



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo experimental e teórico da oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino por eletrocatalisadores core-shell Au@Pd/C e Pd/C**

**ERIC HOSSEIN FONTES**

**Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

**São Paulo**  
**2021**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo experimental e teórico da oxidação eletroquímica do etanol em meio  
alcalino por eletrocatalisadores core-shell Au@Pd/C e Pd/C**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**ERIC HOSSEIN FONTES**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:  
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto  
#  
#**

**São Paulo  
2021**

Fonte de Financiamento: CNPQ

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,  
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

HOSSEIN FONTES, E. ***Estudo experimental e teórico da oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino por eletrocatalisadores core-shell Au@Pd/C e Pd/C.*** 2021. 183 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Hossein Fontes, Eric  
Estudo experimental e teórico da oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino por eletrocatalisadores core-shell Au@Pd/C e Pd/C / Eric Hossein Fontes; orientador Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2021.  
183 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Células a Combustível. 2. Teoria do Funcional da Densidade. 3. Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X. I. Oliveira Neto, Almir , orient. II. Título.



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo experimental e teórico da oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino por eletrocatalisadores core-shell Au@Pd/C e Pd/C.**

**ERIC HOSSEIN FONTES**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador: Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

**SÃO PAULO  
2021**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Estudo experimental e teórico da oxidação eletroquímica do  
etanol em meio alcalino por eletrocatalisadores core-shell  
Au@Pd/C e Pd/C.**

**ERIC HOSSEIN FONTES**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador: Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

**SÃO PAULO**  
**2021**

*Este trabalho é dedicado a Deus em primeiro lugar. Dedico também à minha esposa  
Talita, meu filho Samuel Japhet,  
meus pais Roberto e Walnice, minha irmã Mariana e aos meus sogros José e  
Ivaneide.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo. Agradeço ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Almir Oliveira Neto pela oportunidade de desenvolver um trabalho de maneira autônoma, mas que sempre esteve à disposição para me ajudar e auxiliar nas questões profissionais e da vida. Meu muito obrigado a você, Prof. Dr. Almir.

Agradeço também à Prof. Dra. Paula Homem de Mello e ao Felipe Antônio, do Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal Do ABC - UFABC, pelo grande auxílio e disponibilidade com as simulações via DFT. Agradeço também pelas discussões, contribuições e planejamento das simulações por DFT. Muito obrigado, Prof. Dra. Paula Homem de Mello e Felipe Antônio.

Agradeço ao Prof. Dr. Richard Landers, da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Instituto de Física Gleb Wataghin, pelas orientações quanto à quantificação da composição atômica dos catalisadores. Agradeço também aos ensinamentos do Prof. Dr. John Grant em relação aos estudos sobre XPS e tratamento de dados.

Agradeço ao Dr. Érico Teixeira, até então do Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (LNNANO-CNPEM), pelo treinamento de operação no TEM-FEG e agradeço também à Bruna Massucatto pelas medidas de XPS no LNNANO-CNPEM. Agradeço ao Prof. Dr. Rodrigo de Souza pelas discussões e conversas enriquecedoras, sendo algumas delas acaloradas, mas com certeza importantíssimas.

Agradeço também a todos os colegas do CCCH/IPEN, em especial ao Dr. Júlio Nandenha, Carlos Eduardo, Victor Farneze, Monique Carolina e a Dra. Andrezza Ramos. Agradeço também à Profa. Dra. Cristiane Ottoni docente da Universidade Estadual Paulista - UNESP, pelas sugestões e conversas sobre este trabalho.

Agradeço especialmente ao CNPQ pelo auxílio financeiro neste período tão importante da minha vida. E, por fim, agradeço ao Prof. Dr. Fábio Coral Fonseca pela possibilidade de usufruir das instalações no CCCH/ IPEN para a realização dos experimentos, conversas, e tratamento dos dados.

*“Pois, que adianta ao homem ganhar o mundo inteiro e perder a sua alma?”  
(Bíblia Sagrada, Marcos 8:36)*



## RESUMO

O aumento na atividade catalítica da oxidação do etanol trará benefícios na performance de Células a Combustível Direta a Álcool, mas para que isso ocorra, a clivagem da ligação C-C associada aos processos de desidrogenação do etanol se faz necessário. Existe ainda uma lacuna no desenvolvimento de eletrocatalisadores que possuem essa habilidade, no entanto, as nanopartículas do tipo core-shell são fortes candidatas a promover novas propriedades eletrônicas que facilitam essa clivagem. A técnica de Espectroscopia Raman permitiu observar efeitos físicos característicos de nanopartículas de Au@Pd, e, juntamente com a DFT possibilitou identificar ligações híbridas Pd-C para Pd/C. A técnica de DRX permitiu observar a presença da estrutura cristalina dos eletrocatalisadores, no entanto, não foi possível observar variações nos parâmetros de rede. As técnicas TEM e STEM possibilitaram identificar dispersões e deposições das nanopartículas metálicas sobre o suporte de carbono. As técnicas de STEM, Nano-ESD e core level XPS revelaram a presença da estrutura core-shell Au@Pd suportada em Carbono e que posteriormente foi comprovada por um método desenvolvido nesta tese. Além disso, as técnicas core level XPS e Nano-EDS revelaram respectivamente uma espessura do shell de 2,74 nm e 2,56 nm o que corresponde a uma espessura de 12 ML. Já a técnica de core level XPS para Au@Pd/C, revelou também uma homogeneidade na distribuição da composição ao longo da superfície, enquanto que diferentes estados de oxidação do Au não foram observados. Já a composição atômica ao longo da superfície do eletrocatalisador Pd/C variou em cerca de 30% relativo ao próprio material. A técnica de depth profiling XPS permitiu obter informações sobre a composição e os estados de oxidação *ex situ* em função da profundidade dos eletrodos, enquanto que a técnica de XPS de banda de valência permitiu obter informações experimentais da densidade de estados dos eletrocatalisadores e compará-los com as densidades de estados obtidos por DFT. Os resultados eletroquímicos foram promissores para o eletrocatalisador Au@Pd/C devido à elevada produção de dióxido de carbono. A produção de dióxido de carbono foi favorecida nos ânodos à base de Au e Pd devido a estabilidade da espécie CO, menor ativação para a clivagem da ligação C-C e menor  $\Delta G_{\text{reação}}$  (via DFT). Os resultados de DFT e VBXPS foram contrários ao previsto pela Teoria do centro da banda-d, no entanto, foram condizentes com o modelo de Anderson-Newns-Grimley. Além disso, o modelo ANG (englobando a descritor  $\varepsilon_{\mu}$ )

descreveu corretamente a interação metal - metal e metal - adsorbatos. Por fim, o mecanismo de oxidação do etanol em meio alcalino foi incompleto, paralelo e com uma predominância de espécies C1 para os eletrocatalisadores Au@Pd/C.

