

**THAYNÁ PEREIRA DE ARAÚJO**

Estudo dos efeitos de suportes híbridos carbono-óxido na  
oxidação de metanol sobre nanopartículas de Pd

**THAYNÁ PEREIRA DE ARAÚJO**

Estudo dos efeitos de suportes híbridos carbono-óxido na  
oxidação de metanol sobre nanopartículas de Pd

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

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Hebe de las  
Mercedes Villullas.

Araraquara

2022

A663e Araújo, Thayná Pereira de  
Estudo dos efeitos de suportes híbridos carbono-óxido na oxidação de metanol sobre nanopartículas de Pd / Thayná Pereira de Araújo. -- Araraquara, 2022  
70 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara  
Orientadora: Hebe de las Mercedes Villullas

1. Catalisadores. 2. Nanopartículas. 3. Óxidos metálicos. 4. Eletroquímica. 5. Células a combustível. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Estudo dos efeitos de suportes híbridos carbono-óxido na oxidação de metanol sobre nanopartículas de Pd"

**AUTORA: THAYNA PEREIRA DE ARAUJO**

**ORIENTADORA: HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS**

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



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS (Participação Virtual)  
Departamento de Química Analítica FísicoQuímica e Inorgânica / Instituto de Química UNESP Araraquara



Prof. Dr. FLÁVIO COLMATI JÚNIOR (Participação Virtual)  
Química de Materiais – Eletroquímica / Universidade Federal de Goiás - UFG - Goiás



Prof. Dr. CECILIO SADAO FUGIVARA (Participação Virtual)  
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 08 de fevereiro de 2022

## **DADOS CURRICULARES**

### **IDENTIFICAÇÃO**

**Nome:** Thayná Pereira de Araújo

**Nome em citações bibliográficas:** Araújo, T. P.

### **ENDEREÇO PROFISSIONAL**

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

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

**2020 – 2022** - Mestrado em Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química, Araraquara.

**2016 – 2019** – Bacharelado em Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química, Araraquara.

### **PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **Apresentação de trabalho e/ou palestra**

**ARAÚJO, T. P.;** VILLULLAS, H. M.; ALVARENGA, G. M. Changes in the catalytic activity of Pd nanoparticles induced by hybrid carbon-oxide supports. 44<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Virtual, 2021.

**ARAÚJO, T. P.;** OMETTO, F. B.; ALVARENGA, G. M.; VILLULLAS, H. M. Estudos da oxidação de metanol em nanopartículas de Pt em suportes híbridos contendo carbono e óxidos de metais de transição. XXXI Congresso de Iniciação Científica, 2019.

Dedico este trabalho em memória à minha  
avó Maria de Lourdes.

## **AGRADECIMENTOS**

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

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

À professora Hebe de las Mercedes Villullas, pela orientação, paciência e dedicação durante todos esses anos.

Aos colegas de laboratório pelo auxílio nas práticas laboratoriais e pelas discussões que vieram a ser relevantes ao trabalho.

À minha família e aos meus amigos pelo apoio imensurável e incondicional.

“Estou entre aqueles que acham que a ciência tem grande beleza. Um cientista em seu laboratório não é apenas um técnico: ele também é uma criança colocada diante de fenômenos naturais que o impressionam como um conto de fadas.”

- Marie Curie

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo da influência de óxidos  $MO_2$  ( $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ) e  $M_3O_4$  ( $Co_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ) no suporte de nanopartículas Pd para a reação de oxidação do metanol. As nanopartículas metálicas foram sintetizadas em estado coloidal utilizando um método de transferência de fases, sendo posteriormente utilizadas frações idênticas da suspensão coloidal para preparar os catalisados contendo nanopartículas de Pd suportadas em misturas carbono-óxido. A caracterização física dos materiais foi feita por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (STEM). A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica em meio ácido e meio alcalino. A avaliação da atividade catalítica dos materiais para a reação de oxidação do metanol foi realizada por medidas cronoamperométricas em solução alcalina contendo metanol. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura evidenciaram que, como esperado, a síntese pelo método de transferência de fases permitiu produzir catalisadores que apresentaram nanopartículas de Pd com uma estreita faixa de tamanho, além de mostrar partículas metálicas distribuídas homogeneamente sobre os diferentes suportes. A área eletroquimicamente ativa do Pd foi calculada a partir da carga de redução de uma monocamada de PdO e também pela carga de oxidação de uma monocamada de CO, obtidas por voltametria cíclica e experimentos de oxidação de CO adsorvido em meio ácido, respectivamente. Além de todos os materiais apresentaram áreas semelhantes, os resultados calculados pelos dois métodos mostraram boa concordância. Os estudos de oxidação de metanol mostraram diferenças significativas na atividade catalítica do Pd nos diferentes suportes. Como todos os materiais contêm nanopartículas de Pd idênticas, é possível atribuir as diferenças observadas na atividade catalítica aos efeitos dos diferentes óxidos presentes nos suportes híbridos. Os resultados obtidos mostram que, com exceção do  $SnO_2$ , os óxidos incorporados ao suporte neste trabalho melhoram a atividade catalítica do Pd para a reação de oxidação do metanol.

**Palavras-chave:** nanopartículas de Pd, reação de oxidação do metanol, óxidos, interações metal-suporte.

## ABSTRACT

In this work, the study of the influence of oxides  $\text{MO}_2$  ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) and  $\text{M}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) in the support of Pd nanoparticles for the methanol oxidation reaction was performed. The Pd nanoparticles in colloidal state were synthesized using a phase transfer method, and then identical fractions of the colloidal suspension were used to prepare catalysts containing Pd nanoparticles supported in carbon-oxide mixtures. The physical characterization of the materials was executed by X-ray diffraction (XRD) and scanning mode transmission electron microscopy (STEM). The electrochemical characterization was performed by cyclic voltammetry in acid and alkaline medium. The evaluation of the catalytic activity of the materials for the methanol oxidation reaction was done by chronoamperometric measurements in alkaline solution containing methanol. Transmission electron microscopy images in scanning mode evidence that, as expected, the synthesis by allowed producing catalysts having Pd nanoparticles within a narrow size range and homogeneously distributed on the different supports. The electrochemically active area of Pd was calculated from the reduction charge of a PdO monolayer and also from the charge of oxidation of a CO monolayer, obtained by cyclic voltammetry and CO stripping measurements in acidic medium, respectively. In addition to all materials having similar areas, the results calculated by the two procedures show very good agreement. The studies of methanol oxidation showed significant differences in the catalytic activity of Pd on the different supports. Because the Pd nanoparticles were identical for all materials, it is possible to attribute the differences in catalytic activity observed to the effects of the different oxides in the hybrid supports. The results obtained in this work show that, with exception of  $\text{SnO}_2$ , the oxides incorporated to the supports improve the catalytic activity of Pd for the methanol oxidation reaction.

**Keywords:** Pd nanoparticles, methanol oxidation reaction, oxides, metal-support interactions.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Esquema de uma célula a combustível trocadora de ânions comparada com uma célula a combustível trocadora de prótons. No caso, estão representadas células que utilizam  $H_2$  como combustível<sup>14</sup> ..... 17
- Figura 2:** Diagrama das possíveis rotas da reação de oxidação do metanol<sup>19,20</sup>. .... 19
- Figura 3:** Esquema do procedimento de síntese dos catalisadores. .... 28
- Figura 4:** Imagens de STEM do catalisador Pd/C em campo claro e campo escuro. .... 31
- Figura 5:** (a) Histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas e (b) imagem STEM do catalisador Pd/C. .... 32
- Figura 6:** Imagens de STEM em campo claro e campo escuro de catalisadores com suportes híbridos C-óxido. (a) Pd/C- $Co_3O_4$ , (b) Pd/C- $Fe_3O_4$  e (c) Pd/C- $SnO_2$ . .... 33
- Figura 7:** (a) Difractograma do catalisador Pd/C e (b) ajuste da função pseudo-Voigt do pico [220]. .... 34
- Figura 8:** Comparação dos padrões de difração de raios X dos materiais Pd/C- $MO_2$  e Pd/C- $M_3O_4$  com o Pd/C. .... 35
- Figura 9:** Curvas de voltametria cíclica mostrando a reprodutibilidade das correntes medidas para diferentes camadas ultrafinas de catalisador. Solução  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ . Velocidade de varredura 50  $mV s^{-1}$ . 5º Ciclo. Catalisadores indicados na figura. .... 36
- Figura 10:** Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ . Velocidade de varredura 50  $mV s^{-1}$ . .... 37
- Figura 11:** Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas no 3º, 5º e 10º ciclos de potencial para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ . Velocidade de varredura 50  $mV s^{-1}$ . .... 38
- Figura 12:** Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas no 3º e 10º ciclos de potencial para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ . Velocidade de varredura 50  $mV s^{-1}$ . .... 39
- Figura 13:** Comparação das curvas de voltametria cíclica correspondentes ao 3º, 5º e 10º ciclos com limite superior de potencial fixado em 1,2 V para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ . Velocidade de varredura 50  $mV s^{-1}$ . .... 40
- Figura 14:** Comparação das curvas obtidas no 3º e 10º ciclo de potencial para os diferentes catalisadores (indicados na figura). Limite superior de potencial fixado em 1,2 V. Solução  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ . Velocidade de varredura: 50  $mV s^{-1}$ . .... 41

<b>Figura 15:</b> Curvas de voltametria cíclica (5º ciclo) medidas para duas camadas ultrafinas de Pd/C-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> com diferente limite superior de potencial. <b>(a)</b> 1,0 V e <b>(b)</b> 1,2 V. Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura 50 mV s <sup>-1</sup> .....	42
<b>Figura 16:</b> Comparação das curvas de voltametria cíclica correspondentes ao 3º, 5º e 10º ciclos para o catalisador Pd/C-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> registradas com limites superiores de potencial 1,0 V e 1,2 V. Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura 50 mV s <sup>-1</sup> .....	42
<b>Figura 17:</b> Curvas de corrente-potencial de uma varredura cíclica de potencial. ....	43
<b>Figura 18:</b> Curvas de voltametria cíclica dos híbridos carbono-óxidos e dos respectivos óxidos puros. Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> .....	44
<b>Figura 19:</b> Curvas de voltametria cíclica dos <b>(a)</b> óxidos puros e <b>(b)</b> híbridos carbono-óxido comparadas com a curva obtida para o carbono puro. Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	45
<b>Figura 20:</b> Diagramas de Bode dos <b>(a)</b> óxidos puros e <b>(b)</b> híbridos carbono-óxido comparadas com o diagrama obtido para o carbono puro. Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Potencial fixo em 0,3 V. Amplitude: 10 mV. ....	46
<b>Figura 21:</b> Diagramas de Bode dos híbridos carbono-óxido em comparação com o respectivo óxido puro. Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	47
<b>Figura 22:</b> Curvas de voltametria cíclica do Pd/C medidas entre 1,2 V e diferentes limites de potencial superior (1,2 – 1,55 V). Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> . Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	49
<b>Figura 23:</b> Carga de redução de PdO em função do limite de potencial superior para o Pd/C. ....	49
<b>Figura 24:</b> <b>(a)</b> Curvas de voltametria cíclica do Pd/C-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> medidas entre 1,2 V e diferentes limites de potencial superior (1,2 – 1,55 V). Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> . Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . <b>(b)</b> Carga de redução de PdO em função do limite de potencial superior para o Pd/C-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	50
<b>Figura 25:</b> Curvas de voltametria cíclica medidas entre 1,2 V e 1,45 V para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> . Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	51
<b>Figura 26:</b> Curvas de oxidação de CO adsorvido entre 0,4 V e 1,2 V para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Velocidade de varredura: 10 mV s <sup>-1</sup> . Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> saturada com argônio. ....	52
<b>Figura 27:</b> Curva de voltametria cíclica para a oxidação de CO na presença e na ausência de CO entre 0,4 V e 1,2 V para o Pd/C. Velocidade de varredura: 10 mV s <sup>-1</sup> . Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> saturada com argônio.....	53

<b>Figura 28:</b> Comparação das áreas eletroquimicamente ativas de Pd calculadas utilizando a carga de redução de uma monocamada de PdO e a oxidação de CO adsorvido para os diferentes catalisadores (indicados na Figura).....	53
<b>Figura 29:</b> Curvas de voltametria cíclica mostrando a reprodutibilidade das correntes medidas para diferentes camadas ultrafinas de catalisador. Solução: NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura 50 mV s <sup>-1</sup> . Catalisadores indicados na figura.....	54
<b>Figura 30:</b> Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura 50 mV s <sup>-1</sup> .....	55
<b>Figura 31:</b> Curvas de voltametria cíclica dos híbridos carbono-óxidos e dos respectivos óxidos puros. Solução NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 32:</b> Curvas de voltametria cíclica dos <b>(a)</b> óxidos puros e <b>(b)</b> híbridos carbono-óxido comparadas com a curva obtida para o carbono puro. Solução NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	56
<b>Figura 33:</b> Curvas de oxidação de CO adsorvido entre 0,4 V e 1,2 V para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Velocidade de varredura: 10 mV s <sup>-1</sup> . Solução NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> saturada com argônio.....	57
<b>Figura 34:</b> Ampliação da região do início das curvas de oxidação de CO adsorvido entre 0,4 V e 1,2 V para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Velocidade de varredura: 10 mV s <sup>-1</sup> . Solução NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> saturada com argônio. ....	58
<b>Figura 35:</b> Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> . Solução NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> + Metanol 0,5 mol L <sup>-1</sup> saturada com argônio.....	59
<b>Figura 36:</b> Comparação das curvas de voltametria cíclica dos híbridos carbono-óxidos registradas em solução NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> + Metanol 0,5 mol L <sup>-1</sup> e solução NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> (ambas saturadas com argônio). Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	60
<b>Figura 37:</b> Curvas de densidade de corrente para a reação de oxidação do metanol em 0,6 V obtidas por cronoamperometria <b>(a)</b> e densidade de corrente após 45 minutos de polarização <b>(b)</b> . Solução: NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> + Metanol 0,5 mol L <sup>-1</sup> saturada com argônio.....	61

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Valores de capacitância da dupla camada elétrica para os diferentes materiais.....43

**Tabela 2:** Valores de condutividade específica calculados utilizando os gráficos de Bode para os suportes (híbridos carbono-óxido e carbono) e para os óxidos puros.48

**Tabela 3:** Valores de área eletroquimicamente ativa de Pd obtidos para os diferentes materiais utilizando a integração do pico de redução do PdO.....51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AEMFC</b>	Anion Exchange Membrane Fuel Cells
<b>AFC</b>	Alkaline Fuel Cells
<b>DLFC</b>	Direct Liquid Fuel Cells
<b>DMFC</b>	Direct Methanol Fuel Cell
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>ERH</b>	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
<b>IPCC</b>	Intergovernmental Panel on Climate Change
<b>PEMFC</b>	Proton Exchange Membrane Fuel Cells
<b>SMSI</b>	Strong Metal Support Interactions
<b>STEM</b>	Microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura
<b>ToABr</b>	Brometo de tetraoctil amônio
<b>XAS</b>	Espectroscopia de absorção de raios X

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	A reação de oxidação do metanol.....	18
1.2	Modificação do suporte em catalisadores baseados em Pd .....	21
1.2.1	Catalisadores de Pd em suportes modificados por MO <sub>2</sub> (CeO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> ).....	23
1.2.2	Catalisadores de Pd em suportes modificados por M <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Co <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	24
2	OBJETIVOS .....	26
2.1	Objetivos específicos .....	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1	Síntese dos catalisadores de Pd .....	27
3.2	Caracterização física .....	28
3.3	Preparação dos eletrodos.....	29
3.4	Caracterização eletroquímica .....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1	Caracterização física .....	31
4.1.1	Microscopia eletrônica de transmissão .....	31
4.1.2	Difração de raios X.....	34
4.2	Caracterização eletroquímica dos catalisadores em meio ácido .....	36
4.2.1	Voltametria cíclica .....	36
4.2.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	46
4.2.3	Determinação da área ativa de Pd.....	48
4.2.4	Stripping de CO.....	51
4.3	Caracterização eletroquímica dos catalisadores em meio básico .....	54
4.3.1	Voltametria cíclica .....	54
4.3.2	Stripping de CO.....	57
4.3.3	Atividade para a reação de oxidação do metanol .....	58

5 Conclusões.....	63
Referências .....	64

## 1 INTRODUÇÃO

De acordo com o último relatório da IPCC<sup>1</sup> (Intergovernmental Panel on Climate Change), o planeta está passando por uma mudança climática sem precedentes que, como consequência do aumento na temperatura do planeta, gera situações de clima extremo, como inundações, ondas de calor e aumento do nível do mar; sendo que os dois primeiros eventos já aumentaram em frequência e intensidade nos últimos anos.

Causadas predominantemente por origens antropogênicas, as mudanças climáticas são em grande parte provocadas pelas emissões de gases do efeito estufa<sup>2</sup> (CO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, entre outros). Esses gases, por sua vez, são gerados por diversos setores da economia que dependem da queima de combustíveis fósseis<sup>3</sup> para a produção de energia. A produção dos gases do efeito estufa, em especial a produção de CO<sub>2</sub>, está tão intrinsecamente ligada ao desenvolvimento econômico que, no primeiro semestre de 2020, durante o bloqueio das atividades econômicas em razão da pandemia de COVID-19, ocorreu uma diminuição abrupta de 8,8% nas emissões globais de CO<sub>2</sub>, comparado ao mesmo período em 2019.<sup>4</sup> A alta concentração dos gases do efeito estufa na atmosfera já mostra uma influência clara na temperatura média global: foi registrado um aumento de 1,1°C na temperatura do planeta com relação à temperatura pré-industrial,<sup>1,5</sup> tornando o ritmo de aquecimento sem precedentes.

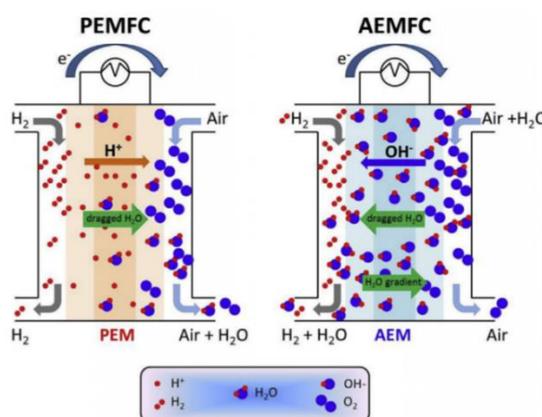
É nesse contexto que se vê a necessidade de se produzir energia a partir de fontes renováveis - que não dependem da queima de combustíveis fósseis. Entre as alternativas mais promissoras, especialmente para diminuir a poluição produzida pelo setor de transportes nos centros urbanos, estão as células a combustível. Estas células são dispositivos que transformam a energia química de uma reação em energia elétrica, a partir de um processo eletroquímico e por não dependerem da transformação de calor em energia sua eficiência não é limitada pelo ciclo de Carnot.<sup>6</sup> Em meio ácido, o processo eletroquímico consiste na oxidação de um combustível (hidrogênio, etanol, metanol, etc.) no ânodo que libera elétrons e prótons. Os prótons se movem através de um eletrólito, usualmente uma membrana polimérica, enquanto os elétrons geram energia elétrica em um circuito externo. Tanto os prótons quanto os elétrons movimentam-se na direção do cátodo, onde ocorre a reação de redução do oxigênio e a formação de moléculas de água. As

células a combustível podem ter um importante papel não apenas como dispositivos para produção de energia renovável, como também para a geração de energia em locais remotos e nas aplicações equipamentos móveis.<sup>7</sup>

As células a combustível podem ser classificadas pelo tipo de eletrólito, pela temperatura de operação e pelo tipo de combustível utilizado.<sup>8</sup> Entre os tipos de células a combustível mais comuns, estão as PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), nas quais são utilizadas membranas trocadoras de prótons como eletrólito e hidrogênio como combustível.<sup>9</sup> Atualmente, as DLFC (Direct Liquid Fuel Cells) estão sob intenso estudo<sup>10,11</sup>; isso porque entre as vantagens da DLFC sobre a PEMFC, encontra-se a possibilidade do uso de combustíveis líquidos (como, por exemplo, álcoois) que, diferentemente do hidrogênio, podem ser manuseados e armazenados com maior facilidade.

Dentre os distintos tipos de DLFC, distingue-se a DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), que utiliza como combustível o metanol. Apesar do metanol ser um líquido tóxico, existem diversas vantagens para o seu uso como combustível, podendo ser citadas: biodegradabilidade, baixo custo e alta densidade energética (quando comparada a do hidrogênio).<sup>10</sup> A DMFC também se destaca em relação a outras células a combustível por conta do seu menor tamanho, leveza e baixa temperatura de operação, sendo bastante adequada para o uso em dispositivos portáteis.<sup>12,13</sup>

A DMFC pode operar em meio ácido ou alcalino. As células a combustível alcalinas (AFC – Alkaline Fuel Cells) ou células a combustível de membrana trocadora de ânions (AEMFC - Anion Exchange Membrane Fuel Cells), são células nas quais o ânion  $\text{OH}^-$  é transportado do cátodo para o ânodo, na direção oposta em que o íon  $\text{H}^+$  é conduzido em uma PEMFC (Figura 1).<sup>14</sup>



**Figura 1:** Esquema de uma célula a combustível trocadora de ânions comparada com uma célula a combustível trocadora de prótons. No caso, estão representadas células que utilizam  $\text{H}_2$  como combustível<sup>14</sup>.

Quando comparada às células a combustível de membrana trocadora de ânions, as PEMFC se mostraram inferiores no que diz respeito à cinética das reações (as reações em meio alcalino tendem a ter maior velocidade)<sup>15,16</sup> e com relação aos materiais que podem ser utilizados como catalisadores (em meio alcalino mais materiais diferentes da Pt, que é o catalisador mais comumente empregado, podem ser usados).<sup>17,18</sup>

Pelas vantagens que o meio alcalino apresenta e pelo fato do desenvolvimento de membranas trocadoras de ânions ter sido mais recente do que o das membranas trocadoras de prótons como o Nafion, o interesse nas células a combustível de membrana trocadora de ânions teve um crescimento significativo que resultou também em mais pesquisas visando o desenvolvimento de catalisadores apropriados para o uso em meio alcalino, que é indispensável para um bom desempenho destes dispositivos.

