

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
Pós-Graduação em Físico-Química

Estudo da Reação de Redução de Oxigênio em meio ácido em eletrocatalisadores de platina e paládio dispersos em carbono.

Luiz Felipe Nardin Barreta

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciência na área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos
2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 04/11/2009

Luiz Felipe Nardin Barreta

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz Gilberto e Maria Teresa, e ao meu irmão Luiz André, que tiveram fundamental importância para que o mesmo se concretizasse.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez, pela orientação e oportunidade a mim concedida para a realização deste trabalho, que se mostrou uma pessoa sempre acessível aos seus alunos.

Ao Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima, pela coorientação neste projeto, sempre presente dentro e fora de laboratório.

Ao grande amigo e colega de laboratório e de república, Daniel Augusto Cantane, cuja integridade se mostra um exemplo a ser seguido: pela amizade, por todas as discussões, e por um dos resultados de difratometria de raios X presente neste trabalho.

Aos técnicos do Grupo de Eletroquímica Valdecir, Jonas, Janete e Mariestela, pela amizade, discussões e disposição, sempre colaborando para o desenvolvimento do trabalho, e aos demais técnicos do IQSC que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse projeto.

A todos os amigos, professores e colegas do Grupo de Eletroquímica, que muito contribuíram para o aprendizado ao longo desses anos de convivência: Eduardo, Luciano, Daniel, Luís Gustavo, Márcia, Otávio, Flávio (Koxô), Flávio Colmati, Camilo Angellucci, Demétrius, Roberto, Sydney, Camilo La Rotta, Gustavo, Ana Paula, Emília, Maurício, Janaína Garcia, Janaína Gomes, Bruno Previdello, Bruno Batista, Raphael Nagao, Amanda, Kênia, Sabrina, Liliane, Thiago, Thiago Balbino, Natália, Cassandra, Érica, Pietro, Walter, Daniela dos Anjos (Rosinha), Melina, Luís (Harry), Melke e professores Edson, Hamilton, Germano, Teresa, Francisco Nart.

À professora Mercedes (IQ-Unesp Araraquara) que teve paciência e disposição para vir ao IQSC para esclarecer algumas dúvidas que surgiram quando eu tentava concluir este trabalho.

Aos meus pais Luiz Gilberto e Maria Teresa, e ao meu irmão Luiz André, por todo apoio e carinho. E aos demais familiares, que sempre me apoiaram ao longo das decisões tomadas durante a vida.

Aos amigos e amigas, moradores e agregados das repúblicas Fióte de Bordóke e Afeganistão, que contribuíram para uma boa qualidade de vida ao longo dos anos passados em São Carlos, sempre propiciando dias e noites mais alegres.

A todos meus professores, que tiveram papel fundamental em minha formação ao longo de toda minha vida. Agradeço especialmente ao professor Dr. Flávio Maron

Agradecimentos

Vichi (IQ-USP), que muito contribuiu para minha formação na área química e me orientou em minha iniciação científica durante minha graduação no curso de Ciências Moleculares.

A todos os amigos que de alguma forma me incentivaram, contribuindo assim para a execução e conclusão desse trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado, à FAPESP pelo apoio financeiro aos projetos do Grupo de Eletroquímica, ao IQSC pela infraestrutura fornecida para realização dos experimentos e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron por disponibilizar as linhas de XPD e XAFS para a realização de parte da caracterização física dos materiais presente neste trabalho.

Resumo

A Reação de Redução de Oxigênio (RRO) foi estudada em eletrocatalisadores constituídos por platina e paládio suportados em carbono em eletrólito de H₂SO₄. A caracterização estrutural foi realizada por DRX (difratometria de raios X) e a composição dos catalisadores foi determinada por EDX (espectroscopia de energia dispersiva de raios X). As propriedades eletrônicas foram investigadas por XAS (*X-ray absorption spectroscopy*) *in situ*, na região de XANES (*X-ray absorption near edge structure*). As atividades dos catalisadores foram comparadas por curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa. Os materiais formados por Pt-Pd suportados em carbono mostraram maior atividade específica para a RRO quando comparados com os catalisadores constituídos somente por platina suportada em carbono. A maior atividade foi relacionada a uma menor força de adsorção de espécies oxigenadas nesses catalisadores.

Abstract

Oxygen reduction reaction (ORR) on platinum-palladium electrocatalysts supported on carbon was studied in H₂SO₄ electrolyte. The structure of the catalysts was characterized by XRD (X-ray diffractometry) and the composition was determined by EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy). The electronic properties were investigated by *in situ* XAS (X-ray absorption spectroscopy) in the XANES (X-ray absorption near edge structure) region. Mass-transport corrected Tafel plots were used to compare the electrocatalytic activity of the materials. The Pt-Pd catalysts have shown higher specific electrocatalytic activity than Pt only catalysts. The higher activity of Pt-Pd catalysts was attributed to a lower adsorption energy of oxygenated species in these catalysts.

Lista de Figuras

- Figura 1: Esquema simplificado de uma célula a combustível alimentada com H_2/O_2 . No ânodo ocorre a oxidação do hidrogênio, com passagem dos prótons por meio do eletrólito até o cátodo e circulação dos elétrons pelo circuito externo. No catodo ocorre a redução do oxigênio e formação de H_2O 14
- Figura 2: Esquema de rotas reacionais da RRO [9]..... 19
- Figura 3: Modelos de adsorção da molécula de O_2 na superfície (a) e possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio ácido (b) e em meio alcalino (c) [8, 13]. 20
- Figura 4: Ilustração do efeito de tensão expansiva na energia do centro da banda d. O aumento do parâmetro de rede provoca uma menor sobreposição dos orbitais d (estreitamento da banda d), e para manter fixo o número de elétrons d, ocorre o aumento da energia dos orbitais d. Na Figura, ϵ_F corresponde à energia do nível de Fermi, ϵ_d corresponde à energia do centro da banda d, e $\delta\epsilon_d$ corresponde à diferença das energias do centro da banda d antes e após a consideração do efeito de tensão expansiva [31]. . 23
- Figura 5: Correntes cinéticas (j_k ; quadrados) da RRO a 0,8 V em monocamadas de platina suportadas em diferentes superfícies monocristalinas em solução de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} . E energias de ligação metal-O calculadas (BE_o ; círculos) em função do centro de banda d calculado ($\epsilon_d - \epsilon_F$; relativo ao nível de Fermi) das respectivas monocamadas de platina. Legenda: 1. $Pt_{ML}/Ru(0001)$, 2. $Pt_{ML}/Ir(111)$, 3. $Pt_{ML}/Rh(111)$, 4. $Pt_{ML}/Au(111)$, 5. $Pt(111)$, 6. $Pt_{ML}/Pd(111)$ [47]. As setas azul e vermelha indicam as coordenadas referentes a cada curva. 27
- Figura 6: Correntes cinéticas (j_k ; quadrados) da RRO a 0,8 V em monocamadas de platina suportadas em diferentes superfícies monocristalinas em solução de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} . Energias de ativação para a dissociação do O_2 (círculos preenchidos) e formação de OH^- (círculos não preenchidos) sobre $Pt_{ML}/Au(111)$, $Pt(111)$, $Pt_{ML}/Pd(111)$ e $Pt_{ML}/Ir(111)$, em função da energia de ligação metal-O calculada (BE_o). Legenda: 1. $Pt_{ML}/Ru(0001)$, 2. $Pt_{ML}/Ir(111)$, 3. $Pt_{ML}/Rh(111)$, 4. $Pt_{ML}/Au(111)$, 5. $Pt(111)$, 6. $Pt_{ML}/Pd(111)$ [47]. As setas azul, verde e vermelha indicam a coordenada vertical referente a cada curva. 28
- Figura 7: Difrátogramas de raios X para os diversos eletrocatalisadores estudados..... 38
- Figura 8: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 10 $mV s^{-1}$ e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e $CuSO_4$ 50x10⁻³ mol L^{-1} para o eletrocatalisador Pt E-TEK. 40
- Figura 9: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 10 $mV s^{-1}$ e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e $CuSO_4$ 50x10⁻³ mol L^{-1} para o eletrocatalisador Pt MAF. 41

Lista de Figuras

Figura 10: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrocatalisador Pt-Pd MAF.....	41
Figura 11: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrocatalisador Pt E-TEK(3)-Pd.....	42
Figura 12: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrocatalisador Pd E-TEK(3)-Pt.....	42
Figura 13: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrocatalisador Pd E-TEK.....	43
Figura 14: Curvas de polarização realizadas a 10 mV s^{-1} com e sem correção por interrupção de corrente para o eletrocatalisador Pt E-TEK em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio. Velocidades de rotação do eletrodo: 400, 900, 1600, 2500 e 3600 rpm.....	44
Figura 15: Curvas de polarização ponto a ponto com e sem correção por interrupção de corrente para o eletrocatalisador Pt E-TEK em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio. Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.....	44
Figura 16: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para os diversos eletrocatalisadores estudados. Velocidade de rotação do eletrodo: 400 rpm.....	45
Figura 17: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para os diversos eletrocatalisadores estudados. Velocidade de rotação do eletrodo: 900 rpm.....	45
Figura 18: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para os diversos eletrocatalisadores estudados. Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.....	46
Figura 19: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para os diversos eletrocatalisadores estudados. Velocidade de rotação do eletrodo: 2500 rpm.....	46
Figura 20: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para os diversos eletrocatalisadores estudados. Velocidade de rotação do eletrodo: 3600 rpm.....	47
Figura 21: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para o eletrocatalisador Pt E-TEK nas diversas velocidades de rotação do eletrodo.....	48

Lista de Figuras

Figura 22: Curvas de Koutecky-Levich traçadas a partir da aplicação da Equação 17 nas curvas apresentadas na Figura 21. Material: Pt E-TEK.....	49
Figura 23: Curvas de Koutecky-Levich traçadas a partir da aplicação da Equação 17 para os diversos eletrocatalisadores estudados.....	51
Figura 24: Curvas de Levich traçadas a partir da aplicação da Equação 19 para os diversos eletrocatalisadores estudados. (Curvas deslocadas umas das outras).	52
Figura 25: Curvas de Levich traçadas a partir da aplicação da Equação 19 para os diversos eletrocatalisadores estudados.	52
Figura 26: Voltametrias cíclicas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e curvas de UPD em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrocatalisador Pd E-TEK. Os números 1 a 7 indicam a sequencia de realização dos voltamogramas.	54
Figura 27: Curvas de UPD em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrocatalisador Pd E-TEK. Ciclos 2, 4 e 6 da 26.	55
Figura 28: Voltametrias cíclicas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e curvas de UPD em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrocatalisador Pd E-TEK. Ciclos 4, 5, 6 e 7 da 26.	55
Figura 29: Voltametrias cíclicas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e curvas de UPD em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrocatalisador Pd E-TEK. Ciclos 1, 2, 4, 6 e 7 da 26.	56
Figura 30: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente normalizadas por UPD de cobre. $\omega = 1600 \text{ rpm}$. ..	57
Figura 31: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente normalizadas por UPD de cobre. $\omega = 1600 \text{ rpm}$. Ampliação da Figura 30.	57
Figura 32: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente normalizadas por dessorção de hidrogênio. $\omega = 1600 \text{ rpm}$	59
Figura 33: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente normalizadas por dessorção de hidrogênio. $\omega = 1600 \text{ rpm}$. Ampliação da Figura 32.	59
Figura 34: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente não normalizadas. $\omega = 1600 \text{ rpm}$	61
Figura 35: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente não normalizadas. $\omega = 1600 \text{ rpm}$. Ampliação da Figura 34.....	62

Lista de Figuras

- Figura 36: Espectro de XANES na borda L_3 Pt para o electrocatalisador Pt E-TEK em diferentes potenciais do electrodo de trabalho (vs. ERH) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 63
- Figura 37: Espectro de XANES na borda L_3 Pt para o electrocatalisador Pt MAF em diferentes potenciais do electrodo de trabalho (vs. ERH) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 63
- Figura 38: Espectro de XANES na borda L_3 Pt para o electrocatalisador Pt-Pd MAF em diferentes potenciais do electrodo de trabalho (vs. ERH) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 64
- Figura 39: Espectro de XANES na borda L_3 Pt para o electrocatalisador Pd E-TEK(3)-Pt em diferentes potenciais do electrodo de trabalho (vs. ERH) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 64
- Figura 40: Espectro de XANES na borda L_3 Pt para o electrocatalisador Pt E-TEK(3)-Pd em diferentes potenciais do electrodo de trabalho (vs. ERH) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 65
- Figura 41: Espectro de XANES na borda L_3 Pt para os diversos electrocatalisadores no potencial $0,4 \text{ V}$ do electrodo de trabalho (vs. ERH) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 65
- Figura 42: Espectro de XANES na borda L_3 Pt para os diversos electrocatalisadores no potencial $0,6 \text{ V}$ do electrodo de trabalho (vs. ERH) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 66
- Figura 43: Espectro de XANES na borda L_3 Pt para os diversos electrocatalisadores no potencial $0,9 \text{ V}$ do electrodo de trabalho (vs. ERH) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 66
- Figura 44: Espectro de XANES na borda L_3 Pt para os diversos electrocatalisadores no potencial $1,1 \text{ V}$ do electrodo de trabalho (vs. ERH) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 67

Lista de Tabelas

Tabela 1: Diâmetros de cristalitos obtidos por meio da aplicação da equação de Scherrer nos resultados de difratometria de raios X para os diversos eletrocatalisadores estudados.	37
Tabela 2: Parâmetros de rede dos diversos eletrocatalisadores estudados, obtidos por difratometria de raios X.	37
Tabela 3: Resultados de EDX para os eletrocatalisadores de platina e paládio sintetizados.	39
Tabela 4: Inclinações das curvas de Levich (B) e valores do número de elétrons (n) envolvidos na RRO para os diversos eletrocatalisadores estudados, calculados a partir da Equação 19, tomando o catalisador Pt E-TEK como referência para uma reação via 4 elétrons.	53
Tabela 5: Coeficientes de Tafel (B) para a RRO em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ à temperatura ambiente. $\omega = 1600$ rpm.	58
Tabela 6: Áreas eletroativas dos diversos catalisadores estudados determinadas por UPD de cobre e por dessorção de hidrogênio. Também são apresentadas as razões entre as áreas determinadas pelos dois métodos para cada um dos materiais.	60
Tabela 7: Áreas de integração da linha branca em unidades arbitrárias para os eletrocatalisadores estudados nos diferentes potenciais aplicados no eletrodo de trabalho.	67

Sumário

Resumo	1
Abstract	1
Lista de Figuras	1
Lista de Tabelas.....	1
Capítulo I	13
1 Introdução e Objetivos	13
1.1 Células a Combustível	13
1.2 Reação de Redução de Oxigênio (RRO)	16
1.3 Objetivos.....	29
Capítulo II.....	30
2 Parte Experimental.....	30
2.1 Preparação dos eletrocatalisadores dispersos em carbono pelo método do ácido Fórmico.	30
2.2 Preparação dos eletrocatalisadores dispersos em carbono pelo método da impregnação.....	30
2.3 Caracterização Física.....	31
2.3.1 EDX.....	31
2.3.2 Difração de Raios X (XRD)	31
2.3.3 Absorção de Raios X (XAS)	32
2.4 Experimentos Eletroquímicos	33
2.5 Nomenclatura a ser utilizada	35
Capítulo III	36
3 Resultados e Discussão	36
3.1 Caracterização por Difractometria de Raios X.....	36
3.2 Caracterização por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.....	38
3.3 Caracterização Eletroquímica.....	39
3.4 Caracterização por Espectroscopia de Absorção de Raios X.....	62
Capítulo IV	70
4 Conclusão	70
5 Referências Bibliográficas.....	72

Capítulo I

1 Introdução e Objetivos

1.1 Células a Combustível

Os avanços tecnológicos, associados ao desenvolvimento industrial e estilo de vida desde a revolução industrial, sofreram especial impulso ao longo de todo o século XX, propiciando maior conforto, velocidade de tráfego de informação, pessoas e mercadorias. Todos esses avanços tecnológicos que a sociedade tem presenciado foram também acompanhados de um elevado aumento do consumo energético, o qual, atualmente, se dá em grande parte por meio do consumo de combustíveis fósseis [1]. A utilização de energia nuclear, queima de combustíveis renováveis (como o biodiesel e o etanol), bem como a obtenção de energia a partir de outras fontes renováveis como hidrelétrica, eólica e solar, constituem parte de alternativas energéticas mais limpas, que minimizam a emissão de gases causadores do efeito estufa e outros gases poluentes atmosféricos. Nesse sentido, as células a combustível são dispositivos que convertem a energia química contida em combustíveis como o hidrogênio molecular ou alcoóis em energia elétrica de forma eficiente e compatível com o meio ambiente.

As células a combustível são constituídas por dois eletrodos separados por eletrólito. Em um dos eletrodos (anodo) ocorre a oxidação do combustível, enquanto no outro eletrodo (catodo) ocorre a redução do oxigênio. Essas duas reações provocam a circulação de elétrons no circuito externo, que são capazes de realizar trabalho elétrico, enquanto no eletrólito ocorre a circulação de íons. No estado atual de desenvolvimento da tecnologia, o único combustível capaz de fornecer densidades de corrente de interesse prático é o hidrogênio. Já existem células que utilizam metanol como combustível, porém, as densidades de corrente fornecidas são relativamente baixas. Portanto, quando se dispõe de outros combustíveis como gás natural, metanol, etanol e biogás, o procedimento usual é submeter o combustível a um processo de reforma a

vapor para que seja obtido o hidrogênio a ser introduzido na célula [1, 2]. O esquema de uma célula unitária está ilustrado na Figura 1.

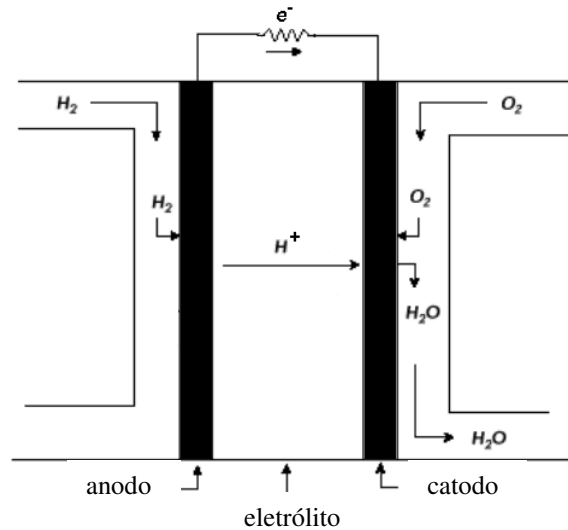
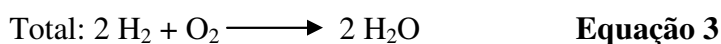
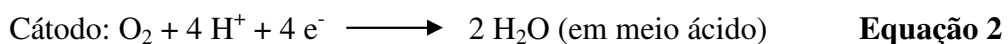
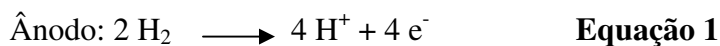


Figura 1: Esquema simplificado de uma célula a combustível alimentada com H_2/O_2 . No ânodo ocorre a oxidação do hidrogênio, com passagem dos prótons por meio do eletrólito até o cátodo e circulação dos elétrons pelo circuito externo. No cátodo ocorre a redução do oxigênio e formação de H_2O .

Como resultado do funcionamento de uma célula de hidrogênio/oxigênio obtém-se eletricidade, água, e calor gerado pela dissipação de energia do sistema, como mostram as Equações 1, 2 e 3 [2].



Do ponto de vista termodinâmico as células a combustível apresentam eficiência maior do que as máquinas térmicas. Enquanto a eficiência teórica termodinâmica das células é próxima a 90 %, a eficiência teórica termodinâmica das máquinas térmicas está abaixo de 40 % [3]. Mais exatamente, a eficiência teórica termodinâmica de uma célula a combustível H_2/O_2 a 25 °C, dada pela Equação 4, tem o valor de 83 % [2].

$$\eta = \Delta G / \Delta H \quad \text{Equação 4}$$

Esse valor é obtido considerando-se o potencial de circuito aberto da célula, que vale 1,23 V. Na prática, quando a célula está em operação e portanto há circulação de corrente, ocorrem as polarizações por queda ôhmica, transporte de massa e por ativação, o que faz com que a célula opere em uma diferença de potencial inferior a 1,23 V.

Geralmente a célula opera ao redor de 0,7 V e, portanto, com uma eficiência de conversão de energia química em elétrica próxima a 50 % [2].

A polarização por queda ôhmica deve-se a componentes resistivos presentes na célula. Para manter a polarização ôhmica baixa, utiliza-se eletrodos com alta condutividade elétrica e confecciona-se o compartimento do eletrólito que separa os eletrodos de tal forma a se obter uma distância mínima entre eles [2]. A polarização por transporte de massa resulta do esgotamento do gás reagente na interface eletrodo/eletrólito. Por esse motivo, os eletrodos devem ser porosos e apresentar elevada área interfacial [2]. A polarização por ativação ocorre porque as velocidades das reações eletroquímicas são finitas. O eletrocatalisador presente no eletrodo tem a função de elevar a velocidade das reações para minimizar os sobrepotenciais de ativação [2]. É justamente tentando reduzir as perdas de desempenho causadas pela polarização por ativação que estuda-se a confecção de eletrocatalisadores metálicos, buscando-se maior velocidade para a reação de redução do oxigênio (RRO). Já no caso da reação de oxidação do hidrogênio, não ocorrem perdas substanciais por sobrepotenciais de ativação, e o desenvolvimento de materiais para a catálise dessa reação justifica-se porque, na prática, o hidrogênio utilizado na célula pode ser proveniente da reforma catalítica, e dessa forma, estar contaminado por CO. Esta molécula é uma das espécies envenenadoras da superfície metálica quando platina é usada no anodo. Portanto, o que se busca neste caso, são materiais mais tolerantes ao CO do que a platina pura.

Existem vários tipos de células a combustível, que são classificadas em função do eletrólito utilizado e que podem ser utilizadas para diferentes tipos de aplicações. Podemos citar as células alcalinas (AFC), células de membrana de intercâmbio de prótons (PEMFC), células de ácido fosfórico (PAFC), células de carbonato fundido (MCFC) e células de óxidos sólidos (SOFC). As células de óxido sólido, carbonato fundido e ácido fosfórico trabalham em temperaturas mais elevadas, que variam entre 150 °C (PAFC) e 1000 °C (SOFC), e são destinadas principalmente a aplicações estacionárias. Já as células do tipo PEM e as células alcalinas visam aplicações em equipamentos eletroeletrônicos e veículos automotores, e trabalham em temperaturas menores, que giram em torno de 80 °C para as células PEM, e variam entre 70 e 120 °C para as células alcalinas [4, 5].

Por trabalharem em temperaturas mais baixas, as células PEM e as células alcalinas apresentam maiores desafios e interesse do ponto de vista da eletrocatalise,

visto que nessas temperaturas, são necessários metais nobres (como a platina) para realizar tanto a oxidação do hidrogênio, como a redução do oxigênio, sendo esta última reação mais crítica nas células do tipo PEM, pois a RRO apresenta cinética mais lenta em relação ao meio alcalino. Além do mais, há problemas de envenenamento do anodo por CO, que deve estar presente em uma concentração abaixo de 10 ppm para não prejudicar o desempenho da célula [1]. Sendo assim, é evidente a necessidade de estudar-se as reações que ocorrem nas células a combustível de baixas temperaturas, com o intuito de obter-se maior eficiência nos processos ali responsáveis pela geração de energia.

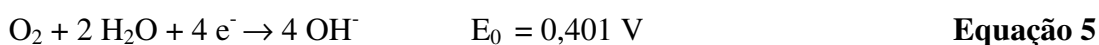
1.2 Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

A reação de redução de oxigênio (RRO) é considerada muito importante na eletrocatalise devido ao seu papel na conversão eletroquímica de energia, em diversos processos industriais e em corrosão [6]. Devido à sua complexidade cinética, a RRO continua sendo um desafio para os eletroquímicos. É uma reação extremamente lenta quando comparada com outras reações eletródicas, como a reação de oxidação do hidrogênio. Além do mais, a faixa de potencial na qual a reação ocorre situa-se em uma região de valores muito positivos, o que faz com que a maioria dos metais dissolva-se, ou forme óxidos passivos, que são cataliticamente inativos. Sendo assim, os catalisadores que podem ser utilizados para a RRO em meio ácido restringem-se a metais nobres.