**Palavras-chaves:** XPS, Depth Profiling, DEFC, Teorema de Koopmans, Au@Pd/C

## ABSTRACT

The increase in the catalytic activity of the ethanol oxidation will bring benefits in the performance of Direct Alcohol Fuel Cells, however, the C-C bond cleavage associated with the ethanol dehydrogenation products processes is necessary. There is still a gap in the development of electrocatalysts that have this ability, however, core-shell nanoparticles are strong candidates for promoting new electronic properties that facilitate this cleavage. Through Raman Spectroscopy were possible to identify the SERS hot spots for Au@Pd/C and the Pd-C hybrid bonds for Pd/C. XRD analysis revealed the crystalline structure of the electrocatalysts; however, it was not possible to observe lattice strains or the Pd crystalline structure in Au@Pd/C. TEM and STEM showed good deposition and dispersion of metal nanoparticles over the carbon support. STEM, Nano-EDS, and core-level XPS revealed the core-shell structure of Au@Pd/C, which was further proven by a method developed in this thesis. Furthermore, core level XPS and Nano-EDS showed a Pd shell thickness of 2.74nm and 2.56nm, which corresponds to 12 ML. Moreover, the core level XPS for Au@Pd/C also showed a good distribution regarding the atomic composition over the surface, but no Au oxidation states were observed. The atomic composition for Pd/C on the surface has shown a variation of 30% regarding its electrocatalyst. The ex-situ XPS Depth Profiling analysis showed the atomic compositions for the anodes. The Valence Band XPS showed the experimental density of states regarding the electrocatalysts, which was also compared with the theoretical density of states obtained by DFT. The electrochemical results were promising for Au@Pd/C because of its ability to produce high carbon dioxide rates from ethanol molecules; which was due to the CO stability over Au@Pd/C, the lesser activation energy for C-C bond cleavage, and the lowest  $\Delta G_{\text{reaction}}$  (by DFT). The results obtained by DFT and VBXPS were contrary to those predicted by the d-band center theory; however, they were befitting with the Anderson-Newns-Grimley model. Furthermore, the ANG model (including the  $\varepsilon_{\mu}$  descriptor) correctly described the metal-metal and metal-adsorbates interaction. Finally, the ethanol oxidation mechanism in alkaline medium was incomplete, parallel, with C1 species production predominancy for Au@Pd/C.

**Keywords:** XPS, Depth Profiling, DEFC, Koopmans' Theorem, Au@Pd/C

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação de uma estrutura core-shell ( <i>sem escala</i> ) . . . . .	32
Figura 2 – Diagrama de energia representando a situação descrita através da hipótese de adsorção. . . . .	36
Figura 3 – Solução do modelo de ANG levando em conta $\varepsilon - \varepsilon_a - \Lambda = 0$ , $\Delta(\varepsilon) = 0$ e o caso limite de interação $V_{ak}$ forte. . . . .	40
Figura 4 – Relação entre a variação no centro da banda-d e a diminuição do preenchimento dos estados antiligados entre o hidrogênio e uma banda-d.A. situação inicial entre a interação da banda d do metal com o adsorbato. B. Interação da banda d do metal com o adsorbato quando o centro da banda d sofreu um deslocamento em direção ao nível de Fermi. . . . .	41
Figura 5 – a. Variação da largura da DOS de uma distribuição semi elíptica em função do centro da banda-d da série de metais 4d. b. Energia de ligação do oxigênio obtido por DFT em função do centro da banda DOS semi elíptica. . . . .	43
Figura 6 – A. Situação em que o número de coordenação, matriz de sobreposição e a largura da banda W são pequenas. B. Situação em que o número de coordenação, matriz de sobreposição e a largura da banda W são elevadas. . . . .	44
Figura 7 – A. $\varepsilon_\mu$ para os materiais $Pd$ , $Pd_3Ag$ , $Pd_2Ag_2$ e $PdAg_3$ . B. Energia de adsorção do C, N e O nos materiais $Pd$ , $Pd_3Ag$ e $Pd_2Ag_2$ em função do descritor eletrônico $\varepsilon_\mu$ . . . . .	46
Figura 8 – Diagrama do feixe de elétrons na maioria dos Microscópios Eletrônicos de Transmissão. Destaque a para a lente objetiva C3 fornecendo a menor possibilidade de varredura causado por grandes valores de ângulos de convergência $\alpha$ , Note que a lente C2 está desligada. O termo paralelo para TEM convencional se refere neste caso à não convergência dos raios entre C2 e C3. . . . .	55
Figura 9 – Representação de um Microscópio Eletrônico de Varredura por Transmissão com os modos BF, DF e HAADF. . . . .	56
Figura 10 – Esquemas dos feixes de incidência e reflexão e funcionamento de um difratômetro raios x. . . . .	57

Figura 11 – Esquema comparativo entre as técnicas de XPS adotadas nesta tese: Core level XPS; XPS da banda de valência; Depth Profiling e determinação da espessura do shell de Pd no eletrocatalisador Au@Pd/C. . . . .	59
Figura 12 – Representação das duas primeiras medidas por XPS depth profiling. Após a análise da 1 <sup>a</sup> medida, no modo core-level XPS, é realizado um "fatiamento" da 1 <sup>a</sup> camada e obtém-se então a 2 <sup>a</sup> camada à uma profundidade de 15 nm e então é realizada uma nova medida de core-level XPS nesta camada. E assim sucessivamente. Estes experimentos foram realizados nos ânodos Au@Pd/C e Pd/C específicos para a Célula a Combustível. . . . .	60
Figura 13 – Diagrama de Jablonski para os Espalhamentos Raman e Rayleigh.	61
Figura 14 – Centro de simetria de algumas moléculas. Representação de estiramentos simétricos com centro de simetria preservado (Raman ativo) e estiramentos anti simétricos com deslocamento do centro de simetria (Infravermelho ativo). . . . .	62
Figura 15 – Diagrama de Jablonski comparando o processo de interação do fóton com os níveis vibracionais e virtuais de uma molécula caracterizando a absorção no IR, espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes e espalhamento Rayleigh. . . . .	64
Figura 16 – Esquema de funcionamento do ATR na Espectroscopia no Infravermelho para um célula eletroquímica de 3 eletrodos. Este esquema representa o arranjo espectroeletroquímico utilizado nesta tese. . . . .	65
Figura 17 – Exemplo de uma voltametria cíclica. . . . .	66
Figura 18 – Exemplo de uma curva de polarização e sua respectiva densidade de potência para uma PEMFC de 192cm <sup>2</sup> desenvolvida pela NRC-IFCI. . . . .	67
Figura 19 – Síntese dos eletrocatalisadores Pd/C pelo método borohidreto de sódio e Au@Pd/C pelo método de redução via oleilamina. . . . .	69
Figura 20 – Diagrama de fluxo que apresenta as etapas de caracterização física por core level XPS e STEM para que a estrutura de uma distribuição de nanopartículas seja de fato do tipo core-shell. . . . .	70
Figura 21 – Representação do diâmetro de Feret mínimo e máximo. . . . .	71
Figura 22 – Etapas de pós-processamento dos cálculos realizados via DFT para os clusters suportados e não suportados em carbono. . . . .	75
Figura 23 – Espectro vibracional obtido por Espectroscopia Raman <i>ex situ</i> . Vibrações características dos eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C e do suporte Carbono Vulcan XC72. . . . .	77