### 1.1 A reação de oxidação do metanol

Além do metanol poder ser utilizado como combustível nas células a combustível de álcool direto, a reação de oxidação do metanol também serve como reação modelo para auxiliar na compreensão da oxidação de moléculas mais complexas e, assim, o seu estudo é considerado fundamental para o avanço na área da oxidação eletroquímica de álcoois.

A reação de oxidação de metanol envolve inicialmente dois processos: o primeiro consiste na adsorção de metanol na superfície do catalisador e o segundo na dissociação de moléculas de água adsorvidas, que são as espécies doadoras de oxigênio necessárias para que ocorra a reação.<sup>19,20</sup> Geralmente, o material catalisador para a reação de oxidação do metanol nos eletrodos de células a combustível é formado por nanopartículas de Pt suportadas em carbono. Quando o metanol é completamente oxidado, o que pode envolver várias etapas, forma-se CO<sub>2</sub>. A reação em meio ácido é:

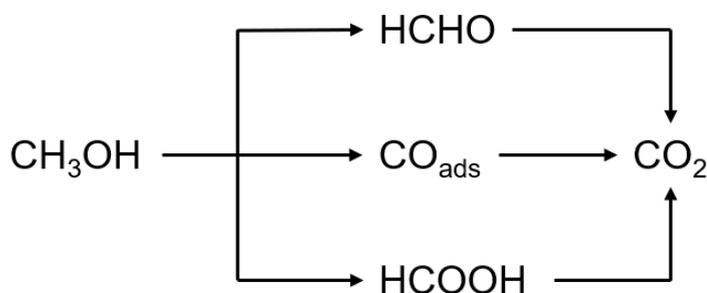


Em meio alcalino, a reação completa de oxidação de metanol na Pt é similar à reação em meio ácido.<sup>15</sup> Entretanto, na reação que ocorre em meio básico, é

necessário o consumo de hidroxilas (espécies  $\text{OH}^-$ ), como pode ser visto na reação 2:



O mecanismo da reação de oxidação do metanol, tanto em ácido meio como em meio básico, é bastante complexo, incluindo além de várias etapas, vias paralelas que podem levar a formação de subprodutos que impedem a formação de  $\text{CO}_2$  e a liberação de sítios ativos<sup>21</sup>. A Figura 2 apresenta um esquema simplificado que mostra as vias paralelas no processo de oxidação total do metanol a  $\text{CO}_2$  na superfície da Pt, e que pode ser aplicado tanto em meio ácido quanto em meio básico.



**Figura 2:** Diagrama das possíveis rotas da reação de oxidação do metanol<sup>19,20</sup>.

Em comparação com os demais metais puros, a Pt é o melhor catalisador para a reação de oxidação do metanol<sup>22</sup>. Entretanto, existem desvantagens com relação à utilização da Pt como material catalisador, podendo ser citadas a escassez do metal e seu alto custo<sup>23</sup>. Além disso, no que diz respeito à eficiência, em temperatura ambiente os catalisadores de Pt utilizados como anodos em DMFC são facilmente envenenados, devido à forte adsorção do CO (um intermediário de reação, como visto na Figura 2) que ocupa os sítios ativos da Pt, levando a desativação do material.

Recentemente, como alternativa ao uso da Pt como catalisador em DMFC, diversos materiais de Pd vêm sendo estudados<sup>24-26</sup>, dado que o Pd é um metal com características semelhantes às da Pt (mesmo grupo, estrutura cristalina, tamanho atômico). Apesar do Pd ser inativo para a reação de oxidação de álcoois como metanol e etanol em meio ácido, em meio alcalino sua atividade pode ser muito boa e dependendo do álcool pode ser semelhante<sup>27</sup> ou maior<sup>28</sup> que a atividade da Pt. Além disso, o rápido avanço no desenvolvimento de membranas trocadoras de

ânions para células a combustível também foi um fator que impulsionou muito a pesquisa de catalisadores baseados em Pd para as reações de oxidação de álcoois.

A reação completa de oxidação do metanol a CO<sub>2</sub> no Pd em meio básico é equivalente à reação que ocorre na Pt (reação 2). O mecanismo proposto<sup>29,30</sup> para a oxidação do metanol no Pd segue os mesmos processos que os aceites para a reação de oxidação do álcool na Pt<sup>31</sup> e envolve a formação de intermediários adsorvidos na superfície do catalisador como CH<sub>3</sub>O, CHO, CO, COOH, entre outros. Esses intermediários podem ser removidos da superfície do Pd quando oxidados reagindo com hidroxilas<sup>32</sup>, de forma que os produtos finais são CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, como mostrado na reação 2. As reações envolvidas no mecanismo proposto são as seguintes:



onde Pd-CH<sub>3</sub>OH<sub>ads</sub> representa a molécula de metanol adsorvida no metal. Conforme é mostrado na segunda etapa do mecanismo (reação 4), pode ocorrer o envenenamento da superfície do Pd por CO adsorvido, o qual irá ocupar os sítios ativos do Pd, de forma semelhante ao envenenamento que ocorre em catalisadores de Pt, diminuindo a atividade catalítica do Pd para a reação de oxidação do metanol. Estudos publicados sugerem<sup>33</sup> que o Pd é um melhor catalisador para a conversão seletiva de álcool em aldeído e de aldeído em ácido, desde que o envenenamento por CO possa ser evitado. Ou seja, o Pd pode ser um melhor catalisador para a oxidação seletiva do álcool em meio alcalino; no entanto, o envenenamento por CO adsorvido desempenharia um papel significativo. Em suma, ainda que o Pd apresente uma atividade catalítica razoavelmente boa para a reação de oxidação do metanol em meio alcalino, existem diversos problemas relacionados à formação de intermediários da reação que bloqueiam sítios do metal e limitam a eficiência, sendo necessário o desenvolvimento de catalisadores baseados em Pd que apresentem uma melhor atividade eletrocatalítica e estabilidade.

## 1.2 Modificação do suporte em catalisadores baseados em Pd

Comparada à atividade catalítica da Pt para a oxidação do metanol, a atividade do Pd é significativamente menor.<sup>27,31</sup> A modificação do suporte de carbono pela adição de óxidos metálicos à sua composição é uma das abordagens utilizadas para aumentar a atividade catalítica do Pd para reações de oxidação de álcoois. Essa abordagem já foi muito utilizada no caso da Pt e ligas de Pt e demonstrou que as propriedades catalíticas do metal que podem ser influenciadas pelo suporte<sup>34</sup>. Dependendo do método de síntese, pode variar a área ativa de superfície do catalisador enquanto a estrutura das camadas porosas que compõem os eletrodos pode afetar o transporte de massa. As interações do metal com o suporte podem alterar a estabilidade e as propriedades eletrônicas.

Ainda na década de 70, Tauster et al.<sup>35</sup> verificaram a existência de interações entre os óxidos utilizados como suporte e as partículas de metais nobres, em um estudo da adsorção de H<sub>2</sub> e CO em metais nobres suportados em TiO<sub>2</sub>. Essas interações ficaram conhecidas como “strong metal support interactions” (SMSI) ou *interações metal-suporte fortes* e existem várias interpretações sobre os seus efeitos na atividade catalítica de metais nobres, tais como, efeitos bifuncionais e eletrônicos.

Quando o óxido do suporte e a nanopartícula metálica atuam como sítios ativos complementares, acredita-se que a adição de um óxido ao suporte facilita a oxidação de álcoois devido ao mecanismo bifuncional (ou efeito bifuncional), que é favorecido pela formação de espécies oxigenadas na superfície do óxido.<sup>36</sup> O metal (Pd, por exemplo) irá adsorver e decompor o álcool, enquanto o óxido metálico vai providenciar as espécies oxigenadas necessárias para a oxidação do reagente e dos intermediários formados na superfície do catalisador em potenciais mais baixos, diminuindo o envenenamento e liberando sítios ativos do metal para a reação.

O efeito eletrônico, por sua vez, tem origem nas modificações das propriedades eletrônicas do metal advindas da presença do óxido no suporte que podem causar mudanças nas energias de adsorção.<sup>37,38</sup> Em um estudo realizado recentemente,<sup>39</sup> das hipóteses levantadas acerca os efeitos de óxidos metálicos nas propriedades eletrônicas do Pd, foi demonstrado com base em medidas de absorção de raios X que há uma transferência eletrônica entre os suportes híbridos carbono-óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) e as nanopartículas de Pd, gerando um aumento na ocupação da banda 4d do Pd. A mudança na estrutura eletrônica do

metal foi correlacionada com sua capacidade de catálise para a reação de oxidação do etanol, observando-se que o aumento na atividade catalítica do Pd segue o aumento na ocupação eletrônica de sua banda 4d.

De modo geral, os efeitos dos óxidos de metais de transição foram menos estudados que os efeitos da formação de ligas metálicas, por exemplo, e embora tenha ocorrido um aumento significativo da pesquisa nesta área nas últimas décadas,<sup>40</sup> a maior parte dos trabalhos foca na influência dos óxidos na atividade de nanopartículas de Pt em meio ácido.<sup>34,41,42</sup> Além da contribuição benéfica para a oxidação de álcoois, provenientes das interações metal-suporte ou de efeitos bifuncionais, o uso de óxidos de metais de transição é vantajoso no que diz respeito à facilidade com a qual os óxidos são incorporados ao catalisador, ao baixo custo dos mesmos e à maior estabilidade que esses materiais apresentam quando comparada à estabilidade do carbono, material que é comumente empregado como suporte e que, quando comparado aos óxidos, é menos resistente à corrosão.<sup>43</sup>

Em diversos estudos são reportados aumentos significativos no desempenho catalítico de materiais de Pd na oxidação do metanol pela substituição total ou parcial por óxidos metálicos no suporte de carbono.<sup>44-54</sup> Shen e Xu<sup>44</sup> estudaram as reações de eletro-oxidação do metanol, etanol, etileno glicol e glicerol em catalisadores de Pd/C com adição de CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e NiO e todos esses materiais mostraram atividade e estabilidade superiores aos eletro-catalisadores baseados em Pt para a reação de oxidação do metanol. Segundo os autores, este teria sido o primeiro estudo da performance de catalisadores de Pd/C modificados com adição de óxidos para reações de oxidação de álcoois em meio alcalino.

Para um melhor entendimento do que se conhece sobre o papel que os óxidos MO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>) e M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) exercem nos suportes de catalisadores de Pd para a reação de oxidação de metanol, foi realizado um levantamento bibliográfico, sucintamente descrito nas próximas seções. Entretanto, comparar a influência que esses óxidos exercem na atividade catalítica do Pd, com base nos dados fornecidos pela literatura, é praticamente impossível, uma vez que existem diferenças consideráveis nas condições experimentais. Da mesma maneira, é inviável determinar com base nos dados publicados qual o efeito predominante na catálise da reação de oxidação do metanol advindo da presença do óxido – se é o efeito da maior quantidade de espécies oxigenadas que podem auxiliar na oxidação de intermediários envenenadores ou o efeito eletrônico que pode levar a alterações

nas energias de adsorção e que depende do metal, do tamanho das partículas e do óxido.

### 1.2.1 Catalisadores de Pd em suportes modificados por $\text{MO}_2$ ( $\text{CeO}_2$ , $\text{SnO}_2$ )

Nanohastes de óxido de cério foram sintetizadas pelo método hidrotermal por Solis-Tobías et al<sup>55</sup> e utilizadas como suporte híbrido para o Pd. Foi realizado tratamento térmico em 200°C (Pd-CeO<sub>2-NR2</sub>/C) e 400°C (Pd-CeO<sub>2-NR4</sub>/C), e a morfologia de ambos materiais apresentou nanopartículas de Pd aglomeradas no carbono e no óxido. Avaliando as atividades unicamente pela comparação de curvas de voltametria cíclica, os autores concluíram que o Pd-CeO<sub>2-NR4</sub>/C exibiu a melhor atividade catalítica para todas as reações estudadas (oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol) seguida pela atividade catalítica do Pd-CeO<sub>2-NR2</sub>/C, que por sua vez, mostrou uma maior atividade que àquela do Pd/C, confirmando o efeito benéfico das nanohastes de óxido de cério no comportamento catalítico do Pd.

Catalisadores de Pd/C e de Pd-CeO<sub>x</sub>/C foram estudados comparativamente por Wang et al<sup>56</sup> com o objetivo de investigar a origem do melhor desempenho dos catalisadores suportados em híbridos de carbono-óxido de cério nas reações de eletro-oxidação do etanol e do metanol. A partir de medidas de oxidação de CO adsorvido que mostraram dois processos, foi sugerido que corresponderiam a dois tipos de sítio ativo no sistema que contém óxido de cério: um resultante do contanto interfacial do Pd-óxido de cério (confirmado por microscopia de transmissão de alta resolução) e outro do Pd sozinho. Medidas eletroquímicas (voltametria cíclica e cronoamperometria) mostraram que os catalisadores Pd-CeO<sub>x</sub>/C exibiram atividade catalítica e estabilidade muito mais elevadas para a oxidação de ambos os álcoois estudados do que o Pd/C, sendo o maior desempenho atribuído à interface ativa nanoestruturada, na qual a capacidade catalítica de cada componente do sistema é maximizada, via mecanismo bifuncional e/ou efeito eletrônico.

Catalisadores de Pd-SnO<sub>2</sub>/MWCNTs (Pd suportado em *multiwalled carbon nanotubes* modificados por óxido de estanho) foram preparados usando um método simples de poliol auxiliado por micro-ondas por Ren et al<sup>57</sup>. Nessa pesquisa, foi estudada a atividade catalítica do Pd-SnO<sub>2</sub>/MWCNTs, comparando-a com a atividade do Pd-SnO<sub>2</sub>/C e do Pd/C, para a reação de oxidação do metanol. A caracterização física do Pd-SnO<sub>2</sub>/MWCNTs, feita por DRX, TEM e EDS, mostrou

que as nanopartículas de Pd foram dispersas com sucesso nos MWCNTs. Voltametrias cíclicas dos materiais na presença de metanol apresentaram a seguinte ordem de atividade: Pd-SnO<sub>2</sub>/MWCNTs > Pd-SnO<sub>2</sub>/C > Pd/C. Além disso, o valor da inclinação de Tafel para o Pd-SnO<sub>2</sub>/MWCNTs indica que esse material tem um melhor desempenho eletrocatalítico do que o Pd-SnO<sub>2</sub>/C e o Pd/C. Por último, foram realizadas medidas cronoamperométricas que os autores dizem terem sido realizadas para avaliar a estabilidade dos catalisadores, embora sejam mostradas as correntes durante apenas 1000 segundos. Segundo os autores, o Pd-SnO<sub>2</sub>/C se mostrou o mais estável do grupo, seguido por Pd-SnO<sub>2</sub>/MWCNTs, sendo o Pd/C o material menos estável entre os três. Os autores interpretaram a maior estabilidade do Pd-SnO<sub>2</sub>/C como sendo consequência da maior quantidade de SnO<sub>2</sub> nesse material.

Qu et al<sup>58</sup> realizaram um estudo comparativo para investigar o efeito sinérgico entre nanopartículas de Pd e SnO<sub>2</sub>. A atividade de catalisadores de Pd e SnO<sub>2</sub> (Pd-SnO<sub>2</sub>/C e Pd/SnO<sub>2</sub>/C, sendo o primeiro material uma mistura de nanopartículas de Pd e SnO<sub>2</sub> sobre carbono e o segundo material Pd suportado em um híbrido carbono-SnO<sub>2</sub>) foi comparada à atividade catalítica do catalisador de Pd com nanopartículas de SnO<sub>2</sub> revestidas por carbono (Pd-(SnO<sub>2</sub>@C)/C), assim como foi comparada à atividade do Pd/C. O revestimento do SnO<sub>2</sub> por carbono foi realizado com o intuito de limitar o fornecimento de espécies oxigenadas pelo óxido, intensificando assim a interação eletrônica entre SnO<sub>2</sub> e o Pd. Com base em medidas eletroquímicas (voltametria cíclica e cronoamperometria), verificou-se que o Pd-(SnO<sub>2</sub>@C)/C, dentre todos os materiais estudados no trabalho, tem maior atividade eletrocatalítica e estabilidade, tanto para a reação de oxidação de etanol, quanto para a reação de oxidação de metanol. Isso foi interpretado sugerindo que, nesse caso, o efeito sinérgico nos catalisadores para as reações de eletro-oxidação dos álcoois é predominantemente influenciado pelo mecanismo da interação eletrônica entre o Pd e o SnO<sub>2</sub>.

### 1.2.2 Catalisadores de Pd em suportes modificados por M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Co<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Pd suportado em nanobastões de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi sintetizado por Ren et al<sup>59</sup>, utilizando uma combinação entre síntese hidrotermal e o método de redução do poliálcool auxiliado por micro-ondas. A estrutura física do material foi caracterizada por

XRD, SEM e TEM, e o catalisador apresentou nanopartículas de Pd com tamanho uniforme distribuídas na superfície dos nanobastões de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Com base em medidas de voltametria cíclica, os autores concluíram que, comparado ao Pd/C, o Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresenta maior atividade para a reação de oxidação do metanol, e que a reação de oxidação do metanol no Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$  ocorre sob controle da difusão do metanol enquanto no Pd/C ocorre sob controle misto (difusão e cinético). Ademais, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, com base nas quais os autores estabeleceram que o potencial de mínima resistência de transferência de carga coincide com o potencial do pico de corrente de oxidação do metanol em medidas de voltametria cíclica no Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Su-Lian et al<sup>60</sup> prepararam *multi-walled carbon nanotubes* (MWCNTs) modificados por  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como suporte para nanopartículas de Pd (Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$ /MWCNTs) a partir do método hidrotermal. Microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X foram utilizadas na caracterização do material. Os resultados dessas análises indicam que as nanopartículas de Pd possuem estrutura cristalina e estão bem dispersas nas paredes externas do suporte  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /MWCNTs. A atividade catalítica das nanopartículas de Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$ /MWCNTs para a reação de oxidação do metanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria. Segundo os autores, o Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$ /MWCNTs apresentou uma grande área eletroquimicamente ativa, além de um melhor desempenho eletrocatalítico e estabilidade, quando comparado ao desempenho e estabilidade do Pd/C e do Pd/MWCNTs.

Nanoesferas ocas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram preparadas via uma rota solvo-térmica por Li et al<sup>61</sup> e utilizadas como suporte para nanopartículas de Pd. O desempenho do material (Pd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foi analisado para a reação de oxidação de metanol por voltametria cíclica, sendo os dados interpretados como evidência de que o Pd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  possui alta atividade e estabilidade para a reação de oxidação do metanol, ainda que no trabalho não se tenha feito nenhuma comparação efetiva com outros materiais.

Em resumo, os dados da literatura mostram claramente que mais estudos são necessários para compreender os efeitos de suportes contendo óxidos na atividade catalítica do Pd para a reação de oxidação de metanol.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal do projeto de pesquisa é contribuir à compreensão dos efeitos dos suportes na atividade catalítica do Pd para a reação de oxidação de metanol e ao desenvolvimento de catalisadores sem Pt.

A abordagem proposta para o desenvolvimento do projeto é estudar comparativamente os efeitos dos suportes híbridos carbono-MO<sub>2</sub> (MO<sub>2</sub> = CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>) e carbono-M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) na reação de oxidação do metanol em nanopartículas de Pd em meio alcalino, utilizando materiais contendo nanopartículas idênticas e áreas ativas semelhantes.

### 2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar catalisadores Pd/C-MO<sub>2</sub> (MO<sub>2</sub> = CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>) e Pd/C-M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) contendo nanopartículas de Pd idênticas.
- Caracterizar as propriedades estruturais e morfológicas dos catalisadores por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (STEM).
- Avaliar comparativamente a atividade eletrocatalítica dos diferentes materiais para a reação de oxidação do metanol em meio alcalino através de técnicas eletroquímicas convencionais (voltametria cíclica e cronoamperometria).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese dos catalisadores de Pd

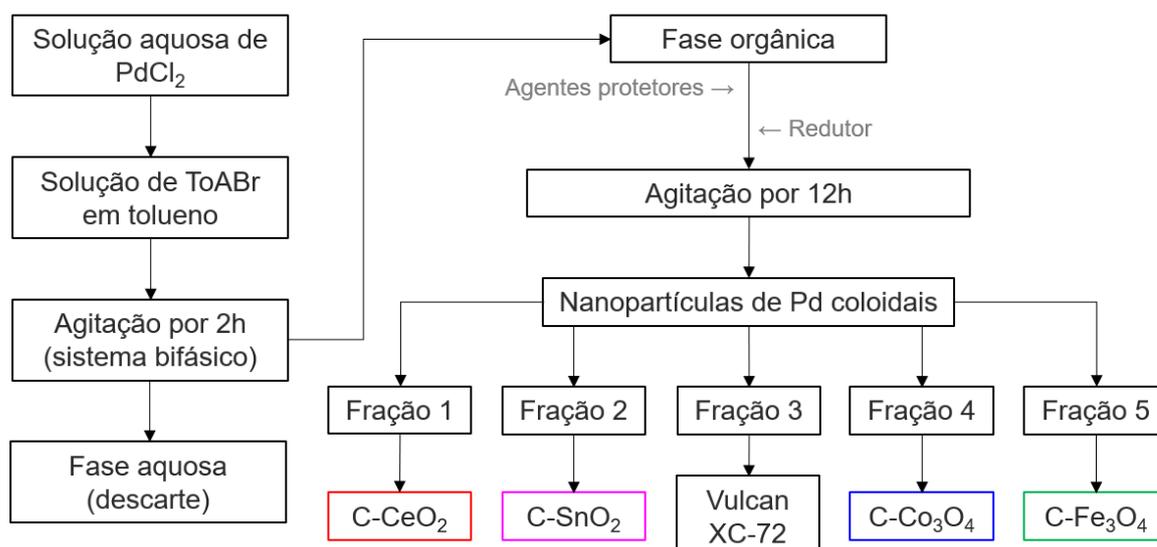
O método utilizado para o preparo das nanopartículas de Pd foi o do sistema de duas fases<sup>62</sup>, aquosa e orgânica, modificado pela presença de ácido oleico e oleilamina como agentes protetores<sup>39</sup>. Nesse método, os cátions metálicos, que inicialmente estão em meio aquoso, são transferidos para o meio orgânico a partir do uso de um reagente que irá complexar esses cátions e transferi-los para a fase orgânica. O cátion metálico é então reduzido, formando as partículas metálicas. O uso do ácido oleico e da oleilamina evita a formação de partículas aglomeradas.

