55. Chiwata, M., et al., *Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Pt Catalysts Supported on Titanium Carbide.* Catalysts, 2015. **5**(2): p. 966-980.

56. Ou, Y.W., et al., *Titanium carbide nanoparticles supported Pt catalysts for methanol electrooxidation in acidic media.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(5): p. 1365-1369.

57. Vines, F., et al., *A systematic density functional theory study of the electronic structure of bulk and (001) surface of transition-metals carbides.* Journal of Chemical Physics, 2005. **122**(17): p. 11.

58. Dong, Q.Z., et al., *Functionalized titanium carbide as novel catalyst support for Pd catalyzed electrochemical reaction.* International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(5): p. 3206-3214.

59. Kiran, V., K.L. Nagashree, and S. Sampath, *Synergistic electrochemical activity of titanium carbide and carbon towards fuel cell reactions.* Rsc Advances, 2014. **4**(24): p. 12057-12064.

60. Hassan, A., V.A. Paganin, and E.A. Ticianelli, *Pt modified tungsten carbide as anode electrocatalyst for hydrogen oxidation in proton exchange membrane fuel cell: CO tolerance and stability.* Applied Catalysis B-Environmental, 2015. **165**: p. 611-619.

61. Moon, J.S., et al., *Pd nanoparticles on mesoporous tungsten carbide as a non-Pt electrocatalyst for methanol electrooxidation reaction in alkaline solution.* International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(15): p. 7798-7804.

62. Chhina, H., S. Campbell, and O. Kesler, *High surface area synthesis, electrochemical activity, and stability of tungsten carbide supported Pt during oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells.* Journal of Power Sources, 2008. **179**(1): p. 50-59.

63. Venkataraman, R., H.R. Kunz, and J.M. Fenton, *Development of new CO tolerant ternary anode catalysts for proton exchange membrane fuel cells.* Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**(3): p. A278-A284.

64. Regmi, Y.N., et al., *Carbides of group IVA, VA and VIA transition metals as alternative HER and ORR catalysts and support materials.* Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(18): p. 10085-10091.

65. Lu, G.J., J.S. Cooper, and P.J. McGinn, *SECM characterization of Pt-Ru-WC and Pt-Ru-Co ternary thin film combinatorial libraries as anode electrocatalysts for PEMFC.* Journal of Power Sources, 2006. **161**(1): p. 106-114.

66. Meng, H. and P.K. Shen, *Tungsten carbide nanocrystal promoted Pt/C electrocatalysts for oxygen reduction.* Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(48): p. 22705-22709.

67. Levy, R.B. and M. Boudart, *PLATINUM-LIKE BEHAVIOR OF TUNGSTEN CARBIDE IN SURFACE CATALYSIS.* Science, 1973. **181**(4099): p. 547-549.

68. Bennett, L.H., et al., *Electronic Structure and Catalytic Behavior of Tungsten Carbide.* Science, 1974. **184**(4136): p. 563.

69. Committee, H.a.F.C.T.A., *2017 Annual Report of Department of Energy (DOE)*, 2017: USA.

70. Knights, S.D., et al., *Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC.* Journal of Power Sources, 2004. **127**(1): p. 127-134.

71. Taniguchi, A., et al., *Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation.* Journal of Power Sources, 2004. **130**(1): p. 42-49.

72. Wang, J., et al., *Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst.* Journal of Power Sources, 2007. **171**(2): p. 331-339.

73. Wu, J.F., et al., *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies.* Journal of Power Sources, 2008. **184**(1): p. 104-119.

74. Hara, M., et al., *Electrochemical and Raman spectroscopic evaluation of Pt/graphitized carbon black catalyst durability for the start/stop operating condition of polymer electrolyte fuel cells.* Electrochimica Acta, 2012. **70**: p. 171-181.

75. Park, Y.-C., et al., *Investigation of the corrosion of carbon supports in polymer electrolyte fuel cells using simulated start-up/shutdown cycling.* Electrochimica Acta, 2013. **91**: p. 195-207.

76. Dubau, L., et al., *A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies.* WIREs Energy and Environment, 2014. **3**(6): p. 540-560.

77. Macauley, N., et al., *Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests.* Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(6): p. F3148-F3160.

78. Zhao, Z., et al., *Carbon corrosion and platinum nanoparticles ripening under open circuit potential conditions.* Journal of Power Sources, 2013. **230**: p. 236-243.

79. Sun, S., et al., *Highly Stable and Active Pt/Nb-TiO₂ Carbon-Free Electrocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells.* Journal of Nanotechnology, 2012. **2012**: p. 389505.

80. Wang, J., et al., *Anchoring ultrafine Pt electrocatalysts on TiO2-C via photochemical strategy to enhance the stability and efficiency for oxygen reduction reaction.* Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **237**: p. 228-236.

81. Zhao, S., et al., *Stability and Activity of Pt/ITO Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media.* Electrochimica Acta, 2015. **157**: p. 175-182.

82. Sharma, S. and B.G. Pollet, *Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A review.* Journal of Power Sources, 2012. **208**: p. 96-119.

83. Shao, M.H., K. Sasaki, and R.R. Adzic, *Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction.* Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(11): p. 3526-3527.

84. Lim, B., et al., *Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction.* Science, 2009. **324**(5932): p. 1302-1305.

85. Erikson, H., et al., *Recent progress in oxygen reduction electrocatalysis on Pd-based catalysts.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016. **780**: p. 327-336.