Figura 24 – Espectros Raman vibracional comparando as vibrações do Carbono Vulcan XC72 e Pd/C sob um ponto de vista experimental e teórico (DFT). . . . .	79
Figura 25 – Estrutura cristalina dos eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C obtida por DRX. O difratograma em vermelho se refere ao Pd/C enquanto que em preto se refere ao Au@Pd/C. Como os picos são relativamente próximos, adotou-se o símbolo * para os planos cristalinos do Pd e # para os planos cristalinos do Au. . . . .	81
Figura 26 – (a-b). Imagens de MET para Pd/C. c. STEM no modo BF para Au@Pd/C. d. STEM no modo HAADF para Au@Pd/C. e. STEM no modo BF para uma nanopartícula aleatória relativo a Au@Pd/C. f. STEM no modo HAADF. g. Nano-EDS de uma nanopartícula. A cor amarela se refere ao <i>core</i> de Au. h. Nano-EDS de e. A cor azul se refere ao <i>Shell</i> de Pd. i. sobreposição das imagens g e h. j. Distribuição dos tamanhos de nanopartículas em Au@Pd/C. k. Distribuição dos tamanhos de nanopartículas em Pd/C. . . . .	84
Figura 27 – Espectros de core level XPS para Au@Pd/C em forma de pó. Os espectros apresentados foram obtidos a partir da média aritmética de três regiões aleatórias da superfície. Além disso, os espectros apresentam os estados Au4f, Pd3d, C1s e O1s. O símbolo <sup>1</sup> foi utilizado para diferenciar o oxigênio da atmosfera ou oriundo da síntese dos eletrocatalisadores do estado O1s total (representando a convolução de todos os estados identificados). A Curva Soma representa a convolução dos estados identificados. . . . .	88
Figura 28 – Espectros de core level XPS para Pd/C em forma de pó. Os espectros apresentados foram obtidos a partir da média aritmética de três regiões aleatórias da superfície. Além disso, os espectros apresentam os estados Pd3d, C1s e O1s. O símbolo <sup>1</sup> foi utilizado para diferenciar o oxigênio da atmosfera ou oriundo da síntese dos eletrocatalisadores do estado O1s total (representando a convolução de todos os estados identificados). A Curva Soma representa a convolução dos estados identificados. . . . .	89
Figura 29 – Composição atômica de Au@Pd/C em forma de pó e em três regiões aleatórias da superfície. . . . .	90
Figura 30 – Composição atômica de Pd/C em forma de pó e em três regiões aleatórias da superfície. . . . .	90
Figura 31 – Variação da taxa de formação de óxidos metálicos em função dos tamanhos de nanoartículas metálicas. . . . .	97

Figura 32 – Espectro bruto de XPS para as diferentes profundidades analisadas e para o eletrocatalisador Au@Pd/C. . . . .	99
Figura 33 – Espectro de alta resolução de core level XPS da banda Pd3d para as diferentes profundidades analisadas e para o eletrocatalisador Au@Pd/C. Soma de todos os estados observados (qualitativamente), distância entre picos do dubleto e a razão dos picos do dubleto em função das profundidades estudadas. . . . .	100
Figura 34 – Espectro de alta resolução de core level XPS da banda Au4f para as diferentes profundidades analisadas e para o eletrocatalisador Au@Pd/C. Soma de todos os estados observados (qualitativamente), distância entre picos do dubleto e a razão dos picos do dubleto em função das profundidades estudadas. . . . .	101
Figura 35 – Espectro bruto de XPS para as diferentes profundidades analisadas e para o eletrocatalisador Pd/C. . . . .	102
Figura 36 – Espectro de alta resolução de core level XPS da banda Pd3d para as diferentes profundidades analisadas e para o eletrocatalisador Pd/C. Soma de todos os estados observados (qualitativamente), distância entre picos do dubleto e a razão dos picos do dubleto em função das profundidades estudadas. . . . .	103
Figura 37 – Composição atômica de Au@Pd/C para as diferentes profundidades estudadas . . . . .	104
Figura 38 – Composição atômica de Pd/C para as diferentes profundidades estudadas . . . . .	105
Figura 39 – Espectro de XPS da banda de valência dos eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C. . . . .	107
Figura 40 – Observação, hipótese, causas e explicação da variação oposta do centro da banda-d em relação ao previsto pela Teoria do centro da banda-d no regime de forte interação entre um adsorbato e um metal. As linhas vermelhas representam resultados similares obtidos pela literatura. . . . .	110
Figura 41 – Espectros de absorvância na região do infravermelho para o eletrocatalisadore Au@PdC obtidos pela técnica de ATR-FTIR in situ. Os potenciais aplicados foram de -0,85V a 0,05V com incrementos de 100mV. A concentração do eletrólito utilizada foi de 1M de KOH e 1M de etOH. O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl. Os espectros R foram obtidos a partir do espectro R <sub>0</sub> =-0,85V. Destaques para $\nu(\text{CO})=2178\text{cm}^{-1}$ e $\nu(\text{CH}_3\text{CO})=1865\text{cm}^{-1}$ . . . . .	112