Primeiramente, uma alíquota de 31,3 mL da solução aquosa de PdCl<sub>2</sub> (0,03 mol L<sup>-1</sup>) foi adicionada a uma solução de um agente de transferência de fase (brometo de tetraoctil amônio – ToABr) em tolueno (2,2813 g de ToABr em 83,4 mL de tolueno). O brometo de tetraoctil amônio se dissocia em meio orgânico, formando espécies de tetraoctil amônio que podem formar complexos com os íons de Pd<sup>2+</sup>, transferindo-os da fase aquosa para o tolueno. A solução foi então mantida em agitação por 2 horas. Após esse período de agitação, a fase aquosa foi separada e descartada, adicionando-se os agentes protetores à fase orgânica (250 µL de ácido oleico e 251 µL de oleilamina). Para a redução dos íons de Pd<sup>2+</sup>, foram adicionados, lentamente 46,9 mL da solução de NaBH<sub>4</sub> (0,2 mol L<sup>-1</sup>) e então o sistema foi colocado sob agitação durante 12 horas. Foram obtidas, com essa síntese, 100 mg de nanopartículas metálicas de Pd em estado coloidal, que foram posteriormente distribuídas em frações idênticas (20% de Pd em massa) em cada um dos suportes híbrido carbono-óxido.

Para o preparo dos suportes híbrido carbono-óxido, por sua vez, foram misturadas as suspensões do óxido (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e suspensões de pó de carbono (Vulcan XC-72). As suspensões do pó de carbono e dos óxidos foram inicialmente preparadas separadamente em isopropanol e mantidas em banho ultrassônico durante 10 minutos. As suspensões foram então misturadas e mantidas sob agitação durante 12 horas.

Como para investigar a influência dos óxidos na atividade catalítica do Pd na reação de oxidação do metanol as únicas diferenças entre os materiais devem ser a identidade ou a quantidade do óxido no suporte, frações idênticas da suspensão

coloidal de nanopartículas de Pd da mesma síntese foram adicionadas às suspensões dos suportes. Em seguida, o sistema foi posto sob agitação por mais 12 horas. A Figura 3 apresenta o esquema de preparação dos catalisadores.



**Figura 3:** Esquema do procedimento de síntese dos catalisadores.

As misturas resultantes foram filtradas e lavadas com etanol, acetona, tolueno e clorofórmio. A ordem dos solventes utilizados permite que os traços de ToABr e do agente redutor que possam estar presentes na fase orgânica sejam removidos pelo uso inicial de etanol e acetona. O tolueno e o clorofórmio são utilizados na lavagem a fim de remover os agentes protetores (ácido oleico e oleilamina). Depois dessa etapa de lavagem, o pó dos catalisadores foi disperso em uma solução diluída de KOH em etanol ( $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e mantido em banho ultrassônico durante 40 minutos. As suspensões foram filtradas, e os catalisadores foram novamente lavados com etanol, acetona e água. Finalmente, todos os materiais foram secos a uma temperatura de  $80^\circ\text{C}$  em ar.

### 3.2 Caracterização física

A morfologia dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As micrografias foram obtidas utilizando um instrumento FEI TECNAI G2 F20 operado a 120 kV em modo varredura (STEM) no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)/UFSCar. As análises de difração de raios X foram realizadas com um difratômetro da marca SIEMENS modelo D5000, DIFFRAC PLUS

XRD Commander no modo de varredura normal em uma faixa de  $2\theta$  entre 20-100 graus, utilizando ânodo de Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a uma velocidade de varredura de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### 3.3 Preparação dos eletrodos

Os catalisadores Pd/C-MO<sub>2</sub> (MO<sub>2</sub> = CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>) e Pd/C-M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foram utilizados na forma de camada ultrafina depositada em um disco de carbono vítreo. As suspensões foram preparadas adicionando-se 2,9 mg de catalisador a uma mistura contendo 1 mL álcool isopropílico e 15  $\mu\text{L}$  de solução alcoólica de Nafion (5% massa, 1100 E.W., Aldrich). Com uma microseringa, 10  $\mu\text{L}$  dessa suspensão (após ser mantida em banho ultrassônico) foi depositado sobre a superfície de um eletrodo (disco) de carbono vítreo de 5 mm de diâmetro (área 0,196 cm<sup>2</sup>), previamente polido. A camada depositada foi seca em ar a temperatura ambiente, para em seguida ser hidratada.

### 3.4 Caracterização eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, na qual o eletrodo de referência é um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), o eletrodo auxiliar é um fio de Pt platinizado e o eletrodo de trabalho é a camada de catalisador. O volume de eletrólito utilizado em todas as medidas foi em torno de 100 mL.

O comportamento geral dos catalisadores foi investigado a partir de voltametrias cíclicas em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>) e meio alcalino (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Inicialmente foi utilizada uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> e uma janela de potencial aplicado de 0,10 a 1,00 V (vs. ERH). Para o cálculo da área eletroquimicamente ativa do Pd foi utilizada a carga de redução de uma monocamada de óxido de paládio (PdO). Para tal, medidas de voltametria cíclica foram realizadas em meio ácido em diferentes limites de potencial com o intuito de determinar em qual potencial se completa uma monocamada de PdO. Para cada experimento com um certo limite de potencial foi utilizada uma nova camada de catalisador.

A avaliação da atividade eletrocatalítica dos materiais para a reação de oxidação de metanol foi feita com medidas de voltametria cíclica e de cronoamperometria em meio alcalino ( $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença de metanol ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). O potencial aplicado nas medidas de voltametria cíclica foi inicialmente variado entre 0,10 e 1,00 V (vs. ERH) com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . As medidas cronoamperométricas foram realizadas com a aplicação de um potencial inicial de 0,1 V (vs. ERH) seguido de um salto de potencial para 0,6 V (vs. ERH), registrando-se a corrente durante 3600 segundos.

Medidas eletroquímicas para verificar os efeitos do suporte na oxidação de CO adsorvido foram feitas em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e em meio alcalino ( $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Primeiramente, o eletrodo de trabalho foi polarizado em 0,4 V e CO de alta pureza (99,5 %) foi borbulhado continuamente na solução durante 15 minutos para que ocorra a adsorção de CO sobre a superfície do catalisador. Após o período de adsorção, o CO foi removido da solução borbulhando gás argônio por, no mínimo, 15 minutos. Em seguida, foi realizada uma varredura de potencial com velocidade de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  entre 0,4 e 1,2 V (vs. ERH).

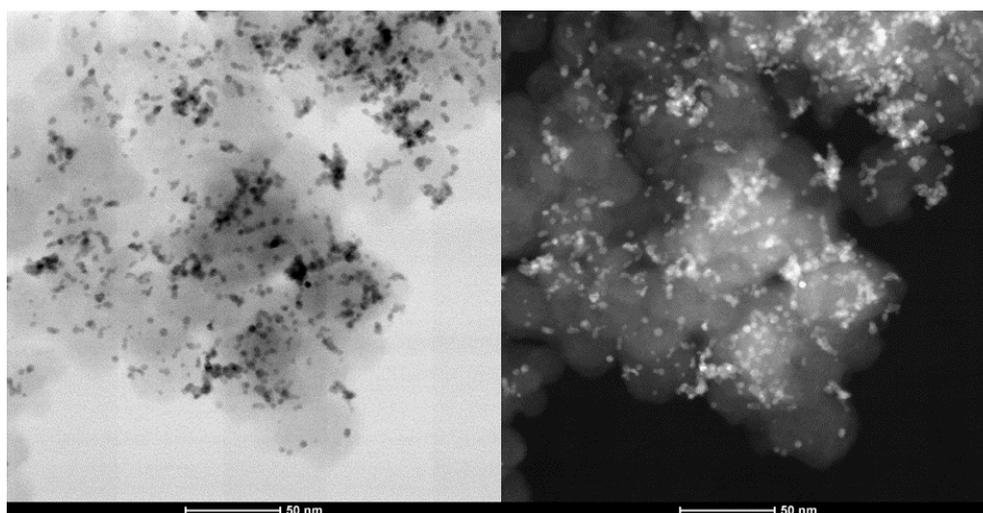
A condutividade dos suportes dos catalisadores foi avaliada com medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). Diferentemente das outras medidas eletroquímicas, o eletrodo de trabalho utilizado para a EIS foi uma camada preparada com 20  $\mu\text{L}$  da suspensão do material de suporte depositada sobre o disco de carbono vítreo. A faixa de frequência utilizada para as medidas de EIS foi de  $10^{-3,3}$  a  $10^6$  Hz, com um potencial fixo em 0,3 V (vs. ERH) - dado que não ocorrem processos faradaicos nos suportes em meio ácido nessa região - e amplitude de 10 mV (RMS). O potenciostato empregado para estes experimentos foi um IVIUM CompactStat.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização física

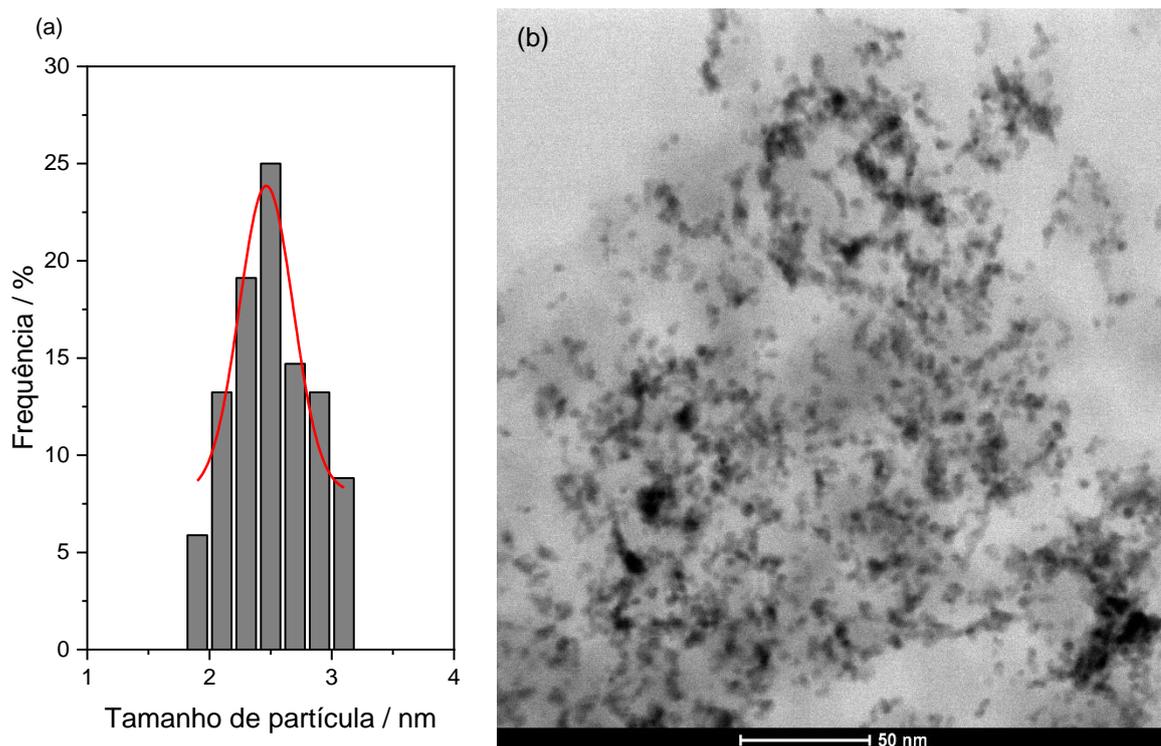
#### 4.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão

Com o intuito de avaliar a distribuição das nanopartículas sobre o suporte, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (STEM) para algumas amostras. Na Figura 4 estão mostradas as micrografias obtidas em campo claro e campo escuro para o catalisador Pd/C. As imagens mostram nanopartículas de Pd bem distribuídas no suporte de carbono e a presença de pequenos aglomerados.



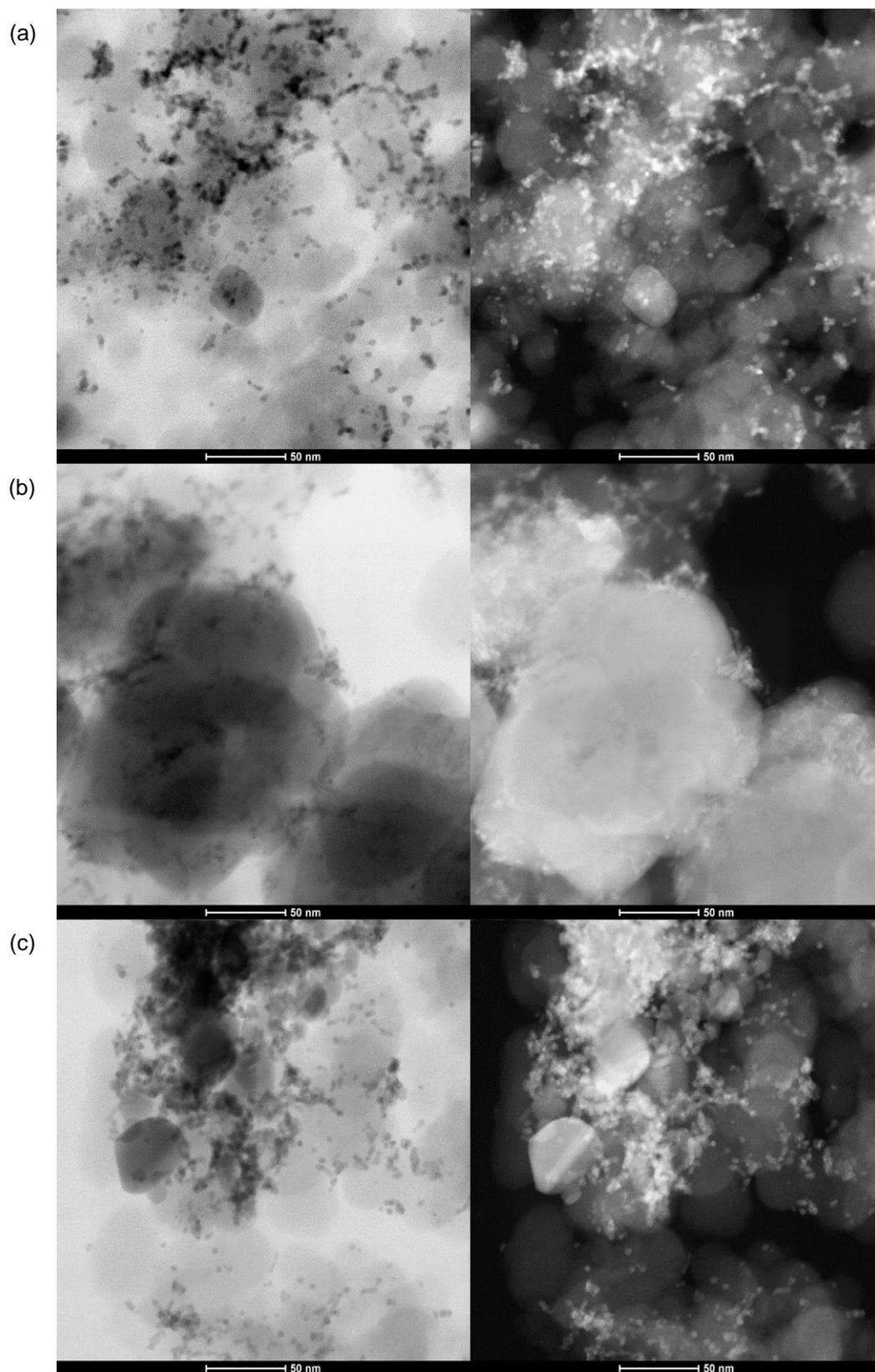
**Figura 4:** Imagens de STEM do catalisador Pd/C em campo claro e campo escuro.

O histograma de distribuição do tamanho das nanopartículas de Pd, apresentado na Figura 5 (a) foi feito a partir da aferição de partículas de Pd/C correspondentes à imagem de STEM da Figura 5 (b). O tamanho médio das nanopartículas de Pd estimado com o histograma, a partir do valor do eixo de tamanho de partícula correspondente ao pico da curva ajustada, foi de  $2,5 \pm 0,1$  nm.



**Figura 5:** (a) Histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas e (b) imagem STEM do catalisador Pd/C.

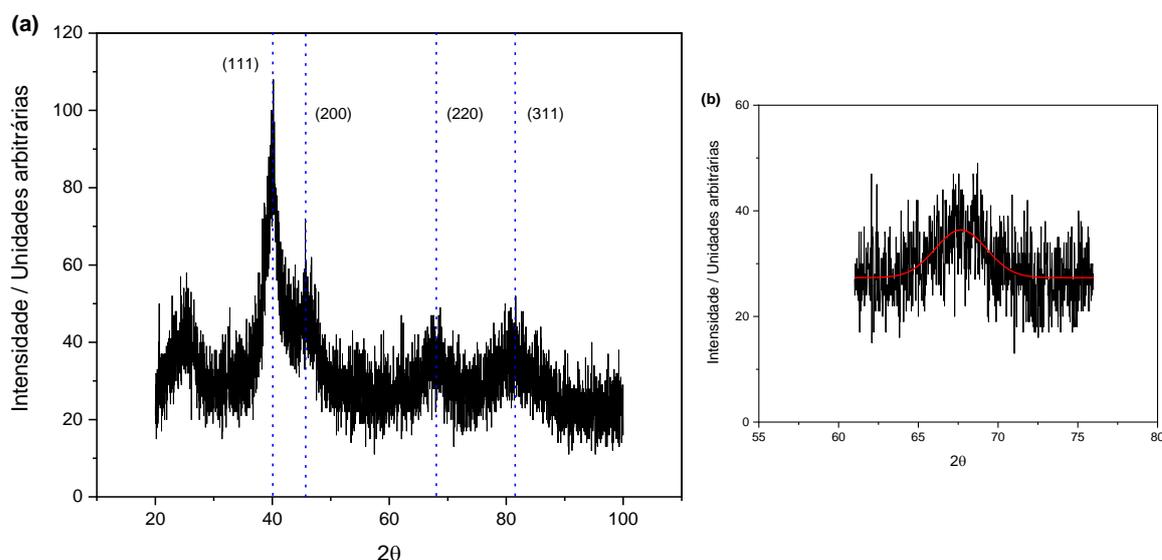
Além disso, as imagens de STEM obtidas para os catalisadores suportados em híbridos carbono-óxido ( $\text{Pd/C-SnO}_2$ ,  $\text{Pd/C-Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Pd/C-Fe}_3\text{O}_4$ ) permitem verificar que as nanopartículas de Pd foram depositadas tanto sobre o carbono como na superfície do óxido. Observa-se nas micrografias de campo claro da Figura 6, que há muitas nanopartículas metálicas (pontos mais escuros das imagens) na superfície das partículas do óxido (região com sombreamento mais intenso) e que há também nanopartículas depositadas na superfície do carbono (região com sombreamento mais claro). Também é possível notar que, independentemente do tipo de óxido utilizado para modificar o suporte de carbono, as nanopartículas de Pd possuem tamanho similares; ou seja, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura são consistentes com o método de síntese utilizado, no qual as nanopartículas de Pd de todos os materiais analisados foram sintetizadas antes de serem suportadas nos respectivos híbridos carbono-óxido.



**Figura 6:** Imagens de STEM em campo claro e campo escuro de catalisadores com suportes híbridos C-óxido. **(a)** Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, **(b)** Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e **(c)** Pd/C-SnO<sub>2</sub>.

### 4.1.2 Difração de raios X

Como todos os materiais foram preparados com frações idênticas de nanopartículas metálicas provenientes de uma única suspensão coloidal, a análise de difração de raios X foi feita com o Pd/C para também evitar possíveis interferências dos sinais de difração dos diferentes óxidos. O difratograma do Pd/C está apresentado na Figura 7 e mostra sinais típicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) do Pd, além do sinal característico do carbono em torno de 25 graus.