86. Brust, M., et al., *Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system.* Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1994(7): p. 801-802.

87. Leff, D.V., L. Brandt, and J.R. Heath, *Synthesis and characterization of hydrophobic, organically-soluble gold nanocrystals functionalized with primary amines.* Langmuir, 1996. **12**(20): p. 4723-4730.

88. Hoerr, C.W.a.H.J.H., *The Solubilities of Oleic and Linoeic Acids in Common Organic Solvents.* The Journal of Physical Chemistry, 1952. **56(9)**: p.: p. 1068-1073.

89. Arán-Ais, R.M., et al., *Electrochemical Characterization of Clean Shape-Controlled Pt Nanoparticles Prepared in Presence of Oleylamine/Oleic Acid.* Electroanalysis, 2015. **27**(4): p. 945-956.

90. Guo, J.S., et al., *New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd2Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells.* Applied Catalysis B-Environmental, 2018. **224**: p. 602-611.

91. Gallo, I.B.C., E.A. Carbonio, and H.M. Villullas, *What Determines Electrochemical Surface Processes on Carbon Supported PdAu Nanoparticles?* Acs Catalysis, 2018. **8**(3): p. 1818-+.

92. Villullas, H.M., et al., *A novel electrochemical cell for operando X-ray absorption measurements at low energies: Probing electrochemically induced electronic changes in palladium.* Electrochemistry Communications, 2018. **94**: p. 14-17.

93. Ravel, B. and M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT.* Journal of Synchrotron Radiation, 2005. **12**: p. 537-541.

94. Czerwinski, A., *The Adsorption of Carbon Oxides on a Palladium Electrode From Acidic Solution.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **379**(1-2): p. 487-493.

95. Rand, D.A.J.a.R.W., *The nature of adsorbed oxygen on rhodium, palladium and gold electrodes.* Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1971. **31(1):**: p. p. 29-38.

96. Cullity, B.C., *Elements of X-ray Diffraction, second ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London*1978.

97. Li, X.W., et al., *Low temperature preparation of carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction.* Electrochimica Acta, 2008. **53**(22): p. 6662-6667.

98. Pires, F.I. and H.M. Villullas, *Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity.* International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(22): p. 17052-17059.

99. Shukla, A.K., et al., *Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **563**(2): p. 181-190.

100. Mukerjee, S. and J. McBreen, *An in situ X-ray absorption spectroscopy investigation of the effect of Sn additions to carbon-supported Pt electrocatalysts - Part I.* Journal of the Electrochemical Society, 1999. **146**(2): p. 600-606.

101. Bard, A.J., & Faulkner, L. R. , *Methods Involving Forced Convection - Hydrodynamic Methods. In:_____Electrochemical methods: Fundamentals and applications.*1980, New York: Wiley. Cap. 8, p. 280-316.

102. Paulus, U.A., et al., *Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **495**(2): p. 134-145.

103. Shao, M.H., P. Liu, and R.R. Adzic, *Superoxide anion is the intermediate in the oxygen reduction reaction on platinum electrodes.* Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(23): p. 7408-7409.

104. Wang, J.X., N.M. Markovic, and R.R. Adzic, *Kinetic analysis of oxygen reduction on Pt(111) in acid solutions: Intrinsic kinetic parameters and anion adsorption effects.* Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(13): p. 4127-4133.

105. Rahul, R., et al., *The role of surface oxygenated-species and adsorbed hydrogen in the oxygen reduction reaction (ORR) mechanism and product selectivity on Pd-based catalysts in acid media.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(23): p. 15146-15155.

106. Schmidt, T.J., et al., *Oxygen Reduction on Ru[sub 1.92]Mo[sub 0.08]SeO[sub 4], Ru/Carbon, and Pt/Carbon in Pure and Methanol-Containing Electrolytes.* Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(7): p. 2620.

107. Vracar, L.M., D.B. Sepa, and A. Damjanovic, *Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous-solutions - Potential dependent adsorption of oxygen containing species and their effect on oxygen reduction.* Journal of the Electrochemical Society, 1989. **136**(7): p. 1973-1977.

108. Vracar, L.M., D.B. Sepa, and A. Damjanovic, *Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous-solutions - Reduction of oxygen in the activation-controlled region.* Journal of the Electrochemical Society, 1986. **133**(9): p. 1835-1839.

109. Damjanovic, A. and M.A. Genshaw, *Dependence of the kinetics of O2 dissolution at Pt on the conditions for adsorption of reaction intermediates.* Electrochimica Acta, 1970. **15**(7): p. 1281-1283.

110. Jiang, L., et al., *Size-Dependent Activity of Palladium Nanoparticles for Oxygen Electroreduction in Alkaline Solutions.* Journal of the Electrochemical Society, 2009. **156**(5): p. B643-B649.

111. Lee, J.S., et al., *Performance and impedance under various catalyst layer thicknesses in DMFC.* Electrochimica Acta, 2004. **50**(2): p. 807-810.

112. Antolini, E., *Structural parameters of supported fuel cell catalysts: The effect of particle size, inter-particle distance and metal loading on catalytic activity and fuel cell performance.* Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 298-313.

113. Watanabe, M., H. Sei, and P. Stonehart, *The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen.* Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1989. **261**(2, Part 2): p. 375-387.

114. Lee, M., et al., *The effectiveness of platinum/carbon electrocatalysts: Dependence on catalyst layer thickness and Pt alloy catalytic effects.* Electrochimica Acta, 2011. **56**(13): p. 4783-4790.