Figura 42 – Espectros de absorvância na região do infravermelho para o electrocatalisadore PdC obtidos pela técnica de ATR-FTIR in situ. Os potenciais aplicados foram de -0,85V a 0,05V com incrementos de 100mV. A concentração do eletrólito utilizada foi de 1M de KOH e 1M de etOH. O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl. Os espectros R foram obtidos a partir do espectro $R_0=-0,85V$ . . . . .	113
Figura 43 – Dados extraídos das Figuras 41 e 42 . . . . .	114
Figura 44 – Razão $CO_2/CH_3COO^-$ . . . . .	115
Figura 45 – Experimentos electroquímicos: cronoamperometria e voltametria cíclica. Para todos os experimentos saturou-se o elétrolito com $N_2$	118
Figura 46 – Curvas de polarização e densidade de potência para os electrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C. Os experimentos foram realizados em uma célula unitária de $5\text{ cm}^2$ em que o cátodo é composto de $Pt_{BASF}/C$ . A temperatura de operação foi de $50^\circ C$ . A concentração utilizada foi de 1M de KOH e 1M de etOH para todos os electrocatalisadores. As curvas foram normalizadas pela área do eletrodo. . . . .	124
Figura 47 – Estrutura geométrica do cluster [Au5@Pd2/C]A otimizada e otimização desse mesmo cluster com as espécies CO, etOH, $CH_3$ , $CH_2OH$ , $CH_3CO$ , CHCO e CH adsorvidos. Esferas amarelas correspondem aos átomos de Au, as azuis átomos de Pd, as vermelhas oxigênio, as brancas hidrogênio e as cinza escuro carbono. .	128
Figura 48 – Estrutura geométrica do cluster [Au5@Pd2/C]B otimizada e otimização desse mesmo cluster com as espécies CO, etOH, $CH_3$ , $CH_2OH$ , $CH_3CO$ , CHCO e CH adsorvidos. Esferas amarelas correspondem aos átomos de Au, as azuis átomos de Pd, as vermelhas oxigênio, as brancas hidrogênio e as cinza escuro carbono. .	129
Figura 49 – Estrutura geométrica do cluster Pd7/C otimizada e otimização desse mesmo cluster com as espécies CO, etOH, $CH_3$ , $CH_2OH$ , $CH_3CO$ , CHCO e CH adsorvidos. Esferas amarelas correspondem aos átomos de Au, as azuis átomos de Pd, as vermelhas oxigênio, as brancas hidrogênio e as cinza escuro carbono. . . . .	130
Figura 50 – Maiores valores em módulo da energia de adsorção das espécies $C_2H_5OH$ , $CH_2OH$ , $CH_3CO$ , $CH_3$ e CO na superfície dos clusters [Au5@Pd2/C]A, [Au5@Pd2/C]B e Pd7/C . . . . .	132



- Figura 51 – Representação das regiões de forte interação (azul) e fracas interações (vermelho) por meio de isosuperfícies. As esferas verde musgo representam os átomos de Pd, rosa representam os de Au, azul claro C, branco H e vermelho O. A coluna a. se refere ao cluster  $[Au_5@Pd_2/C]A$  e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. A coluna b. se refere ao cluster  $[Au_5@Pd_2/C]B$  e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. A coluna c. se refere ao cluster Pd7/C e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. As estruturas com CO e etOH são as mais estáveis dentre as estudadas. . . . . 139
- Figura 52 – Isosuperfícies representando os potenciais eletrostáticos positivos (azul) e negativos (vermelho). As cores dos clusters são iguais às das estruturas das Figuras 47, 48 e 49. A coluna a. se refere ao cluster  $[Au_5@Pd_2/C]A$  e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. A coluna b. se refere ao cluster  $[Au_5@Pd_2/C]B$  e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. A coluna c. se refere ao cluster Pd7/C e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. As estruturas com CO e etOH são as mais estáveis dentre as estudadas. . . . . 140
- Figura 53 – Diagrama de níveis em função da coordenada de reação para os clusters **Pd7/C**,  $[Au_5@Pd_2/C]A$  e  $[Au_5@Pd_2/C]B$ . Os estados de transição foram calculados pelo método BEP.  $TS = 0,87 \times EP + 1,07$  (FERRIN et al., 2009) e  $TS^* = 0,89 \times EP + 1,1$  (LI et al., 2018).145
- Figura 54 – Estruturas geométricas dos clusters Au5@Pd2 e Pd7 sem suporte otimizadas e a otimização desses mesmos clusters com as espécies CO, CH e CHCO. Esferas amarelas correspondem aos átomos de Au, as azuis átomos de Pd, as vermelhas oxigênio, as brancas hidrogênio e as cinzas escuro carbono. . . . . 146
- Figura 55 – Diagrama de níveis em função da coordenada de reação para os clusters **Pd7** e **Au5@Pd2**. Os estados de transição foram calculados pelo método BEP. . . . . 147

Figura 56 – Mecanismo de oxidação do etanol sobre as superfícies dos eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C juntamente com os resultados obtidos por DFT. . . . .	148
Figura 57 – A. VBXPS dos eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C. B. Espectro de fotoemissão por raios x obtido por GKT. O zero no eixo das energias representa o nível de Fermi e os valores positivos representam os estados ocupados. C. Espectro de T-DOS. A posição do $E_F$ é o ponto médio da banda de gap (entre -5 e 0V). . . . .	150
Figura 58 – A. L-DOS do sítio ativo de Pd interagindo com o CO e do mesmo sítio ativo na situação não interagente. Comparação entre Pd7/C e [Au5@Pd2]B. B. L-DOS do sítio ativo de Pd interagindo com o CO e do mesmo sítio ativo na situação não interagente. Comparação entre Pd7/C e [Au5@Pd2]A. . . . .	152
Figura 59 – Estados reibridizados obtidos pela intersecção da função de adsorbato com a H(L-DOS) para [Au5@Pd2/C] <sub>i</sub> , i=A,B e Pd7/C. . . . .	154
Figura 60 – Preenchimento dos estados anti-ligados do C do CO interagindo com os clusters metálicos suportados em carbono. . . . .	155
Figura 61 – Destaque para a evidência experimental da interação Carbono - Pd e como isso afeta o desempenho na oxidação eletroquímica do etanol. . . . .	158
Figura 62 – Destaque para a aplicação da técnica de Depth Profiling para estudar a composição atômica ex-situ de Au@Pd/C e Pd/C em função da profundidade. . . . .	159
Figura 63 – Destaque para a aplicação da Hamiltoniana ANG para estudar a interação entre um ad-átomo metálico e um substrato metálico. Destaque também para a aplicação de DFT no estudo de clusters metálicos Au5@Pd2 e Pd7 suportados em carbono. . . . .	159
Figura 64 – Artigo aceito para publicação. . . . .	161