**Figura 7:** (a) Difratograma do catalisador Pd/C e (b) ajuste da função pseudo-Voigt do pico [220].

Para o cálculo do tamanho médio do cristalito foi feito o ajuste de uma função pseudo-Voigt no pico de difração dos planos [220] - dado que os picos de difração do carbono não interferem nessa região - com o intuito de obter a sua largura na metade da altura e a sua posição. O diâmetro do cristalito (2,5 nm) foi determinado utilizando a equação de Scherrer<sup>63</sup>:

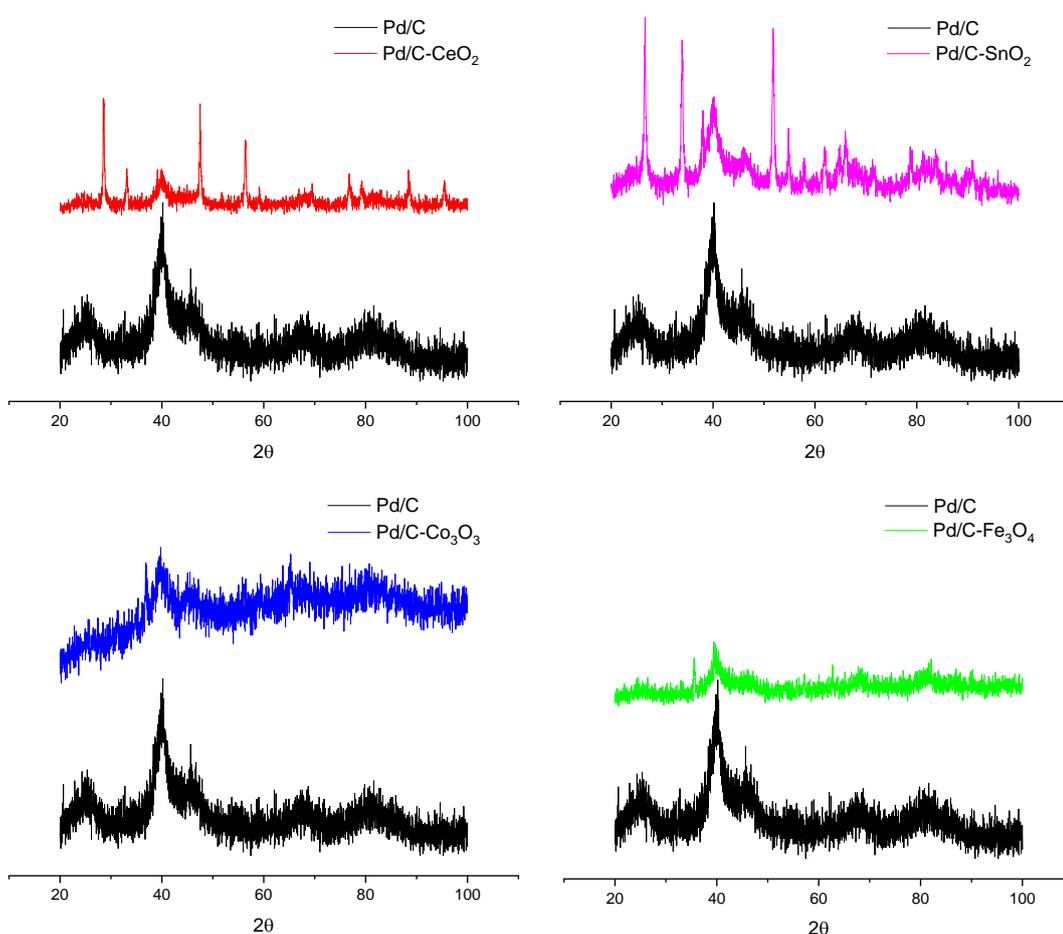
$$d = \frac{0,9 \lambda}{\omega \cos \theta} \quad (5)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de raios X do ânodo de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg e  $\omega$  é a largura na metade da altura do pico de difração dos planos [220] em radianos.

O parâmetro de rede, por sua vez, foi calculado empregando a equação a seguir:

$$a = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\sin \theta} \quad (6)$$

O valor do parâmetro de rede calculado (3,919 Å) é maior do que valor do Pd metálico (3,890 Å). Essa diferença entre os valores pode ser explicada como devida à tensão residual da rede cristalina<sup>63</sup>, geralmente encontrada em ligas e nanopartículas de Pd.<sup>64-66</sup> Na Figura 8 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores suportados em híbridos carbono-óxido, comparados com o Pd/C.



**Figura 8:** Padrões de difração de raios X dos materiais Pd/C-MO<sub>2</sub> e Pd/C-M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comparados com o Pd/C.

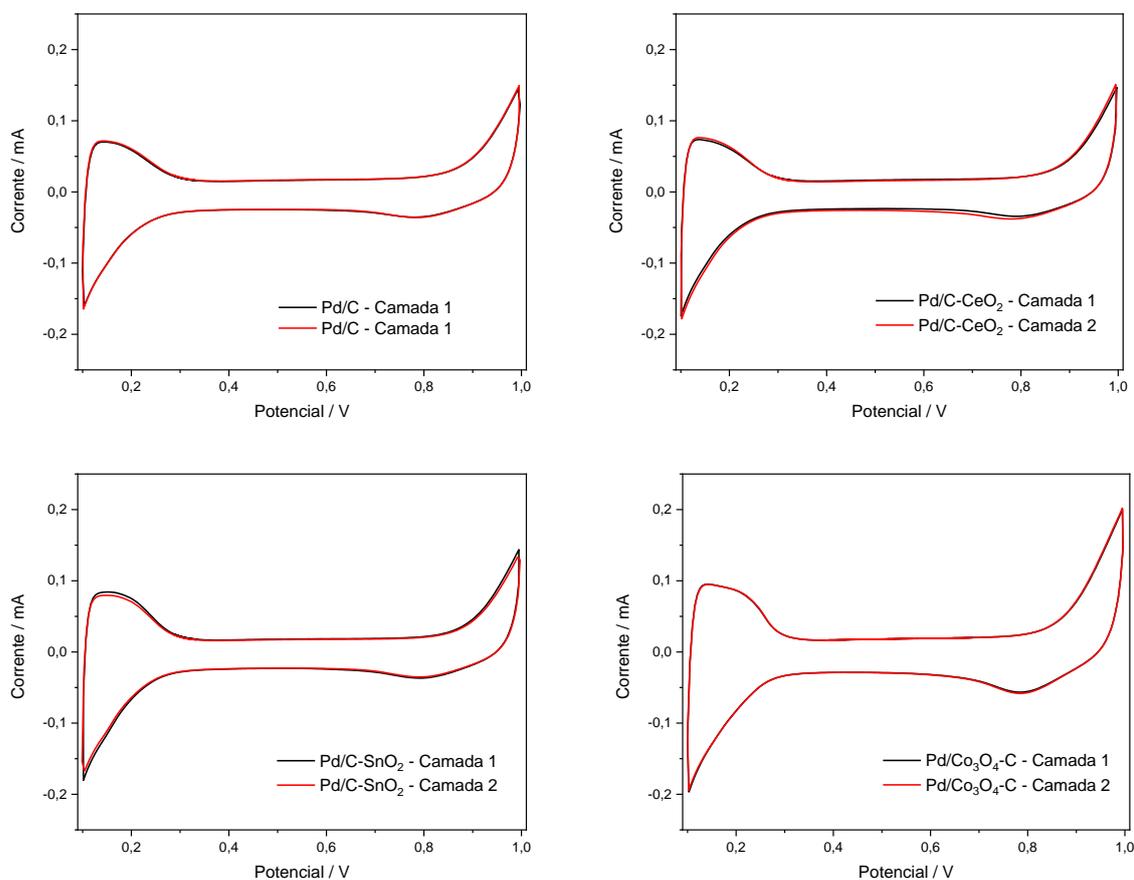
Observa-se que para os catalisadores Pd/C-CeO<sub>2</sub> e Pd/C-SnO<sub>2</sub> os picos de difração correspondentes aos óxidos estão sobrepostos aos sinais de difração do Pd. Além disso, não se observa nenhum deslocamento em 2θ dos picos de difração referentes à estrutura cúbica de face centrada do Pd, indicando que esses óxidos, CeO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>, possuem estruturas cristalinas e não modificaram o parâmetro de

rede do metal. Entretanto, os catalisadores Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> não exibem sinais de difração bem definidos e característicos dos óxidos com estruturas cristalinas. Essas diferenças nos dados de DRX para Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apontam que esses óxidos são amorfos.

## 4.2. Caracterização eletroquímica dos catalisadores em meio ácido

### 4.2.1. Voltametria cíclica

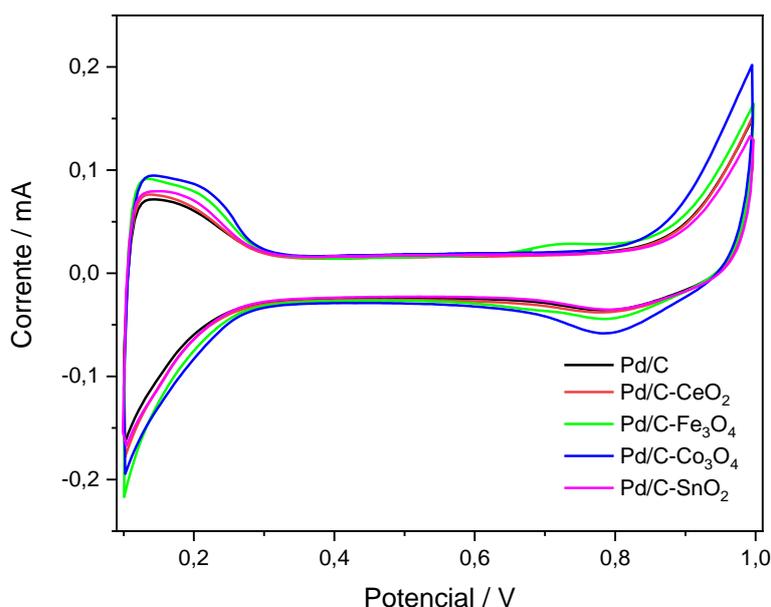
Medidas de voltametria cíclica foram realizadas em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>) para avaliar a reprodutibilidade da preparação das camadas ultrafinas dos catalisadores. Esta reprodutibilidade é imprescindível para ter camadas de catalisador de espessura e área de Pd eletroquimicamente ativa similar, dentro do erro experimental, em todos os experimentos. É possível verificar na Figura 9, que a preparação das camadas dos diferentes materiais apresenta boa reprodutibilidade.



**Figura 9:** Curvas de voltametria cíclica mostrando a reprodutibilidade das correntes medidas para diferentes camadas ultrafinas de catalisador. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>. 5º Ciclo. Catalisadores indicados na figura.

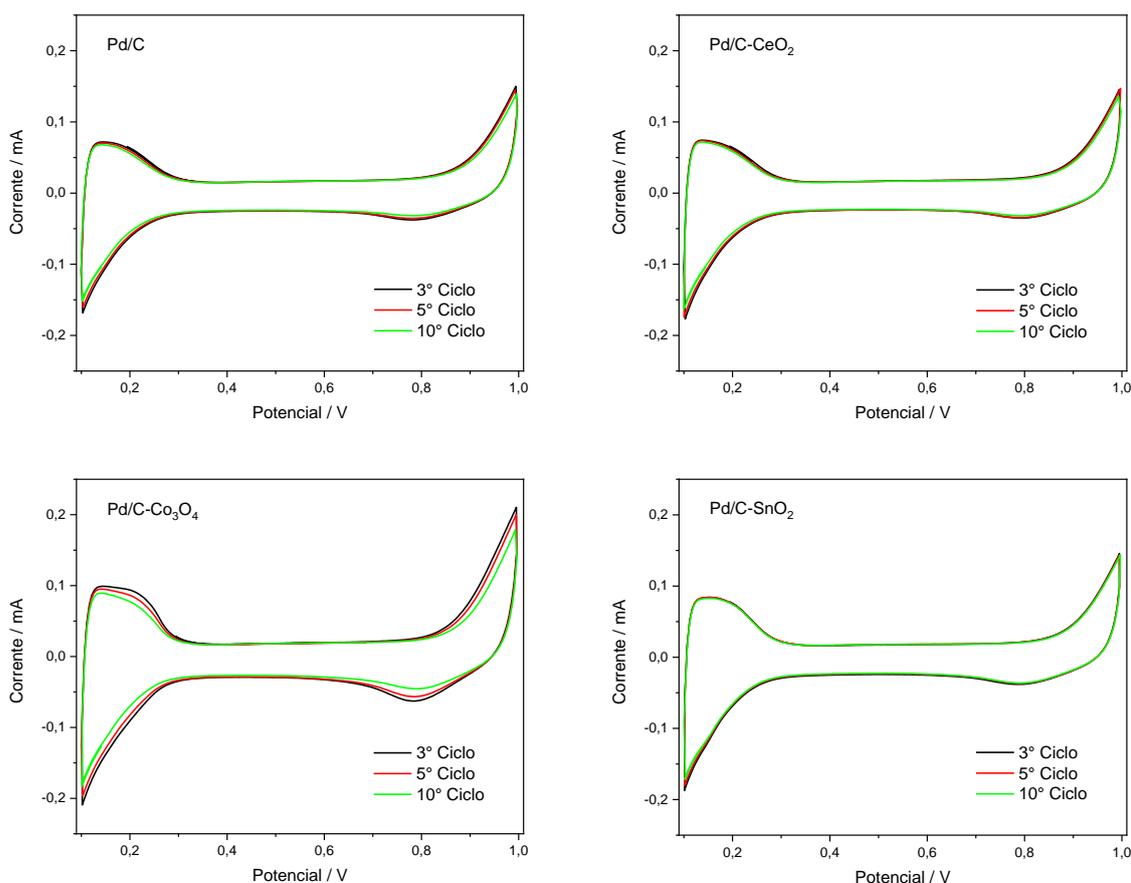
Para o limite de potencial em 1,0 V todos os materiais se comportam de maneira semelhante. Em todas as curvas de voltametria cíclica, observa-se entre 0,10 V e aproximadamente 0,35 V a região de adsorção de hidrogênio na superfície do Pd (correntes negativas) e a região de dessorção do hidrogênio adsorvido (parte superior da curva, correntes positivas). Entre 0,35 V e 0,5 V se encontra a região de carregamento da dupla camada elétrica, seguida da região de formação (corrente positiva) e de redução (corrente negativa) dos óxidos de Pd.

A análise comparativa das curvas de voltametria cíclica de todos os materiais (Figura 10) permite afirmar que, de fato, todos os catalisadores seguem o mesmo comportamento em meio ácido, com algumas diferenças nas correntes medidas para os materiais Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 10:** Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>.

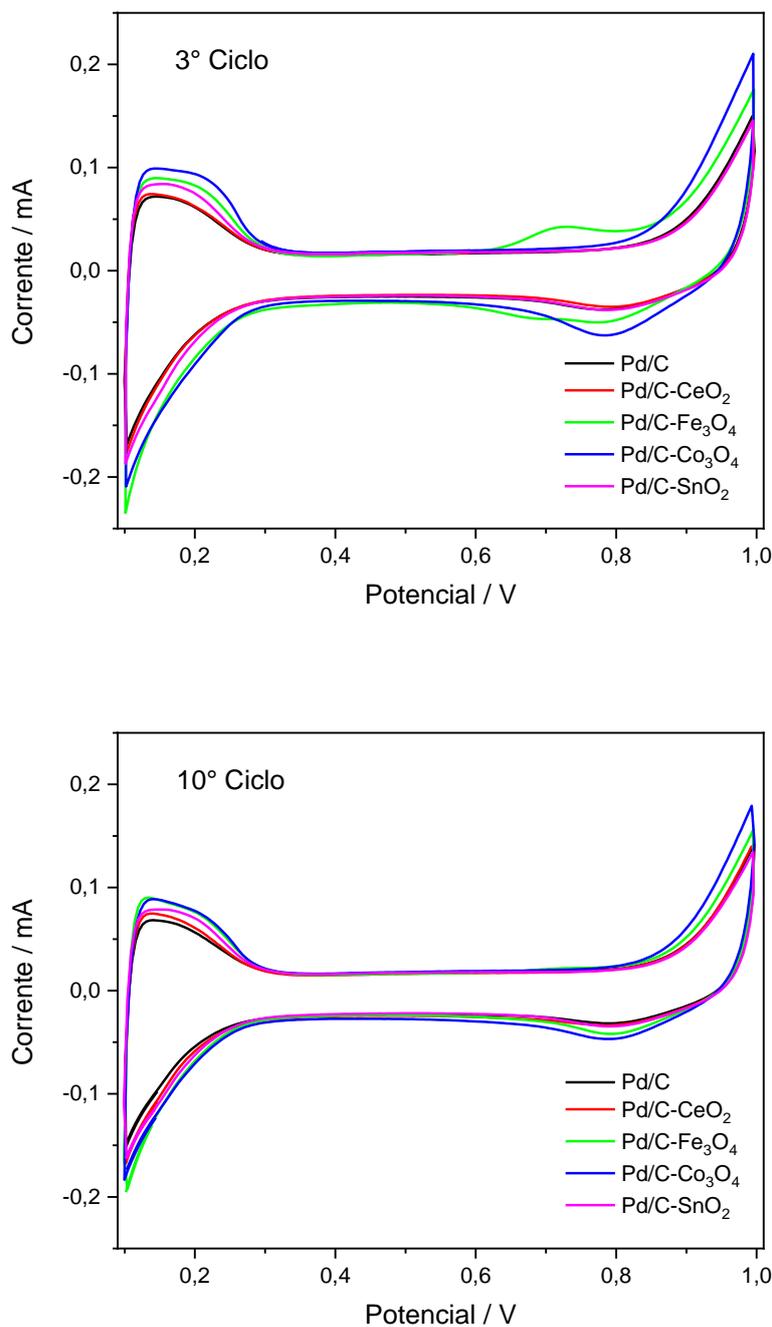
Uma vez que as curvas de voltametria dos catalisadores mostram algumas diferenças nas correntes, para investigar estas diferenças e avaliar se poderiam ser devidas à contaminação da superfície com resíduos de síntese, foram realizadas medidas adicionais de voltametria cíclica para analisar o comportamento dos catalisadores registrando dez ciclos de potencial consecutivos. A Figura 11 mostra as comparações do 3<sup>o</sup>, 5<sup>o</sup> e 10<sup>o</sup> ciclos.



**Figura 11:** Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas no 3º, 5º e 10º ciclos de potencial para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>.

Nota-se que com o aumento do número de ciclos os materiais não apresentam perdas de corrente significativas. Quando observadas, as variações de corrente são similares para os processos de dessorção/adsorção de hidrogênio e de formação/redução de óxidos, indicando que as quedas de corrente não seriam predominantemente devidas à remoção de contaminantes orgânicos (resíduos da síntese), mas possivelmente devidas à dissolução do Pd<sup>65</sup>, que é mais acentuada para nanopátículas pequenas.

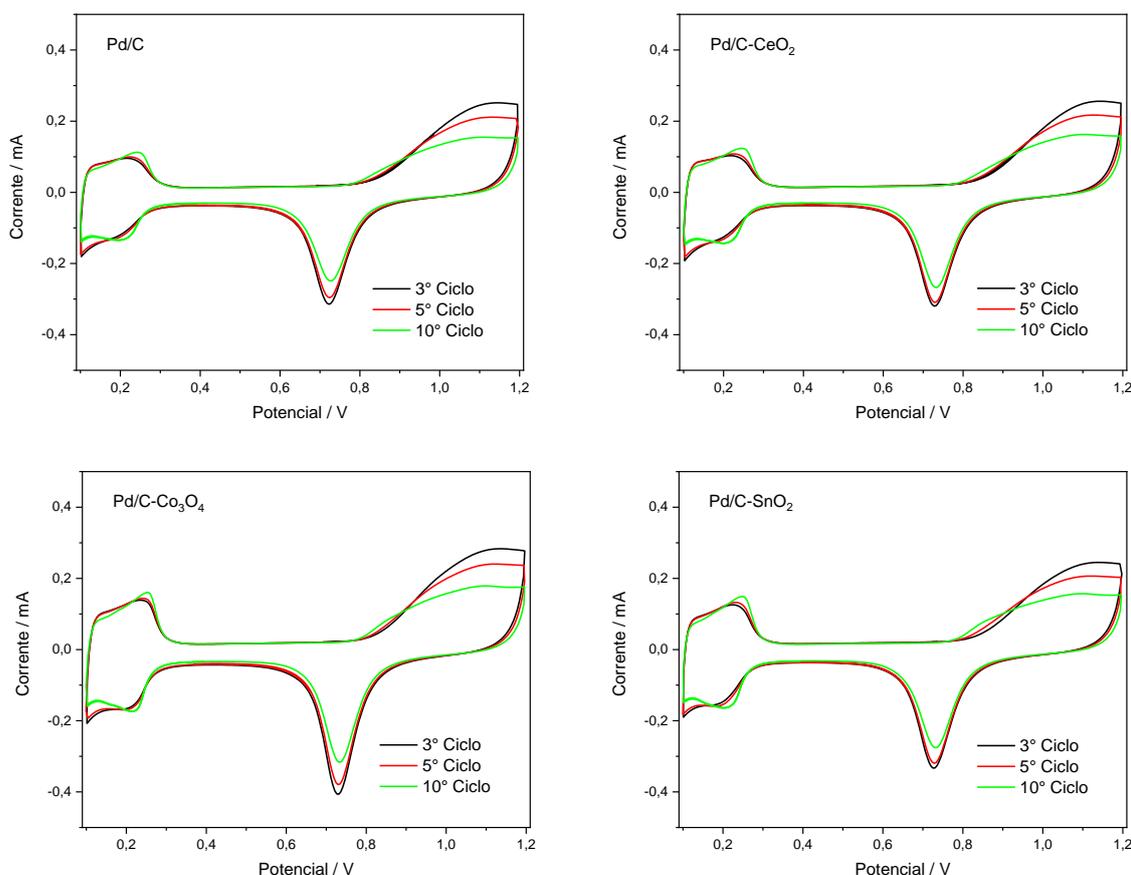
A Figura 12 mostra comparações das curvas de voltametria cíclica correspondentes ao 3º e ao 10º ciclo de potencial para os diferentes catalisadores.



**Figura 12:** Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas no 3º e 10º ciclos de potencial para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>.

É interessante observar que para o catalisador Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> percebe-se nas curvas iniciais a presença de um pico de corrente na varredura positiva entre aproximadamente 0,65 V e 0,80 V, que pode, em princípio, ser atribuído a processos eletroquímicos do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

De modo geral, as alterações nas correntes observadas a medida que aumenta o número de ciclos de potencial são mais pronunciadas nas regiões de formação e redução de óxidos, ou seja, na região de mais altos potenciais. Para avaliar essas variações, foram também realizadas medidas variando o limite do potencial superior. A Figura 13 mostra as comparações das curvas de voltametria cíclica com limite superior de potencial de 1,2 V registradas para os diferentes materiais no 3º, 5º e 10º ciclo de potencial.