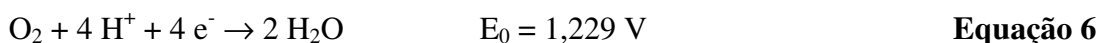
A RRO é uma reação multieletrônica que inclui diversas etapas elementares em seu mecanismo. Em soluções aquosas, esta reação pode seguir duas rotas globais, como mostrado nas Equações 5 a 12 [7]:

A. Rota direta via 4 elétrons:

Meio alcalino:

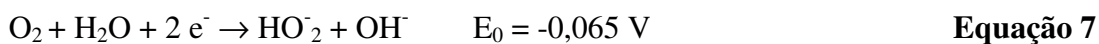


Meio ácido:

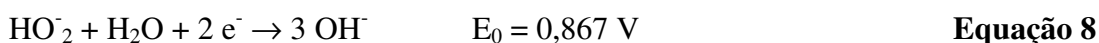


B. Rota via peróxido:

Meio alcalino:



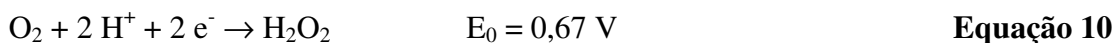
seguido pela reação de redução do íon peróxido.



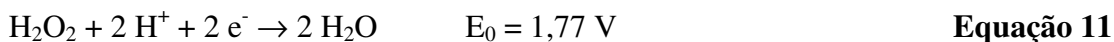
ou por uma reação de decomposição



Meio ácido:



seguido por



ou por



Os potenciais apresentados correspondem aos valores no estado padrão vs. eletrodo de referência de hidrogênio a 25 °C. Note-se que em meio alcalino a soma das Equações (7+8) ou (7+9) é equivalente a reação do mecanismo direto (Equação 5). Igualmente em meio ácido, a soma das Equações (10+11) ou (10+12) é equivalente à Equação 6.

A RRO via 4 elétrons, pode envolver uma série de etapas até que o O₂ seja reduzido a OH⁻ (meio alcalino) ou H₂O (meio ácido), sem que haja a ocorrência de peróxido em solução. Isso, no entanto, não significa que esse processo não envolva a produção de peróxido como intermediário, mas que caso ocorra essa produção, não há uma quantidade apreciável de peróxido que se desorva da superfície do catalisador, e

chegue ao seio da solução [8]. O mecanismo via quatro elétrons que envolve a produção de peróxido adsorvido, é conhecido como mecanismo em série. Já o mecanismo via quatro elétrons que não envolve produção de peróxido adsorvido como intermediário, é conhecido como mecanismo direto. Os mecanismos direto e em série, são indistinguíveis pela técnica do eletrodo disco-anel rotatório [6, 8].

Quando a RRO ocorre tanto via dois elétrons, como via quatro elétrons, dá-se o nome ao mecanismo de reação, de mecanismo paralelo. A extensão em que a reação via dois ou via quatro elétrons ocorre, depende da quantidade de peróxido gerado e da quantidade de peróxido que se dessorve da superfície do eletrodo. Isso, por sua vez, depende do tipo de sítio ativo em que o peróxido está adsorvido. Dois grupos de sítios podem existir, de maneira que a produção de H_2O_2 siga a mesma via, porém a quantidade de peróxido que se dessorve de cada grupo de sítio seja diferente. Se ocorre dessorção em um dos grupos de sítio, porém esta é muito lenta ou não é termodinamicamente favorecida no outro grupo, então diz-se que a RRO ocorre por meio de mecanismo paralelo [8].

Assim sendo, deve ficar claro que no mecanismo paralelo, parte da reação irá gerar H_2O_2 na superfície do eletrodo, porém este não irá se dessorver, e formará H_2O ao final do processo de redução. Outra parte do H_2O_2 gerado, no entanto, irá se dessorver da superfície do eletrodo e migrará para o seio da solução, podendo ser detectado pela técnica do eletrodo disco-anel rotatório. Já no mecanismo em série, o oxigênio tem dois caminhos possíveis a seguir: reduzir-se diretamente a H_2O , ou então passar pela etapa intermediária que envolve a formação de H_2O_2 , porém sem que ocorra a dessorção do peróxido gerado na superfície. O esquema mostrado na Figura 2 apresenta as possíveis rotas reacionais pelas quais o O_2 pode seguir [9].

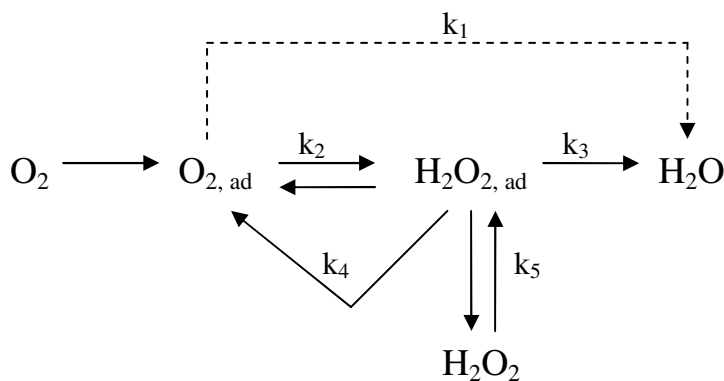
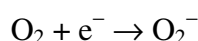


Figura 2: Esquema de rotas reacionais da RRO [9].

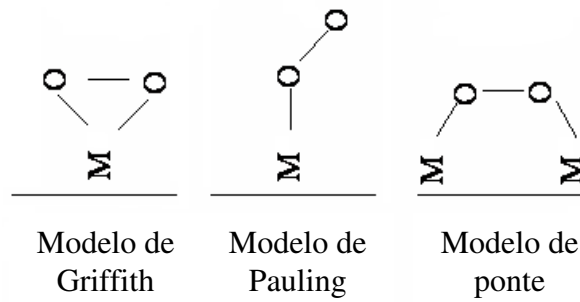
Apesar de uma quantidade significativa de questões relacionadas à interpretação das rotas de reação para a RRO em platina monocristalina ainda precisar ser esclarecida [10], estudos sugerem que o mecanismo em série via produção de intermediário H_2O_2 adsorvido, é o mecanismo de principal ocorrência em platina [11] e catalisadores bimetálicos a base de platina [12], o que pode ser considerado um caso especial do mecanismo geral, onde k_1 é aproximadamente zero. Ou seja, não há quebra da ligação O-O antes da formação de peróxido. Por outro lado, o peróxido pode ser em seguida reduzido totalmente a água (k_5 igual a zero), ou não (k_5 diferente de zero). Em ambos os casos, a etapa determinante da velocidade da reação é a adição do primeiro elétron ao O_2 adsorvido, para formar o radical superóxido [10], conforme mostrado na Equação 13.



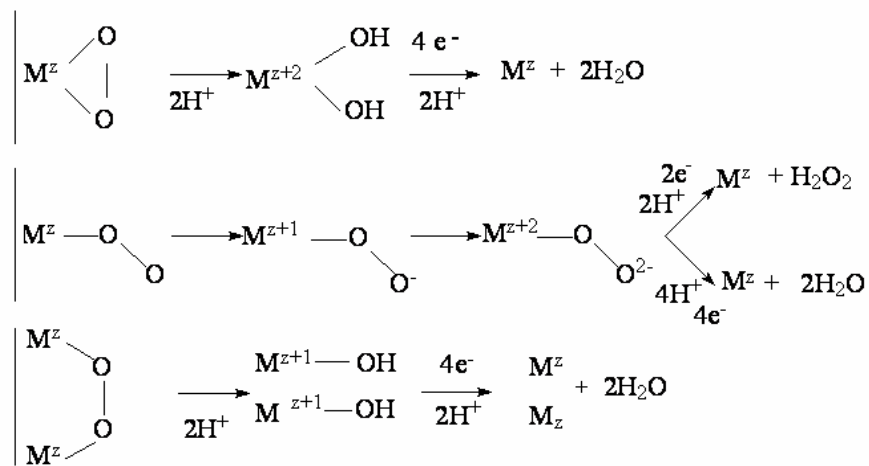
Equação 13

Como mencionado anteriormente, as reações via dois ou via quatro elétrons dependem dos sítios ativos nos quais o oxigênio se adsorve. Essa dependência, também ocorre em função da maneira como o O_2 se adsorve na superfície. A Figura 3 apresenta as prováveis maneiras de adsorção do O_2 nas superfícies metálicas, de acordo com os modelos de Griffith, Pauling e ponte (modelo proposto por Yeager, conforme mencionado por Adzic [6]). São apresentadas também, as rotas reacionais em cada caso de adsorção [8, 13]. É possível perceber, que se a adsorção segue os modelos de Griffith e ponte, o mecanismo de reação segue a via quatro elétrons. Se, no entanto, a adsorção ocorre segundo o modelo de Pauling, o mecanismo pode dar-se tanto via dois, como via quatro elétrons.

(a)



(b)



(c)

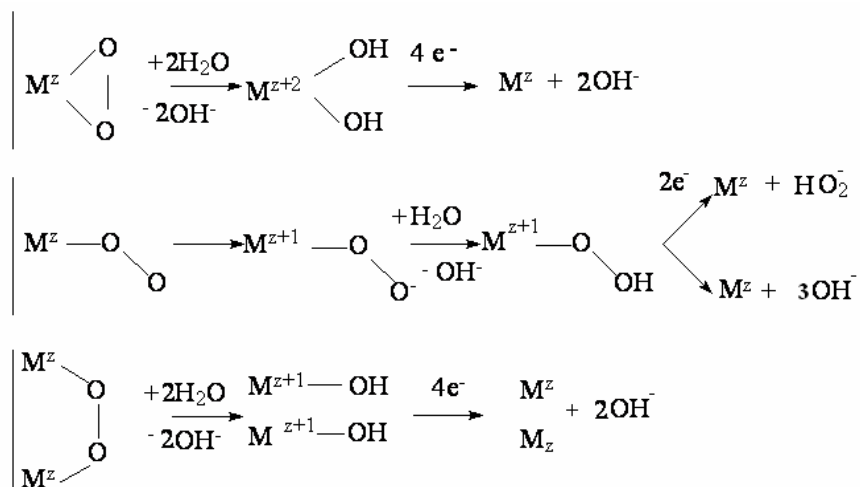


Figura 3: Modelos de adsorção da molécula de O₂ na superfície (a) e possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio ácido (b) e em meio alcalino (c) [8, 13].

Por ser uma reação lenta, a RRO é responsável por elevados sobrepotenciais na reação catódica das células a combustível, o que acarreta na diminuição do desempenho das mesmas. O metal puro que apresenta maior atividade para a RRO é a platina, que, além de apresentar um elevado custo, também mostra perdas razoáveis de atividade devido ao elevado sobrepotencial de reação. Por esse motivo, esforços vêm sendo realizados com a finalidade diminuir a carga de platina utilizada nas células a combustível. O aumento da atividade dos catalisadores vem sendo buscado também, por meio do desenvolvimento de catalisadores mistos de platina com outros metais, e inclusive, com tentativas de desenvolver catalisadores a base de outros metais menos custosos do que platina.

Ligas de metais de transição como V, Cr, Co, Ti e Ni, com platina mostraram atividades eletrocatalíticas para a RRO significativamente superior à platina pura em células a combustível de baixas temperaturas [14-24]. Essas ligas Pt-M, além de melhorarem o desempenho das células, também aumentam a resistência à coalescência e sinterização das nanopartículas nas condições de operação das células a combustível de ácido fosfórico e nas células de membrana trocadora de prótons (PEM).

O ganho de atividade observado com o uso de catalisadores de ligas de platina vem sendo explicado por fatores geométricos (diminuição da distância das ligações Pt-Pt) [14], dissolução de componentes da liga mais propensos a oxidação [17], mudanças na estrutura da superfície [18], ou fatores eletrônicos [21]. Além disso, há também o tamanho das partículas da liga, que influencia na atividade eletrocatalítica para a RRO [25]. Tem sido observado que em partículas nanométricas, o aumento do tamanho das partículas do catalisador é responsável pelo aumento da atividade para a RRO [25, 26]. Esse aumento de atividade catalítica é atribuído à menor quantidade de OH adsorvido na superfície dos catalisadores, devido a alterações na ocupação da banda d, relacionadas às mudanças no tamanho das partículas, como mostrado em estudos prévios [27-29].

Antolini e colaboradores [30] estudaram a RRO em catalisadores de Pt-Co suportados em carbono, e correlacionaram os tamanhos de cristalitos, e a vacância (obtida por análise de XANES) no orbital 5d da platina, com as atividades dos eletrocatalisadores para a RRO. Foi observado que, apesar da atividade dos catalisadores não poder ser racionalizada em função da quantidade de cobalto presente nas amostras, das distâncias Pt-Pt, ou dos tamanhos dos cristalitos, a atividade pode ser

relacionada à adsorção de grupos OH⁻ na platina, que é responsável pela redução do desempenho do catalisador. Foi observado que tanto o aumento do tamanho dos cristalitos, como o aumento da quantidade de cobalto presente nas ligas, foram responsáveis pela diminuição na quantidade de OH⁻ adsorvido na platina, e portanto, pelo aumento da atividade dos catalisadores. Esses efeitos foram avaliados quantitativamente por meio da integração das intensidades relativas dos espectros de XANES na borda L₃ da platina, onde o aumento da magnitude é consequência do aumento da vacância da banda d, que surge em altos potenciais (1,1 V vs. ERH) devido à adsorção de grupos OH⁻ nos átomos da superfície da platina. Consequentemente foi possível estabelecer uma relação linear entre a atividade para a RRO medida em 0,9 V vs. ERH, e a integração das intensidades relativas na borda L₃ da platina nos espectros de XANES. Min e colaboradores [22] estudaram efeitos de tamanho de partícula e de formação de liga, em catalisadores a base de platina. Foi possível estabelecer relações de atividade específica dos catalisadores, tanto com a área superficial da platina, como com as distâncias interatômicas entre os átomos de platina.

Estruturas eletrônicas de camadas metálicas sobre um substrato metálico podem alterar significativamente as propriedades catalíticas do material. Nørskóv e colaboradores correlacionaram a atividade catalítica de superfícies metálicas com suas respectivas características eletrônicas (representadas pelas energias do centro de banda d, no modelo por eles desenvolvido). Esse modelo vem sendo utilizado para explicar a atividade catalítica e o comportamento eletroquímico de superfícies sujeitas a tensões, e em camadas de metais sobre substratos metálicos [31-37]. Os estudos de DFT (*Density Functional Theory*) realizados por Nørskóv e colaboradores [38] têm proporcionado um melhor entendimento acerca das alterações das atividades dos diversos catalisadores para a catálise heterogênea. Um dos principais conceitos utilizados para entender essas alterações, consiste no centro da banda d (ϵ_d) do metal catalisador, e nas consequências da alteração da posição do nível de energia desse centro de banda.

O adsorbato, ao interagir com a superfície do metal, provoca a formação de orbitais ligantes e anti-ligantes. Se o ϵ_d do metal apresenta um alto nível de energia, então os orbitais anti-ligantes tendem a se formar acima do nível de Fermi, e permanecem vazios, estabilizando a ligação metal-adsorbato. Mas se o ϵ_d encontra-se em um nível de energia mais baixo, uma maior quantidade de orbitais anti-ligantes

permanecem abaixo do nível de Fermi, e portanto, preenchidos por elétrons, o que desestabiliza a interação entre a superfície do catalisador e o adsorbato.

Os principais efeitos que podem provocar alterações em ϵ_d são efeitos eletrônicos e geométricos. Os efeitos eletrônicos são devidos a interação com outros metais (formação de liga, ou formação de monocamada sobre outros metais), ou diferentes adsorbatos, que influenciam na posição do ϵ_d do metal. Já os efeitos geométricos, envolvem a relação entre ϵ_d e propriedades da superfície metálica como tensões, faces cristalográficas expostas, degraus e defeitos, tamanhos de partículas, e alterações de parâmetros de rede da superfície metálica.

Quando a superfície do catalisador sofre tensões compressivas ou expansivas (tensões de estiramento), a sobreposição entre os orbitais d de átomos metálicos em sítios vizinhos pode aumentar ou diminuir, provocando alargamento ou compressão da banda d. Sendo assim, as tensões compressivas e expansivas causam alterações na posição de ϵ_d para níveis de energia mais baixos e mais altos respectivamente. Portanto, o aumento do parâmetro de rede do metal (tensão expansiva), acarreta na compressão dos orbitais d do mesmo, o que leva a um aumento da energia de ϵ_d , como ilustra a 4.

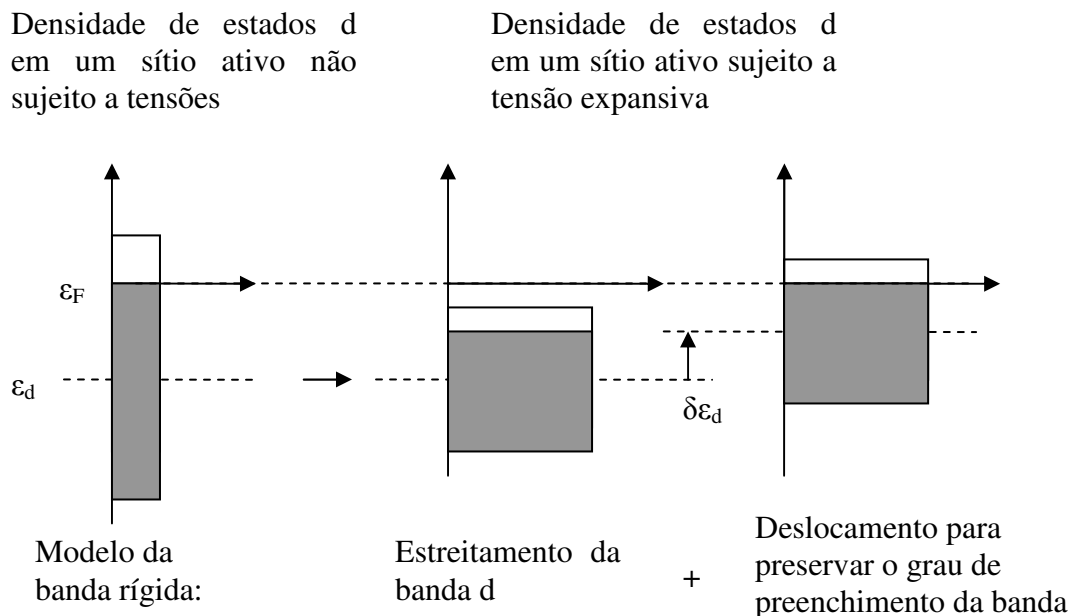


Figura 4: Ilustração do efeito de tensão expansiva na energia do centro da banda d. O aumento do parâmetro de rede provoca uma menor sobreposição dos orbitais d (estreitamento da banda d), e para manter fixo o número de elétrons d, ocorre o aumento da energia dos orbitais d. Na Figura, ϵ_F corresponde à energia do nível de Fermi, ϵ_d corresponde à energia do centro da banda d, e $\delta \epsilon_d$ corresponde à diferença das energias do centro da banda d antes e após a consideração do efeito de tensão expansiva [31].

Em diferentes faces cristalográficas, a reatividade e força de adsorção para um mesmo adsorbato também sofre variações. Além desse fator, a presença de degraus e defeitos é responsável por causar mudanças no número de coordenação dos adsorbatos, alterando assim a reatividade entre o adsorbato e a superfície metálica. Quanto menor é o número de coordenação do átomo metálico da superfície, menor é a largura da banda d , e conseqüentemente, maior é a energia de ϵ_d .

A reatividade de nanopartículas metálicas também sofre influência da maior quantidade de defeitos, degraus e quinas [39], que no caso das nanopartículas, estão presentes em grande quantidade. Átomos metálicos com maior número de coordenação (localizados em faces cristalográficas planas) apresentam menor ϵ_d , e conseqüentemente, formam ligações mais fracas com o adsorbato. No entanto, quanto menor a partícula, maior é a quantidade de defeitos, degraus e quinas, ou seja, há uma maior quantidade de átomos com baixo número de coordenação, o que leva a uma elevação do ϵ_d . Sendo assim, partículas menores apresentam tendência à formação de ligações mais fortes com o adsorbato [40].

A formação de liga é outro fator extremamente importante que influencia a reatividade das superfícies metálicas. Estudos de DFT realizados para monocamadas de um metal sobre outro, ou para camadas mistas de dois metais, mostraram que podem ocorrer variações no ϵ_d devido aos efeitos eletrônicos oriundos da interação entre os orbitais d de ambos os metais, de modo a aumentar ou diminuir a atividade catalítica dessas superfícies metálicas (efeito ligante) [31, 40]. Efeitos de tensão compressiva e expansiva também ocorrem devido à interação dos diferentes metais, contribuindo para variações no ϵ_d . Foi observado, por exemplo, que monocamadas de Pd sobre Ru(0001) e PdFe(111) apresentam baixos valores de ϵ_d , indicando fraca interação com o oxigênio [41]. Por outro lado, monocamadas de Pd sobre Au(111) apresentam um alto ϵ_d , e portanto, forte interação com o oxigênio.

A força de interação entre a superfície metálica e a molécula de oxigênio, bem como os intermediários da RRO, tem fundamental importância para a atividade da superfície metálica na reação de redução do oxigênio. Como visto anteriormente, a transferência de quatro elétrons na RRO em metais da família da platina, pode ocorrer tanto pelo mecanismo direto, como pelo mecanismo em série. A transferência do primeiro elétron à molécula de oxigênio adsorvida é a etapa determinante da velocidade

da reação [6, 42]. Quanto mais forte é a interação metal-O, mais fácil é a quebra da ligação O-O.

Outra etapa importante é a saída dos intermediários adsorvidos (geralmente O^{2-} e OH^-), formados após a ruptura da ligação O-O, que é favorecida por uma interação fraca entre metal-O, de modo a restar maior quantidade de sítios ativos livres, a fim de que mais moléculas de O_2 possam sofrer redução. Portanto, seguindo o princípio de Sabatier [42], um bom catalisador para a RRO deve exibir uma interação metal-O moderada.

Assim sendo, não é esperado que camadas de Pd sobre Ru(0001) e PdFe(111) sejam muito ativas para a RRO, devido à sua baixa cinética na etapa determinante da reação (primeira transferência eletrônica). Por outro lado, catalisadores de Pd e monocamadas de Pd sobre Au(111) ligam-se aos produtos da RRO muito fortemente, o que torna difícil a dessorção dos mesmos. Além disso, o atraso na dessorção dos grupos O^{2-} e OH^- também leva ao bloqueio de sítios ativos da superfície do catalisador, impedindo a adsorção de novas moléculas de O_2 [43]. Shao e colaboradores [43] mostraram resultados de DFT para uma monocamada de paládio sobre superfícies de Pd₃Fe(111) e PdFe(111), comparados com resultados experimentais para diversos catalisadores. Com os resultados experimentais e os calculados, foi construída uma curva do tipo vulcão, de densidades de corrente a 0,8 V versus força de adsorção do O_2 na superfície. Os cálculos previram maior atividade para a monocamada de Pd sobre Pd₃Fe(111), que apresentou força de ligação metal-O intermediária. Dentre os catalisadores testados experimentalmente, a maior atividade foi obtida pelo catalisador com monocamada de platina sobre Pd(111). Esses resultados corroboram a argumentação de que a atividade para a RRO é uma combinação entre a força de ligação da molécula de O_2 com a superfície, e a força de ligação dos produtos da RRO com a superfície.

Diversos estudos têm sido realizados com catalisadores constituídos por platina e paládio, tanto em monocristais de diversos metais recobertos por monocamadas de paládio [44, 45, 10], como também em monocristais recobertos por monocamadas de platina [46, 47]. Também têm sido estudados catalisadores nanoparticulados suportados em carbono [46, 48]. Catalisadores constituídos por monocamada de paládio sobre Pt(111) chegaram a mostrar resultados experimentais de atividade inferiores à Pt(111) pura em meio ácido [44, 45], porém demonstraram também resultados superiores à Pt(111) em meio alcalino [10]. Foram observadas também, maiores atividades para

monocamadas de platina sobre Pd(111) em relação a Pt(111) [46, 47]. Resultados para monocamadas de platina sobre paládio nanoparticulado suportado em carbono, também têm demonstrado atividades ligeiramente superiores a catalisadores nanoparticulados de platina suportados em carbono [46]. Também foi observado que nanopartículas formadas por ligas de platina-paládio chegaram a apresentar atividade para a RRO superior à atividade da platina suportada em carbono [48]. Estudos de DFT para clusters constituídos por esses dois metais também mostram a viabilidade de utilização de materiais constituídos por ambos platina e paládio com o intuito de obter-se catalisadores mais ativos para a RRO [49].