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre as técnicas de Espectroscopia Raman e no Infravermelho considerando a preparação de amostra, melhores vibrações, análise quantitativa e soluções aquosas. . . . .	63
Tabela 2 – Principais quedas numa curva de polarização: queda por ativação, queda ôhmica e queda por transporte de massa. . . . .	67
Tabela 3 – Algoritmo da análise de dados obtidos por core level XPS e alguns dados estatísticos pertinentes para a banda Au4f do eletrocatalisador Au@Pd/C. Peak Fit (Gaussian) (17/11/2018 22:09:26) . . .	91
Tabela 4 – Algoritmo da análise de dados obtidos por core level XPS e alguns dados estatísticos pertinentes para a banda Pd3d do eletrocatalisador Pd/C. Peak Fit (Gaussian) (17/12/2018 14:07:26) . . . . .	92
Tabela 5 – Algoritmo da análise de dados obtidos por core level XPS e alguns dados estatísticos pertinentes para a banda Pd3d do eletrocatalisador Au@Pd/C. Peak Fit (Gaussian) (17/11/2018 12:29:56) . . .	94
Tabela 6 – Comparação e correlação da composição atômica dos eletrocatalisadores referentes a profundidade 0nm e resultados da seção 5.1.4. . . . .	106
Tabela 7 – Potencial de circuito aberto e densidade de potência para os eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C obtidos pelos experimentos em DEFC. . . . .	124
Tabela 8 – Energias de adsorção das moléculas CO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> OH e CH <sub>3</sub> CO na superfície dos clusters Au <sub>5</sub> @Pd <sub>2</sub> ]A/C, Au <sub>5</sub> @Pd <sub>2</sub> ]B/C e Pd <sub>7</sub> /C . . . . .	131
Tabela 9 – Energias de adsorção, estados de transição (modelo de BEP), $TS = 0,87 \times EP + 1,07$ (FERRIN et al., 2009) e ativação da clivagem da ligação C-C para <b>Pd<sub>7</sub>/C</b> , [Au <sub>5</sub> @Pd <sub>2</sub> /C]A e [Au <sub>5</sub> @Pd <sub>2</sub> /C]B nas configurações ad <sub>2</sub> para os clusters a base de Au e ad <sub>6</sub> para Pd <sub>7</sub> /C. . . . .	144
Tabela 10 – Energias dos estados de transição (modelo de BEP), $TS^* = 0,89 \times EP + 1,1$ (LI et al., 2018) e ativação da clivagem da ligação C-C para <b>Pd<sub>7</sub>/C</b> , [Au <sub>5</sub> @Pd <sub>2</sub> /C]A e [Au <sub>5</sub> @Pd <sub>2</sub> /C]B nas configurações ad <sub>2</sub> para os clusters a base de Au e ad <sub>6</sub> para Pd <sub>7</sub> /C. . . . .	144
Tabela 11 – Energias de adsorção, estados de transição (modelo de BEP), $TS = 0,87 \times EP + 1,07$ (FERRIN et al., 2009) e ativação da clivagem da ligação C-C para <b>Pd<sub>7</sub></b> e <b>Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub></b> . . . . .	146

Tabela 12 – Energias dos estados de transição (modelo de BEP),  $TS^* = 0,89 \times EP + 1,1$  (LI et al., 2018) e ativação da clivagem da ligação C-C para **Pd7** e **Au5@Pd2**. . . . . 146

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANG	Anderson-Newns-Grimley
DEFC	Célula a combustível a etanol direta
CaC	Célula a combustível
FSA ou RSF	Fator de sensibilidade atômica
DFT	Teoria do funcional da densidade
ATR-FTIR	Reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier
DRX ou XRD	Difração de raios X
MET ou TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
STEM	Microscopia eletrônica de varredura por transmissão
SEM	Microscopia de varredura
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios x
GKT	Teorema de Koopmans generalizado
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto
VIP	Potencial de ionização vertical
B.E.	Energia de ligação
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica por raios x
VBXPS	Espectroscopia fotoeletrônica por raios x da banda de valência
MHP	Poliol aquecido por micro-ondas
ECSA	Área eletroquimicamente ativa
$E_{ads}$	Energia de adsorção
TS	Estado de transição
EA	Energia de ativação
EP	Energia dos produtos de reação

TSS	Escala de estado de transição
BEP	Bronsted-Evans-Polanyi
SAD	Difração de área selecionada
HAADF	Imagem de campo escuro de alto ângulo
DF	Campo escuro
BF	Campo claro
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução
IR	Infravermelho
ORR	Reação de Redução do Oxigênio
SERS	Espectroscopia Raman amplificada por Superfície
SPR	Ressonância de plasmon de superfície
ML	Monocamadas
eV	Elétron volt
u.a.	Unidades arbitrárias
UPS	Espectroscopia fotoeletrônica por ultra violeta
etOH	Etanol
EOR	Reação de oxidação do etanol
SCF	Campo Auto Consistente
KS	Kohn-Sham
IRI	Indicador da Região de Interação
MEP	Potencial Eletrostático Molecular
DOS	Densidade de Estados
T-DOS	Densidade de Estados Total
L-DOS	Densidade de Estados Local

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\varepsilon_F$	Energia de Fermi
$\varepsilon_d, \varepsilon_c$	Centro da banda-d
$\varepsilon_\mu$	Valor de energia correspondente ao máximo valor da transformada de Hilbert da densidade de estados
$\varepsilon_a$	Centro do estado renormalizado do adsorbato formados após a interação entre um nível de valência do adsorbato no vácuo com os estados sp de um substrato.
$\varepsilon_{l\sigma}$	Estado localizado na região do átomo adsorvido
@	Indicado para separar o core do shell numa estrutura core-shell
W	Largura da banda d
$V_{dd}$ ou $V_{kk}$	Matriz de sobreposição entre os estados d e d ou k e k
$V_{ak}$ ou $V_{ad}$	Interação entre os níveis k ou d com o nível de afinidade do átomo adsorvido
(Au5@Pd2/C)A	1 <sup>a</sup> Estrutura otimizada via DFT, composta de 5 átomos de Au e 2 átomos de Pd
(Au5@Pd2/C)B	2 <sup>a</sup> Estrutura otimizada via DFT, composta de 5 átomos de Au e 2 átomos de Pd
Au5@Pd2	3 <sup>a</sup> Estrutura otimizada via DFT, composta apenas de 5 átomos de Au e 2 átomos de Pd. Note que esta estrutura não é suportada em C.
(Au@Pd/C)	Eletrocatalisador Au core - Pd shell suportado em carbono obtido experimentalmente pela técnica de redução via oleilamina
Pd7/C	1 <sup>a</sup> Estrutura otimizada via DFT composta de 7 átomos de Pd
Pd7	2 <sup>a</sup> Estrutura otimizada via DFT composta de 7 átomos de Pd. Note que esta estrutura não é suportada em C.
Pd/C	Eletrocatalisador Pd/C obtido experimentalmente pela técnica de redução via borohidreto de sódio

*	Planos cristalinos do Pd
#	Planos cristalinos do Au
1	Espécie obtida por XPS oriunda do ambiente ou da síntese de eletrocatalisadores
S(E)	Intensidade da linha base de Shirley
$\kappa$	Distância vertical entre os valores extremos de B.E.