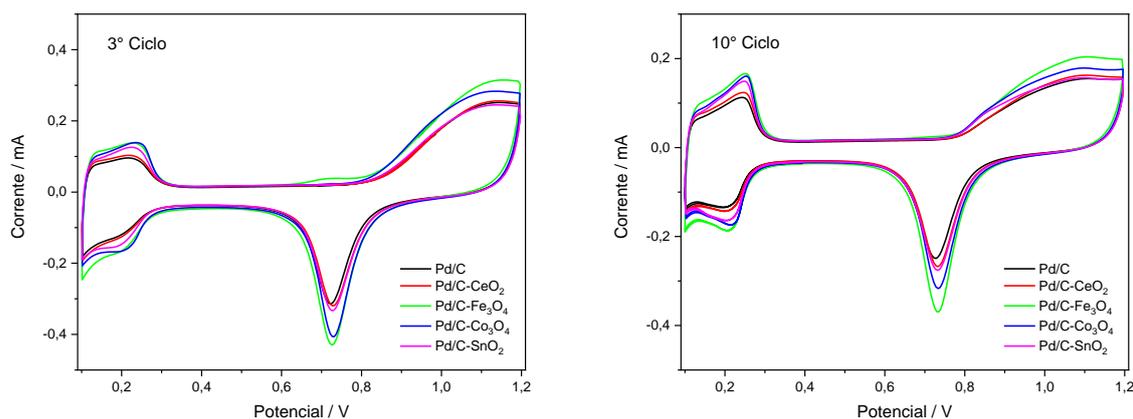
**Figura 13:** Comparação das curvas de voltametria cíclica correspondentes ao 3º, 5º e 10º ciclos com limite superior de potencial fixado em 1,2 V para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

É possível observar que há uma variação muito pronunciada das correntes na região de formação e redução de óxidos de Pd com o aumento no número de ciclos de potencial. Nesta região, a variação das correntes positivas é atribuída à oxidação de matéria orgânica residual favorecida em potenciais mais altos, que acarreta a liberação de área ativa do Pd, combinada com a dissolução do Pd que, pela sua vez, causa uma diminuição da área de Pd. A diminuição da área de Pd resultante da

dissolução é evidenciada no pico de corrente de redução de óxidos, que diminui com o aumento do número de ciclos. A oxidação de resíduos de matéria orgânica é demonstrada pela maior variação das correntes na varredura positiva de potencial comparada à variação na varredura negativa.

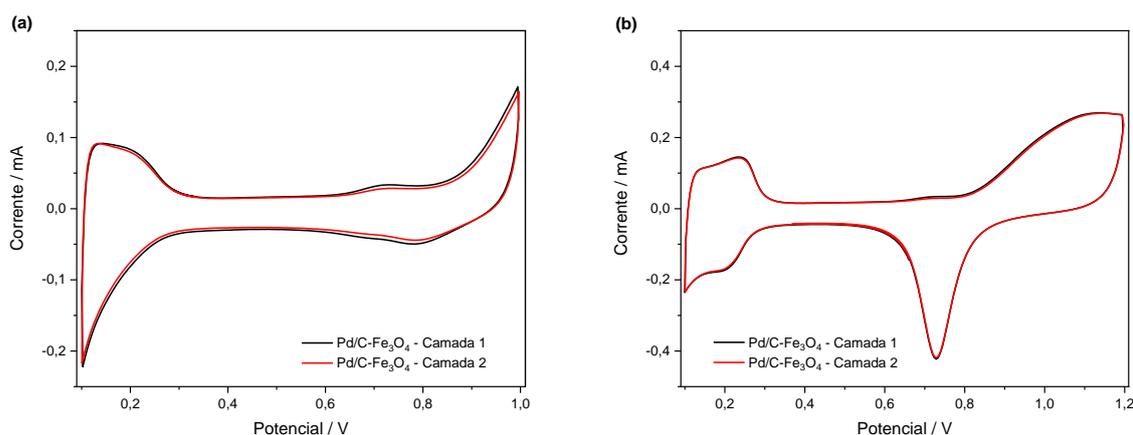
As mudanças na corrente na região de dessorção/adsorção de hidrogênio são comparativamente muito pequenas, mas há uma clara modificação na forma das curvas que pode ser atribuída a variações na estrutura da superfície. Essas variações poderiam resultar do mecanismo conhecido como *place-exchange*<sup>67</sup> no qual espécies oxigenadas adsorvidas na superfície do metal sofrem troca interfacial com átomos do metal durante os processos de formação/redução de óxidos.

Na Figura 14 é mostrada a comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes materiais no 3º e 10º ciclo para o limite de potencial superior fixado em 1,2 V.



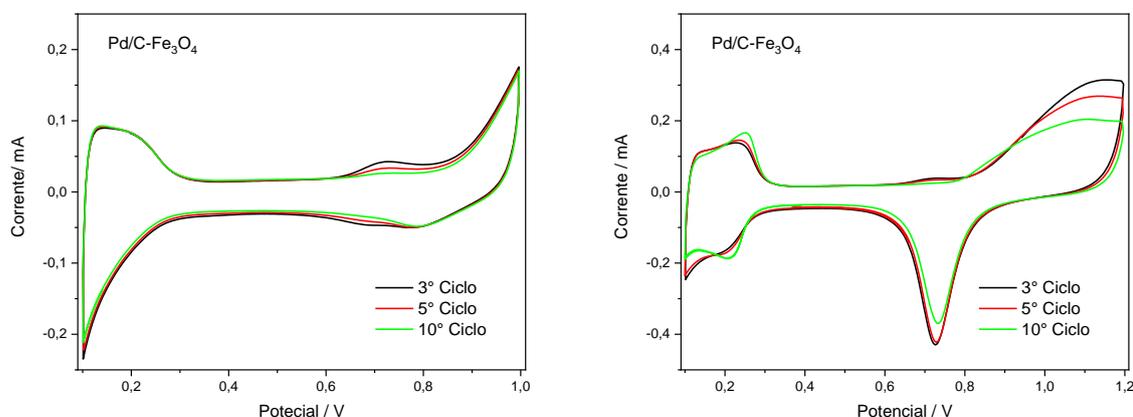
**Figura 14:** Comparação das curvas obtidas no 3º e 10º ciclo de potencial para os diferentes catalisadores (indicados na figura). Limite superior de potencial fixado em 1,2 V. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para o catalisador Pd/C- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o pico de corrente positiva entre aproximadamente 0,65 V e 0,80 V, que pode ser atribuído à magnetita<sup>68</sup>, é evidente nos ciclos iniciais independentemente do limite superior de potencial utilizado (Figura 15).



**Figura 15:** Curvas de voltametria cíclica (5° ciclo) medidas para duas camadas ultrafinas de Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com diferente limite superior de potencial. **(a)** 1,0 V e **(b)** 1,2 V. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>.

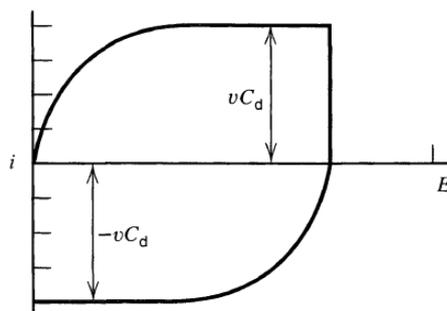
Com a ciclagem de potencial, esse pico diminui rapidamente (Figura 16) possivelmente devido à dissolução do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que ocorre em soluções ácidas<sup>69</sup>, mesmo que no híbrido carbono-óxido o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> possa ter uma menor tendência de ser dissolvido.<sup>70</sup>



**Figura 16:** Comparação das curvas de voltametria cíclica correspondentes ao 3º, 5º e 10º ciclos para o catalisador Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> registradas com limites superiores de potencial 1,0 V e 1,2 V. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>.

A partir das medidas realizadas em meio ácido, também foi feito o cálculo da capacitância da dupla camada elétrica dos materiais,  $C_d$ , que pode ser estimada a partir de medidas eletroquímicas da corrente<sup>71</sup>. Em uma varredura linear de potencial, a corrente aumenta de acordo com a variação de potencial, até atingir um valor estacionário da corrente. Esse valor de corrente constante muda de  $vC_d$  durante a varredura direta (aumento de potencial) para  $-vC_d$  durante a varredura

inversa (diminuição do potencial), onde  $v$  é a velocidade da varredura em  $V s^{-1}$  (Figura 17).



**Figura 17:** Curvas de corrente-potencial de uma varredura cíclica de potencial.<sup>71</sup>

Dessa forma, a capacitância da dupla camada elétrica pode ser estimada a partir das correntes da região de carregamento da dupla camada elétrica (região entre 0,4 V e 0,6 V nas curvas de voltametria cíclica dos catalisadores de Pd). Para o cálculo de  $C_d$ , foi utilizado o valor de corrente ( $i$ ) da varredura direta e da varredura inversa:

$$i = vC_d - (-vC_d) \quad (7)$$

$$i = 2vC_d \quad (8)$$

$$C_d = \frac{i}{2v} \quad (9)$$

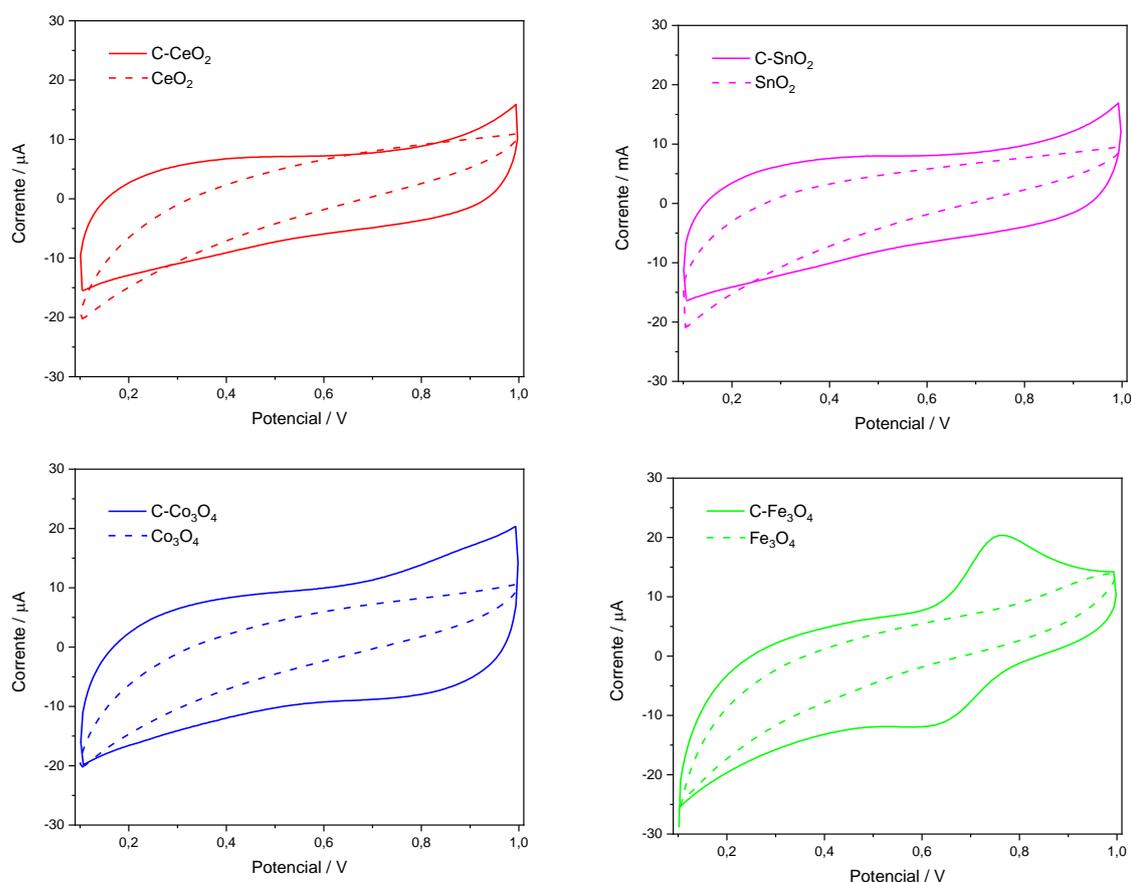
Onde  $v$  corresponde à velocidade de varredura. Os cálculos foram realizados para medidas de voltametria cíclica com limite de potencial superior em 1,0 V (em potenciais mais altos, a  $C_d$  pode ser afetada pela dissolução do metal) utilizando a média dos valores da corrente instantânea entre 0,4 V e 0,6 V. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Valores de capacitância da dupla camada elétrica para os diferentes materiais.

Catalisador	$C_d$ (F)
Pd/C	$4,1 \times 10^{-4}$
Pd/C-CeO <sub>2</sub>	$4,2 \times 10^{-4}$
Pd/C-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$4,8 \times 10^{-4}$
Pd/C-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$4,3 \times 10^{-4}$
Pd/C-SnO <sub>2</sub>	$4,0 \times 10^{-4}$

Percebe-se que os valores de capacitância são bastante próximos para os diferentes catalisadores, indicando que a interface solução-eletrodo é semelhante para todos os materiais. Considerando que pode haver algumas diferenças na área ativa de Pd (embora se espere que sejam pequenas porque as correntes das voltametrias cíclicas são similares), os valores obtidos mostram a ausência de efeitos significativos que possam ser atribuídos às diferenças de condutividade dos óxidos.

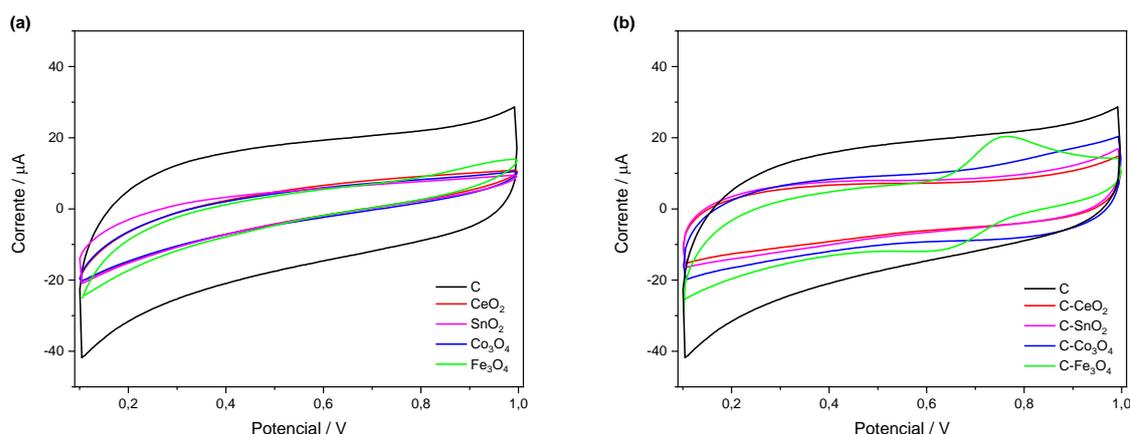
Com o intuito de avaliar qualitativamente as diferenças que possam ser derivadas de alterações na condutividade dos suportes de maneira mais aprofundada, foram feitas medidas de voltametria cíclica para os óxidos puros e para os híbridos carbono-óxidos, utilizando uma camada do material depositada sobre carbono vítreo – mesmo procedimento usado para os catalisadores, descrito com mais detalhes em Materiais e Métodos (Seção 3.3). Na Figura 18 estão as voltametrias cíclicas do híbrido carbono-óxido e do óxido puro para cada óxido.



**Figura 18:** Curvas de voltametria cíclica dos híbridos carbono-óxidos e dos respectivos óxidos puros. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para todos os materiais se observa que há uma diferença nítida no valor da corrente quando são comparadas as curvas de voltametria cíclica dos híbridos carbono-óxidos e dos óxidos puros, indicando que o carbono tem um papel importante nas condutividades dos suportes híbridos carbono-óxido. Também se nota para o suporte híbrido carbono-óxido de ferro, o pico de corrente positiva entre aproximadamente 0,65 V e 0,80 V, presente também nas curvas de voltametria cíclica do Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, indicando que, de fato, esse pico está relacionado à processos eletroquímicos da magnetita. Curiosamente, o pico não está presente nas curvas de voltametria cíclica do óxido de ferro puro, confirmando a hipótese de que na ausência de carbono, o óxido de ferro se dissolve em soluções ácidas com maior facilidade.

A Figura 19 mostra a curva de voltametria cíclica do carbono puro comparada com as curvas de voltametria cíclica dos óxidos puros (Figura 19 (a)) e com as curvas de voltametria cíclica dos híbridos carbono-óxido (Figura 19 (b)).

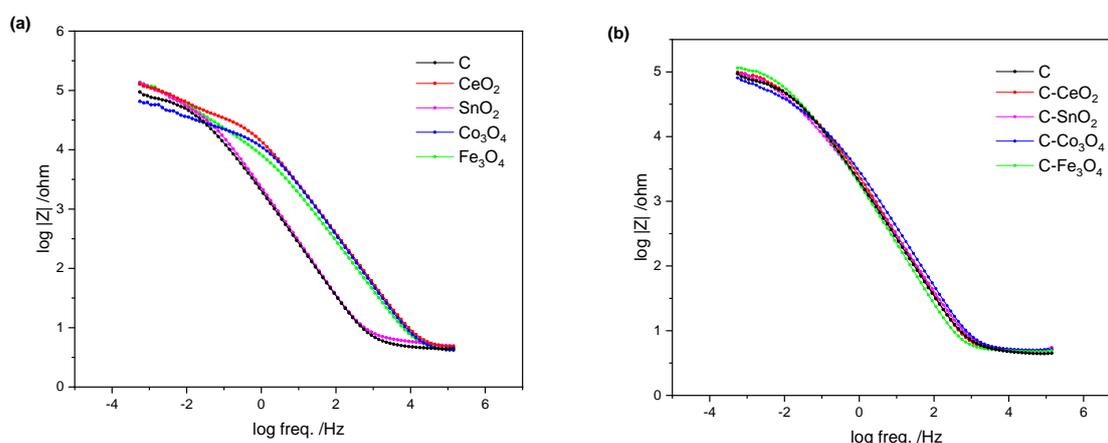


**Figura 19:** Curvas de voltametria cíclica dos (a) óxidos puros e (b) híbridos carbono-óxido comparadas com a curva obtida para o carbono puro. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>.

A Figura 19 (b) mostra que há uma diferença considerável nas correntes medidas para os suportes híbridos carbono-óxido e para a corrente medida para o carbono puro, indicando que existe uma diferença na condutividade elétrica nos suportes, ainda que não seja tão pronunciada quanto a diferença de condutividade observada entre o carbono e os óxidos puros.

#### 4.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

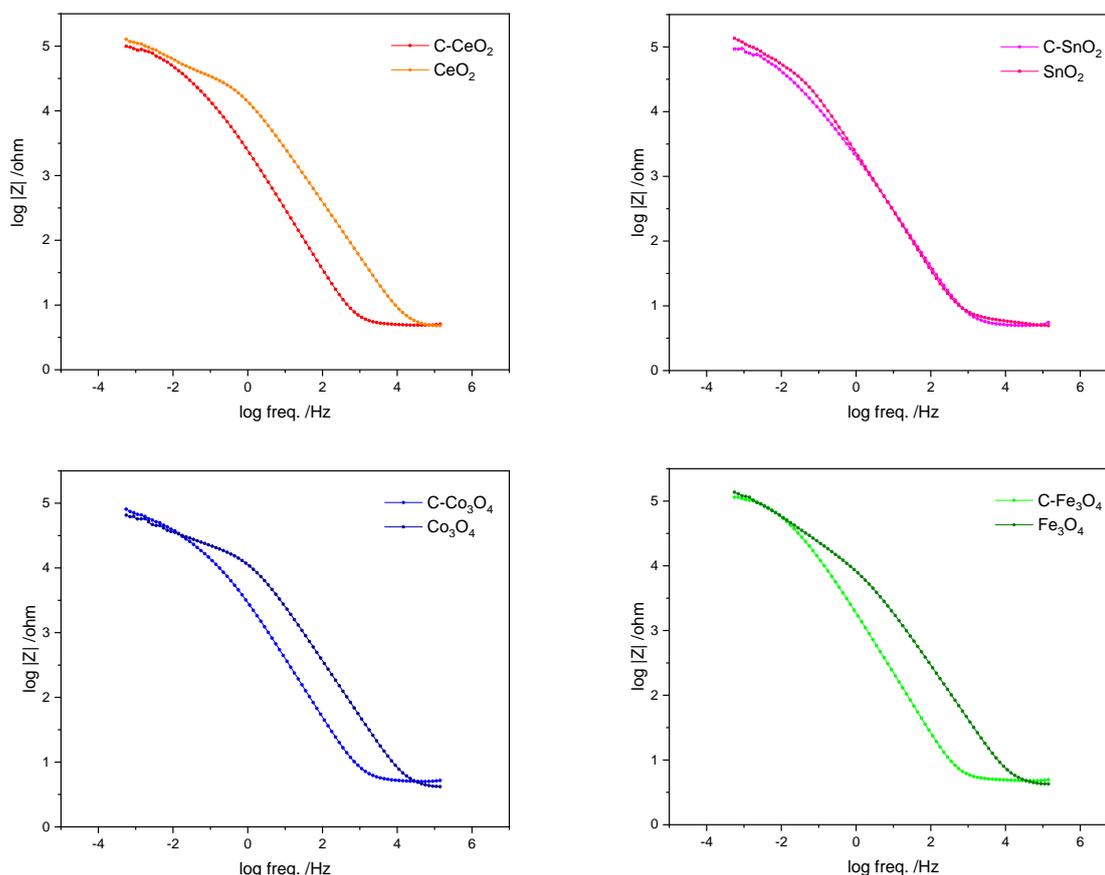
As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram feitas na faixa de frequências entre  $10^{-3,3}$  e  $10^6$  Hz, sob o potencial fixo de 0,3 V, e com amplitude de 10 mV em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Essas análises foram feitas com o intuito de realizar uma abordagem mais consistente da condutividade elétrica dos diferentes materiais, uma vez que as medidas de voltametria cíclica são dinâmicas e permitem apenas uma interpretação aproximada da condutividade. Os resultados obtidos estão na forma de gráfico de Bode e estão apresentados na Figura 20, para os óxidos puros e para os híbridos carbono-óxido.



**Figura 20:** Diagramas de Bode dos (a) óxidos puros e (b) híbridos carbono-óxido comparadas com o diagrama obtido para o carbono puro. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Potencial fixo em 0,3 V. Amplitude: 10 mV.

Observa-se no gráfico de Bode duas regiões de patamar: a primeira em altas frequências, na qual o valor de  $\log |Z|$  refere-se à resistência que está relacionada à solução eletrolítica ( $R_s$ ) e a segunda em baixas frequências, na qual o valor de  $\log |Z|$  refere-se à soma da resistência faradaica ( $R_F$ ) e das contribuições da solução eletrolítica. É possível notar nos diagramas de Bode da Figura 20 (a) que todos os óxidos apresentam comportamentos similares, com exceção do óxido de estanho que apresenta comportamento semelhante ao do carbono. Já nos diagramas de Bode dos suportes híbridos carbono-óxido da Figura 20 (b), observa-se que não há diferenças significativas entre o comportamento dos suportes híbridos carbono-óxido e o do carbono puro. Isso sugere que a diferença no comportamento do óxido de estanho puro não se reflete no comportamento do híbrido carbono-óxido de estanho.