Zhang e colaboradores [47] realizaram estudos de RRO em catalisadores constituídos por monocamadas de platina sobre superfícies monocristalinas de Ru(0001), Rh(111), Ir(111), Au(111), Pd(111), e compararam com resultados para Pt(111). Foi verificado que as monocamadas de platina sobre Ru(0001), Rh(111) e Ir(111) estão sujeitas a tensões compressivas, enquanto a monocamada de platina sobre Au(111) sofre tensão expansiva. Foi observado também que as posições do ϵ_d das monocamadas de platina não se correlacionaram estritamente com as tensões às quais estavam sujeitas as monocamadas, pois a posição do ϵ_d é dependente tanto das tensões (efeito geométrico), como da interação entre a monocamada de platina, e o metal utilizado como substrato (efeito ligante) [31].

Ao traçar-se o gráfico de densidade de corrente versus ϵ_d (Figura 5), foi obtida uma curva do tipo vulcão, onde o material Pt/Pd(111) apresentou a maior atividade para a RRO, seguido pela Pt(111). Foram traçadas no mesmo gráfico, curvas da energia de ligação metal-oxigênio versus ϵ_d . Foi notado que o ϵ_d do material Pt/Au(111) era o maior dentre os materiais estudados, sendo maior também a energia de ligação metal-O nesse caso. Já os catalisadores Pt/Ir(111), Pt/Ru(0001) e Pt/Rh(111) mostraram as menores energias de ϵ_d , apresentando também as menores energias de ligação metal-O. Os materiais Pt(111) e Pt/Pd(111) apresentaram valores intermediários de ϵ_d , mostrando também valores intermediários de energia de ligação metal-O. No entanto, a comparação entre as energias de ligação metal-O entre Pt(111) e Pt/Pd(111) mostra que, apesar de apresentar um ϵ_d ligeiramente mais elevado, o catalisador Pt/Pd(111) exhibe menor energia de ligação com o átomo de oxigênio, o que favorece a eletrocatalise da RRO nesse catalisador [47].

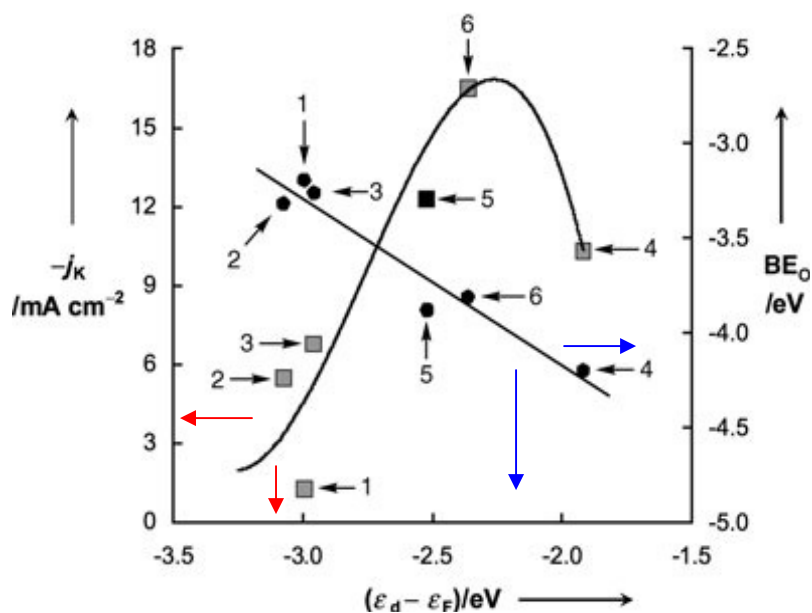
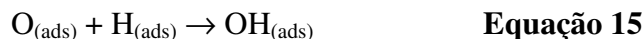
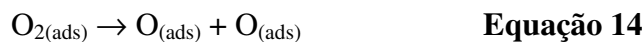


Figura 5: Correntes cinéticas (j_k ; quadrados) da RRO a 0,8 V em monocamadas de platina suportadas em diferentes superfícies monocristalinas em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} . E energias de ligação metal-O calculadas (BE_o ; círculos) em função do centro de banda d calculado ($\epsilon_d - \epsilon_F$; relativo ao nível de Fermi) das respectivas monocamadas de platina. Legenda: 1. $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Ru}(0001)$, 2. $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Ir}(111)$, 3. $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Rh}(111)$, 4. $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Au}(111)$, 5. $\text{Pt}(111)$, 6. $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Pd}(111)$ [47]. As setas azul e vermelha indicam as coordenadas referentes a cada curva.

Com o intuito de interpretar resultados experimentais de atividade para a RRO nas monocamadas de platina, foram realizados cálculos adicionais de DFT [47] para estudar a termoquímica e a cinética de duas etapas elementares representativas da RRO (Equação 14 e Equação 15) em $\text{Pt}/\text{Au}(111)$, $\text{Pt}(111)$, $\text{Pt}/\text{Pd}(111)$ e $\text{Pt}/\text{Ir}(111)$.



Essas duas reações foram escolhidas pelo fato da dissociação do O_2 poder ser representada pela etapa de quebra da ligação O-O, enquanto a hidrogenação do átomo de oxigênio pode ser representada pela formação da ligação O-H, sendo ambas etapas elementares relevantes na RRO.

A Figura 6 apresenta o gráfico das correntes cinéticas medidas, e das energias de ativação (E_a) das etapas elementares (Equações 14 e 15) calculadas, em função da

energia de ligação de cada um dos catalisadores estudados, com o átomo de oxigênio [47].

A energia de ativação da dissociação do O_2 é menor para Pt/Au(111), e maior para Pt/Ir(111). Já a energia de ativação da reação de hidrogenação segue a tendência oposta. Pt(111) apresenta energia de ativação próxima ao cruzamento de ambas as energias de ativação das Equações 14 e 15. O catalisador de Pt/Pd(111) encontra-se ainda mais próximo desse cruzamento, sendo também o material que apresenta maior atividade para a RRO, dentre os materiais estudados. Essa atividade mostrou-se superior até mesmo à atividade da Pt(111) [47].

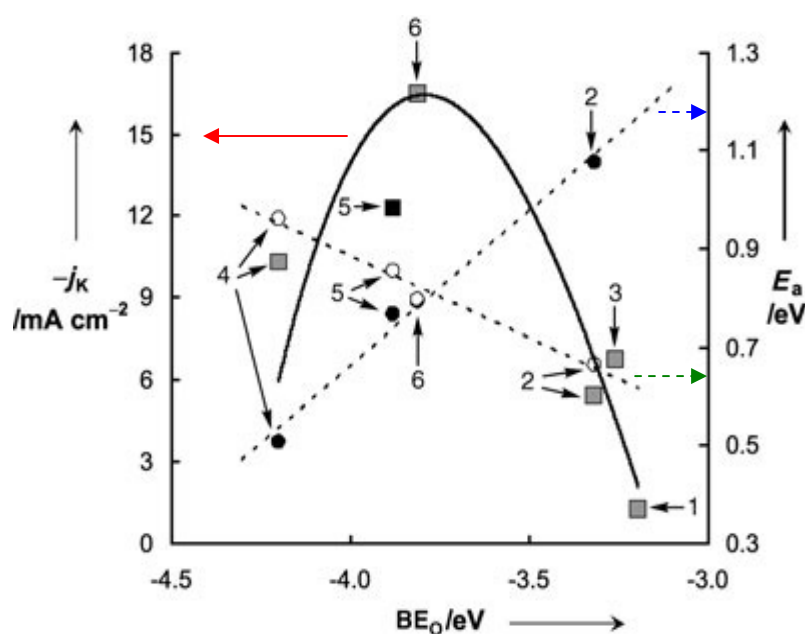


Figura 6: Correntes cinéticas (j_k ; quadrados) da RRO a 0,8 V em monocamadas de platina suportadas em diferentes superfícies monocristalinas em solução de $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} . Energias de ativação para a dissociação do O_2 (círculos preenchidos) e formação de OH^- (círculos não preenchidos) sobre $Pt_{ML}/Au(111)$, $Pt(111)$, $Pt_{ML}/Pd(111)$ e $Pt_{ML}/Ir(111)$, em função da energia de ligação metal-O calculada (BE_o). Legenda: 1. $Pt_{ML}/Ru(0001)$, 2. $Pt_{ML}/Ir(111)$, 3. $Pt_{ML}/Rh(111)$, 4. $Pt_{ML}/Au(111)$, 5. $Pt(111)$, 6. $Pt_{ML}/Pd(111)$ [47]. As setas azul, verde e vermelha indicam a coordenada vertical referente a cada curva.

Experimentalmente foi observado que a atividade catalítica superior para a RRO está associada à menor cobertura do metal catalisador por grupos OH^- [46], que pode ser explicado de acordo com os resultados de DFT obtidos, como originado pelo aumento da taxa de hidrogenação dos grupos OH^- , que devem seguir uma tendência semelhante às taxas de hidrogenação dos grupos O^{2-} estudados por DFT. Além disso, resultados de voltametria e de XANES [46] foram capazes de identificar um deslocamento da adsorção de grupos OH^- em Pt/Pd(111) para potenciais mais positivos do que em

Pt(111), fato que foi atribuído ao aumento da interação repulsiva dos grupos OH⁻ em Pt/Pd(111) comparados com Pt(111) pura.

Assim sendo, tudo indica que catalisadores constituídos por platina e paládio possam ser boas opções para a eletrocatalise da RRO, o que justifica o presente trabalho.

1.3 Objetivos

Embora existam muitos trabalhos realizados e a diversidade de catalisadores desenvolvidos para a RRO seja grande, esta reação ainda permanece um desafio para os eletroquímicos, devido às perdas provocadas por seu alto sobrepotencial de ativação. Diante do quadro apresentado, é evidente a potencial aplicação de catalisadores a base de platina e paládio para o cátodo de células a combustível.

Os objetivos deste trabalho consistiram na busca por eletrocatalisadores constituídos por platina e paládio dispersos em carbono, mais ativos para a RRO. Buscou-se, também, relacionar as diferenças entre as atividades dos catalisadores estudados, com as características eletrônicas e estruturais de cada material.

Capítulo II

2 Parte Experimental

2.1 Preparação dos eletrocatalisadores dispersos em carbono pelo método do ácido Fórmico.

A síntese dos catalisadores de Pt e Pt-Pd 3:1 suportados em carbono Vulcan (XC-72R tratado a 850 °C em atmosfera de Argônio) com 20 wt. % metal/C foi realizada utilizando-se ácido hexacloroplatínico e cloreto de paládio como precursores, e ácido fórmico 2 mol L⁻¹ como agente redutor. A reação foi processada a 80 °C adicionando-se gota-a-gota por duas horas a solução contendo cloreto de paládio e ácido hexacloroplatínico a uma suspensão contendo pó de carbono e ácido fórmico sob agitação, preparada suspendendo pó de carbono e diluindo-se ácido fórmico em água ultrapura (Milli-Q) em ultra-som por 2 minutos [50]. Após a síntese, levou-se novamente a solução ao ultra-som por 2 minutos, filtrou-se a suspensão e secou-se o eletrocatalisador em estufa a 75 °C.

2.2 Preparação dos eletrocatalisadores dispersos em carbono pelo método da impregnação.

Foram obtidos catalisadores por meio de impregnação dos materiais de Pt e Pd suportados em carbono obtidos comercialmente da E-TEK. Para tanto, foram utilizados os materiais comerciais da E-TEK Inc., formados por platina dispersa em carbono Vulcan (XC-72R) (20% em massa) (representado por Pt E-TEK) e paládio disperso em carbono Vulcan (XC-72R) (20% em massa) (representado por Pd E-TEK). Impregnou-se Pt E-TEK com uma solução de cloreto de paládio de forma a obter a razão molar Pt/Pd de 3:1. Da mesma maneira, impregnou-se Pd E-TEK com uma solução de ácido hexacloroplatínico de modo a obter a razão molar Pt/Pd de 1:3. As suspensões obtidas foram levadas ao ultra-som por dois minutos e, em seguida, foram secas em “banho

maria”. Os pós resultantes foram tratados em um forno tubular (MAITEC) a 100 °C por 1 h em atmosfera de argônio e, logo em seguida, aquecidos a 300 °C por mais 30 minutos em atmosfera de hidrogênio.

2.3 Caracterização Física

2.3.1 EDX

A composição dos catalisadores foi estimada por meio da técnica de energia dispersiva de raios X (EDX) em um microscópio de varredura de elétrons LEO, 440 SEM-EDX (Leica-Zeiss, DSM-960) com um microanalisador (Link Analytical QX 2000), tendo SiLi como detector, e usando um feixe de elétrons com 20 keV de energia.

2.3.2 Difração de Raios X (XRD)

Os experimentos de difração de raios X foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha de XPD, usando a radiação $K\alpha$ do cobre, cujo valor foi de 1,5414 Å. As medidas foram realizadas para 2θ entre 26° e 110°, e o valor do passo utilizado foi de 2θ igual a 0,35°. O parâmetro de rede foi calculado com o programa REDE93, utilizando o método dos mínimos quadrados [51]. O valor do comprimento de onda refinado utilizado nos cálculos foi 1,5418 Å. O tamanho dos cristalitos foi calculado com a equação de Scherrer (Equação 16), usando o pico (220) dos catalisadores.

$$d = k \lambda / (B \cos\theta) \quad \text{Equação 16}$$

Onde d é o diâmetro do cristalito em Å, k é um coeficiente de simetria dos cristalitos (tomado como 0,9, considerando os cristalitos com simetria esférica), B é a largura a meia altura do pico de difração em radianos, e θ é o valor do ângulo no ponto de máximo do pico (220) em 2θ , dividido por dois. Foi utilizado o pico (220) na determinação dos diâmetros dos cristalitos, por ser esse um pico bem definido, e encontrar-se isolado dos demais, não apresentando contribuições significativas dos

outros picos observados no difratograma. Além do mais, o pico (220) está suficientemente afastado do pico de difração do carbono, sofrendo pouca influência pelo mesmo.

A difração de raios X do material Pd/C da E-TEK foi realizada posteriormente em um difratômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV e foi conduzida em um intervalo de 2θ entre 20° e 110° , utilizando-se a radiação $K\alpha$ do cobre. O passo utilizado foi de $0,03^\circ$, permanecendo-se 20 segundos em cada ponto para a aquisição dos dados.

2.3.3 Absorção de Raios X (XAS)

As características eletrônicas dos átomos de Pt nos materiais eletrocatalisadores foram estudadas por XAS *in situ* (*X-ray absorption spectroscopy*) na região de XANES (*X-ray absorption near edge structure*). As medidas foram feitas na borda de absorção L_3 da platina, usando uma célula espectroeletroquímica apropriada [52]. A absorção na borda L_3 da Pt (11564 eV) inicia-se com a transição eletrônica $2 p_{3/2} - 5d$ e a área do pico de absorção ou linha branca, localizado em 5 eV é diretamente relacionada à ocupação dos estados eletrônicos 5d. Quanto maior a absorção, menor é a ocupação e vice-versa.

Os eletrodos de trabalho foram obtidos da seguinte maneira: foi feita uma suspensão com cada um dos eletrocatalisadores em Nafion (*ca.* 35 % em massa), água e álcool isopropílico. Após secagem da suspensão, o material obtido foi prensado em tecido de carbono, de modo a obter eletrodos com cerca de 7 mg cm^{-2} de Pt. Foi utilizado um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e uma tela de platina como contra-eletrodo. O contra-eletrodo foi cortado no centro, de modo a permitir a livre passagem do feixe de raios X. O eletrólito utilizado na célula foi uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico. As medidas foram realizadas em diversos potenciais aplicados no eletrodo de trabalho.

Todos os experimentos foram conduzidos na linha de XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O sistema de aquisição de dados para o XAS foi composto por três detectores de ionização (incidência I_0 , transmitido I_t , referência I_r). O canal de referência foi empregado primeiramente para a calibração interna da posição da borda usando uma folha do metal puro. Nitrogênio foi usado nas câmaras I_0 , I_t e I_r .

Os programas utilizados para a análise dos dados de XAS foram os pertencentes ao pacote WinXAS [53]. A análise dos dados foi feita de acordo com os procedimentos descritos em detalhes na literatura [54, 55]. Os espectros de XANES foram corrigidos pelo background e normalizados, ajustando-se os dados da pré-borda (de -60 até -20 eV abaixo da borda) a uma fórmula linear, e a pós-borda a uma função do segundo grau. Em seguida, foi realizada a extrapolação e subtração do background no intervalo de energia de interesse. Depois disso, os espectros foram calibrados em relação à posição da borda usando o método da segunda derivada para a determinação do ponto de inflexão na região da borda de absorção, para os dados obtidos no canal de referência.

2.4 Experimentos Eletroquímicos

Na realização das medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de um compartimento. Uma tela de platina de 2 cm^2 foi usada como contra-eletródo, e um eletródo reversível de hidrogênio (ERH) como referência. O eletródo de referência foi colocado em uma camisa de vidro (contendo um fio de platina na ponta), de modo a separá-lo do eletrólito do restante da célula. Os experimentos foram conduzidos em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ (voltametrias cíclicas e curvas de polarização), ou em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 50 mmol L^{-1} (deposição em regime de subtensão - UPD). As soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir de reagentes de alta pureza e água deionizada em um sistema Milli-Q (Millipore). O eletrólito foi desaerado com N_2 para realização das voltametrias cíclicas e obtenção das curvas de UPD (*Underpotential deposition* ou deposição em regime de subtensão), ou saturado com O_2 para obtenção das curvas de polarização. O eletródo de trabalho consistiu na camada catalítica do eletrocatalisador de interesse depositada sobre um eletródo disco-rotatório de carbono vítreo de 5 mm de diâmetro ($0,196\text{ cm}^2$) polido.

Para a preparação da camada catalítica [56] dos eletrocatalisadores no eletródo de trabalho foi feita uma suspensão aquosa de 1 mg mL^{-1} de catalisador em água pura (Milli-Q) e isopropanol por dispersão com ultra-som. Uma alíquota de $28\text{ }\mu\text{L}$ da suspensão foi pipetada e colocada sobre a superfície do substrato de carbono vítreo, seguida por evaporação do solvente em baixo vácuo em um dessecador, resultando em uma carga de metal de $28\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$.

Para garantir a reprodutibilidade dos experimentos foi necessário obter uma camada ultrafina homogênea. Nestas condições foram realizadas repetidamente voltametrias cíclicas (cerca de 30 ciclos) a 100 mV s^{-1} , entre os potenciais de 0,05 V e 1,20 V versus ERH (Eletrodo reversível de hidrogênio), após desaerar a solução com nitrogênio, até atingir a estabilidade dos catalisadores, de forma a obter reprodutibilidade entre os voltamogramas. Adicionalmente, para normalização da área eletroativa dos catalisadores foi utilizada a deposição de cobre em regime de subtensão (UPD) na superfície dos mesmos. Foi utilizada também a área determinada pela região de dessorção de hidrogênio da superfície dos catalisadores, obtida nos voltamogramas. Tanto os voltamogramas como as curvas de UPD utilizadas para a normalização da área eletroativa, foram realizados a 10 mV s^{-1} .

Depois disso, uma alíquota de 20 μL de solução 0,05 % em massa (1:1 água:isopropanol) de Nafion é colocada sobre a camada catalítica para a fixação do material catalisador, seguida por evaporação do solvente em dessecador.

Com o objetivo de investigar o desempenho dos materiais sintetizados para a reação de redução do oxigênio, foram realizados experimentos de voltametria cíclica e curvas de polarização de estado estacionário, utilizando-se os eletrodos de camada ultrafina na configuração de eletrodo rotatório.

As curvas de polarização foram obtidas em várias velocidades de rotação do eletrodo rotatório. Os pontos foram obtidos em intervalos de 20 mV, sendo que em cada ponto o potencial permaneceu constante por 30 segundos, para então medir-se a corrente gerada. As medidas eletroquímicas foram conduzidas em um potenciostato AUTOLAB (PGSTAT 30).

As cargas utilizadas nos cálculos das áreas eletroativas correspondem a $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ para o cobre reduzido na superfície dos catalisadores [57], e $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ no caso do hidrogênio [58]. Foram realizadas também, curvas de polarização de estado estacionário da maneira como descrita acima, para um eletrodo rotatório de platina lisa de área $0,282 \text{ cm}^2$.

Com o intuito de verificar a contribuição da queda ôhmica nas correntes medidas nos experimentos eletroquímicos, foram obtidas curvas de polarização com interrupção de corrente em um potenciostato SOLARTRON SI 1287, as quais foram comparadas com curvas obtidas sem interrupção de corrente. O princípio do método de correção de queda ôhmica por meio da interrupção de corrente consiste em uma resposta voltamétrica instantânea da célula a uma interrupção na circulação de corrente pela

mesma. Assim sendo, o termo $I R$ (corrente multiplicada pela resistência do sistema eletroquímico) vai instantaneamente a zero ao interromper-se a passagem de corrente, e a célula recupera o valor do potencial correspondente à queda ôhmica instantaneamente [59]. As curvas de polarização foram obtidas com varredura a 10 mV s^{-1} para várias velocidades de rotação do eletrodo de trabalho, e ponto a ponto na velocidade de rotação de 1600 rpm. Ambas as medidas com e sem interrupção de corrente foram realizadas para uma mesma camada catalítica, constituída pelo material Pt/C da E-TEK.

2.5 Nomenclatura a ser utilizada

Visando facilitar a menção aos eletrocatalisadores estudados, será adotada de agora em diante uma nomenclatura específica para cada um deles.

1. Pt E-TEK - Platina suportada em carbono (material comercial da E-TEK).
2. Pd E-TEK - Paládio suportado em carbono (material comercial da E-TEK).
3. Pt MAF - Platina suportada em carbono sintetizada pelo método do ácido fórmico.
4. Pt-Pd MAF - Pt-Pd 3:1 suportado em carbono sintetizado pelo método do ácido fórmico.
5. Pt E-TEK(3)-Pd - Paládio impregnado em Pt E-TEK na proporção 1:3.
6. Pd E-TEK(3)-Pt - Platina impregnada em Pd E-TEK na proporção 1:3.

Capítulo III

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização por Difratoimetria de Raios X

Os difratogramas de raios X são apresentados na Figura 7. Por serem os picos de difração da platina e do paládio muito próximos, torna-se difícil a observação visual de algum deslocamento nos picos dos catalisadores constituídos por ambos, em relação aos picos dos catalisadores puros. No entanto, nota-se que os picos apresentados pelos difratogramas dos materiais Pd E-TEK(3)-Pt, e Pt E-TEK(3)-Pd, são mais estreitos e mais intensos do que os picos dos difratogramas dos demais materiais, evidenciando cristallitos maiores. Este fato já era esperado, pois estes materiais foram submetidos ao tratamento térmico, como mencionado anteriormente. Além disso, observa-se que dentre esses dois catalisadores, o Pt E-TEK(3)-Pd apresenta os picos mais estreitos e intensos.

Os valores dos tamanhos dos cristallitos calculados para os diversos materiais, encontram-se na Tabela 1. Esses valores foram determinados a partir da aplicação da equação de Scherrer (Equação 16) nos picos (220) dos materiais. A Tabela 2 apresenta os valores calculados de parâmetros de rede a partir dos difratogramas de cada material. Nota-se que os parâmetros de rede dos materiais Pt-Pd MAF, Pt E-TEK(3)-Pd e Pd E-TEK(3)-Pt encontram-se entre os valores dos parâmetros de rede da platina e do paládio. No entanto, por serem os picos de difração desses metais muito próximos, é difícil a distinção entre um material onde há formação de liga, e onde há somente uma mistura de ambos os metais sem ocorrência de liga (solução sólida).

Tabela 1: Diâmetros de cristalitos obtidos por meio da aplicação da equação de Scherrer nos resultados de difratometria de raios X para os diversos eletrocatalisadores estudados.