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	23
2	OBJETIVOS . . . . .	28
3	REVISÃO DA LITERATURA . . . . .	29
3.1	Levantamento Bibliográfico: Métodos de sínteses de eletrocatalisadores . . . . .	29
3.1.1	Método de Turkevich . . . . .	29
3.1.2	Método de Bonnemann . . . . .	30
3.1.3	Método poliol ou álcool . . . . .	30
3.1.4	Aquecimento por micro-ondas ou poliol aquecido por micro-ondas (MHP) . . . . .	31
3.1.5	Método de redução via borohidreto de sódio . . . . .	31
3.1.6	Método de redução via oleilamina: crescimento direto de uma casca de Pd em sementes de Au . . . . .	31
3.2	Referencial teórico . . . . .	32
3.2.1	Modelo de News-Anderson-Grimley (ANG) . . . . .	33
3.2.1.1	Operadores em segunda quantização . . . . .	34
3.2.1.2	A Hamiltoniana ANG . . . . .	35
3.2.1.3	Função de Green do átomo adsorvido e a densidade de estados projetada . . . . .	36
3.2.2	Teoria do centro da banda-d . . . . .	39
3.2.2.1	Variações devidas às mudanças na estrutura da superfície . . . . .	42
3.2.2.2	Variações devidas à formação de liga metálica . . . . .	43
3.2.3	Valor máximo do pico da Transformada de Hilbert da Densidade de Estados Projetada . . . . .	45
3.2.4	Teorema de Koopmans e o Teorema de Koopmans Generalizado (GKT) . . . . .	46
3.2.5	Acoplamento spin-órbita . . . . .	48
3.2.6	Análise quantitativa de XPS . . . . .	49
3.2.7	Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . . . . .	51
3.3	Descrição das técnicas de caracterizações e experimentos em Célula a Combustível . . . . .	53
3.3.1	Técnicas de Microscopia . . . . .	54
3.3.1.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão . . . . .	54

3.3.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão - STEM e os modos HAADF, BF e DF e Nano-EDS . . . . .	54
3.3.2	Técnica de Difração de Raios X - DRX . . . . .	56
3.3.3	Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X - XPS . . . . .	57
3.3.3.1	Core level XPS . . . . .	58
3.3.3.2	XPS da banda de valência - VBXPS . . . . .	59
3.3.3.3	Depth Profiling . . . . .	60
3.3.4	Espectroscopia Raman . . . . .	60
3.3.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada - ATR-FTIR . . . . .	62
3.3.6	Experimentos Eletroquímicos . . . . .	64
3.3.7	Experimentos em Células a Combustível - DEFC . . . . .	65
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS . . . . .</b>	<b>68</b>
4.1	<b>Materiais utilizados nas sínteses dos eletrocatalisadores . . . . .</b>	<b>68</b>
4.2	<b>Métodos de sínteses dos eletrocatalisadores . . . . .</b>	<b>68</b>
4.3	<b>Método para avaliação de estruturas core-shell Au@Pd . . . . .</b>	<b>69</b>
4.4	<b>Técnicas experimentais . . . . .</b>	<b>70</b>
4.4.1	<b>Microscopia Eletrônica por Transmissão - MET . . . . .</b>	<b>70</b>
4.4.2	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão - STEM e os modos HAADF, BF e DF e Nano-EDS . . . . .</b>	<b>71</b>
4.4.3	<b>Técnica de Difração de Raios X - DRX . . . . .</b>	<b>72</b>
4.4.4	<b>Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X - XPS . . . . .</b>	<b>72</b>
4.4.4.1	Core level XPS . . . . .	72
4.4.4.2	XPS da banda de valência - VBXPS . . . . .	72
4.4.4.3	Depth Profiling . . . . .	72
4.4.5	<b>Espectroscopia Raman . . . . .</b>	<b>72</b>
4.4.6	<b>Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada - ATR-FTIR . . . . .</b>	<b>73</b>
4.4.7	<b>Experimentos Eletroquímicos . . . . .</b>	<b>73</b>
4.4.8	<b>Experimentos em Células a Combustível - DEFC . . . . .</b>	<b>73</b>
4.5	<b>Método para os cálculos de estrutura eletrônica por DFT e para o tratamento dos dados teóricos . . . . .</b>	<b>74</b>
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>76</b>
5.1	<b>Caracterizações Físicas . . . . .</b>	<b>76</b>
5.1.1	<b>Espectroscopia Raman . . . . .</b>	<b>77</b>
5.1.2	<b>DRX . . . . .</b>	<b>81</b>