Comparando os diagramas de Bode dos óxidos puros com os respectivos híbridos carbono-óxido (Figura 21), nota-se que a adição do carbono não causa grandes diferenças nos valores de  $\log |Z|$ , tanto para a região de patamar em altas frequências, quanto para a região de patamar em baixas frequências.



**Figura 21:** Diagramas de Bode dos híbridos carbono-óxido em comparação com o respectivo óxido puro. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Além dessas observações gerais acerca o comportamento dos materiais, como o eletrólito utilizado nas medidas de EIS é o mesmo para todos os materiais, é possível determinar a condutividade de todos os suportes, subtraindo-se os valores de impedância da região de baixa frequência dos valores de impedância das regiões de altas frequências (onde se tem apenas a contribuição da impedância referente à solução eletrolítica). A impedância resultante da subtração é dada em unidades de resistência (Ohms). Calculando o inverso do resultado obtido e dividindo pela massa de cada camada dos diferentes materiais ( $58 \mu\text{g}$ ), encontra-se a condutividade específica ( $\text{mS g}^{-1}$ ). As condutividades específicas calculadas para os suportes

híbridos carbono-óxido, para os óxidos puros e para o carbono são mostradas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Valores de condutividade específica calculados utilizando os gráficos de Bode para os suportes (híbridos carbono-óxido e carbono) e para os óxidos puros.

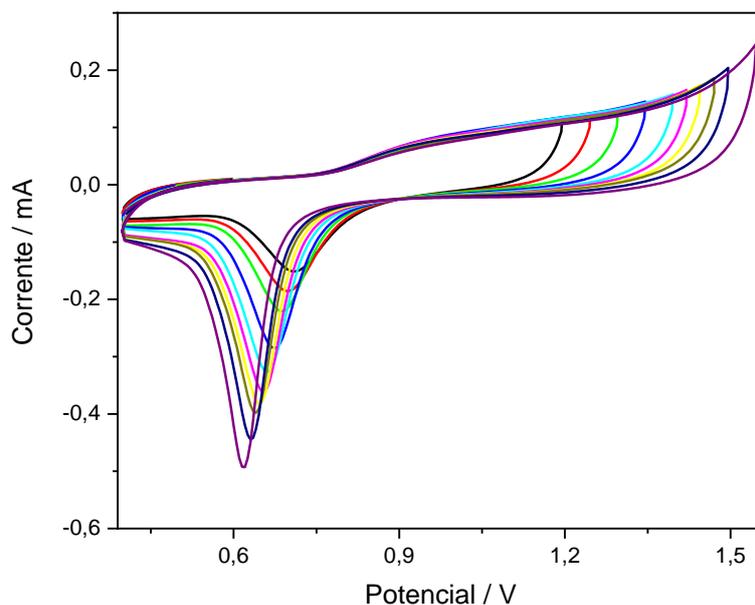
Suportes	Condutividade específica (mS g <sup>-1</sup> )	Óxidos	Condutividade específica (mS g <sup>-1</sup> )
C	860	-	-
C-CeO <sub>2</sub>	880	CeO <sub>2</sub>	640
C-SnO <sub>2</sub>	990	SnO <sub>2</sub>	640
C-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1090	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1060
C-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	740	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	550

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 2, observa-se que os suportes e os óxidos puros possuem condutividade elétrica específica semelhantes entre si. Estes resultados estão de acordo com o comportamento observado nas medidas de voltametria cíclica dos catalisadores de Pd (Figura 10) e com os valores obtidos para a capacitância da dupla camada elétrica (Tabela 1), os quais indicam que não há efeitos significativos que possam ser atribuídos às diferenças de condutividade dos óxidos.

#### 4.2.3. Determinação da área ativa de Pd

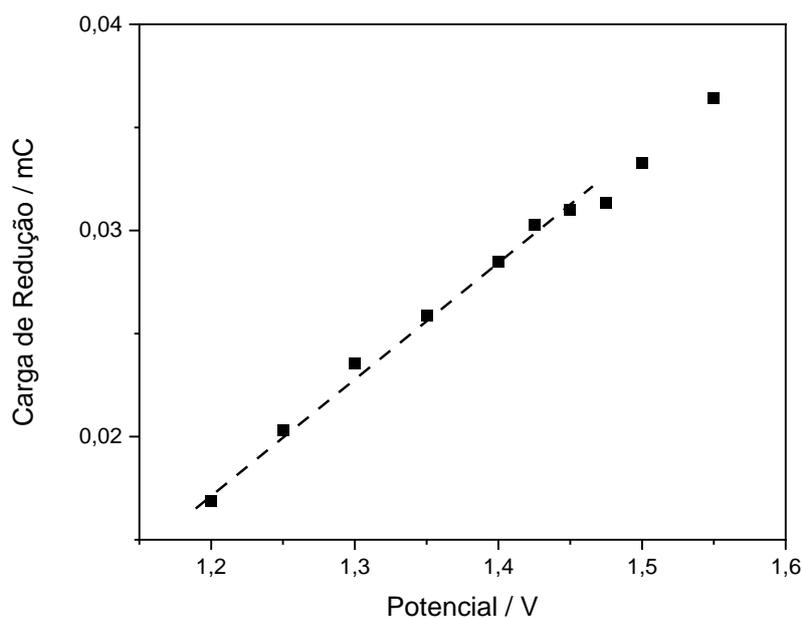
Para a determinação da área ativa do Pd nos diferentes catalisadores foi utilizada a carga de redução de uma monocamada de PdO, a qual foi obtida a partir de medidas de voltametria cíclica em meio ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, uma vez que esse procedimento já está bem estabelecido para soluções ácidas<sup>72</sup>.

Primeiramente, foi determinado o potencial que corresponde à formação da monocamada de PdO. Para tanto, foram realizadas medidas de voltametria cíclica nas quais o potencial inicial é fixado em 0,4 V e o limite do potencial superior variado entre 1,2 e 1,55 V (Figura 22). As voltametrias cíclicas de cada limite de potencial superior foram realizadas com uma nova camada ultrafina de catalisador com o intuito de evitar perdas cumulativas de carga decorrentes da dissolução de Pd, sendo que a correlação entre as curvas mostra a boa reprodutibilidade no preparo das camadas ultrafinas de catalisador.



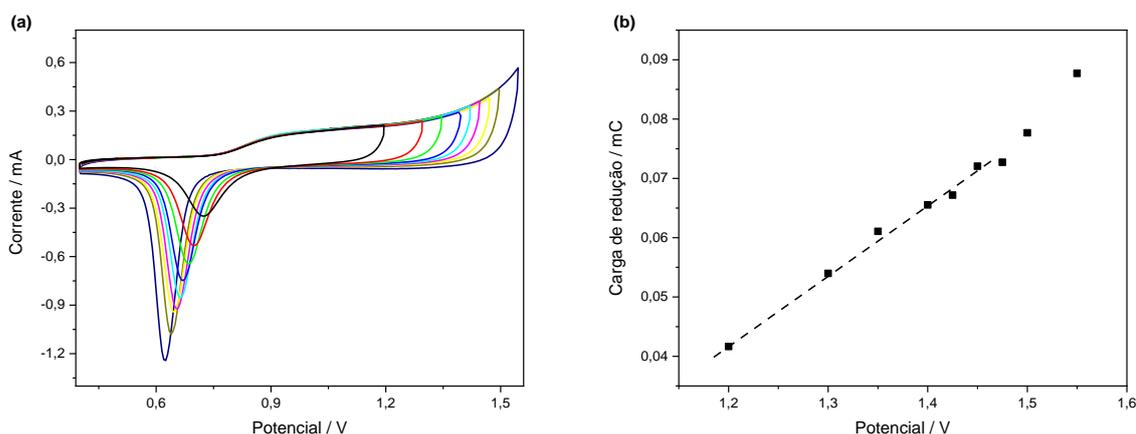
**Figura 22:** Curvas de voltametria cíclica do Pd/C medidas entre 1,2 V e diferentes limites de potencial superior (1,2 – 1,55 V). Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Com a carga de redução do PdO é possível fazer um gráfico em função do limite superior de potencial (Figura 23), no qual observa-se que há uma mudança na inclinação da reta, indicando em qual potencial se completa uma monocamada de óxido<sup>71</sup>. A monocamada de PdO foi completada em, aproximadamente, 1,45 V.



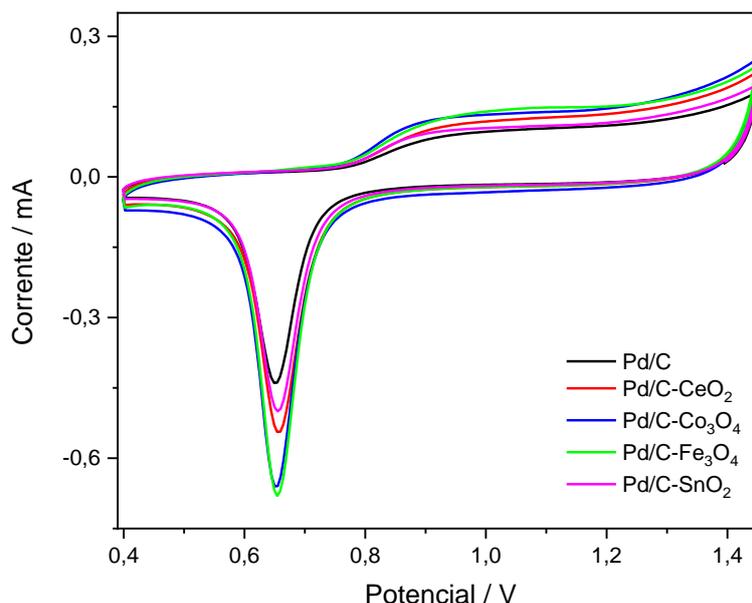
**Figura 23:** Carga de redução de PdO em função do limite de potencial superior para o Pd/C.

Esse procedimento foi repetido para o Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e, assim como para o Pd/C, o potencial de formação de uma monocamada de PdO foi estimado em aproximadamente em 1,45 V (Figura 24), demonstrando que a presença do óxido no suporte dos diferentes catalisadores não altera o potencial onde se completa a formação de uma monocamada de PdO.



**Figura 24:** (a) Curvas de voltametria cíclica do Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> medidas entre 1,2 V e diferentes limites de potencial superior (1,2 – 1,55 V). Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. (b) Carga de redução de PdO em função do limite de potencial superior para o Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Utilizando a densidade da carga da redução de uma monocamada de PdO (424  $\mu\text{C cm}^{-2}$ ) foi então calculada a área eletroquimicamente ativa do Pd para todos os materiais. As curvas de voltametria cíclica correspondentes ao limite de potencial superior em 1,45 V estão mostradas na Figura 25 e os valores de área ativa de Pd obtidos para cada catalisador são apresentados na Tabela 3.



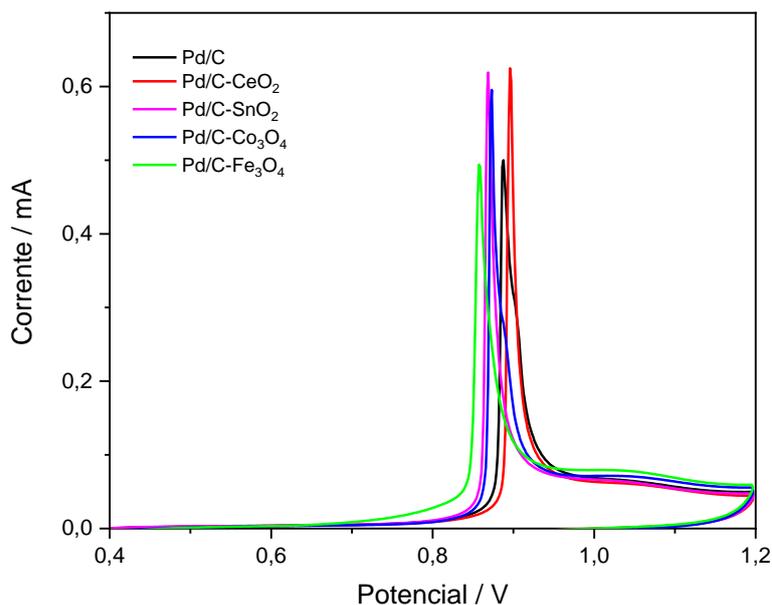
**Figura 25:** Curvas de voltametria cíclica medidas entre 1,2 V e 1,45 V para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

**Tabela 3:** Valores de área eletroquimicamente ativa de Pd obtidos para os diferentes materiais utilizando a integração do pico de redução do PdO.

Material	Área ativa de Pd (cm <sup>2</sup> )
Pd/C	1,8
Pd/C-CeO <sub>2</sub>	2,2
Pd/C-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,5
Pd/C-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,6
Pd/C-SnO <sub>2</sub>	2,0

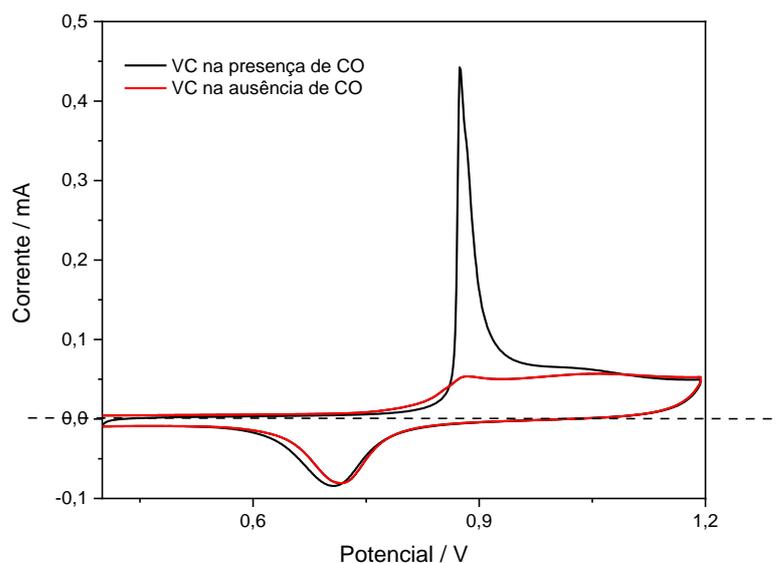
#### 4.2.4. Oxidação de CO adsorvido

O estudo da atividade dos materiais para a oxidação de CO foi, inicialmente, realizado em meio ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. As curvas de oxidação dos materiais estão apresentadas na Figura 26, onde se observa que a forma das curvas não muda significativamente para os diferentes materiais, embora ocorra a variação no potencial de início da reação de oxidação de CO (os potenciais de início de reação, com exceção do Pd/C-CeO<sub>2</sub>, são menores para todos os materiais quando comparado ao Pd/C). Isso indica que os óxidos auxiliam na oxidação de CO no Pd em meio ácido.



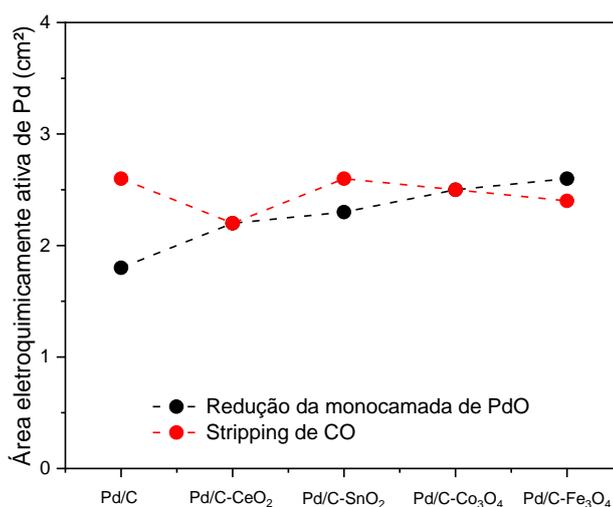
**Figura 26:** Curvas de oxidação de CO adsorvido para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Velocidade de varredura: 10 mV s<sup>-1</sup>. Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> saturada com argônio.

O principal objetivo dessas análises, entretanto, é a determinação da área ativa de Pd a partir da oxidação de CO adsorvido na superfície metálica. Para tanto, foi realizada a subtração da corrente medida na presença de CO (primeiro ciclo) pela corrente medida na ausência de CO (segundo ciclo)<sup>73</sup> – Figura 27. Com a densidade de carga da oxidação de uma monocamada de CO (420 μC cm<sup>-2</sup>) foi calculada a área eletroquimicamente ativa de Pd.



**Figura 27:** Curva de voltametria cíclica para a oxidação de CO na presença e na ausência de CO entre 0,4 V e 1,2 V para o Pd/C. Velocidade de varredura:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio.

A comparação entre os valores obtidos de área ativa de Pd para todos os materiais usando a carga de redução de uma monocamada de PdO e a carga de oxidação de CO adsorvido está mostrada na Figura 28. É possível observar que todos os materiais apresentam áreas eletroquimicamente ativas semelhantes, independentemente do método empregado, demonstrando que as duas técnicas são concordantes entre si e levam a uma boa estimativa da área eletroquimicamente ativa do Pd.

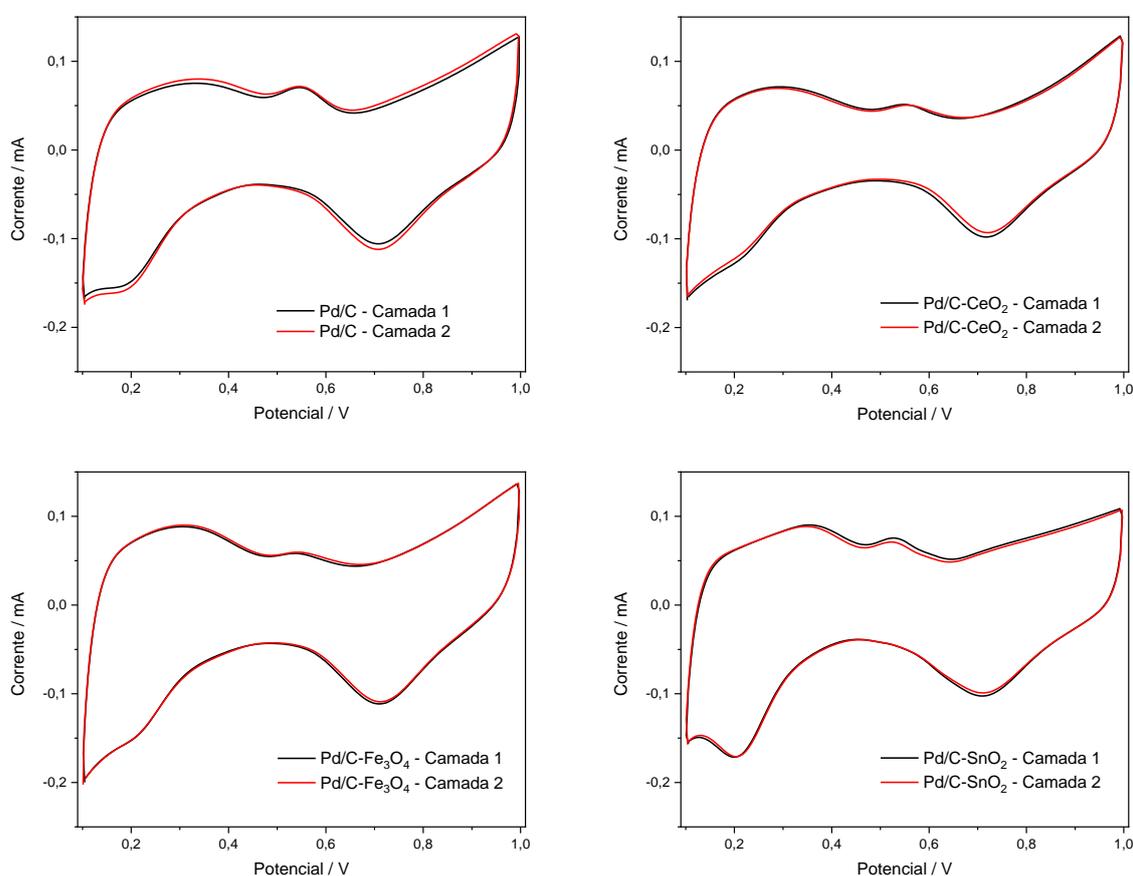


**Figura 28:** Comparação das áreas eletroquimicamente ativas de Pd calculadas utilizando a carga de redução de uma monocamada de PdO e a oxidação de CO adsorvido para os diferentes catalisadores (indicados na Figura).

### 4.3. Caracterização eletroquímica dos catalisadores em meio básico

#### 4.3.1. Voltametria cíclica

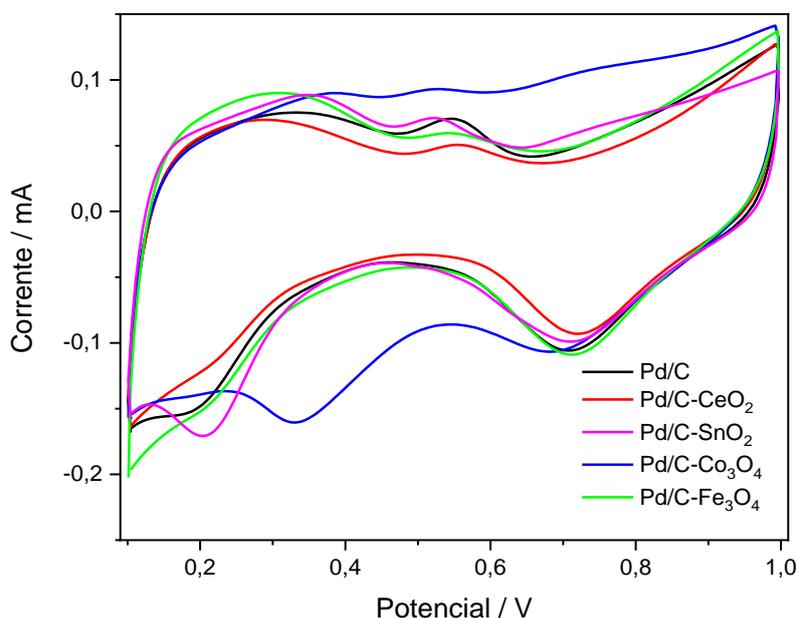
Curvas de voltametria foram registradas em meio básico (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>). A princípio, foi avaliada a reprodutibilidade da preparação das camadas ultrafinas dos catalisadores em meio básico. Na Figura 29 são mostradas a reprodutibilidade de alguns dos materiais estudados no trabalho; nota-se que, em meio básico, a preparação das camadas dos diferentes materiais também apresenta uma boa reprodutibilidade.