Material	d (nm)
Pt E-TEK	2,68
Pt MAF	2,98
Pd E-TEK	3,95
Pt-Pd MAF	3,53
Pt E-TEK(3)-Pd	28,13
Pd E-TEK(3)-Pt	9,19

Tabela 2: Parâmetros de rede dos diversos eletrocatalisadores estudados, obtidos por difratometria de raios X.

Material	Parâmetros de rede	Desvio padrão
Pt JCPDS	3.9231	
Pt E-TEK	3.915	0.00304
Pt MAF	3.924	0.00276
Pt-Pd MAF	3.910	0.00322
Pt E-TEK(3)-Pd	3.912	0.00162
Pd E-TEK(3)-Pt	3.897	0.00063
Pd E-TEK	3.892	0.00043
Pd JCPDS	3.8898	

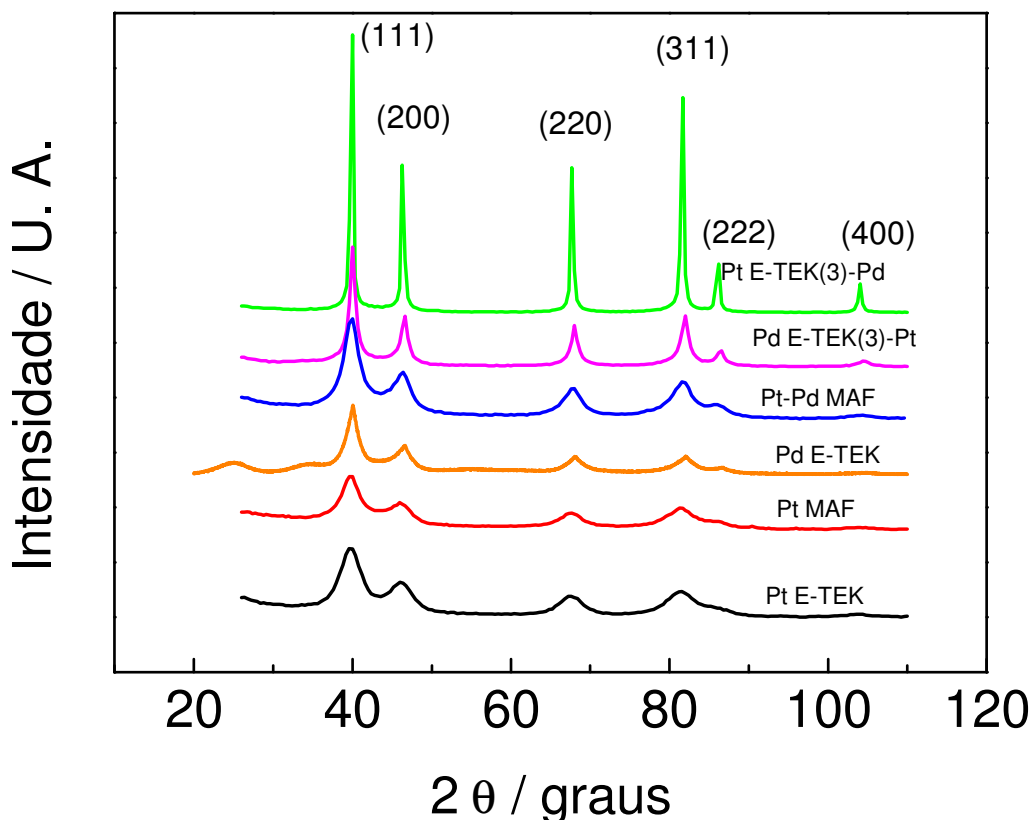


Figura 7: Difratogramas de raios X para os diversos eletrocatalisadores estudados.

3.2 Caracterização por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A Tabela 3 apresenta os resultados calculados a partir das análises de EDX das amostras Pt-Pd MAF, Pt E-TEK(3)-Pd e Pd E-TEK(3)-Pt. Observa-se que as proporções entre platina e paládio dos materiais sintetizados estão relativamente próximas das proporções nominais dos mesmos. No entanto, essa proximidade pode não ser tão real no caso da amostra Pt-Pd MAF, visto que o desvio padrão calculado apresenta um elevado valor neste caso. No entanto, é possível afirmar que a proporção Pt:Pd no catalisador Pt-Pd MAF encontra-se aproximadamente em uma região entre 2:1 e 3,5:1.

Tabela 3: Resultados de EDX para os eletrocatalisadores de platina e paládio sintetizados.

Material	Proporção média Pt : Pd	Desvio Padrão
Pt-Pd MAF	2,8 : 1	0,83
Pt E-TEK(3)-Pd	2,7 : 1	0,13
Pd E-TEK(3)-Pt	1 : 2,9	0,32

3.3 Caracterização Eletroquímica

As Figuras 8 a 13 mostram os voltamogramas cíclicos (curvas sólidas) e as curvas de UPD de Cobre (curvas tracejadas) realizados a 10 mV s^{-1} de cada material estudado. Nas Figuras 8 e 9 são apresentados os voltamogramas cíclicos de platina suportada em carbono (Pt E-TEK e Pt MAF respectivamente). Notam-se claramente os picos dos processos de adsorção e dessorção de hidrogênio (região 1 do voltamograma da Figura 8), e formação e redução de óxidos (região 3 do voltamograma da Figura 8) na superfície dos catalisadores, estando o perfil voltamétrico da platina, de acordo com os resultados amplamente divulgados na literatura [2, 60, 57].

Já os voltamogramas das ligas estudadas (Figuras 10 a 12) mostram-se um pouco menos definidos do que os voltamogramas de Pt E-TEK e Pt MAF nas regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio, o que provavelmente está relacionado a uma menor exposição de diferentes faces cristalográficas, e maior quantidade de defeitos na superfície. No caso do Pd E-TEK (Figura 13) a região de adsorção e dessorção de hidrogênio apresenta picos referentes à adsorção (pico P2) e dessorção (pico P2') de sulfato [61-63] nos planos (111) e (100), e absorção (pico P1') de hidrogênio pelo paládio [57]. Nota-se no catalisador Pd E-TEK(3)-Pt, apresentado na Figura 12, um pequeno pico no início da região de dessorção de hidrogênio, em 0,06 V. Este pico deve-se provavelmente, ao processo de liberação do hidrogênio absorvido pelo paládio na varredura catódica.

As curvas de UPD de cobre mostram o processo de redução dos íons Cu^{2+} na superfície dos catalisadores (varredura catódica), e oxidação do Cu^0 a Cu^{2+} (varredura anódica), no processo de formação e dissolução da monocamada de cobre sobre os materiais estudados. A deposição em regime de subtensão é atribuída à interação entre os átomos de cobre e os átomos do metal constituinte da superfície. Devido a essa

interação, a deposição do cobre ocorre em potenciais mais positivos do que o potencial reversível de deposição *bulk* [64]. Os picos das curvas de UPD observados nas Figuras 8 a 13 correspondem ao processo de redução e oxidação do cobre em diferentes faces cristalográficas dos eletrocatalisadores estudados., sendo os picos A1', A2' e A3' correspondentes ao processo de redução do cobre, enquanto os picos A1, A2 e A3 correspondem ao processo de oxidação. Em alguns materiais, os picos observados encontram-se mais definidos do que em outros devido às diferenças morfológicas de superfície. Essas curvas de UPD também estão de acordo com os resultados apresentados na literatura [57, 65].

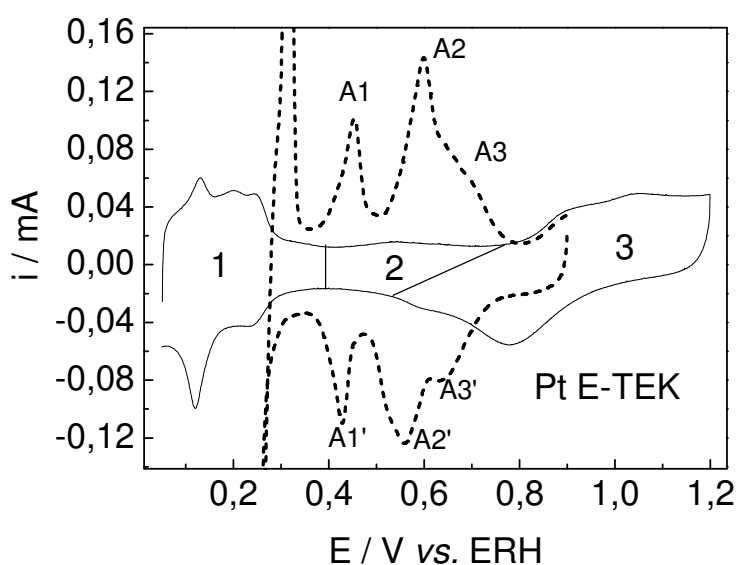


Figura 8: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $CuSO_4$ $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrocatalisador Pt E-TEK.

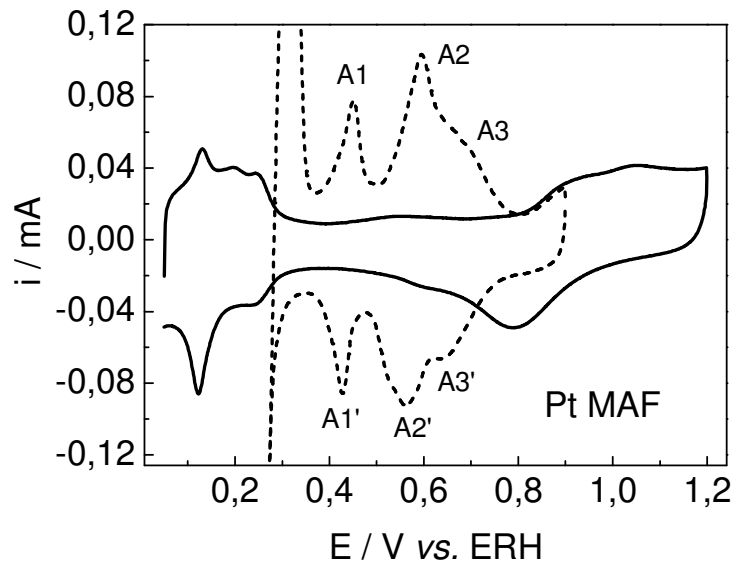


Figura 9: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o electrocatalisador Pt MAF.

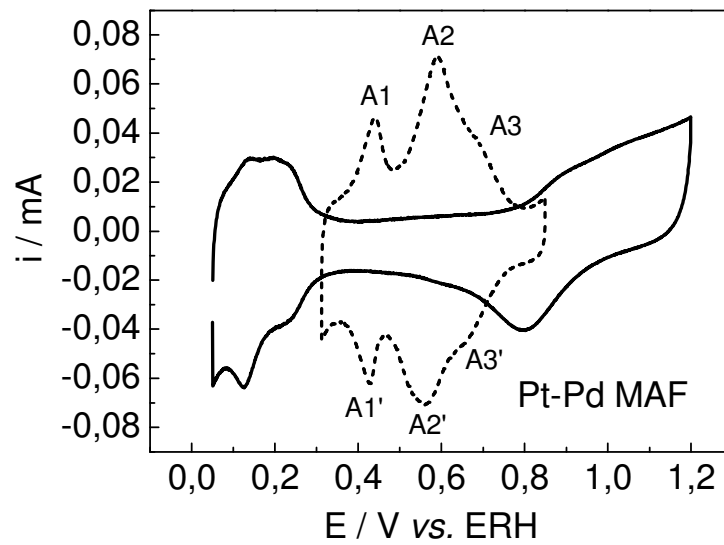


Figura 10: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o electrocatalisador Pt-Pd MAF.

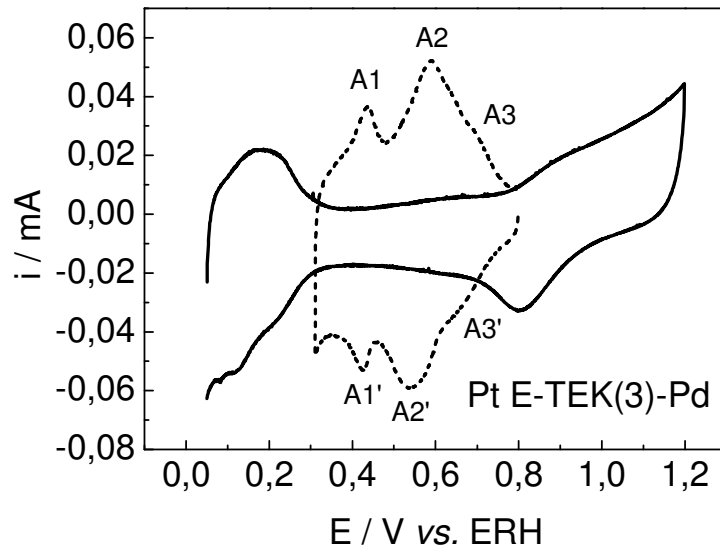


Figura 11: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o electrocatalisador Pt E-TEK(3)-Pd.

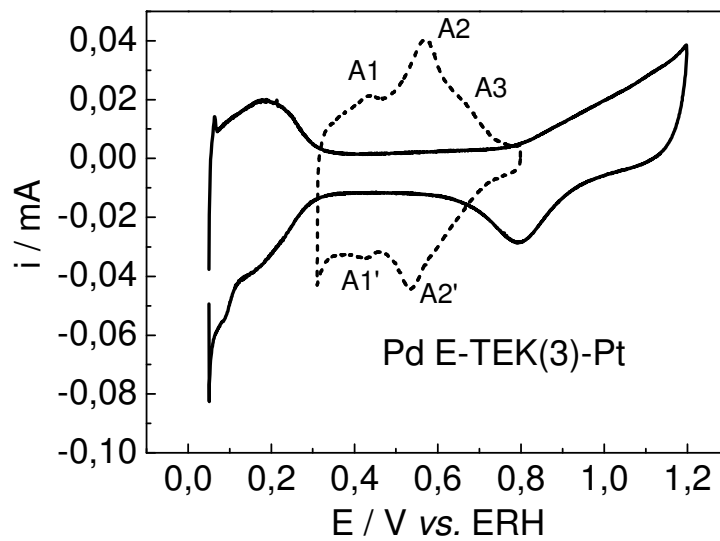


Figura 12: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o electrocatalisador Pd E-TEK(3)-Pt.

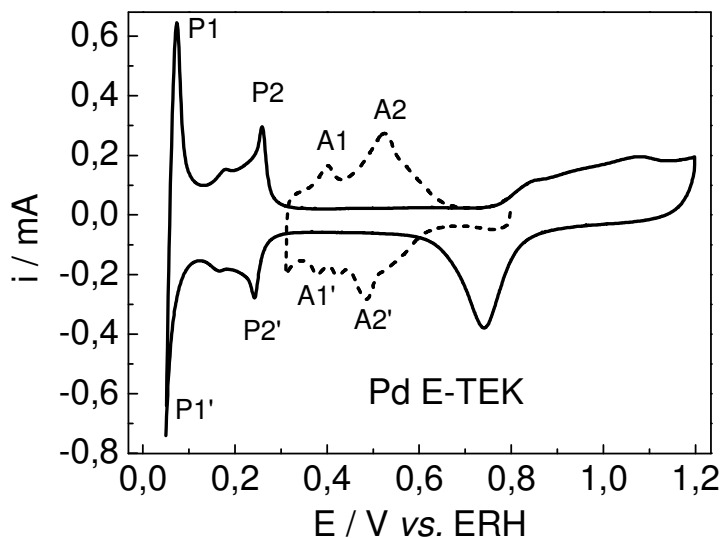


Figura 13: Voltametria cíclica (linha contínua) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e UPD (linha tracejada) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o electrocatalisador Pd E-TEK.

A Figura 14 mostra as curvas de polarização realizadas a 10 mV s^{-1} , em 400, 900, 1600, 2500 e 3600 rpm, com e sem interrupção de corrente e a Figura 15 apresenta a curva de polarização a 1600 rpm, realizada ponto a ponto, com e sem interrupção de corrente. Observa-se que tanto as curvas nas quais foi feita a correção da queda ôhmica por meio da interrupção de corrente, como as curvas não corrigidas, apresentam perfis idênticos, mostrando que a queda ôhmica é desprezível no sistema eletroquímico utilizado para a realização dos experimentos.

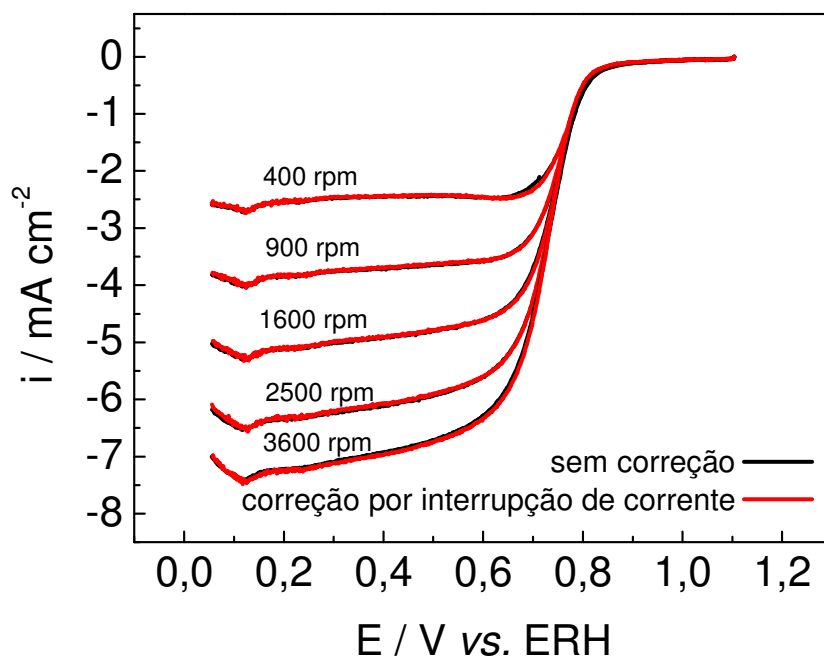


Figura 14: Curvas de polarização realizadas a 10 mV s^{-1} com e sem correção por interrupção de corrente para o electrocatalisador Pt E-TEK em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio. Velocidades de rotação do eletrodo: 400, 900, 1600, 2500 e 3600 rpm.

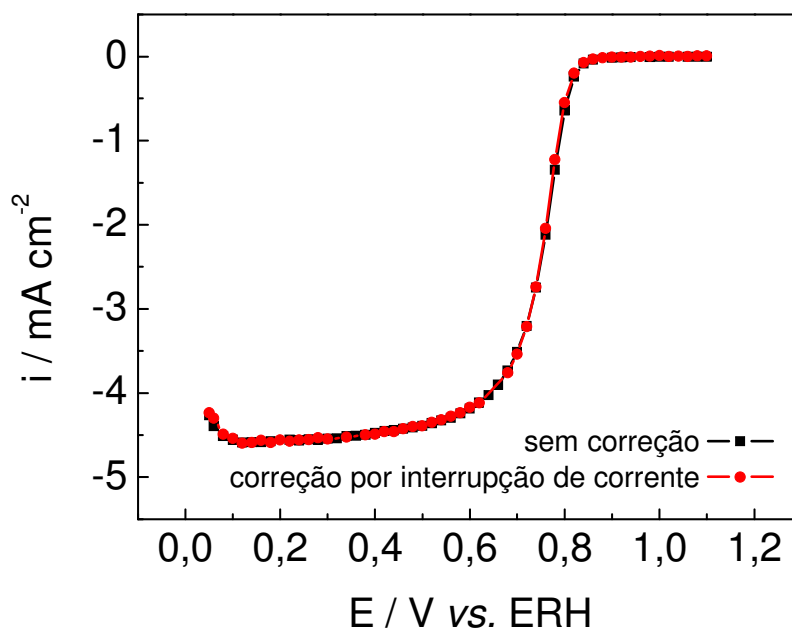


Figura 15: Curvas de polarização ponto a ponto com e sem correção por interrupção de corrente para o electrocatalisador Pt E-TEK em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio. Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

Nas Figuras 16 a 20, encontram-se as curvas de polarização ponto a ponto para cada material estudado nas rotações 400, 900, 1600, 2500 e 3600 rpm. Nota-se que as

correntes limites de todos os materiais, inclusive no eletrodo de platina policristalina (Pt Lisa), apresentam valores muito próximos, como também observado por Paulus e colaboradores [66], o que indica que a corrente limite difusional corresponde à área geométrica recoberta do eletrodo.

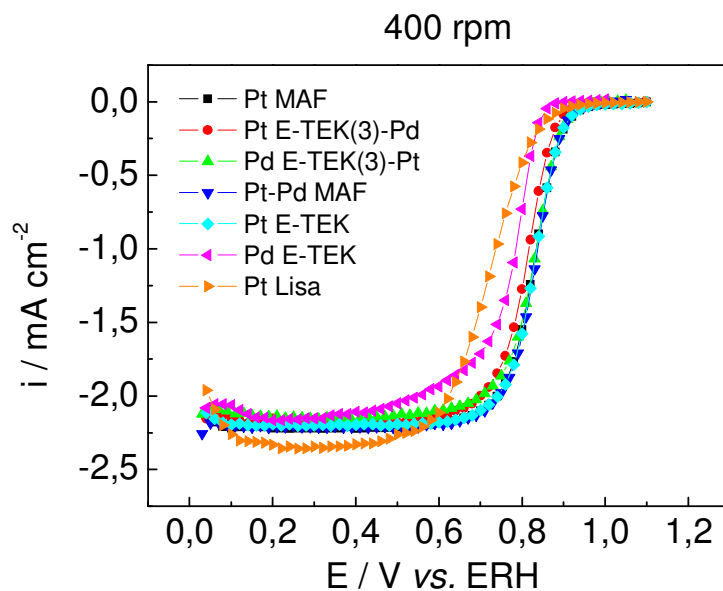


Figura 16: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para os diversos eletrocatalisadores estudados. Velocidade de rotação do eletrodo: 400 rpm.

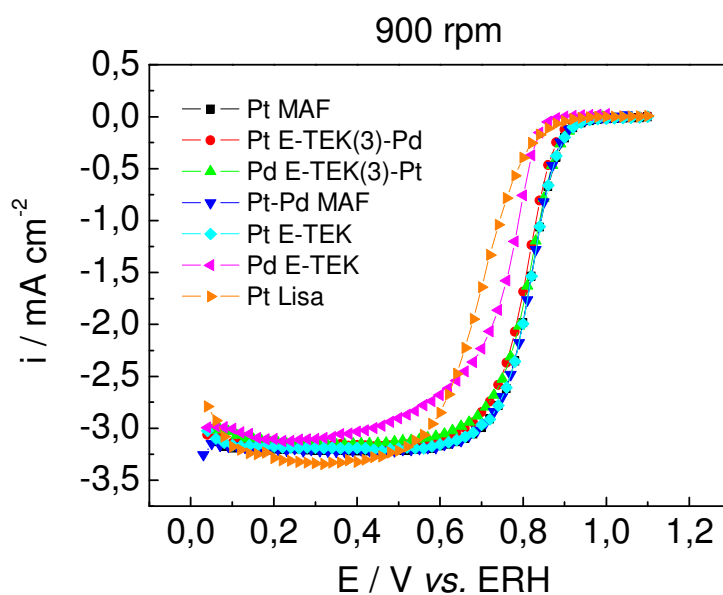


Figura 17: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para os diversos eletrocatalisadores estudados. Velocidade de rotação do eletrodo: 900 rpm.

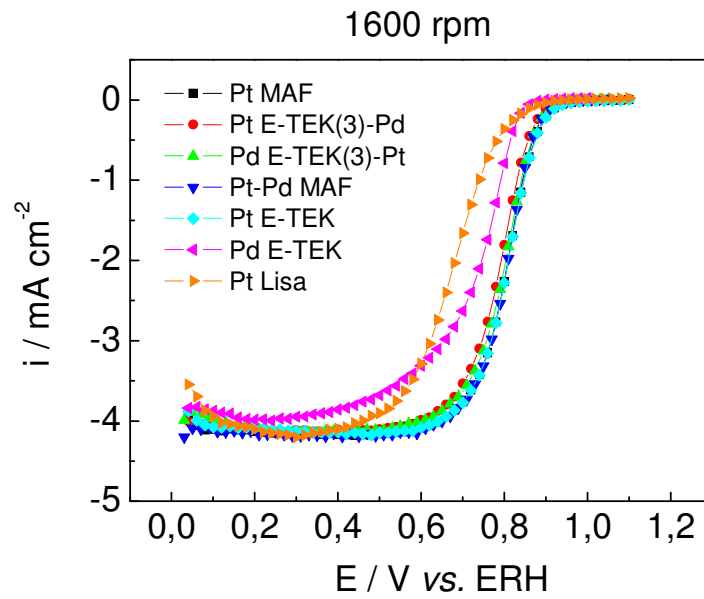


Figura 18: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para os diversos electrocatalisadores estudados. Velocidade de rotação do eletrodo: 1600 rpm.