5.1.3	TEM e STEM . . . . .	84
5.1.4	Core level XPS . . . . .	88
5.1.5	Depth profiling XPS . . . . .	98
5.1.6	VBXPS . . . . .	107
5.2	Caracterizações Espectroeletróquímicas e Eletroquímicas . . .	111
5.2.1	In situ ATR-FTIR . . . . .	112
5.2.2	Voltametria cíclica e cronoamperometria . . . . .	118
5.3	Experimentos em DEFC . . . . .	124
5.4	Cálculos de estrutura eletrônica por DFT . . . . .	126
5.4.1	Otimizações geométricas e energias de adsorção: Um olhar para as interações eletrostáticas . . . . .	127
5.4.2	Modelo linear BEP-TSS para estimar a clivagem da ligação C- C da espécie CHCO . . . . .	142
5.4.3	A estabilidade de adsorbatos orgânicos na superfície dos clus- ters suportados em carbono . . . . .	147
5.4.3.1	GKT, T-DOS e VBXPS - Caracterização da estrutura eletrônica dos ânodos . . . . .	149
5.4.3.2	L-DOS dos sítios ativos de Pd interagentes e não interagentes . . .	149
5.4.3.3	Modelo ANG - Parte I: Interação Au - Pd . . . . .	151
5.4.3.4	Modelo ANG - Parte II: Valor máximo do pico da Transformada de Hilbert da densidade de estados projetada . . . . .	153
6	CONCLUSÃO . . . . .	157
7	PUBLICAÇÕES . . . . .	158
7.1	Trabalhos originados a partir desta tese . . . . .	158
7.1.1	Evidência experimental da interação Carbono - Pd . . . . .	158
7.1.2	Depth Profiling dos ânodos Au@Pd/C e Pd/C . . . . .	159
7.1.3	Aplicação da Hamiltoniana ANG - Parte I; Estudo via DFT para Au <sub>5</sub> @Pd <sub>2</sub> /C e Pd/C suportados em carbono . . . . .	159
7.2	Trabalhos em colaboração durante o período de doutorado . .	160
7.3	Capítulos de livros publicados durante o período de doutorado	161
7.4	Artigos aceitos para publicação . . . . .	161
7.5	Trabalhos originados a partir da dissertação de Mestrado . . .	161
7.6	Trabalhos em colaboração durante o período do Mestrado . . .	161
8	TRABALHOS FUTUROS . . . . .	163
	REFERÊNCIAS . . . . .	164

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é conhecido por uma elevada produção de cana-de-açúcar e etanol. O seu uso no setor energético remonta meados da década de 1970 com o programa Proálcool, quando carros movidos à gasolina foram substituídos por carros movidos à álcool (ROSILLO-CALLE; CORTEZ, 1998). Logo, é natural propor o uso de etanol com a finalidade de gerar energia limpa, visto que o meio ambiente não é agredido ao gerar energia elétrica a partir do etanol num contexto de Células a Combustível (ATTAR et al., 2020).

Nesta tese será considerado o uso de DEFC como uma aplicação do desenvolvimento dos eletrocatalisadores produzidos. DEFC são dispositivos conversores de energia química em elétrica. As Células a combustível podem ser classificadas quanto à temperatura de operação e o tipo de eletrólito. Dentre as Células de baixa temperatura, destacam-se:

- Células a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (*PEMFC*): O eletrólito possui pH ácido; Às vezes utiliza-se o termo Célula a Combustível direta<sup>1</sup> a Etanol (*DEFC*) neste contexto.
- Células a Combustível direta a Etanol com Membrana Alcalina (*DAEFC*): O eletrólito possui pH básico. Às vezes também se utiliza a sigla *DEFC*<sup>2</sup> para células alcalinas.

Os combustíveis alcoois líquidos com essa finalidade mais empregados são etanol e metanol. Embora utilizem-se também outros combustíveis como o glicerol, etileno glicol, ácido fórmico, borohidreto de sódio, entre outros. No entanto, o etanol possui algumas vantagens: em relação ao metanol, possui maior geração de densidade de energia elétrica  $8,0kWhkg^{-1}$  em comparação aos  $6,1kWhkg^{-1}$  e apresenta também um menor grau de toxicidade. Na comparação das densidades energéticas, considerou-se a oxidação completa dos alcoois (BADWAL et al., 2015).

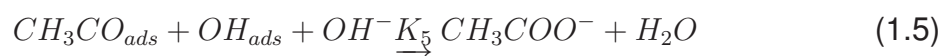
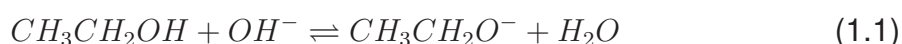
Embora sabe-se que Células a Combustível do tipo PEMFC movidas a  $H_2$  possuem uma eficiência energética elevada quando comparada com outras Células movidas a alcoois, o armazenamento do gás e o perigo em sua utilização torna praticamente inviável a sua aplicação prática (BADWAL et al., 2015). Ao empregar o uso de uma DEFC, é necessário refletir na escolha do tipo de membrana. As

<sup>1</sup> O termo "direta" significa que o combustível é injetado diretamente na célula.

<sup>2</sup> A partir deste momento, será utilizado a sigla DEFC para se referir à Célula Alcalina

vantagens de Células com membrana alcalina em relação ao meio ácido são: a cinética das reações químicas são mais elevadas, o processo de transferência de cargas é mais eficiente (ZHANG et al., 2011b) e os metais não nobres são mais estáveis (KAMARUDIN et al., 2013).

Finalmente, necessita-se discutir a respeito dos ânodos. As nanopartículas de platina (Pt) suportadas em carbono são amplamente utilizadas em Células ácidas devido a capacidade de resistência à corrosão, mas em meio alcalino as nanopartículas de paládio (Pd) são mais suscetíveis a adsorver espécies  $OH^-$  do meio reacional e então contribuir para a oxidação do etanol (ZHANG et al., 2011b) por meio das equações abaixo (TRIPKOVIĆ; POPOVIĆ; LOVIĆ, 2001; LAI et al., 2010).



Nas equações acima, os íons acetatos são os principais produtos de oxidação quando utilizou-se Pd/C(MA; CHU; CHEN, 2012; GUO et al., 2018; AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016). Além disso, em meio ácido, a elevada estabilidade da espécie correspondente  $CH_3COOH$  na estrutura de Pd, ocorre pela migração dos estados  $d(s+d)$ -PDOS relacionados ao metal e pela movimentação dos elétrons de valência do Pd durante o processo de formação do ácido acético. Isso significa que o principal processo de oxidação do etanol em sítios ativos de paládio em meio ácido também se dá pelo mecanismo  $C_2$ , ou seja, manutenção da ligação C-C do etanol.

Um dos maiores desafios das células a combustível é a busca por nanomateriais capazes de oxidar o etanol através do mecanismo completo de oxidação, ou seja, através da clivagem da ligação C-C (mecanismo  $C_1$ ), gerando, portanto,  $CO_2$  e conseqüentemente atingindo maior eficiência energética (AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016; CHOUDHARY; PRAMANIK, 2020; ROUSSEAU et al., 2006).

Sendo assim, almeja-se combinar ao paládio outras nanopartículas metálicas capazes de aumentar a eficiência energética da oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino. De acordo com os autores (AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016; ZHANG et al., 2011b; CHEN; ZHUANG; LU, 2007), ao combinar certos metais às nanopartículas de paládio, aumenta-se a energia de adsorção do CO (intermediário

da oxidação do etanol) nos sítios ativos dessas nanopartículas binárias e por conseguinte sua oxidação leva à formação de  $\text{CO}_2$ . O aumento da energia de adsorção nesse caso refere-se à estabilidade dessa espécie na superfície do eletrocatalisador e não necessariamente a um envenenamento catalítico.