**Figura 29:** Curvas de voltametria cíclica mostrando a reprodutibilidade das correntes medidas para diferentes camadas ultrafinas de catalisador. Solução: NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>. Catalisadores indicados na figura.

Para fins comparativos, as curvas de voltametria cíclica de todos os materiais em meio básico estão na Figura 30. Com exceção do Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que apresenta corrente muito maior do que todos os catalisadores estudados neste trabalho,

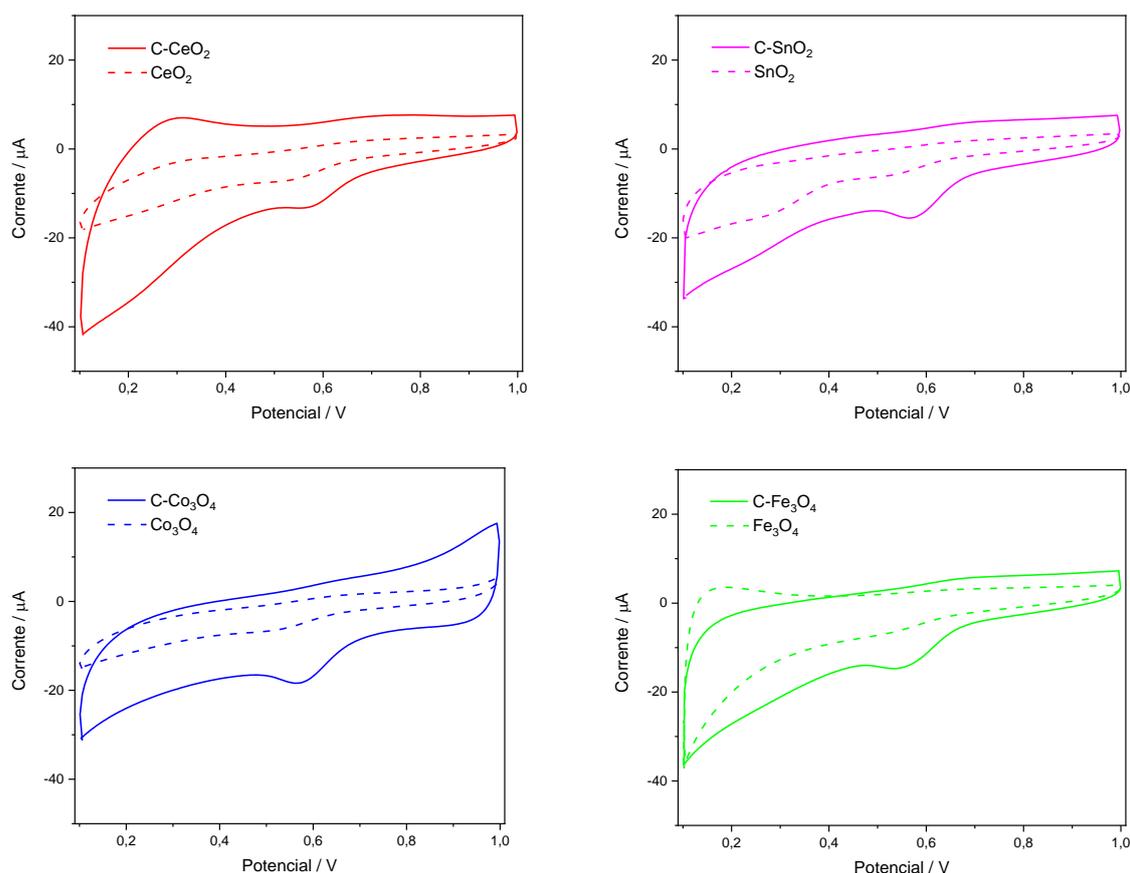
observa-se que todos os materiais possuem comportamento semelhante: entre aproximadamente 0,2 e 0,4 V está a região onde ocorre a adsorção do hidrogênio na superfície do Pd (corrente catódicas) e a dessorção de hidrogênio (corrente anódicas). A formação de óxido de Pd é acompanhada pelo aumento da corrente anódica em valores próximos a 0,6 V, enquanto o pico em 0,7 V da corrente catódica corresponde à redução do óxido de Pd formado. Como as análises de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica ([Seção 4.2.1](#) e [Seção 4.2.2](#), respectivamente) indicam que não há influência significativa das diferentes condutividades dos óxidos, e a determinação da área ativa de Pd determinada para o Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é similar às áreas determinadas para todos os materiais (Tabela 3), o comportamento discrepante da curva de voltametria cíclica do Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em meio básico (quando comparado ao comportamento dos catalisadores suportados nos híbridos carbono-óxidos e no carbono) pode ser atribuído a processos intrínsecos do óxido de cobalto que ocorrem apenas em meio alcalino.



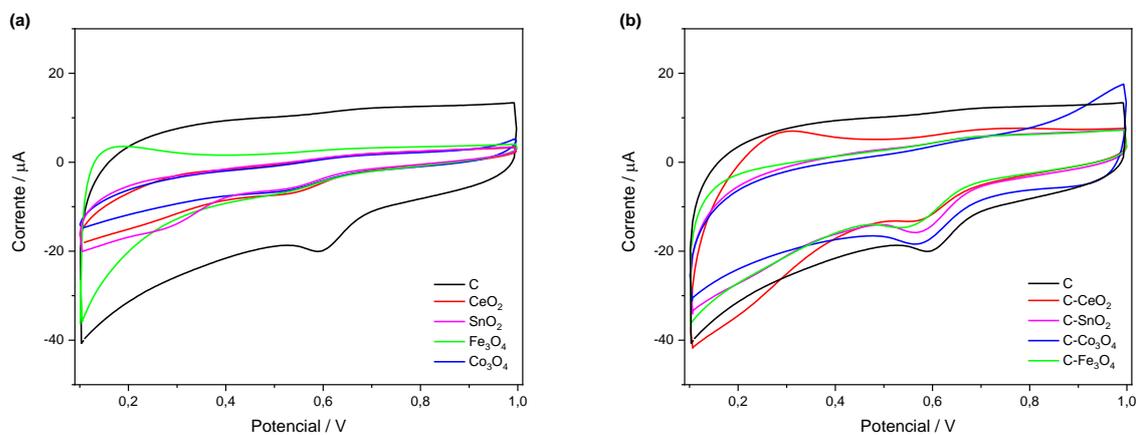
**Figura 30:** Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>.

Na Figura 31 estão mostradas as curvas de voltametria cíclica medidas para os suportes híbridos carbono-óxido e os respectivos óxidos puros. É possível verificar que o formato das curvas de voltametria cíclica depende do tipo de óxido, além serem significativamente diferentes das curvas medidas em meio ácido (Figura

18). As curvas de voltametria cíclica obtidas para os óxidos puros e para os suportes híbridos carbono-óxido, comparadas à curva de voltametria cíclica do carbono puro estão mostradas na Figura 32. Assim como ocorre no meio ácido, há uma diferença considerável nas correntes registradas para o carbono e para os suportes híbridos carbono-óxido.



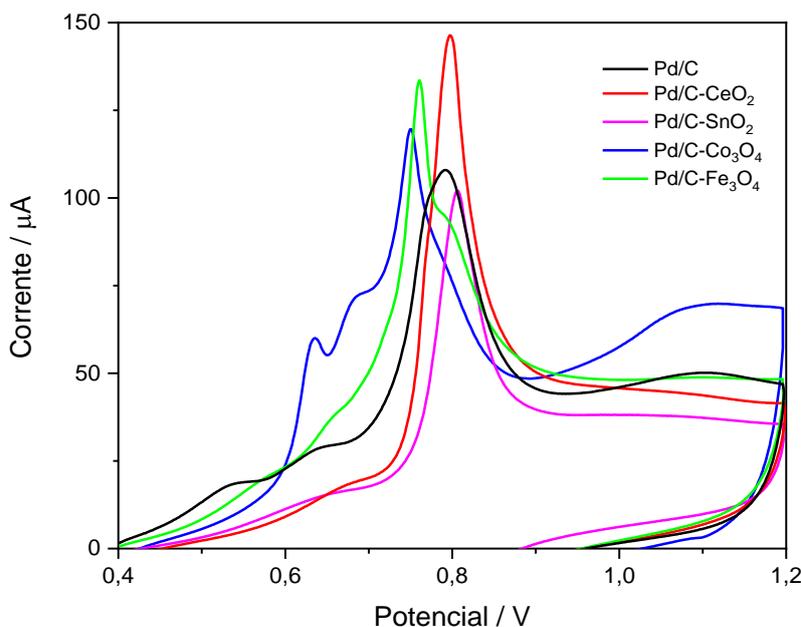
**Figura 31:** Curvas de voltametria cíclica dos híbridos carbono-óxidos e dos respectivos óxidos puros. Solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 32:** Curvas de voltametria cíclica dos (a) óxidos puros e (b) híbridos carbono-óxido comparadas com a curva obtida para o carbono puro. Solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>.

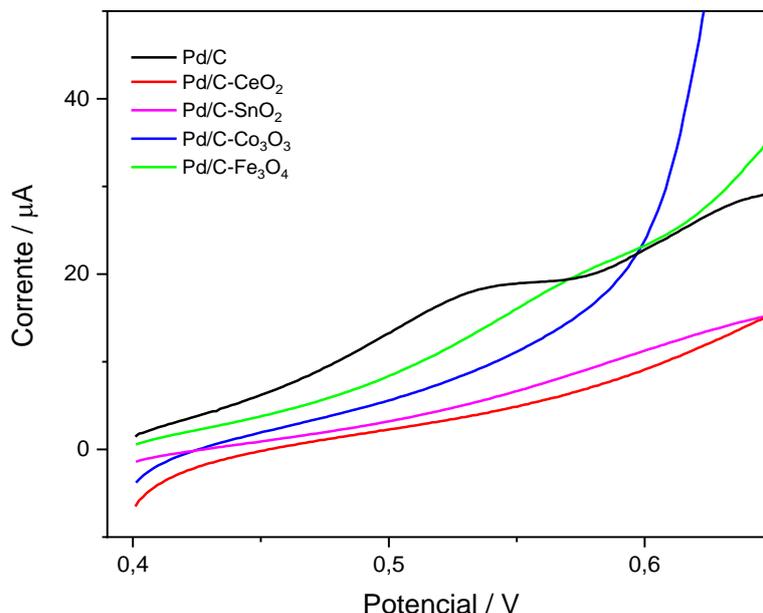
### 4.3.2. Oxidação de CO adsorvido em meio básico

Medidas de oxidação de CO adsorvido foram também realizados em meio básico (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Na Figura 33 estão as curvas obtidas para os diferentes materiais.



**Figura 33:** Curvas de oxidação de CO adsorvido entre 0,4 V e 1,2 V para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Velocidade de varredura: 10 mV s<sup>-1</sup>. Solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada com argônio.

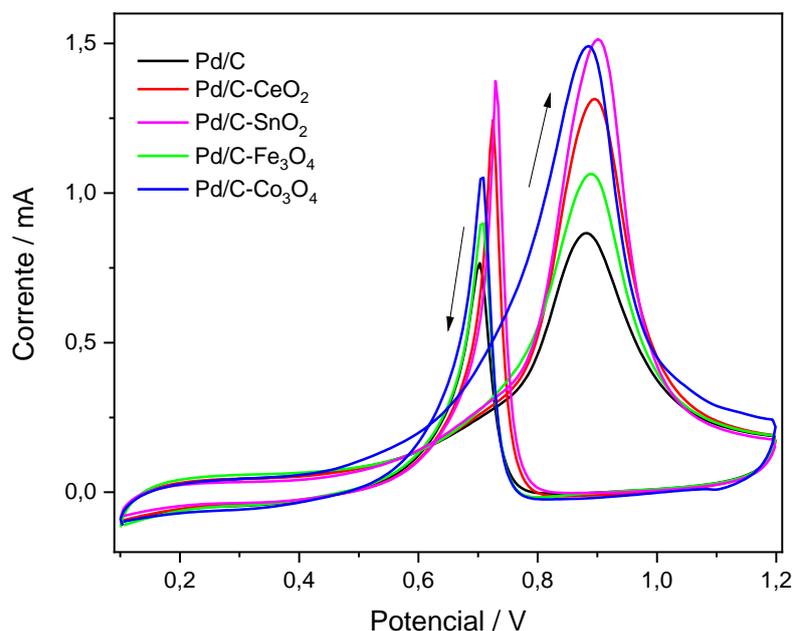
Se observa que o potencial de início e a forma das curvas para reação de oxidação de CO diferem significativamente de acordo com o óxido utilizado no suporte. Fazendo a ampliação na região do potencial de início da reação de oxidação de CO (Figura 34), nota-se que para este conjunto de materiais a comparação dos potenciais de início de reação é imprecisa; entretanto, é possível estabelecer que em todos os catalisadores a reação de oxidação de CO começa em potenciais mais baixos do que em meio ácido (Seção 4.2.4), sugerindo que em meio básico há um efeito bifuncional mais pronunciado em razão da maior quantidade de espécies oxigenadas adsorvidas na superfície do Pd e/ou dos óxidos. A forma das curvas, por sua vez, indica que a oxidação de CO adsorvido na superfície dos catalisadores em meio básico é bastante complexa, envolvendo a adsorção de grupos oxigenados e características específicas da estrutura dos materiais<sup>74</sup>.



**Figura 34:** Ampliação da região do início das curvas de oxidação de CO adsorvido para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Velocidade de varredura: 10 mV s<sup>-1</sup>. Solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada com argônio.

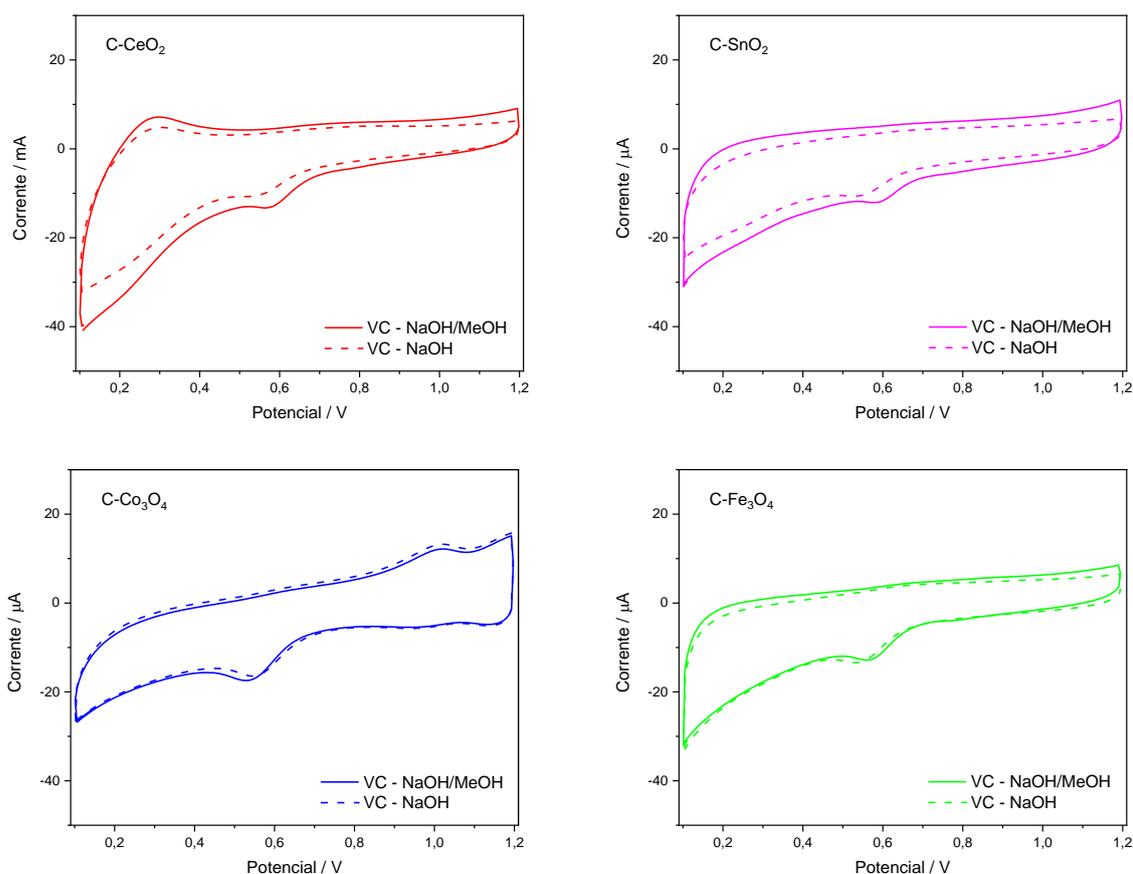
#### 4.3.3. Atividade para a reação de oxidação do metanol

A princípio, para avaliar a atividade dos catalisadores para a reação de oxidação do metanol, foram realizadas medidas de voltametria cíclica em meio básico (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>) na presença de metanol (0,5 mol L<sup>-1</sup>). Na Figura 35 está mostrada a comparação das curvas voltamétricas obtidas para cada material. Essas curvas indicam que todos os materiais com suporte modificado por óxido são mais ativos para a reação de oxidação do metanol do que o Pd/C (material de referência) e que, de maneira geral, apresentam o mesmo comportamento: a oxidação do metanol se inicia em aproximadamente 0,6 V e a corrente aumenta com o potencial até em torno de 0,9 V onde a corrente passa a decrescer – formam-se óxidos na superfície do Pd, o que leva à diminuição dos sítios ativos para a adsorção do metanol. Na varredura de volta, a corrente de oxidação do metanol volta a aumentar à medida que a superfície do Pd é reduzida. Notam-se diferenças significativas nas correntes, que são muito maiores que as diferenças na área ativa de Pd, evidenciando atividades catalíticas distintas.



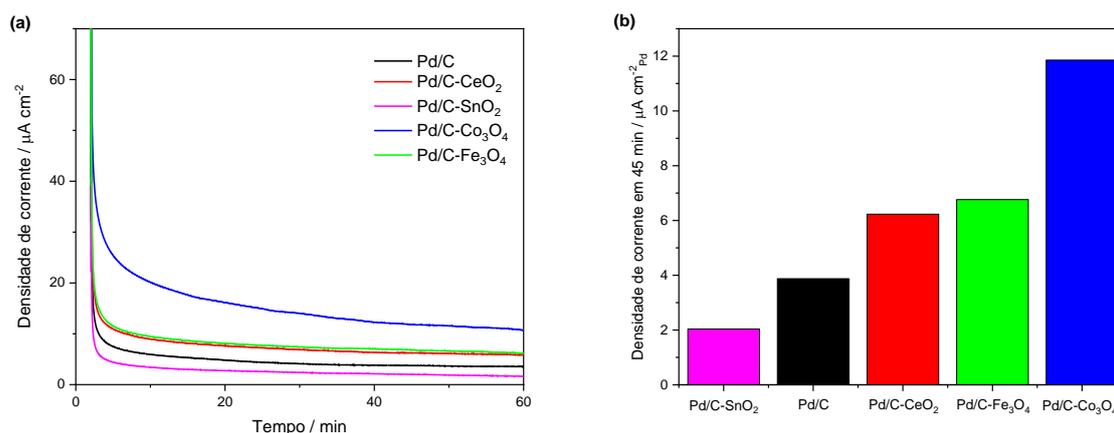
**Figura 35:** Comparação das curvas de voltametria cíclica registradas para os diferentes catalisadores (indicados na Figura). Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>. Solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Metanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> saturada com argônio.

Ademais, para verificar se os suportes híbridos carbono-óxido são ativos para a reação de oxidação do metanol foram feitas medidas de voltametria cíclica para os suportes em meio básico em soluções com e sem metanol. Na Figura 36 estão mostradas as comparações das curvas obtidas. Percebe-se que não há diferença significativa entre as curvas de voltametria cíclica registradas com e sem metanol, evidenciando que os suportes híbridos de carbono-óxido não apresentam atividade para a reação de oxidação do metanol em meio básico. Consequentemente, as alterações na corrente observadas na Figura 35 podem ser atribuídas às alterações da atividade do Pd devidas exclusivamente aos efeitos do suporte.



**Figura 36:** Comparação das curvas de voltametria cíclica dos híbridos carbono-óxidos registradas em solução NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + Metanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e solução NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (ambas saturadas com argônio). Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Dado que a voltametria cíclica é realizada em condições potenciodinâmicas e que as correntes medidas incluem a contribuição do carregamento da dupla camada elétrica, para avaliar de fato a eletroatividade dos catalisadores para a reação de oxidação do metanol foram realizadas análises da densidade de corrente a partir de medidas de cronoamperometria. As curvas cronoamperométricas foram registradas em potencial constante em  $0,6 \text{ V}$  e estão mostradas na Figura 37 (a), onde o carregamento da dupla camada elétrica ocorre em tempos curtos após a aplicação do potencial. Com exceção do Pd/C-SnO<sub>2</sub>, todos os materiais apresentaram maior atividade para a reação de oxidação do metanol do que o Pd/C. Além disso, observa-se que o Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mostra uma atividade muito maior do que a dos outros materiais. Na Figura 37 (b) está a comparação da densidade de corrente para todos os materiais após 45 minutos de polarização.



**Figura 37:** Curvas de densidade de corrente para a reação de oxidação do metanol em 0,6 V obtidas por cronoamperometria (a) e densidade de corrente após 45 minutos de polarização (b). Solução: NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Metanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> saturada com argônio.