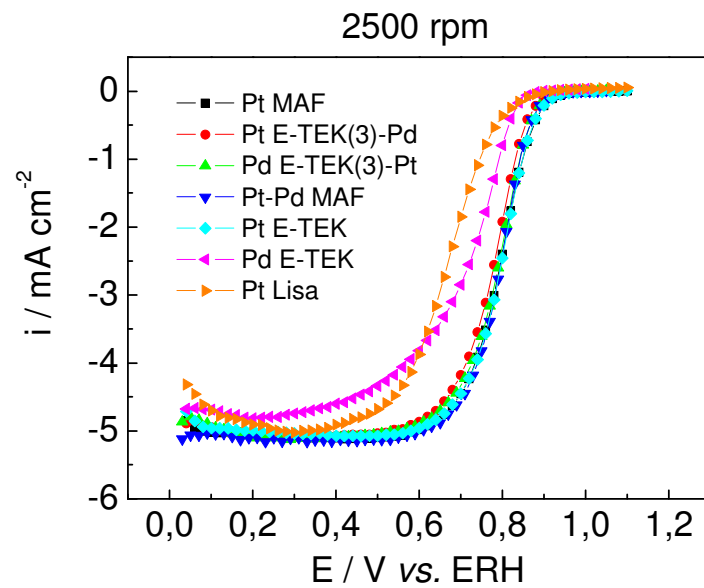


Figura 19: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para os diversos electrocatalisadores estudados. Velocidade de rotação do eletrodo: 2500 rpm.

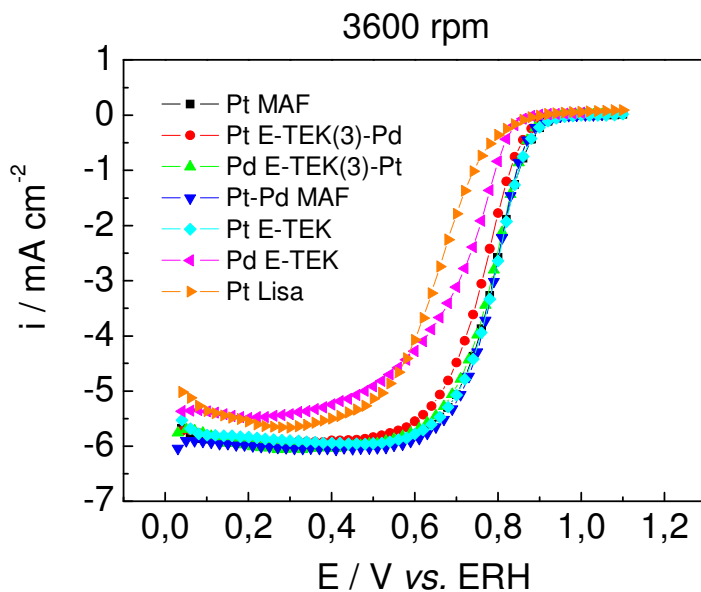


Figura 20: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para os diversos electrocatalisadores estudados. Velocidade de rotação do eletrodo: 3600 rpm.

A Figura 21 mostra as curvas de polarização do material Pt E-TEK realizadas em solução saturada por oxigênio. Com os dados da Figura 21, construiu-se as curvas de Koutecky-Levich mostradas na Figura 22. A linearidade e o paralelismo das curvas indicam que é satisfeita a Equação 17:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d \quad \text{Equação 17}$$

onde i é a corrente medida, i_k é a corrente cinética e i_d , a corrente limite difusional no eletrodo.

$$i_k = AnFkC^0 \quad \text{Equação 18}$$

$$i_d = B\omega^{1/2} \quad \text{Equação 19}$$

$$B = 0,2nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C^0 \quad \text{Equação 20}$$

Sendo:

A = área geométrica do eletrodo (cm^2) (neste caso);

n = número de elétrons envolvidos na reação por mol da espécie reagente;

F = Constante de Faraday ($96,4846 \text{ C}$);

k = constante de velocidade da reação (função do potencial do eletrodo);

C^0 = concentração de oxigênio no seio da solução (mol cm^{-3});

ω = velocidade angular de rotação do eletrodo em rpm (rotações por minuto);

D = Coeficiente de difusão do oxigênio no meio ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

ν = viscosidade cinemática do meio ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

Com a finalidade de se determinar o número de elétrons envolvidos na RRO nos vários catalisadores estudados, considerou-se os materiais constituídos somente por platina suportada em carbono, seguindo o mecanismo de reação via 4 elétrons (uma vez que o carbono é inativo para a RRO em meio ácido [67], e que a RRO em platina segue o mecanismo via 4 elétrons), calculando-se, a partir desses valores os números de elétrons envolvidos na RRO nos demais catalisadores.

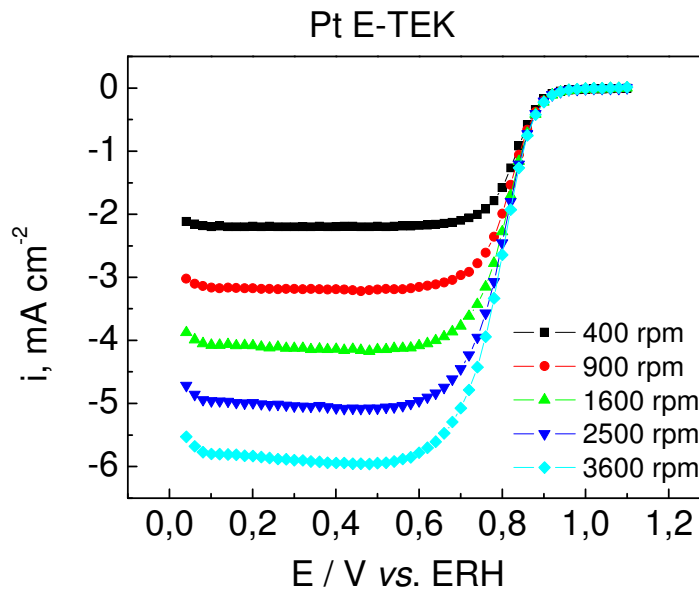


Figura 21: Curvas de polarização ponto a ponto em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada por oxigênio para o eletrocatalisador Pt E-TEK nas diversas velocidades de rotação do eletrodo.

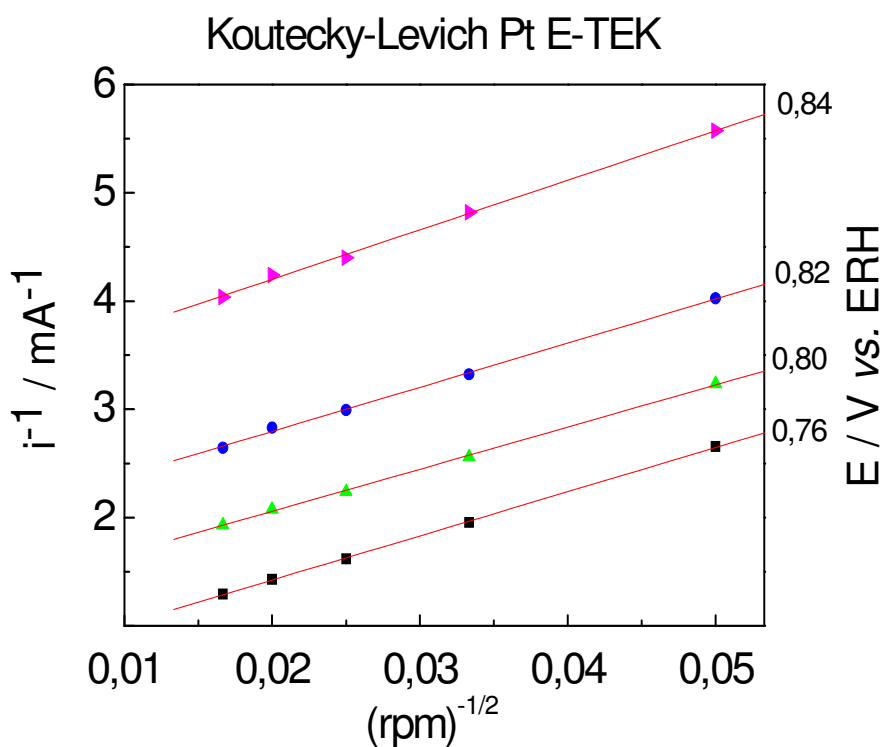


Figura 22: Curvas de Koutecky-Levich traçadas a partir da aplicação da Equação 17 nas curvas apresentadas na Figura 21. Material: Pt E-TEK.

A Figura 23 apresenta os gráficos de Koutecky-Levich para os materiais estudados e a Figura 24 apresenta as curvas de Levich para cada material. As curvas de Levich encontram-se propositalmente deslocadas umas em relação às outras por um fator constante, com a finalidade de tornar o gráfico mais limpo, e facilitar a visualização de cada curva. A Figura 25 apresenta os gráficos de Levich sem os deslocamentos utilizados nas curvas da Figura 24. É possível notar que as curvas não são paralelas, porém, com exceção do catalisador Pd E-TEK, observa-se que os coeficientes de Levich (B), apresentam valores próximos, como mostrado na Tabela 4. Observa-se ainda na Figura 25 que as curvas de Levich não passam pelo ponto (0, 0) conforme previsto pela Equação 19. Isto pode ser causado por uma contribuição de corrente oriunda de algum fenômeno não incluso na equação. Lima e Ticianelli [68] sugeriram que a origem de tal diferença possa ser atribuída à corrente de carga da dupla camada elétrica do disco de carbono vítreo e do carbono de alta área superficial utilizado como suporte do eletrocatalisador.

Os valores do número de elétrons (n) envolvidos na RRO calculados a partir das inclinações das curvas de Levich, dadas pela Equação 19, tomando o catalisador Pt E-TEK como referência para uma reação via 4 elétrons também encontram-se na Tabela 4. Com exceção do Pd E-TEK, os valores de n nos catalisadores estudados são bem próximos, e as diferenças observadas, chegando-se a valores de n superiores a 4 elétrons, podem ser explicadas pelas pequenas variações da área geométrica do eletrodo recoberta pela camada catalítica para realização das medidas. O Pd E-TEK, por apresentar n próximo a 3,5, evidencia que a maior parte do oxigênio que se adsorve em sua superfície, segue o mecanismo via 4 elétrons, porém, em seu caso, o mecanismo de redução via 2 elétrons apresenta uma contribuição mais significativa do que nos demais catalisadores.

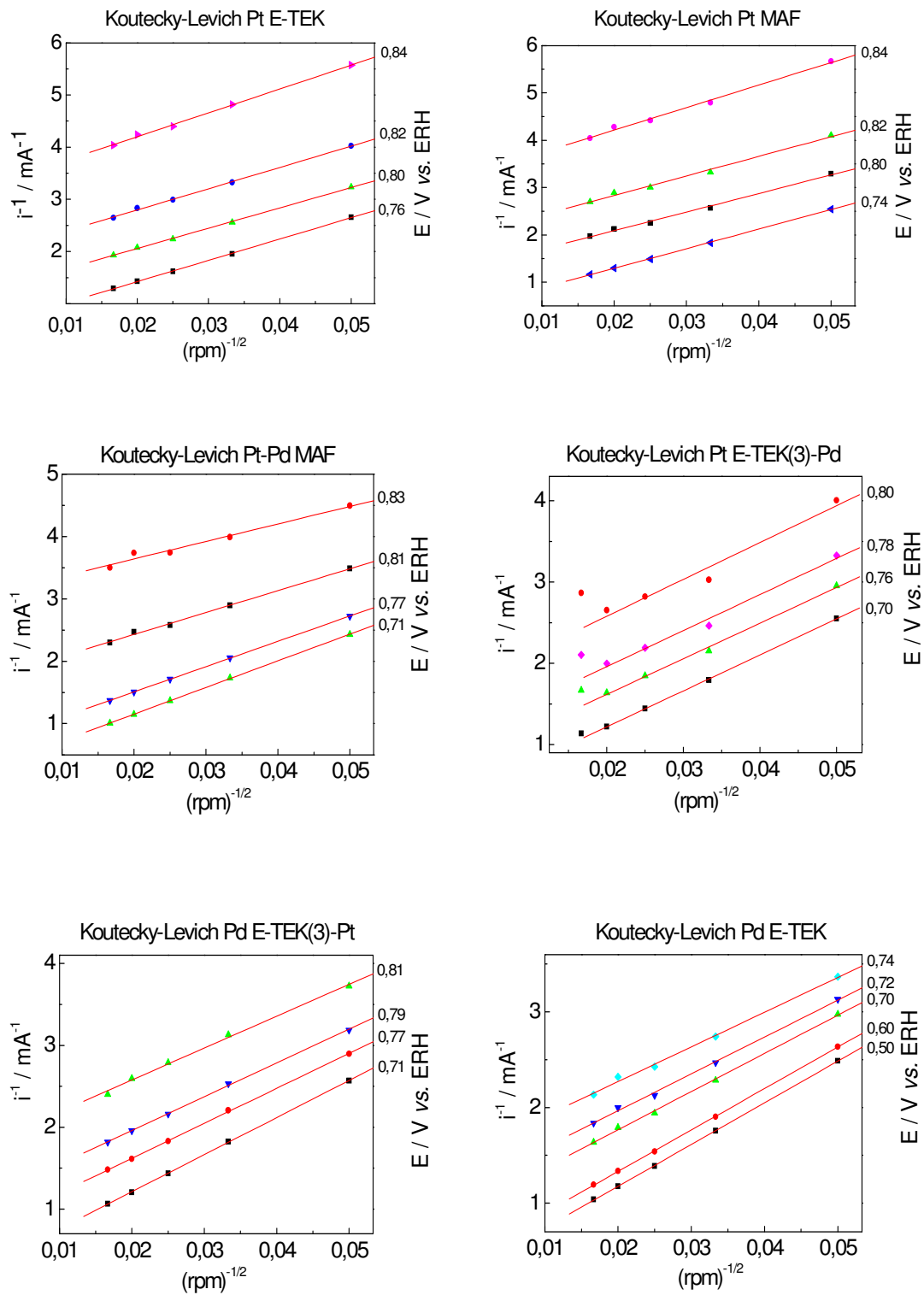


Figura 23: Curvas de Koutecky-Levich traçadas a partir da aplicação da Equação 17 para os diversos electrocatalisadores estudados.

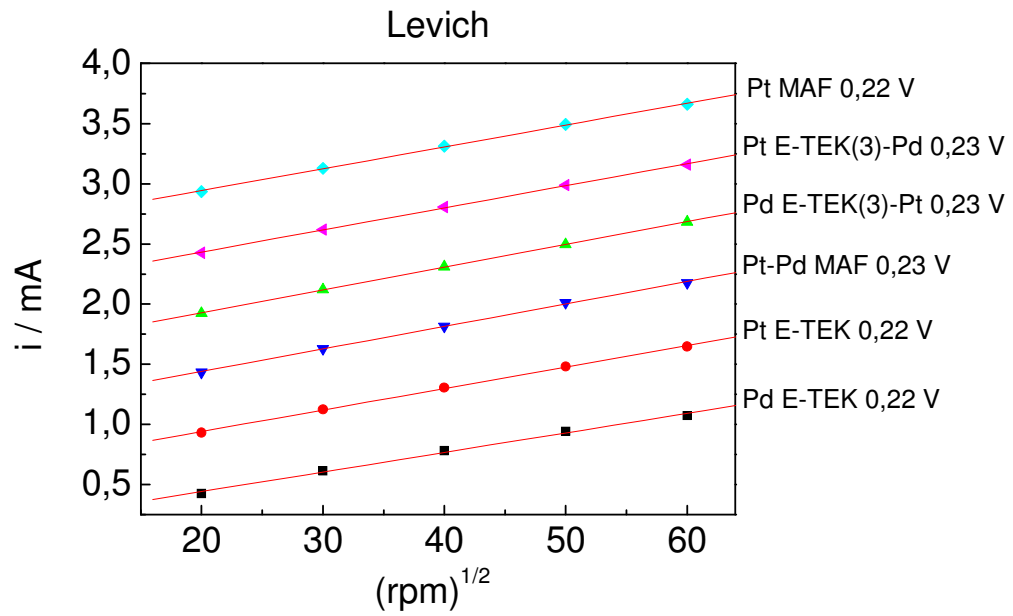


Figura 24: Curvas de Levich traçadas a partir da aplicação da Equação 19 para os diversos electrocatalisadores estudados. (Curvas deslocadas umas das outras).

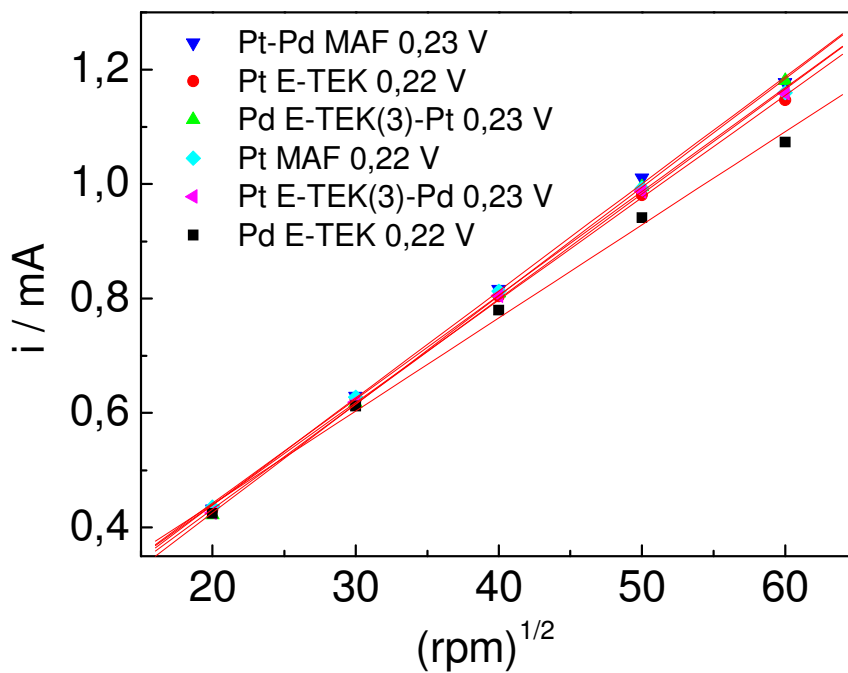


Figura 25: Curvas de Levich traçadas a partir da aplicação da Equação 19 para os diversos electrocatalisadores estudados.

Tabela 4: Inclinações das curvas de Levich (B) e valores do número de elétrons (n) envolvidos na RRO para os diversos eletrocatalisadores estudados, calculados a partir da Equação 19, tomando o catalisador Pt E-TEK como referência para uma reação via 4 elétrons.

Material	B	n
Pt E-TEK	0,01789	4,0
Pt MAF	0,01815	4,0
Pt-Pd MAF	0,01872	4,2
Pt E-TEK(3)-Pd	0,01836	4,1
Pd E-TEK(3)-Pt	0,01896	4,2
Pd E-TEK	0,01627	3,6

A Figura 26 mostra os voltamogramas e curvas de UPD de Cu em Pd E-TEK. As medidas realizadas estão numeradas de 1 a 7, conforme indicado na legenda. Foram realizados 20 ciclos com o eletrodo de trabalho entre os potenciais 0,05 V e 1,2 V *vs.* ERH antes da obtenção de cada voltamograma, e entre 0,8 e 0,3 V *vs.* ERH antes da obtenção de cada curva de UPD. Entre as medidas 4 e 5, foram realizados os experimentos referentes à RRO (curvas de polarização). A Figura 27 apresenta as curvas de UPD obtidas em diferentes momentos da realização dos experimentos. Observa-se que entre as curvas 4 e 6, período no qual foram realizadas as curvas de polarização em solução saturada por oxigênio, ocorreu diminuição da área eletroquimicamente ativa do catalisador estudado. As Figuras 28 e 29 mostram, com maior evidência, algumas curvas já apresentadas na Figura 26, facilitando a comparação e visualização das mesmas. Nota-se que tanto a realização das curvas de UPD, que corresponde à ciclagem entre 0,8 e 0,3 V *vs.* ERH, como a obtenção dos voltamogramas, com ciclos realizados entre 0,05 e 1,2 V *vs.* ERH, contribuem para diminuição da área eletroquimicamente ativa do catalisador. Além desses dois fatores, a análise das curvas obtidas após a realização dos experimentos referentes à RRO (curvas 5 a 7), mostra que durante a obtenção das curvas de polarização em solução saturada por oxigênio, também ocorre perda significativa da área eletroquimicamente ativa do catalisador em questão.

A ocorrência de perda significativa de área ativa no catalisador Pd E-TEK ao longo das medidas para estudo da RRO, torna inviável a normalização da atividade desse catalisador por meio da área eletroquimicamente ativa, para comparação com os demais catalisadores. A significativa perda de área no catalisador constituído por

paládio, sugere também, que os demais catalisadores, constituídos por platina e paládio, de alguma maneira são mais estáveis que o Pd E-TEK, indicando que a platina contribui para a estabilização do paládio. A formação de liga nos catalisadores mistos de platina e paládio, seria uma explicação plausível para a estabilização desses catalisadores, e consequente inibição da diminuição de suas áreas eletroquimicamente ativas.

Pronkin e colaboradores [57] observaram a perda de área eletroquimicamente ativa em catalisadores de paládio suportados em carbono, quando a ciclagem era realizada até potenciais superiores a 0,7 V. Possíveis explicações para a perda de área observada seriam a ocorrência de dissolução do paládio [69], ou então o crescimento das partículas do catalisador, não sendo descartada a possibilidade de ocorrerem ambos os fenômenos concomitantemente.

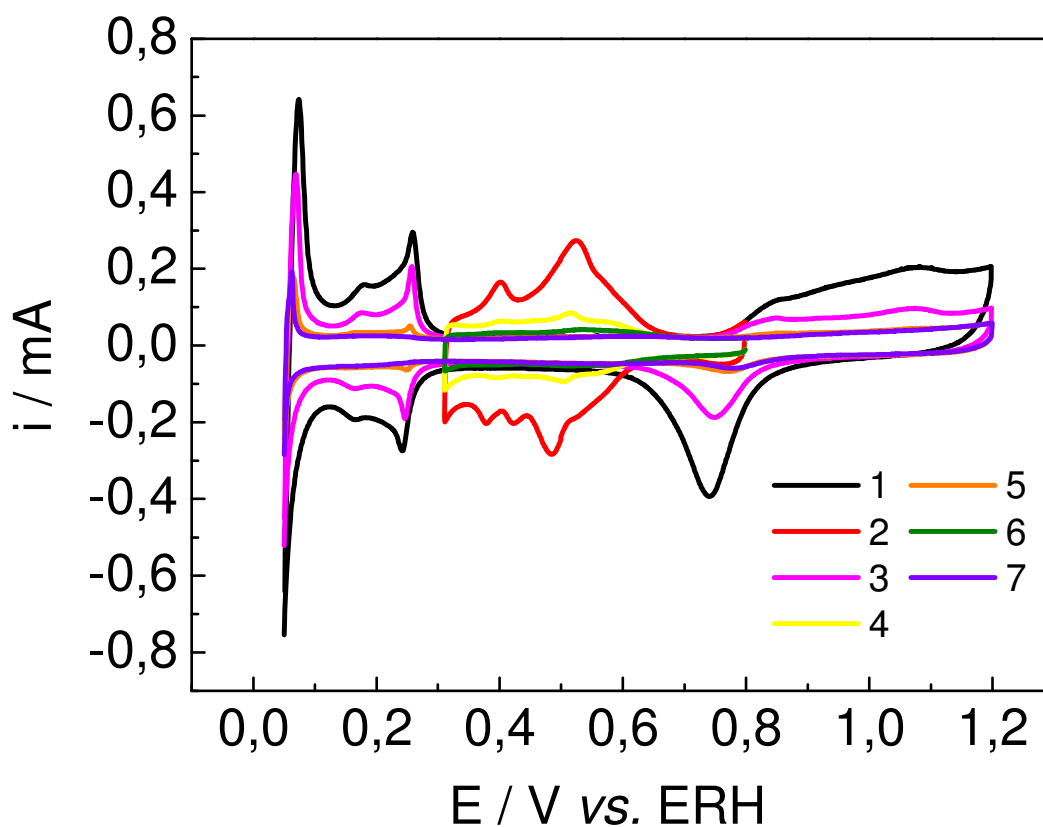


Figura 26: Voltametrias cíclicas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e curvas de UPD em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrocatalisador Pd E-TEK. Os números 1 a 7 indicam a sequência de realização dos voltamogramas.