Neste trabalho não foi possível realizar medidas para avaliar as propriedades eletrônicas do Pd, mas os dados podem ser analisados considerando as informações obtidas em outros estudos. Como já foi mencionado, Alvarenga et al.<sup>39</sup> realizaram um estudo no qual foi possível correlacionar o aumento na atividade catalítica do Pd para a reação de oxidação do etanol com o aumento da ocupação eletrônica da banda 4d do Pd, promovida pela presença de óxido de estanho dopado com antimônio no suporte, e avaliada com base em medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS). A ocupação eletrônica pode ser comparada de modo quantitativo pela área de uma curva Lorentziana ajustada ao espectro de absorção normalizado.

Em outros trabalhos do grupo<sup>75</sup>, as propriedades eletrônicas de catalisadores Pd/CeO<sub>2</sub>/C e Pd/SnO<sub>2</sub>/C preparados pelo método do poliol modificado (20% em massa de Pd para cada catalisador e 20% em massa de óxido no suporte), foram estudadas por XAS in vácuo. Os dados mostraram que a modificação do suporte com os óxidos produziu uma diminuição das vacâncias eletrônicas da banda 4d de Pd, sendo a vacância eletrônica crescente na ordem Pd/SnO<sub>2</sub>/C < Pd/CeO<sub>2</sub>/C < Pd/C. Em outro trabalho<sup>76</sup>, as propriedades eletrônicas foram estudadas por XAS *in situ* para de catalisadores Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparados utilizando o método de transferência de fases (20% em massa de Pd em cada material e 30% em massa de óxido no suporte). Os dados mostraram que a presença do óxido no suporte promove um aumento extremamente pequeno na vacância eletrônica da banda 4d do Pd, na ordem Pd/C < Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Analisando nesse contexto os dados de densidade de corrente de oxidação de metanol da Figura 37(b), se observa que a atividade catalítica segue a sequência Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Pd/C-CeO<sub>2</sub> > Pd/C > Pd/C-SnO<sub>2</sub>, que não se correlaciona com as propriedades eletrônicas determinadas para sistemas similares. Para a oxidação de metanol, Pd/C-CeO<sub>2</sub> mostra uma atividade superior à atividade de Pd/C e Pd/C-SnO<sub>2</sub> uma atividade menor, mas os estudos das propriedades eletrônicas<sup>73</sup> indicam que em ambos os casos a banda 4d do Pd estaria mais preenchida. Comparando Pd/CeO<sub>2</sub>-C com Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, temos com base nos dados mencionados acima uma diminuição da vacância da banda 4d para o primeiro e aumentos extremamente pequenos da vacância para os dois últimos. Em consequência, não há indícios de que as propriedades eletrônicas do Pd tenham um papel dominante na atividade catalítica do Pd para a oxidação do metanol.

Apesar da atividade dos catalisadores não apresentar uma relação aparente com as propriedades eletrônicas determinadas em trabalhos anteriores para sistemas similares, não há como descartar completamente que um efeito eletrônico que resulte das interações metal-suporte esteja presente.

Os dados obtidos nesse trabalho mostram claramente que a incorporação dos óxidos nos suportes híbridos afeta a eletrocatalise da reação de oxidação do metanol pelo Pd. As variações na atividade do metal para a reação de oxidação do metanol poderiam ser então atribuídas à formação de espécies oxigenadas na superfície do óxido que são capazes de facilitar a oxidação de intermediários de reação (efeito bifuncional). Como os efeitos bifuncionais não podem ser separados de mudanças nas propriedades eletrônicas do metal, que podem alterar as energias de adsorção na superfície do Pd, provavelmente a alteração da atividade catalítica envolve a combinação desses efeitos.

## 5 CONCLUSÕES

- Os estudos desse trabalho foram realizados em catalisadores contendo nanopartículas de Pd idênticas (provenientes da mesma síntese) para eliminar a influência de variações no tamanho das partículas metálicas.
- As micrografias eletrônicas de transmissão em modo varredura mostram nanopartículas de Pd bem distribuídas nos suportes de carbono e carbono-óxido com tamanho pequeno ( $2,5 \pm 0,1$  nm).
- Com as análises de difratometria de raios X foi estimado o tamanho médio das nanopartículas metálicas (2,5 nm), assim como o parâmetro de rede (3,919 Å) que é ligeiramente maior que o encontrado para o Pd metálico (3,890 Å), sugerindo que existe tensão residual devido ao tamanho reduzido das nanopartículas.
- A partir da caracterização eletroquímica do material em meio ácido, foi determinada a área ativa do Pd dos diferentes materiais. Todos os catalisadores estudados apresentaram áreas de Pd semelhantes.
- A avaliação da condutividade elétrica dos suportes demonstra que todos os suportes híbridos carbono-óxido, assim como os respectivos óxidos puros, possuem condutividade elétrica similares.
- Uma vez que as nanopartículas distribuídas nos diferentes suportes são idênticas, os resultados obtidos nesse trabalho permitem afirmar que a atividade catalítica do Pd é significativamente alterada pela presença dos diferentes óxidos de metais de transição nos suportes híbridos para a reação de oxidação do metanol em meio alcalino.
- Com exceção do Pd/C-SnO<sub>2</sub>, esse grupo de óxidos incorporados ao suporte promove um aumento da atividade catalítica do Pd para a reação de oxidação do metanol, que parece predominantemente associado ao efeito bifuncional.

## REFERÊNCIAS

1. IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [MASSON-DELMOTTE, V.; ZHAI, P.; PIRANI, A. et al.(eds.)]. Cambridge University Press. In Press.
2. UNFCCC. Adoption of the Paris Agreement. Paris: United Nations Framework Convention on Climate Change, 2015.
3. BEKUN, F. V.; ALOLA, A. A.; SARKODIE, S. A. Toward a sustainable environment: Nexus between CO<sub>2</sub> emissions, resource rent, renewable and nonrenewable energy in 16-EU countries. **Science of the Total Environment**, v. 657, p. 1023-1029, 2019.
4. LIU, Z.; CIAIS, P.; DENG, Z.; LEI, R.; DAVIS, S. J.; FENG, S.; ZHENG, B.; CUI, D.; DOU, X.; ZHU, B. Near-real-time monitoring of global CO<sub>2</sub> emissions reveals the effects of the COVID-19 pandemic. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, 2020.
5. PLANELLES, M. Relatório da ONU sobre o clima responsabiliza a humanidade por aumento de fenômenos extremos. **El País**. Madri, ago. 2021. Disponível em: <https://brasil.elpais.com/internacional/2021-08-09/relatorio-da-onu-sobre-mudanca-climatica-responsabiliza-humanidade-por-aumento-de-fenomenos-extremos-atuais.html>. Acesso em: 11 ago. 2021.
6. ARVIA, A. J.; BOLZÁN, A. E.; PASQUALE, M. Á. Electrocatalysis: A Survey of Fundamental Concepts. In: SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. (ed.). **Catalysis in Electrochemistry: From Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2011. p. 17-65.
7. VELISALA, V.; SRINIVASULU, G. N.; REDDY, B. S.; RAO, K. V. K. Review on challenges of direct liquid fuel cells for portable application. **World Journal of Engineering**, v. 12, n. 6, p. 591-606, 2015.
8. HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. Part 1: Thermodynamics and kinetics of fuel cell reactions: introduction to fuel cell types. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTAIGER, H. A. (ed.). **Handbook of Fuel Cells: fundamentals technology and applications**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2003. p. 36-45.
9. TZELEPIS, S.; KAVADIAS, K. A.; MARNELLOS, G. E.; XYDIS, G. A review study on proton exchange membrane fuel cell electrochemical performance focusing on anode and cathode catalyst layer modelling at macroscopic level. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 151, p. 111543, 2021.
10. ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 10142-10157, abr. 2017.

11. SHAARI, N.; KAMARUDIN, S. K.; BAHRU, R.; OSMAN, S. H.; ISHAK, N. A. I. M. Progress and challenges: review for direct liquid fuel cell. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 5, p. 6644-6688, 2021.
12. KAMARUDDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W.; MASDAR, M. S. An overview of fuel management in direct methanol fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 557-565, 2013.
13. YAQOOB, L.; NOOR, T.; IQBAL, N. Recent progress in development of efficient electrocatalyst for methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cell. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 5, p. 6550-6583, 2020.
14. DEKEL, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 158-169, 2018.
15. TRIPKOVIĆ, A. V.; POPOVIĆ, K. D.; GRGUR, B. N.; BLIZANAC, B.; ROSS, P. N.; MARKOVIĆ, N.M. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3707-3714, 2002.
16. HREN, M.; BOŽIČ, M.; FAKIN, D.; KLEINSCHEK, K. S.; GORGIEVA, S. Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, n. 3, p. 604-637, 2021.
17. SIWAL, S. S.; THAKUR, S.; ZHANG, Q. B.; THAKUR, V. K. Electrocatalysts for electrooxidation of direct alcohol fuel cell: chemistry and applications. **Materials Today Chemistry**, v. 14, p. 100182-100200, 2019.
18. XIAO, F.; WANG, Yu-Cheng; WU, Zhi-Peng; CHEN, G.; YANG, F.; ZHU, S.; SIDDHARTH, K.; KONG, Z.; LU, A.; LI, Jin-Cheng. Recent Advances in Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Alkaline Membrane Fuel Cells. **Advanced Materials**, p. 2006292, 2021.
19. IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3663-3674, 2002.
20. TONG, Y.; YAN, X.; LIANG, J.; DOU, S. X. Metal-Based Electrocatalysts for Methanol Electro-Oxidation: progress, opportunities, and challenges. **Small**, v. 17, n. 9, p. 1904126, 2019.
21. BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, n. 2, p. 273-282, 2004.
22. XING, G.; WANG, L.; FU, H. Advanced Research Progress on High-Efficient Utilization of Pt Electrocatalysts in Fuel Cells. **Energy Technology**, v. 9, n. 9, p. 2100227, 2021.

23. BANDAPATI, M.; GOEL, S.; KRISHNAMURTHY, B. Platinum utilization in proton exchange membrane fuel cell and direct methanol fuel cell. **Journal of Electrochemical Science And Engineering**, v. 9, n. 4, p. 281-310, 2019.
24. GÓMEZ, J. C.; MOLINER, R.; LÁZARO, M. Palladium-Based Catalysts as Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells: a last ten years review. **Catalysts**, v. 6, n. 9, p. 130-150, 2016.
25. LUO, M.; SUN, Y.; QIN, Y.; LI, Y.; LI, C.; YANG, Y.; XU, N.; WANG, L.; GUO, S. Palladium-based nanoelectrocatalysts for renewable energy generation and conversion. **Materials Today Nano**, v. 1, p. 29-40, 2018.
26. SANIJ, F. D.; JBALAKRISHNAN, P.; LEUNG, P.; SHAH, A.; SU, H.; XU, Q. Advanced Pd-based nanomaterials for electro-catalytic oxygen reduction in fuel cells: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 27, p. 14596-14627, 2021.
27. LIU, J.; YE, J.; XU, C.; JIANG, S. P.; TONG, Y. Electro-oxidation of methanol, 1-propanol and 2-propanol on Pt and Pd in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, v. 177, n. 1, p. 67-70, 2008.
28. MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 37, p. 11185-11194, 2012.
29. CHEN, A.; OSTROM, C. Palladium-Based Nanomaterials: synthesis and electrochemical applications. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 21, p. 11999-12044, 2015.
30. YANG, Yao-Yue; REN, J.; ZHANG, Han-Xuan; ZHOU, Zhi-You; SUN, Shi-Gang; CAI, Wen-Bin. Infrared Spectroelectrochemical Study of Dissociation and Oxidation of Methanol at a Palladium Electrode in Alkaline Solution. **Langmuir**, v. 29, n. 5, p. 1709-1716, 2013.
31. WANG, J.; CHENG, N.; BANIS, M. N.; XIAO, B.; RIESE, A.; SUN, X. Comparative study to understand the intrinsic properties of Pt and Pd catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 185, p. 267-275, 2015.
32. JURZINSKY, T.; KAMMERER, P.; CREMERS, C.; PINKWART, K.; TÜBKE, J. Investigation of ruthenium promoted palladium catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 303, p. 182-193, 2016.
33. SANTASALO-AARNIO, A.; KWON, Y.; AHLBERG, E.; KONTTURI, K.; KALLIO, T.; KOPER, M. T. M. Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 5, p. 466-469, 2011.

34. KULESZA, P. J.; PIETA, I. S.; RUTKOWSKA, I. A.; WADAS, A.; MARKS, D.; KLAK, K.; STOBINSKI, L.; COX, J. A. 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. **Electrochim. Acta**, v. 110, p. 474-483, 2013.
35. TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. **Journal of The American Chemical Society**, v. 100, n. 1, p. 170-175, 1978.
36. VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; BULHÕES, L. O. S. Electrochemical Oxidation of Methanol on Pt Nanoparticles Dispersed on RuO<sub>2</sub>. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 34, p. 12898-12903, 2004.
37. OMETTO, F. B.; CARBONIO, E. A.; TEIXEIRA-NETO, É.; VILLULLAS, H. M. Changes induced by transition metal oxides in Pt nanoparticles unveil the effects of electronic properties on oxygen reduction activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 5, p. 2075-2086, 2019.
38. GODOI, D.R.M.; VILLULLAS, H.M.; ZHU, Fu-Chun.; JIANG, Yan-Xia.; SUN, Shi-Gang.; GUO, J.; SUN, L.; CHEN, R. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 311, p. 81-90, 2016
39. 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.
40. 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.
41. ELEZOVIC, N. R.; RADMILOVIC, V. R.; KRSTAJIC, N. V. Platinum nanocatalysts on metal oxide based supports for low temperature fuel cell applications. **RSC Advances**, v. 6, p. 6788-6801, 2016.
42. RAMLI, Z. A. C.; KAMARUDIN, S. K. Platinum-Based Catalysts on Various Carbon Supports and Conducting Polymers for Direct Methanol Fuel Cell Applications: a review. **Nanoscale Research Letters**, v. 13, n. 1, dez. 2018.
43. ZHANG, J.; LU, S.; XIANG, Y.; JIANG, S. P. Intrinsic Effect of Carbon Supports on the Activity and Stability of Precious Metal Based Catalysts for Electrocatalytic Alcohol Oxidation in Fuel Cells: A Review. **ChemSusChem**, v. 13, p. 2484-2502, 2020.\*
44. SHEN, P. K.; XU, C. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, 8, n. 1, p. 184-188, 2006.

45. XU, C.; TIAN, Z.; SHEN, P.; JIANG, S. P. Oxide (CeO<sub>2</sub>, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2610-2618, 2008.
46. YE, Kai-Hang; ZHOU, Shi-Ao; ZHU, Xiao-Cui; XU, Chang-Wei; SHEN, P. K. Stability analysis of oxide (CeO<sub>2</sub>, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) effect on Pd/C for methanol oxidation in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 108-111, fev. 2013.
47. ZHANG, Kai-Feng; GUO, Dao-Jun; LIU, X.; LI, J.; LI, Hu-Lin; SU, Zhong-Xing. Vanadium oxide nanotubes as the support of Pd catalysts for methanol oxidation in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 2, p. 1077-1081, 2006.
48. HOSSEINI, M. G.; ORDIKHANI-SEYEDLAR, R.; DANESHVARI-ESFAHLAN, V. Synthesis and characterization of palladium nanoparticles immobilized on ZrO<sub>2</sub> nanotubes as a new highly active electrode for methanol electro-oxidation. **Journal of Porous Materials**, v. 24, p. 1155-1163, 2017.
49. SONG, Y.; ZHANG, X.; YANG, S.; WEI, X.; SUN, Z. Electrocatalytic performance for methanol oxidation on nanoporous Pd/NiO composites prepared by one-step dealloying. **Fuel**, v. 181, p. 269-276, 2016.
50. LIANG, R.; HU, A.; PERSIC, J.; ZHOU, Y. N. Palladium Nanoparticles Loaded on Carbon Modified TiO<sub>2</sub> Nanobelts for Enhanced Methanol Electrooxidation. **Nano-Micro Letters**, v. 5, p. 202-212, 2013.
51. CHEN, Z.; LIU, Y.; LIU, C.; ZHANG, J.; CHEN, Y.; HU, W.; DENG, Y. Engineering the Metal/Oxide Interface of Pd Nanowire@CuOx Electrocatalysts for Efficient Alcohol Oxidation Reaction. **Small**, v. 16, p. 1904964, 2019.
52. AN, H.; PAN, L.; CUI, H.; ZHOU, D.; WANG, B.; ZHAI, J.; LI, Q.; PAN, Y. Electrocatalytic performance of Pd nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>-MWCNTs for methanol, ethanol, and isopropanol in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 741, p. 56-63, 2015.
53. HUANG, H.; WANG, X. Design and synthesis of Pd-MnO<sub>2</sub> nanolamella-graphene composite as a high-performance multifunctional electrocatalyst towards formic acid and methanol oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 10367-10375, 2013.
54. GWEBU, S. S.; MAXAKATO, N. W. The influence of ZrO<sub>2</sub> promoter in Pd/fCNDs-ZrO<sub>2</sub> catalyst towards alcohol fuel electrooxidation in alkaline media. **Materials Research Express**, v. 7, n. 1, p. 015607, 2020.
55. SOLIS-TOBÍAS, J.E.; DÍAZ-GUILLÉN, J.A.; PÉREZ-HERNÁNDEZ, R.; CARRILLO-RODRÍGUEZ, J.C.; ALONSO-LEMUS, I.L.; RODRÍGUEZ-VARELA, F.J. High performance of the novel Pd-CeO<sub>2</sub>-NR/C (cerium oxide nanorods) nanocatalyst for the oxidation of C1, C2 and C3 organic molecules for fuel cells applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 24, p. 12415-12420, 2019.

56. WANG, F.; YU, H.; TIAN, Z.; XUE, H.; FENG, L. Active sites contribution from nanostructured interface of palladium and cerium oxide with enhanced catalytic performance for alcohols oxidation in alkaline solution. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 395-403, 2018.
57. REN, Y.; ZHANG, S.; LI, H. Electro-oxidation of methanol on SnO<sub>2</sub>-promoted Pd/MWCNTs catalysts in alkaline solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 1, p. 288-296, 2014.
58. QU, T.; TAN, Q.; CHEN, Y.; LIU, L.; GUO, S.; CHEN, Y.; LIU, Y.; LI, S.; LIU, Y. Carbon Layer-Enhanced Electronic Interaction of Pd-SnO<sub>2</sub> Hybrid Catalyst with High Performance in DAFC. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 12, p. 8449-8458, 2019.
59. REN, Y.; ZHANG, S.; FANG, H.; WEI, X.; YANG, P. Investigation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods supported Pd anode catalyst for methanol oxidation in alkaline solution. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 801-808, 2014.
60. SU-LIAN, N.; YAN-CHUN, Z.; JIE-WEN, F.; JIAN-NIAO, T.; ZHEN, N.; XIAO-XIAO, L. Highly Active Pd-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs Catalysts for Methanol Electrocatalytic Oxidation. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 28, n. 04, p. 871-876, 2012.
61. LI, J.; REN, J.; YANG, G.; WANG, P.; LI, H.; SUN, X.; CHEN, L.; MA, Jian-Tai; LI, R. Simple and efficient deposition of Pd nanoparticles on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres: a new catalytic system for methanol oxidation in alkaline media. **Materials Science and Engineering: B**, v. 172, n. 3, p. 207-212, 2010.
62. BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D. J.; WHYMAN, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, n. 7, p. 801-802, 1994.
63. CULLITY, B. C. **Elements of X-ray Diffraction**. Second. London: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
64. LI, X.; HUANG, Q.; ZOU, Z.; XIA, B.; YANG, H. Low temperature preparation of carbon-supported Pd single bond Co alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6662-6667, 2008.
65. PIRES, F.I.; VILLULLAS, H.M. Pd-based catalysts: influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 17052-17059, 2012.
66. ESTUDILLO-WONG, L.A.; VARGAS-GÓMEZ, A.M.; ARCE-ESTRADA, E.M.; MANZO-ROBLEDO, A. TiO<sub>2</sub>/C composite as a support for Pd-nanoparticles toward the electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 164-170, 2013.
67. MACFIE, G.; COOPER, A.; CARDOSI, M. F. Room temperature formation, electro-reduction and dissolution of surface oxide layers on sputtered palladium films. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 24, p. 8394-8402, 2011.

68. MELÉNDEZ-GONZÁLEZ, P.C.; CARRILLO-RODRÍGUEZ, J.C.; MORALES-ACOSTA, D.; MUKHERJEE, S.; RODRÍGUEZ-VARELA, F.J. Significant promotion effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on the mass catalytic activity of Pd nanocatalyst for the formic acid oxidation reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 51, p. 30284-30290, 2017.
69. KONG, L.; LU, X.; BIAN, X.; ZHANG, W.; WANG, C. Constructing Carbon-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Microspheres as Antiacid and Magnetic Support for Palladium Nanoparticles for Catalytic Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 1, p. 35-42, 2010.
70. LAI, L.; HUANG, G.; WANG, X.; WENG, J. Preparation of Pt nanoparticle-loaded three-dimensional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon with high electro-oxidation activity. **Carbon**, v. 49, n. 5, p. 1581-1587, 2011.
71. BARD, J. A.; FAULKNER, R. L. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2001. 833 p.
72. RAND, D. A. J. et al. The nature of adsorbed oxygen on rhodium, palladium and gold electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 31, n. 1, p. 29-38, 1971.
73. GALLO, I. B. C. **Propriedades eletrônicas e estruturais de nanopartículas de PdAu/C e seu comportamento catalítico para a redução eletroquímica do oxigênio**. 2018. 105 f. Tese (Doutorado) - Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, 2018.
74. MARTINS, C. A.; FERNÁNDEZ, P. S.; TROIANI, H. E.; MARTINS, M. E.; ARENILLAS, A.; CAMARA, G. A. Agglomeration and Cleaning of Carbon Supported Palladium Nanoparticles in Electrochemical Environment. **Electrocatalysis**, v. 5, p. 204-212, 2014.
75. OMETTO, F. B. **Influência de óxidos de metais de transição na eletrocatalise da reação de redução do oxigênio em nanopartículas de Pt e de Pd**. 2019. 104 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, 2019.
76. MILIÁN, R. P. **Estudos da oxidação eletroquímica de etanol multifuncionais em catalisadores**. 2021. 114 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, 2021.