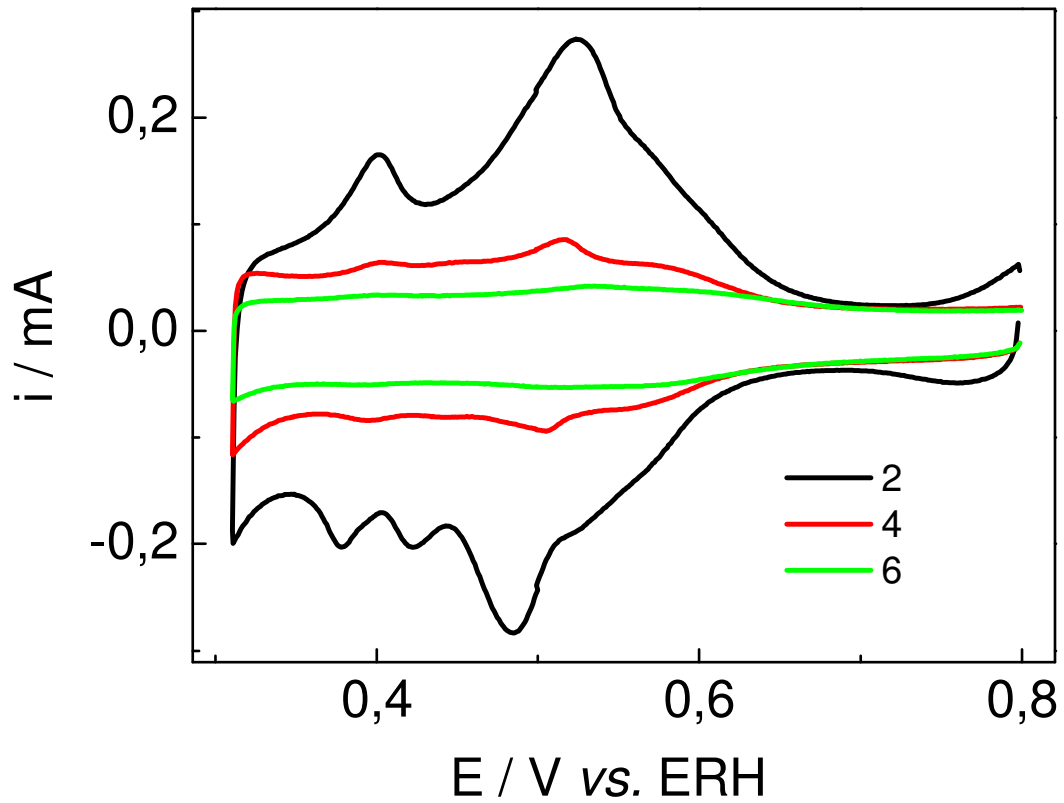


Figura 27: Curvas de UPD em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o electrocatalisador Pd E-TEK. Ciclos 2, 4 e 6 da 26.

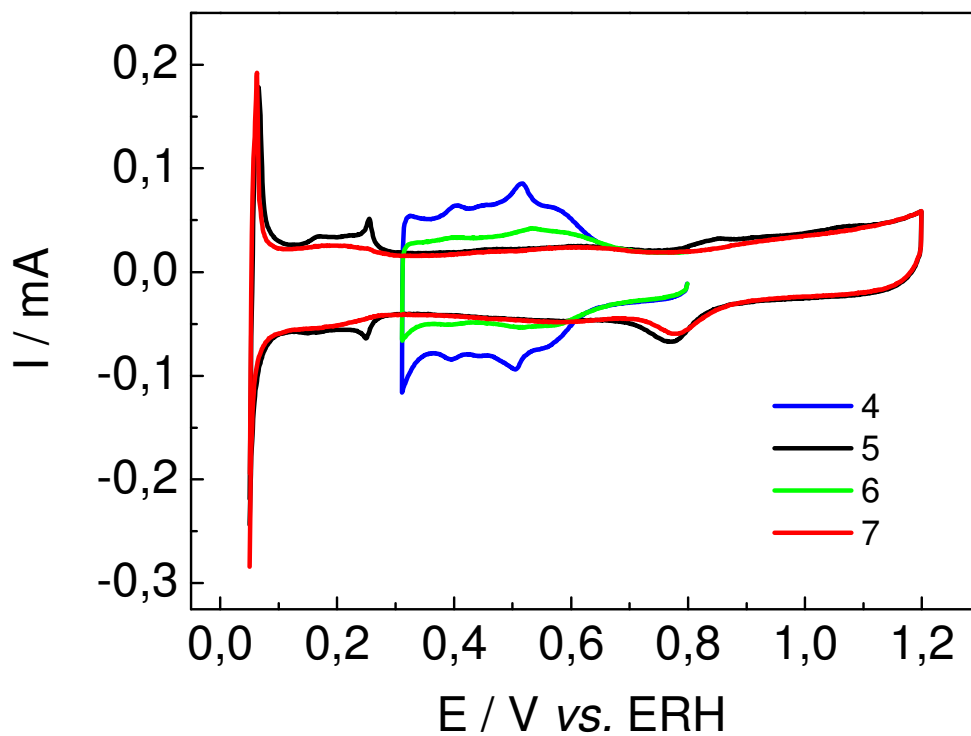


Figura 28: Voltametrias cíclicas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e curvas de UPD em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o electrocatalisador Pd E-TEK. Ciclos 4, 5, 6 e 7 da 26.

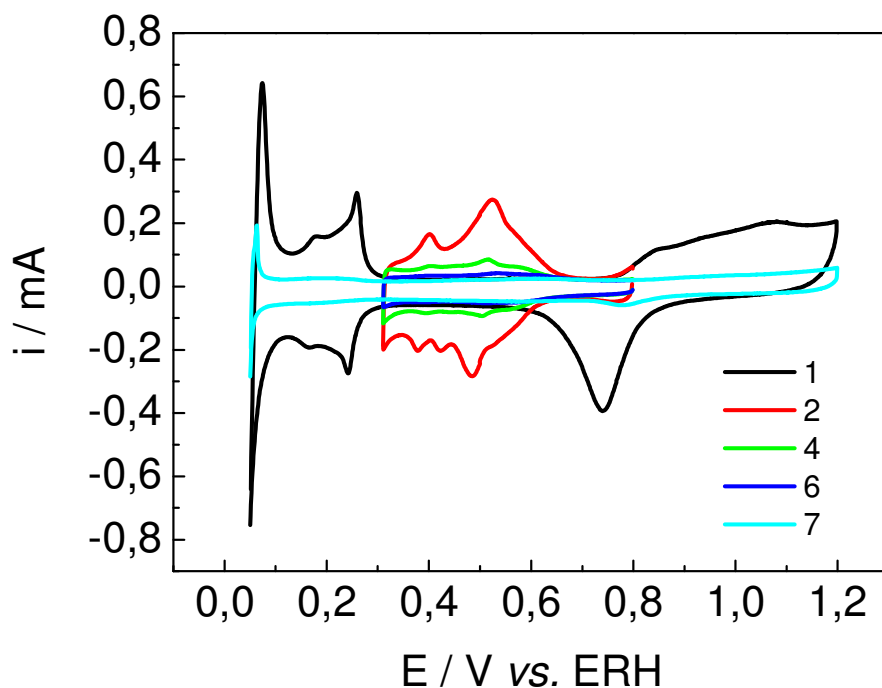


Figura 29: Voltametrias cíclicas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e curvas de UPD em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CuSO_4 $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrocatalisador Pd E-TEK. Ciclos 1, 2, 4, 6 e 7 da 26.

As Figuras 30 e 31 apresentam as curvas de Tafel traçadas a partir das curvas de polarização ponto a ponto obtidas a 1600 rpm. As curvas estão normalizadas pela área eletroquimicamente ativa calculada através do UPD de Cu na superfície dos catalisadores. A Figura 31 mostra as curvas da Figura 30 com maior detalhe. Nota-se que o catalisador Pd E-TEK(3)-Pt mostra-se o mais ativo dentre os catalisadores estudados, apresentando sobrepotencial 24 mV menor do que Pt E-TEK na região próxima a 0,85 V, e 32 mV menor do que Pt E-TEK na região próxima a 0,8 V. Na região próxima a 0,8 V, destaca-se também a atividade do catalisador Pt-Pd MAF, que apresenta um sobrepotencial 18 mV menor do que Pt E-TEK. Os demais catalisadores apresentam atividades muito próximas, não sendo possível destacar nenhuma delas devido à significância do erro experimental.

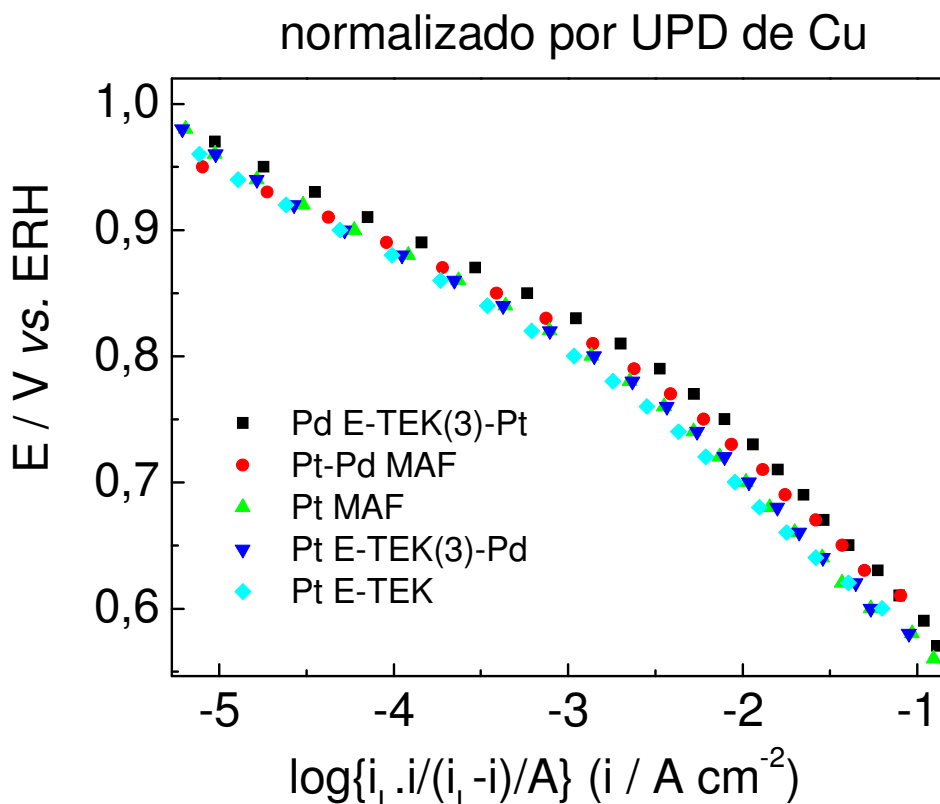


Figura 30: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente normalizadas por UPD de cobre. $\omega = 1600 \text{ rpm}$.

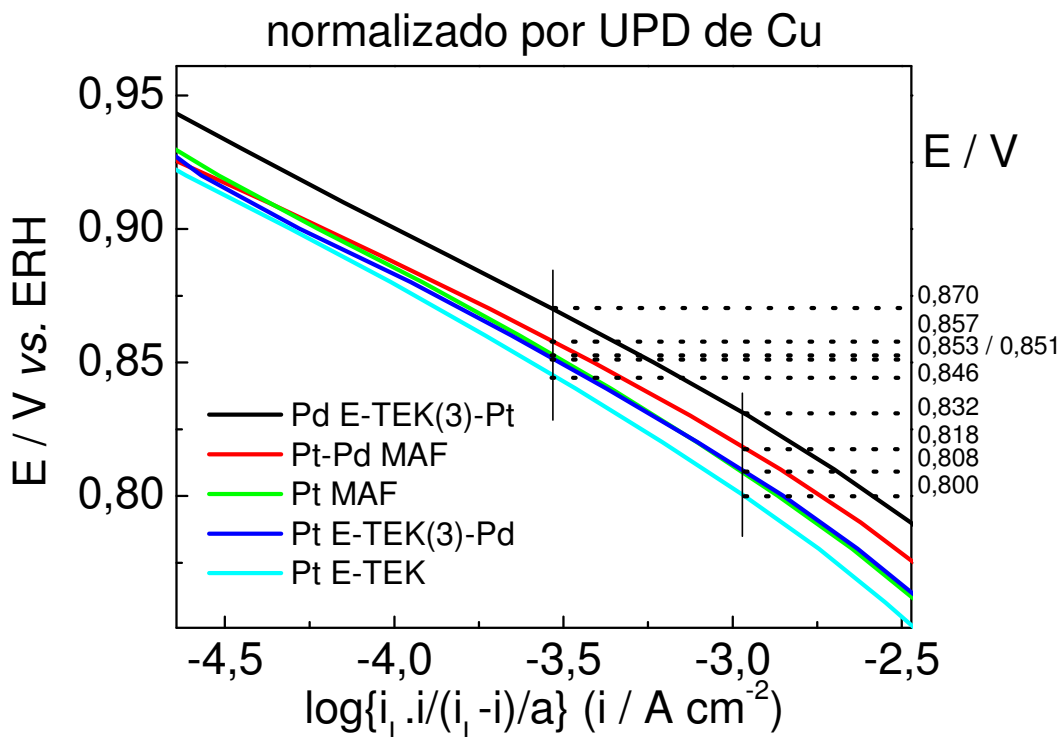


Figura 31: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente normalizadas por UPD de cobre. $\omega = 1600 \text{ rpm}$. Ampliação da Figura 30.

Os coeficientes de Tafel calculados a partir da regressão linear realizada a partir das curvas da Figura 30, encontram-se na Tabela 5. Observa-se que existem duas regiões de coeficientes diferentes, uma próxima a 60 mV por década, e outra próxima a 120 mV por década (em módulo), os quais são os valores teóricos dos coeficientes de Tafel para a RRO, com a primeira transferência eletrônica sendo a etapa determinante da velocidade de reação [2, 60]. As diferenças observadas entre os valores obtidos experimentalmente (mostrados na Tabela 5) e os valores teóricos estão em conformidade com outros valores divulgados na literatura [70].

Tabela 5: Coeficientes de Tafel (B) para a RRO em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ à temperatura ambiente. $\omega = 1600$ rpm.

Material	B (mV dec⁻¹) em módulo
Pt E-TEK	77 e 121
Pt MAF	70 e 137
Pt-Pd MAF	62 e 125
Pt E-TEK(3)-Pd	68 e 134
Pd E-TEK(3)-Pt	67 e 142

As Figuras 32 e 33 mostram as curvas de Tafel corrigidas pela área ativa dos catalisadores, calculadas por meio da carga de dessorção de hidrogênio da superfície desses materiais. Os resultados observados são razoavelmente próximos aos das Figuras 30 e 31, porém nesse caso, há certa diferença entre a atividade do Pt-E-TEK(3)-Pd, e do Pt E-TEK. Essa diferença, apesar de pequena, tem o valor de 13 mV na região próxima a 0,8 V. Apesar da proximidade entre os resultados das curvas de Tafel normalizadas por ambos os métodos, deve ser levado em conta que a confiabilidade da normalização realizada por meio do UPD de cobre é maior do que a normalização realizada por meio da dessorção de hidrogênio devido à absorção de hidrogênio pelo paládio [71-73]. Embora já tenha sido observada uma baixa contribuição da absorção de hidrogênio por paládio no caso de nanopartículas [57], existe a possibilidade dessa contribuição ter maior significância no caso do presente trabalho, visto que é amplamente divulgado o fenômeno de absorção de hidrogênio pelo paládio [71-73].

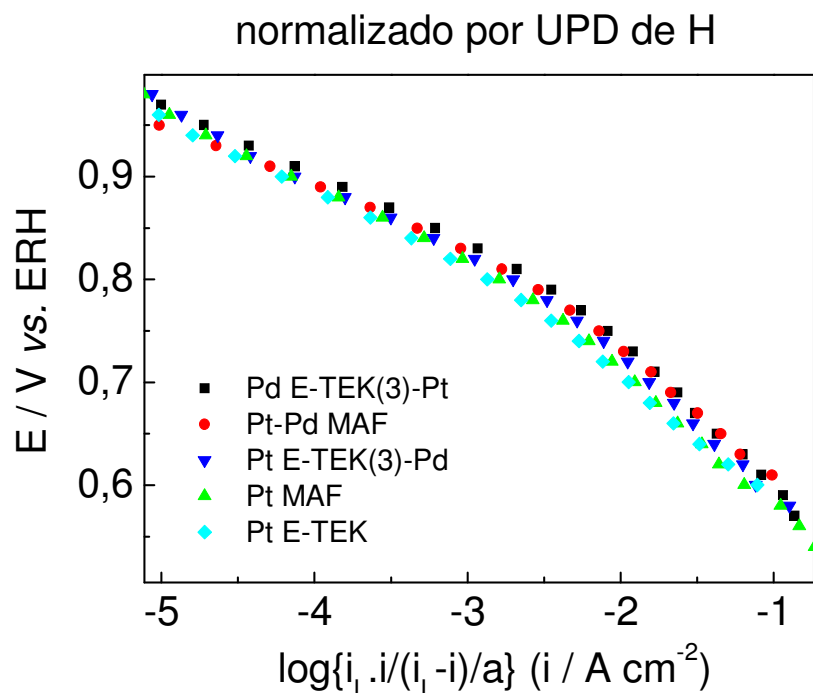


Figura 32: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente normalizadas por dessorção de hidrogênio. $\omega = 1600 \text{ rpm}$.

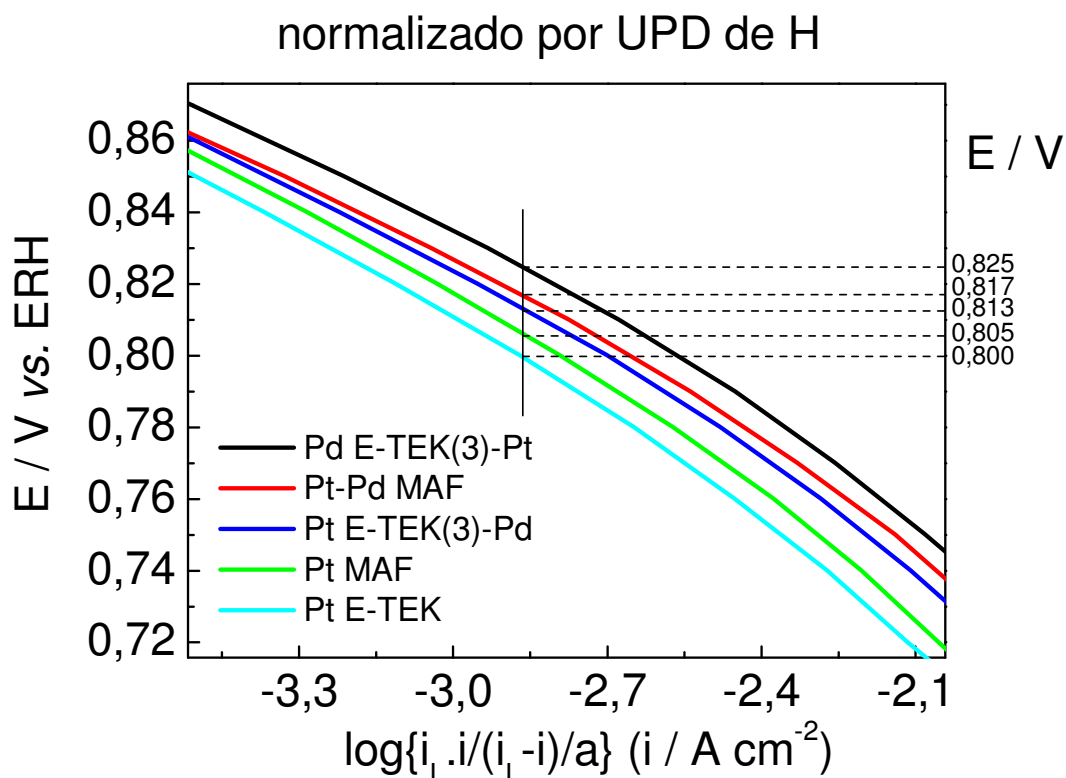


Figura 33: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente normalizadas por dessorção de hidrogênio. $\omega = 1600 \text{ rpm}$. Ampliação da Figura 32.

A Tabela 6 mostra a comparação entre as áreas eletroativas obtidas por meio do UPD de cobre, e pela dessorção de hidrogênio. Nota-se que para os materiais Pt E-TEK, Pt MAF, Pt-Pd MAF e Pt E-TEK(3)-Pd, a razão entre as áreas eletroativas obtidas por meio do UPD de cobre e dessorção de hidrogênio variam entre 1,18 e 1,41. Já o catalisador Pd E-TEK(3)-Pt, apresenta uma razão inferior aos demais, cujo valor é 1,04. Tal fato pode ser originado por uma contribuição mais significativa da absorção de hidrogênio nesse material, como evidenciado no pequeno pico em 0,064 V observado na Figura 12. No entanto, no caso da normalização pela dessorção de hidrogênio, essa diferença é responsável por superestimar a área eletroativa do catalisador Pd E-TEK(3)-Pt. Ou seja, a atividade desse catalisador é maior ou igual à atividade observada nas curvas de Tafel ao utilizar-se a normalização pela área de dessorção de hidrogênio. E ainda assim, esse material mostra-se mais ativo do que os demais.

Já no caso do catalisador Pt E-TEK(3)-Pd, nota-se que a razão entre as áreas eletroativas determinadas por ambos os métodos de normalização, é superior às razões no caso dos materiais de platina, o que explica a maior atividade mostrada por esses materiais nas curvas de Tafel normalizadas por dessorção de hidrogênio, em relação às curvas de Tafel normalizadas por UPD de cobre.

Tabela 6: Áreas eletroativas dos diversos catalisadores estudados determinadas por UPD de cobre e por dessorção de hidrogênio. Também são apresentadas as razões entre as áreas determinadas pelos dois métodos para cada um dos materiais.

Material	Área ativa por UPD de Cu (cm ²)	Área ativa por dessorção de H (cm ²)	Razão áreas Cu:H
Pt E-TEK	4,68	3,76	1,24
Pt MAF	3,64	3,07	1,18
Pt-Pd MAF	2,71	2,24	1,21
Pt E-TEK(3)-Pd	2,28	1,62	1,41
Pd E-TEK(3)-Pt	1,64	1,57	1,04

As Figuras 34 e 35 mostram as curvas de Tafel não normalizadas. Nota-se que neste caso, as atividades dos catalisadores Pt MAF, Pt E-TEK e Pt-Pd MAF, são semelhantes. A atividade do Pd E-TEK(3)-Pt é inferior à dos anteriores, conforme mostra o gráfico, porém ainda encontra-se dentro do erro existente, não sendo possível afirmar com certeza que a atividade deste último é realmente menor que a dos demais.

Já o Pt E-TEK(3)-Pd mostra-se menos ativo que os demais catalisadores. A alteração da ordem das atividades observadas, no caso da não utilização de normalização, pode ser explicada pelo fato de serem contabilizadas as áreas superficiais dos materiais, em contraste com o caso das curvas normalizadas pelas áreas eletroativas, onde não é levado em consideração o efeito de área ativa dos materiais, mas somente o efeito da atividade devido às propriedades eletrônicas e geométricas das ligas. Além disso, deve-se levar em conta que a quantidade de material depositada na superfície do eletrodo disco, nem sempre é a mesma, pois não é possível garantir-se que no volume de suspensão pipetado para realizar a deposição no disco, sempre está presente a mesma quantidade de material.

Dado que em uma célula a combustível, ambos os efeitos devem ser considerados, a fim de se obter um melhor desempenho, os catalisadores sintetizados que mais apresentam potencial para aplicação são Pt-Pd MAF e Pd E-TEK(3)-Pt. Este último, apesar de apresentar área eletroativa menor, apresenta boa atividade, como evidenciam as curvas normalizadas pela área eletroativa.

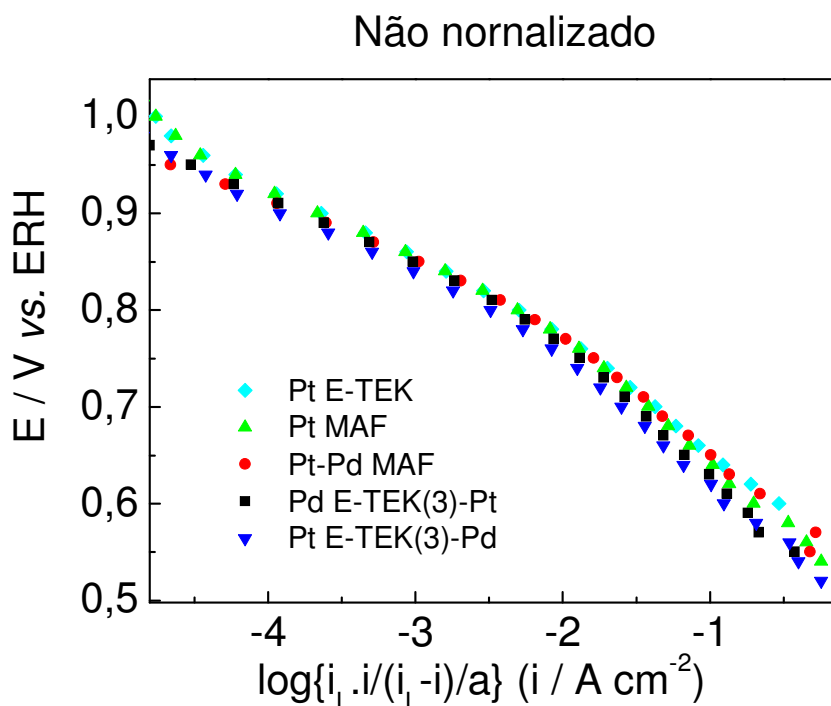


Figura 34: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente não normalizadas. $\omega = 1600 \text{ rpm}$.

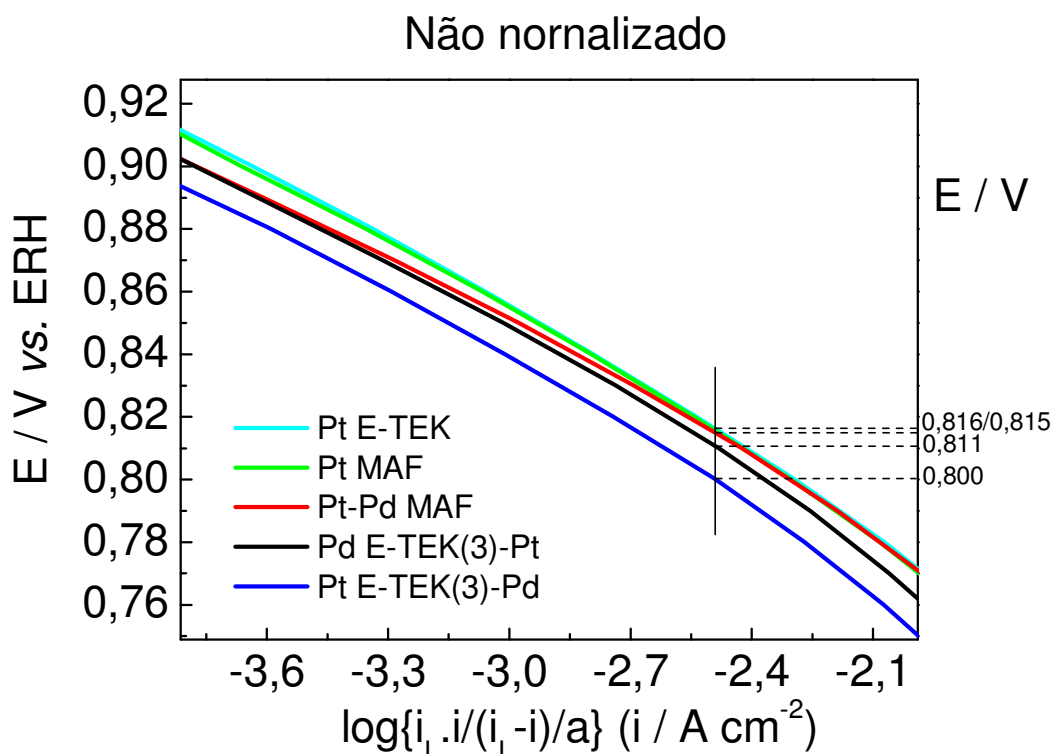


Figura 35: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente não normalizadas. $\omega = 1600 \text{ rpm}$. Ampliação da Figura 34.

3.4 Caracterização por Espectroscopia de Absorção de Raios X

As Figuras 36 a 44 mostram os espectros de XAS (Absorção de Raios X) nas regiões de XANES, na borda L_3 da Platina, para os catalisadores estudados. Das Figuras 36 a 40 são mostrados espectros de cada material em diferentes potenciais. Das Figuras 41 a 44, cada espectro apresenta todos os materiais estudados, com os potenciais dos eletrodos em 0,4, 0,6, 0,9 e 1,1 V vs. ERH.

A absorção da borda L_3 da Platina ocorre em 11564 eV e inicia-se com a transição eletrônica $2 p_{3/2} - 5d$, sendo que a magnitude do pico de absorção (linha branca), localizado em 5 eV é inversamente proporcional à ocupação dos estados eletrônicos 5d. Portanto, quanto maior o pico de absorção, menor é a ocupação e vice-versa.

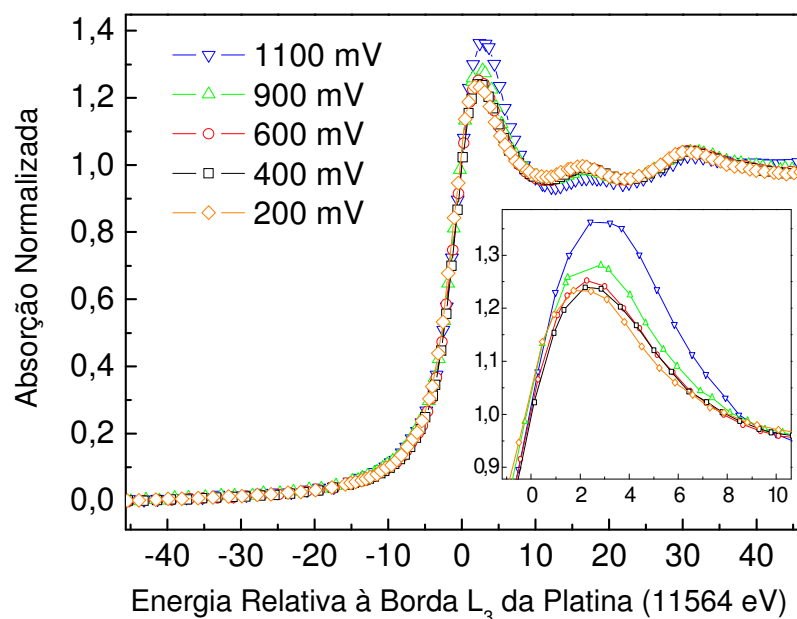


Figura 36: Espectro de XANES na borda L₃ Pt para o electrocatalisador Pt E-TEK em diferentes potenciais do eletrodo de trabalho (vs. ERH) em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

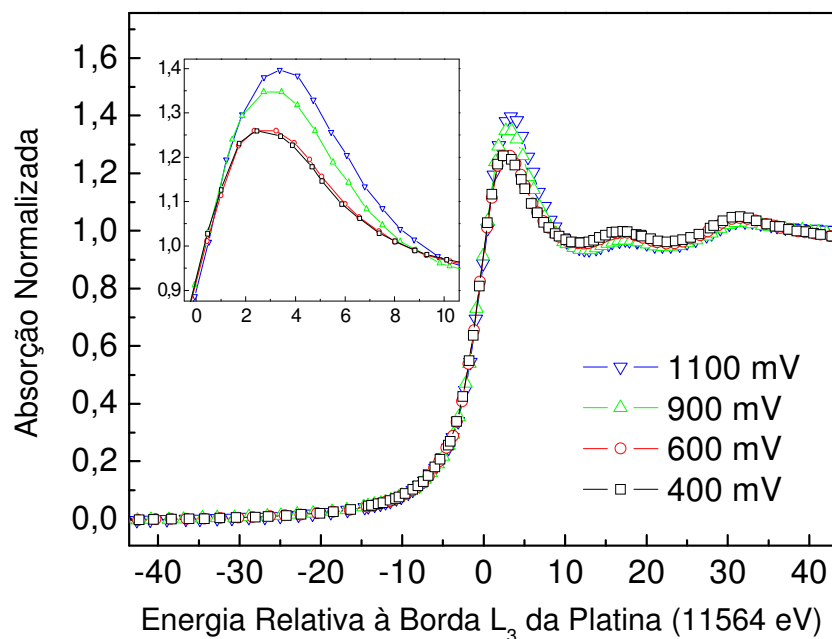


Figura 37: Espectro de XANES na borda L₃ Pt para o electrocatalisador Pt MAF em diferentes potenciais do eletrodo de trabalho (vs. ERH) em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

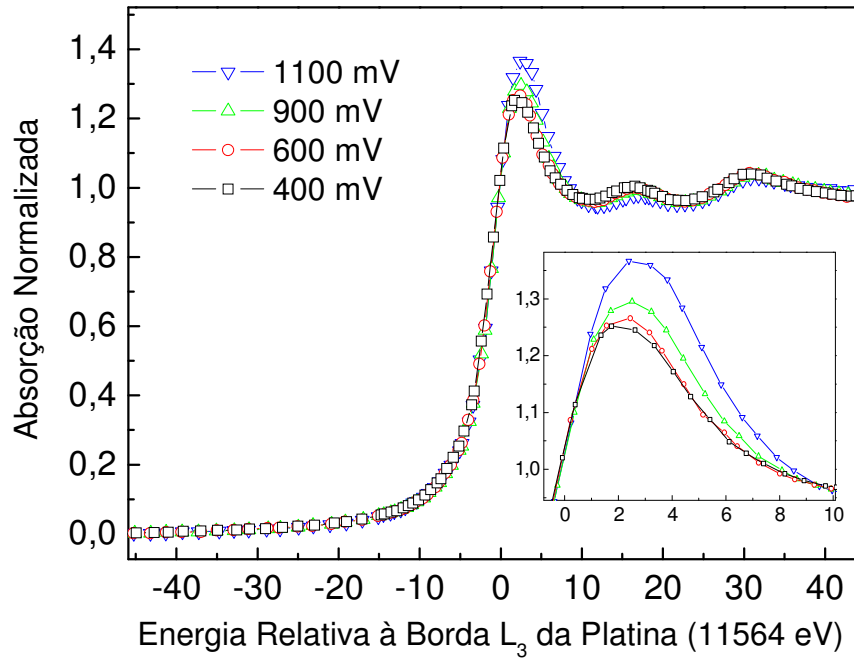


Figura 38: Espectro de XANES na borda L₃ Pt para o electrocatalisador Pt-Pd MAF em diferentes potenciais do eletrodo de trabalho (vs. ERH) em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

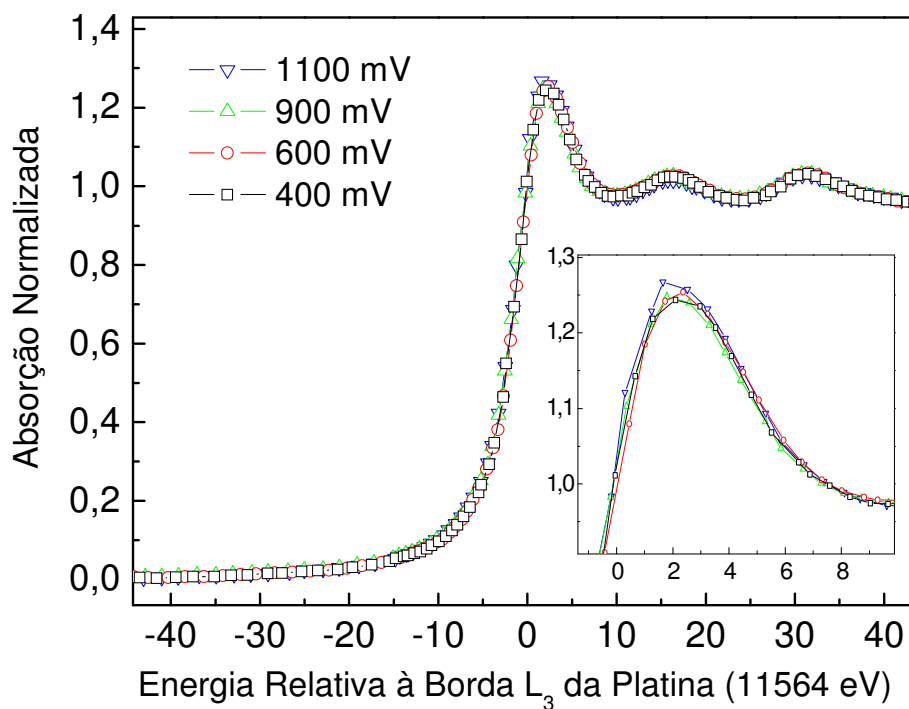


Figura 39: Espectro de XANES na borda L₃ Pt para o electrocatalisador Pd E-TEK(3)-Pt em diferentes potenciais do eletrodo de trabalho (vs. ERH) em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

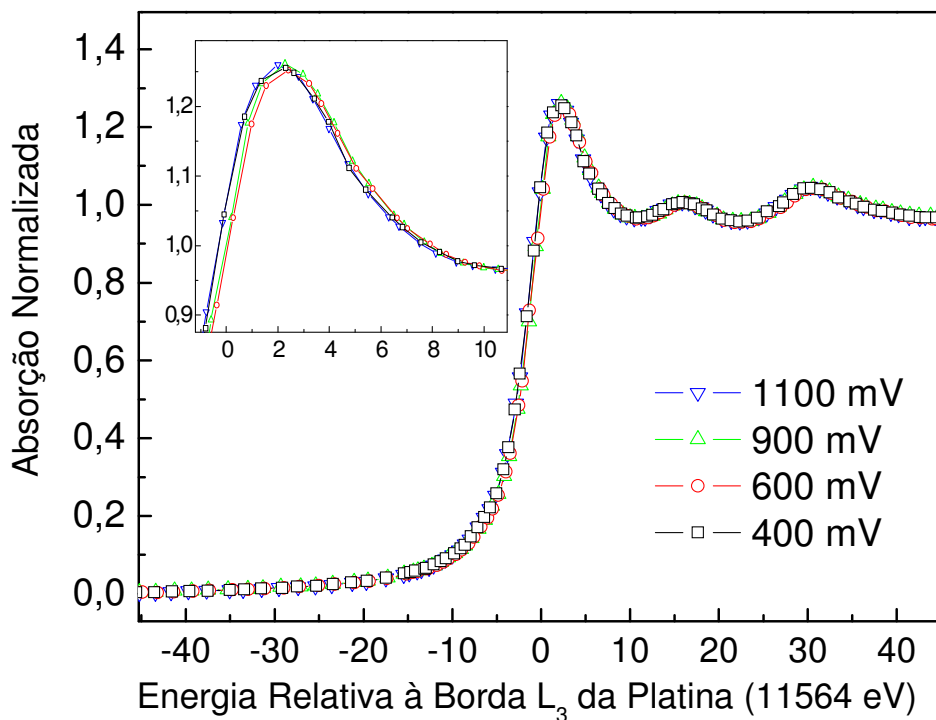


Figura 40: Espectro de XANES na borda L₃ Pt para o electrocatalisador Pt E-TEK(3)-Pd em diferentes potenciais do eletrodo de trabalho (vs. ERH) em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

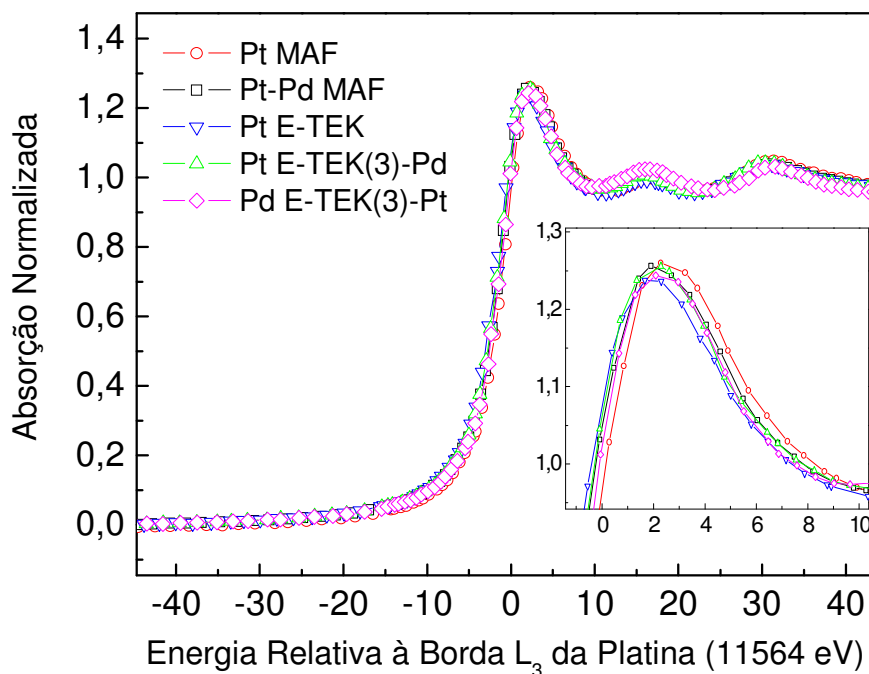


Figura 41: Espectro de XANES na borda L₃ Pt para os diversos electrocatalisadores no potencial 0,4 V do eletrodo de trabalho (vs. ERH) em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

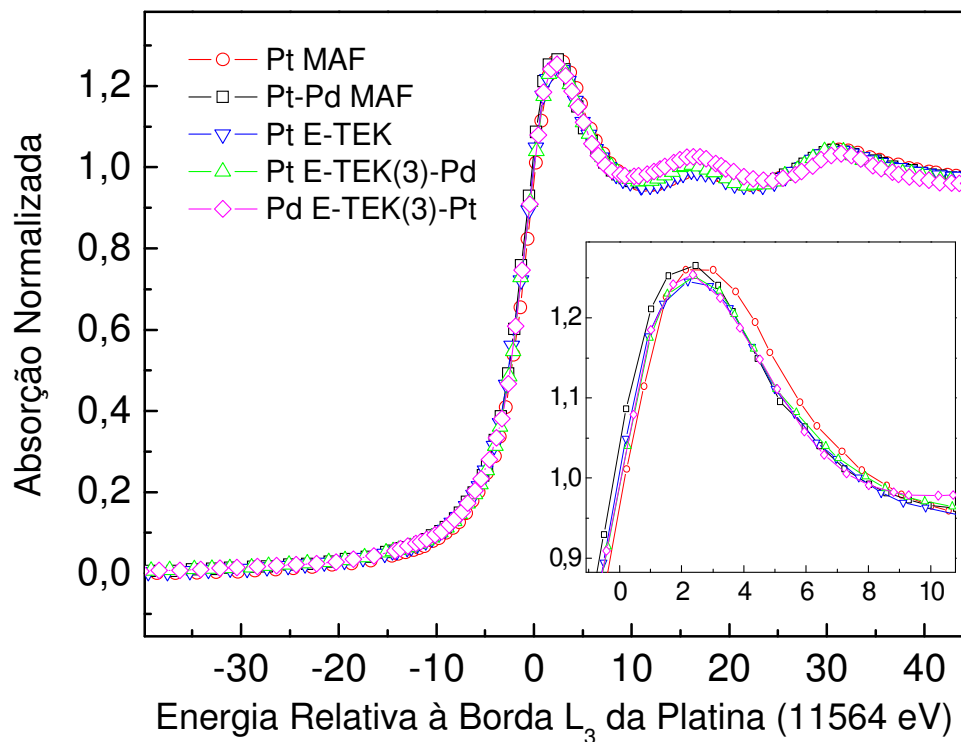


Figura 42: Espectro de XANES na borda L₃ Pt para os diversos electrocatalisadores no potencial 0,6 V do eletrodo de trabalho (vs. ERH) em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

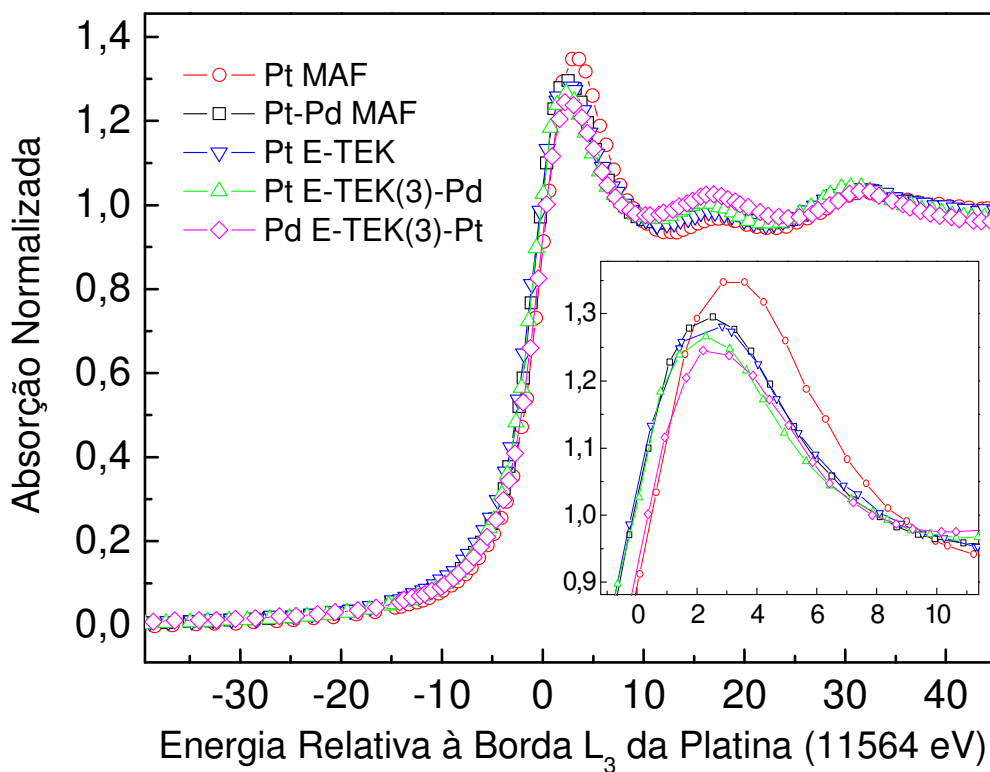


Figura 43: Espectro de XANES na borda L₃ Pt para os diversos electrocatalisadores no potencial 0,9 V do eletrodo de trabalho (vs. ERH) em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

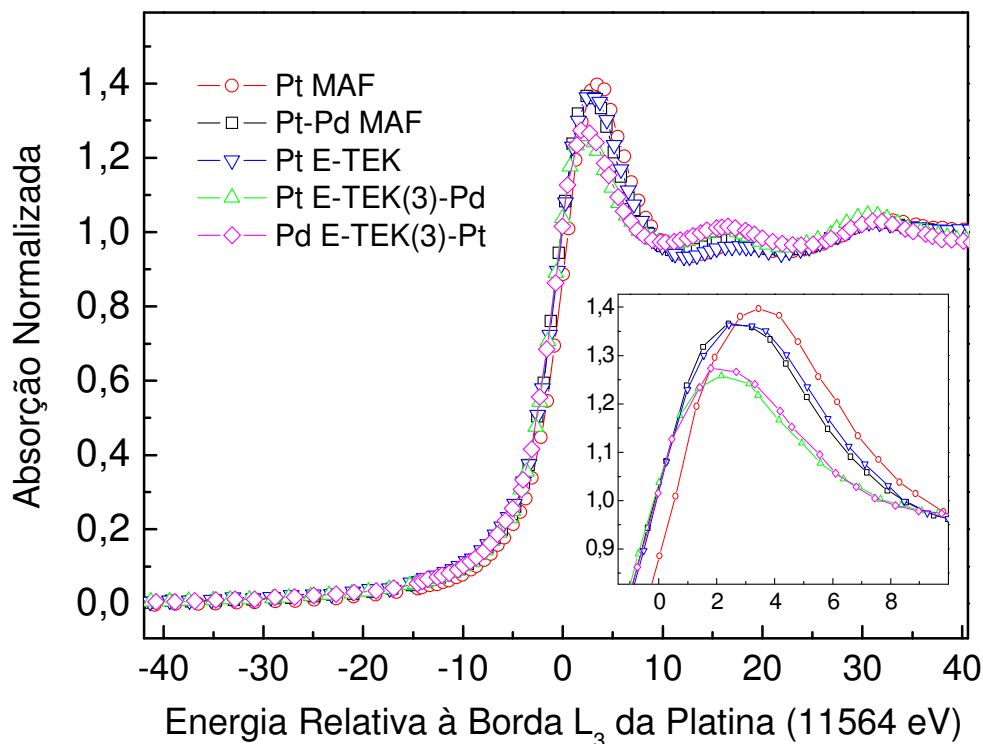


Figura 44: Espectro de XANES na borda L_3 Pt para os diversos electrocatalisadores no potencial 1,1 V do eletrodo de trabalho (vs. ERH) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

Na Tabela 7 são apresentados os resultados das áreas de integração dos picos de absorção da linha branca, onde foi utilizado o primeiro ponto de mínimo após a energia de absorção para traçar-se a linha de base.

Tabela 7: Áreas de integração da linha branca em unidades arbitrárias para os electrocatalisadores estudados nos diferentes potenciais aplicados no eletrodo de trabalho.

Material	Área de integração da linha branca em 1,1 V	Área de integração da linha branca em 0,9 V	Área de integração da linha branca em 0,6 V	Área de integração da linha branca em 0,4 V
Pt E-TEK	2,49	1,77	1,51	1,44
Pt MAF	2,51	2,2	1,56	1,51
Pt-Pd MAF	2,30	1,69	1,51	1,38
Pt E-TEK(3)-Pd	1,42	1,39	1,37	1,39
Pd E-TEK(3)-Pt	1,36	1,21	1,25	1,25

Em 0,4 e 0,6 V *vs.* ERH (Figuras 41 e 42 respectivamente) não se observam diferenças significativas nos picos de absorção dos diversos materiais com relação aos demais constituídos somente por platina. Os valores mostrados na Tabela 7, no entanto, já mostram uma pequena diferença na ocupação da banda 5d da platina entre os materiais constituídos somente por platina, e os constituídos por platina e paládio. Já no potencial 0,9 V *vs.* ERH (Figura 43) nota-se uma certa diferença, principalmente com relação à ocupação da banda 5d do catalisador Pt MAF, em relação aos demais. Em 1,1 V *vs.* ERH (Figura 44), percebe-se a menor ocupação da banda 5d nos catalisadores constituídos somente por platina em relação aos demais, como mostra a Tabela 7. Nota-se um aumento da magnitude da linha branca com o aumento do potencial para os materiais Pt E-TEK, Pt MAF e Pt-Pd MAF. Neste último, no entanto, esse aumento de magnitude com o potencial não ocorre na mesma proporção que para os outros dois catalisadores. É possível perceber, também, que para os materiais Pt E-TEK(3)-Pd e Pd E-TEK(3)-Pt, o aumento da magnitude da linha branca ocorre somente em 1,1 V *vs.* ERH, e esse aumento é bem inferior ao aumento sofrido pelos demais materiais, mostrando que as bandas 5d mais ocupadas, seriam correspondentes ao Pt E-TEK(3)-Pd e Pd E-TEK(3)-Pt.

Esses resultados sugerem dois fatores contribuintes para as diferentes magnitudes da linha branca. O primeiro deles refere-se ao efeito eletrônico oriundo da interação entre o segundo metal (no caso, o paládio) e a platina. Esse efeito seria responsável por causar uma diminuição da reatividade da platina e, conseqüentemente, menor magnitude da linha branca, decorrente da menor quantidade de óxidos formados sobre a platina nos materiais constituídos por platina e paládio. Já o segundo fator está relacionado aos efeitos geométricos que influenciam na ocupação da banda 5d da platina. Um desses efeitos refere-se a diferenças nos tamanhos das partículas. Na Tabela 1 foram apresentados os diferentes diâmetros de cristalitos, calculados com a equação de Scherrer (Equação 16). Embora diferenças entre os tamanhos de cristalitos não impliquem necessariamente em partículas de tamanhos diferentes, esses valores poderiam ser tomados como um indicativo. Sendo assim, os catalisadores Pt E-TEK(3)-Pd e Pd E-TEK(3)-Pt, que sofreram tratamento térmico e portanto, devem apresentar partículas maiores que os demais, como indicado pelos valores calculados na Tabela 1, mostram linha branca menor do que os demais catalisadores, evidenciando que partículas maiores sofreriam um menor aumento da linha branca com o aumento do potencial do eletrodo. Esse fato pode ser entendido ao pensar-se no recobrimento da

superfície do metal por óxidos, em potenciais próximos a 1,1 V vs. ERH. Em partículas pequenas, há uma quantidade apreciável de átomos de platina na superfície ou próximos da superfície, os quais estão sujeitos ao efeito captor de elétrons pelos átomos de oxigênio presentes na superfície. Já em partículas maiores, uma parcela considerável dos átomos de platina encontra-se no seio do material catalisador, e não está sujeita ao efeito captor de elétrons. Isso explicaria a menor ocupação da banda 5d da platina em partículas menores. Além desse efeito, catalisadores constituídos por partículas maiores apresentam menor força de ligação com grupos oxigenados [22, 31, 39, 40]. Portanto, as menores alterações nas magnitudes da linha branca observada nos catalisadores Pt E-TEK(3)-Pd, Pd E-TEK(3)-Pt e Pt-Pd MAF devem ter contribuição também, da menor cobertura por grupos OH.

O efeito do tamanho de partícula é evidenciado ao compararmos os espectros de XANES do Pt E-TEK(3)-Pd (Figura 40) e Pd E-TEK(3)-Pt (Figura 39), com os espectros de Pt E-TEK (Figura 36), Pt MAF (Figura 37) e Pt-Pd MAF (Figura 38). Esses resultados mostram que no caso do Pt E-TEK(3)-Pd, e Pd E-TEK(3)-Pt, que são materiais constituídos por partículas de maior tamanho, não são observadas diferenças significativas entre as linhas brancas nos diversos potenciais estudados (vide Tabela 7). Já os demais catalisadores, apresentam picos de maior magnitude nos potenciais 0,9 e 1,1 V vs. ERH, notando-se nesses casos, o efeito de retirada de elétrons pelos óxidos superficiais, que diminui a ocupação da banda 5d da platina.

Além dos diferentes tamanhos de partícula, outro efeito geométrico responsável por alterações na densidade de estados da banda 5d da platina é o parâmetro de rede de cada material (caso haja formação de liga). Diferentes parâmetros de rede implicam em tensões compressivas ou expansivas, que por sua vez influenciam na energia do centro de banda d (ϵ_d) [31]. Embora os parâmetros de rede de todos os materiais estudados apresentem valores próximos uns dos outros, como mostrado na Tabela 2, não pode ser descartada a possibilidade dessas diferenças causarem tensões compressivas na rede da platina e, conseqüentemente, provocarem um abaixamento em ϵ_d , levando a uma menor reatividade da platina.

Capítulo IV

4 Conclusão

Os resultados das curvas de Koutecky-Levich, bem como os coeficientes de Tafel dos materiais estudados, permitem concluir que o mecanismo de reação seguido pelos catalisadores formados por platina e paládio suportados em carbono, apresentam o mesmo mecanismo de reação de redução de oxigênio que os catalisadores constituídos somente por platina suportada em carbono. Assim, o mecanismo de reação segue a via de quatro elétrons nesses catalisadores. Já o catalisador de paládio puro suportado em carbono pode apresentar uma pequena parcela da reação seguindo a via de dois elétrons. Embora os resultados de difração de raios X não permitam afirmar a ocorrência ou não da formação de liga entre os metais platina e paládio nos catalisadores sintetizados, é possível perceber que a presença de platina nesses materiais contribui para a estabilização do paládio, evitando a perda de área superficial deste último. O mesmo não pode ser dito no caso do catalisador de paládio puro suportado em carbono. Os resultados de XANES mostram que os catalisadores mistos constituídos por platina e paládio, apresentam menor magnitude da linha branca em altos potenciais (1,1 V vs. ERH) do que os catalisadores constituídos somente por platina, evidenciando que o paládio, ao interagir com a platina, é responsável por provocar modificações eletrônicas e estruturais nesta última, o que acarreta em uma menor reatividade, resultando em menor recobrimento por grupos OH.

Os resultados de atividades para os eletrocatalisadores estudados, mostraram também que os catalisadores Pd E-TEK(3)-Pt e Pt-Pd MAF apresentam maior atividade para a RRO do que os catalisadores constituídos somente por platina, o que evidencia a potencialidade de aplicação desses materiais em catodos de células a combustível. Essa maior atividade pode ser relacionada à menor cobertura por grupos OH em potenciais nos quais ocorre a RRO, como sugerem os resultados de XANES. A menor cobertura por grupos OH indica uma menor força de adsorção dos intermediários da RRO nesses catalisadores. Dessa forma, a maior atividade desses materiais estaria relacionada a uma menor força de adsorção dos intermediários da RRO. Embora deva ocorrer uma ligação

mais fraca entre a molécula de oxigênio e a superfície desses catalisadores, o que dificulta a quebra da ligação O-O para que a reação possa prosseguir, os resultados indicam que a maior facilidade para dessorção dos intermediários da RRO, apresenta maior contribuição para a eletrocatalise neste caso. Não fica claro, no entanto, por que o catalisador Pt E-TEK(3)-Pd não apresenta maior atividade para a RRO do que os catalisadores constituídos somente por platina, conforme foi observado para os demais catalisadores constituídos por platina e paládio. Uma vez que os resultados de XANES para o material Pt E-TEK(3)-Pd sugerem menor cobertura da superfície desse catalisador por grupos OH, seria esperado que Pt E-TEK(3)-Pd também apresentasse maior atividade para a RRO do que os demais catalisadores constituídos somente por platina. No entanto, uma explicação plausível para tal fato, seria uma maior segregação dos átomos de paládio na superfície desse catalisador, o que causaria a redução de atividade para a RRO.

Em suma, este trabalho nos mostra que é possível a síntese por meio do método de impregnação de um material a base de paládio que apresenta superfície enriquecida por platina (Pd E-TEK(3)-Pt), e que a atividade desse material para a RRO é superior à atividade da platina suportada em carbono, sendo possível realizar-se futuramente estudos aplicados em células a combustível com este catalisador. Além disso, a realização do refinamento de Rietveld em difratometrias de raios X realizadas com maior resolução do que as medidas presentes neste trabalho, bem como a análise da região de EXAFS das curvas de absorção de raios X podem vir a comprovar a ocorrência da formação de liga nos materiais estudados. Outra possibilidade consiste no estudo da RRO em nanopartículas de paládio sintetizadas pelo método do ácido fórmico [50], e posteriormente enriquecidas com platina pelo método da impregnação, na intenção de averiguar se a atividade desses catalisadores seria superior ou não à do Pd E-TEK(3)-Pt estudado neste trabalho.

5 Referências Bibliográficas

- [1] GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, p. 262-266, 2000.
- [2] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: EDUSP, 2005. 220 p.
- [3] VIELSTICH, W. Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to carnot cycles. In: VIELSTICH, W. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 1, p. 26-30.
- [4] HAMNET, A. Introduction to fuel cell types. In: VIELSTICH, W. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 1, p. 36-43.
- [5] ENVIRONEX INCORPORATION REPORT. **Fuel cell for vehicles: technology, reforming, power storage, commercial fuel cells, market projections**. [S. L.: s. n.], 1995. p. 4-14.
- [6] ADZIC, R. R. Recent advances in the kinetics of oxygen reduction. In: LIPKOWSKI, J.; ROSS, P. N. **Electrocatalysis**. New York: Wiley, 1998. p. 197-242.
- [7] YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, p. 1527-1537, 1984.
- [8] YEAGER, E. Recent advances in the science of electrocatalysis. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 128, p. 160C-171C, 1981.
- [9] MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports**, v. 45, p. 121-229, 2002.
- [10] ARENZ, M.; SCHIMIDT, T. J.; WANDEL, K.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The oxygen reduction reaction on thin palladium films supported on a Pt(111) electrode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 9813-9819, 2003.
- [11] MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in sulfuric-acid-solution - rotating ring-Pt(hkl) disk studies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 3411-3415, 1995.
- [12] CLIMENT, V.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Kinetics of oxygen reduction on an epitaxial film of palladium on Pt(111) **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 3116-3120, 2000.

-
- [13] TARASEVICH, M. R.; SADKOWSKIA, A.; YEAGER, E. Oxygen electrochemistry. In: CONWAY B. E.; BOCKRIS J. O'M.; YEAGER E.; KHAN S. U. M.; WHITE, R. E. **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1983, v. 7, p. 301.
- [14] JALAN, V.; TAYLOR, E. J. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric-acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, p. 2299-2301, 1983.
- [15] MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P.; MCBREEN, J. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction – an in situ XANES and EXAFS investigation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. 1409-1422, 1995.
- [16] BEARD, B. C.; ROSS, P. N. Characterization of a titanium-promoted supported platinum electrocatalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, p. 1839-1845, 1986.
- [17] PAFFETT, M. T.; BERRY, G. J.; GOTTESFELD, S. Oxygen reduction at Pt_{0.65}Cr_{0.35}, Pt_{0.2}Cr_{0.8} and roughened platinum. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135, p. 1431-1436, 1988.
- [18] BEARD, B. C.; ROSS, P. N. The structure and activity of Pt–Co alloys as oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, p. 3368-3374, 1990.
- [19] MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 357, p. 201-224, 1993.
- [20] WATANABE, M.; TSURUMI, K.; MIZUKAMI, T.; NAKAMURA, T.; STONEHART, P. Activity and stability of ordered and disordered Co–Pt alloys for phosphoric acid fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, p. 2659–2668, 1994.
- [21] TODA, T.; IGARASHI, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Enhancement of electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni and Co. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, p. 3750–3756, 1999.
- [22] MIN, M.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 4211–4217, 2000.
- [23] PAULUS, U. A.; SCHERER, G. G.; WOKAUN, A.; SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; RADMILOVIC, V.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Oxygen reduction on carbon-supported Pt–Ni and Pt–Co alloy catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 4181-4191, 2002.

-
- [24] ANTOLINI, E.; PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum–vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 263–270, 2002.
- [25] BREGOLI, L. J. The influence of platinum crystallite size on the electrochemical reduction of oxygen in phosphoric acid. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 489–492, 1978.
- [26] SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Pt–Co/C electrocatalysts for the oxygen reduction in H₂/O₂ PEM fuel cells synthesized by the borohydride method. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, p. A2143–A2149, 2004.
- [27] STONEHART, P. Surface interactions affecting quasi-equilibrium adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 15, p. 1853–1858, 1970.
- [28] YOSHITAKE, H.; IWASAWA, Y. Electronic metal support interaction in Pt catalysts under deuterium ethene reaction conditions and the microscopic nature of the active sites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 1329–1334, 1992.
- [29] ERRON, M. E.; DOYLE, S. E.; PIZZINI, S.; ROBERTS, K. J.; ROBINSON, J.; HARDS, G.; WALSH, F. C. In situ studies of a dispersed platinum on carbon electrode using X-ray adsorption spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 324, p. 243–258, 1992.
- [30] ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GIZ, M. J.; GONZALEZ, E. R. Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1213–1220, 2005.
- [31] HAMMER, B.; NORSKOV, J. K. Theoretical surface science and catalysis - calculations and concepts. **Advances in Catalysis**, v. 45, p. 71–129, 2000.
- [32] KITCHIN, J. R.; NORSKOV, J. K.; BARTEAU, M. A.; CHEN, J. G. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, p. 10240–10246, 2004.
- [33] XU, Y.; RUBAN, A. V.; MAVRIKAKIS, M. Adsorption and dissociation of O₂ on Pt–Co and Pt–Fe alloys. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 4717–4725, 2004.
- [34] ZHANG, J. L.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 2132–2135, 2005.
- [35] KIBLER, L. A.; EL-AZIZ, A. M.; HOYER, R.; KOLB, D. M. Tuning reaction rates by lateral strain in a palladium monolayer. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 2080–2084, 2005.

-
- [36] STAMENKOVIC, V.; MUN, B. S.; MAYRHOFER, K. J. J.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M.; ROSSMEISL, J.; GREELEY, J.; NORSKOV, J. K. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 2897-2901, 2006.
- [37] LIMA, F. H. B.; ZHANG, J.; SHAO, M. H.; VUKMIROVIC, M. B.; TICIANELLI, E. A.; ADZIC, R. R. Catalytic activity-d-band center correlation for the O₂ reduction reaction on platinum in alkaline solutions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 404-410, 2007.
- [38] NORSKOV, J. K.; ROSSMEISEL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; JONSSON, H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 17886-17892, 2004.
- [39] GREELEY, J.; ROSSMEISL, J.; HELLMAN, A.; NØRSKOV, J. K. Theoretical Trends in Particle Size Effects for the Oxygen Reduction Reaction. **Zeitschrift für Physikalische Chemie - International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics**, v. 221, p. 1209-1220, 2007.
- [40] BLIGAARD, T.; NØRSKOV, J. K. Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5512-5516, 2007.
- [41] GREELEY, J.; NORSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 53, p. 319-348, 2002.
- [42] SHAO, M. H.; LIU, P.; ADZIC, R. R. Superoxide anion is the intermediate in the oxygen reduction reaction on platinum electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 7408-7409, 2006.
- [43] SHAO, M.; LIU, P.; ZHANG, J.; ADZIC, R. R. Origin of enhanced activity in palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 6772-6775, 2007.
- [44] CLIMENT, V.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Kinetics of oxygen reduction on an epitaxial film of palladium on Pt(111). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 3116-3120, 2000.
- [45] SHAO, M. H.; HUANG, T.; LIU, P.; ZHANG, J.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ADZIC, R. R. Palladium monolayer and palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction. **Langmuir**, v. 22, p. 10409-10415, 2006.
- [46] ZHANG, J.; MO, Y.; VUKMIROVIC, M. B.; KLIE, R.; SASAKI, K.; ADZIC, R. R. Platinum monolayer electrocatalysts for O₂ reduction: Pt monolayer on Pd(111) and on carbon-supported Pd nanoparticles **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 10955-10964, 2004.

-
- [47] ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y. E.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 2132-2135, 2005.
- [48] LI, H.; SUN, G.; LI, N.; SUN, S.; SU, D.; XIN, Q. Design and preparation of highly active Pt-Pd/C catalyst for the oxygen reduction reaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 5605-5617, 2007.
- [49] CALVO, S. R.; BALBUENA, P. B. Density functional theory analysis of reactivity of Pt_xPd_y alloy clusters. **Surface Science**, v. 601, p. 165-171, 2007.
- [50] PEREZ, J.; PINHEIRO, A. L. N.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. **Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido**. BR n. PI 9.702.816-9A, 02 set. 1997.
- [51] MASCARENHAS, Y. P.; PINHEIRO, J. M. V. **Programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados**. São Carlos: SBPC, 1985. 1CD-ROM
- [52] MCBREEN, J.; O'GRADY, W. E.; PANDYA, K. I.; ROFFMAN, R. W.; SAYERS, D. E. EXAFS study of the nickel-oxide electrode. **Langmuir**, v. 3, p. 428-433, 1987.
- [53] RESSLER, T. WinXAS: A new software package not only for the analysis of energy-dispersive XAS data. Part 1. **Journal de Physique IV**, v. 7, p. 269-270, 1997.
- [54] PANDYA, K. I.; ROFFMAN, R. W.; MCBREEN, J.; O'GRADY, W. E. In situ x-ray absorption spectroscopic studies of nickel-oxide electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v.137, p. 383-388, 1990.
- [55] VAN ZON, J. B. A. D.; KONINGSBERGER, D. C.; VAN'T BLIK, H. F. J.; SAYERS, D. E. An EXAFS study of the structure of the metal-support interface in highly dispersed Rh/Al₂O₃ catalysts. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, p. 5742-5754, 1985
- [56] SCHIMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; STAB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of high-surface area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 2354-2358, 1998.
- [57] PRONKIN, S. N.; SIMONOV, P. A.; ZAIKOVSKII, V. I.; SAVINOVA, E. R. Model Pd-based bimetallic supported catalysts for nitrate electroreduction. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 265, p. 141-147, 2007.
- [58] TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, p. 711-734, 1991.

[59] SRINIVASAN, S. **Fuel cells: from fundamentals to applications**. New York: Springer, 2006. 691 p.

[60] SANTOS, Luís Gustavo Ribeiro de Amorim. **Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em meio ácido em ligas de platina dispersa em carbono**. 2008. 103 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2008.

[61] HOSHI, N.; KAGAYA, K.; HORI, Y. Voltammograms of the single-crystal electrodes of palladium in aqueous sulfuric acid electrolyte: Pd(S)-[n(111)×(111)] and Pd(S)-[n(100)×(111)]. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 485, p. 55-60, 2000.

[62] HOSHI, N.; KURODA, M.; HORI, Y. Voltammograms of stepped and kinked stepped surfaces of palladium: Pd(S)-[n(111) × (100)] and Pd(S)-[n(100) × (110)] **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 521, p. 155-160, 2002.

[63] HARA, M.; LINKE, U.; WANDLOWSKI, T. Preparation and electrochemical characterization of palladium single crystal electrodes in 0.1M H₂SO₄ and HClO₄ Part I. Low-index phases. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5733–5748, 2007.

[64] LIU, P.; GE, X.; WANG, R.; MA, H.; DING, Y. Facile fabrication of ultrathin Pt overlayers onto nanoporous metal membranes via repeated Cu UPD and in situ redox replacement reaction. **Langmuir**, v. 25, p. 561-567, 2009.

[65] LIMA, Fabio Henrique Barros de. **Desenvolvimento de eletrocatalisadores dispersos para o cátodo de células a combustível alcalinas**. 2006. 127 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

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

[67] PEREZ, J.; GONZALEZ, E.R.; TICIANELLI, E.A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1329-1339, 1998.

[68] LIMA, F. H. B.; TICIANELLI, E. A. Oxygen electrocatalysis on ultra-thin porous coating rotating ring/disk platinum and platinum-cobalt electrodes in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4091-4099, 2004.

[69] EL-AZIZ, A. M.; KIBLER, L. A. Influence of steps on the electrochemical oxidation of CO adlayers on Pd(111) and on Pd films electrodeposited onto Au(111) **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 534, p. 107-114, 2002.

-
- [70] DONG, Q.; SANTHANAGOPALAN, S.; WHITE, R. E. Simulation of the oxygen reduction reaction at an RDE in 0.5 m H₂SO₄ including an adsorption mechanism. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. A888-A899, 2007.
- [71] RUVINSKY, P. S.; PRONKIN, S. N.; ZAIKOVSKII, V. I.; BERNHARDT, P.; SAVINOVA, E. R. On the enhanced electrocatalytic activity of Pd overlayers on carbon-supported gold particles in hydrogen electrooxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 6665–6676, 2008.
- [72] GABRIELLI, C.; GRAND, P. P.; LASIA, A.; PERROTA, H. Investigation of hydrogen adsorption and absorption in palladium thin films II. Cyclic voltammetry. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, p. A1937-A1942, 2004.
- [73] ROSE, A.; MANIGUET, S.; MATHEW, R. J.; SLATER, C.; YAO, J.; RUSSELL, A.E. Hydride phase formation in carbon supported palladium nanoparticle electrodes investigated using in situ EXAFS and XRD. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, p. 3220-3225, 2003.