A classe de nanomateriais pertencentes a estrutura *core-shell*<sup>3</sup> possui propriedades estruturais capazes de aprimorar as atividades catalíticas relacionadas ao etanol. De acordo com o autor (VOLLATH, 2013), as nanopartículas core-shell são nanopartículas constituídas de um núcleo que apresenta o maior volume total da nanopartícula e nela contém alguma propriedade de interesse. Pode existir ainda uma casca intermediária que possui a mesma propriedade do núcleo e uma casca externa que apresenta propriedades físicas capazes de interagir com o ambiente externo. Neste trabalho, a nanopartícula de estrutura core-shell Au@Pd/C será composta de um núcleo maciço de Au cuja propriedade principal será deformar o parâmetro de rede da estrutura cristalina dos átomos de Pd e, por conseguinte, alterar a estrutura eletrônica do Pd. Além disso, a casca externa composta por átomos de Pd terá a função de adsorver os átomos de CO com a finalidade de estabilizá-lo para formar  $\text{CO}_2$ .

Nanopartículas core-shell de Au@Pd/C são conhecidas por aumentar a atividade catalítica da oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino. Os autores em (SILVA et al., 2019a) mostraram que o efeito sinérgico (efeito eletrônico) entre átomos de Au e átomos de Pd contribuem para uma melhor atividade relativa à oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino. Entretanto, eles sugerem que esse efeito diminui a interação do CO com o Pd. Neste trabalho, será mostrado justamente o contrário. Já os autores (LI et al., 2012b) relataram que as nanopartículas core-shell de Au@Pd/C possuem maior tolerância à envenenamentos, no entanto, maiores entendimentos sobre esses mecanismos ainda se fazem necessários até o presente momento. Os autores sugerem que os átomos de Au promovem uma tensão na estrutura cristalina do Pd de tal maneira que favorece uma melhor oxidação do etanol e este sim é o principal efeito que o core de Au deve promover ao shell de Pd.

Sob um ponto de vista teórico, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem sido amplamente utilizada para estudar e propor mecanismos de reações envolvendo álcoois e superfícies catalíticas. A utilização da DFT para elucidar e correlacionar efeitos geométricos e de estrutura eletrônica em nanomateriais com a atividade eletrocatalítica de álcoois também tem sido propostos, por exemplo nos trabalhos desenvolvidos pelos autores (MIAO et al., 2019; PEREIRA; MIRANDA,

<sup>3</sup> Como a tradução deste termo para o português pode soar ambíguo, optou-se por manter o nome em inglês durante todo o texto.

2014).

No entanto, entende-se que ainda existe uma limitação de teorias que são comumente utilizadas. Por exemplo, a correlação entre um parâmetro/descritor eletrônico com a atividade eletrocatalítica é geralmente feita através do cálculo da variação do centro da banda-d. Essa teoria prediz que uma variação do centro da banda-d em direção ao nível de Fermi relaciona-se com um aumento na energia de adsorção de um adsorbato com a superfície metálica interagente e vice-versa. A explicação em geral é dada pela distensão e compressão do parâmetro de rede do metal em questão. Porém, para alguns sistemas observa-se exatamente o oposto (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015; PEREIRA; MIRANDA, 2014).

Uma complementação à Teoria do centro da banda-d é a utilização do descritor eletrônico  $\varepsilon_{\mu}$  que reside no modelo de Newns-Anderson-Grimley (XIN et al., 2014), porém, esse descritor geralmente fornece a interação entre um adsorbato e a superfície metálica. Será mostrado que em certa aproximação a matriz de acoplamento  $V_{ak}$  descreverá também a interação entre um ad-átomo de Pd e um clusters metálico (Au<sub>5</sub>-Pd<sub>1</sub>) [substrato metálico]. A compreensão adequada do popular mecanismo ou efeito eletrônico certamente deve se submeter a esse tipo de análise e discussão.

A cooperação entre esforços teóricos e experimentais, particularmente na explicação de fenômenos observados experimentalmente com a DFT no contexto de oxidação álcoois e estruturas core-shell, também constitui uma área que precisa ser preenchida. Cientistas que saibam transitar com facilidade nessas duas áreas certamente trarão grandes contribuições para a Ciência em geral.

Portanto, está justificada a escolha de Pd/C e Au@Pd/C para atuarem na oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino com uma aplicação em célula a combustível tanto sob o ponto de vista experimental quanto teórico. Por fim, existe uma necessidade urgente na correta caracterização da composição atômica de ânodos que doam sítios ativos em diversas profundidades ao longo de sua extensão. Esta tese apresenta de maneira inédita uma caracterização ex-situ depth profiling XPS para ânodos depositados via Nafion em membranas de 2,5cm<sup>2</sup> de carbono. Essa técnica se diferencia de uma medida convencional de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), porque o sinal medido numa profundidade específica tem uma sensibilidade de 5nm, em contraste com os 100nm a 1μm do EDS (BAILLOT; DESHAYES, 2017).

Portanto, a originalidade desta tese de doutorado se dá pela:

- Caracterização por XPS (*Depth Profiling*) de eletrodos utilizados em CaC;
- Aplicação do nanomaterial Au@Pd/C sintetizado pelo método da oleilamina para a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino (Estudos eletroquímicos e em DEFC);
- Utilização do funcional B3LYP e das bases LANL2DZ e 6-31++g\*\* em um modelo de 7 átomos metálicos suportados em carbono (saturação de átomos de carbono com hidrogênio) formando clusters de Pd7/C, [Au5@Pd2/C]A e [Au5@Pd2/C]B capazes de simular e explicar importantes resultados experimentais;
- Utilização do descritor  $\varepsilon(\mu)$  para descrever corretamente a correlação com os dados experimentais
- Simulações de espectros Raman e VBXPS para descrever e explicar correlações com os dados experimentais;



## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese é realizar um estudo experimental e teórico relacionado aos eletrocatalisadores Pd/C sintetizado pelo método de redução via borohidreto de sódio e core-shell Au@Pd/C sintetizado pelo método de redução via oleilamina para atuar na oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino. Dentre os objetivos específicos destacam-se:

- Sintetizar e caracterizar fisicamente os eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C;
- Caracterizá-los eletroquimicamente e espectroeletroquimicamente;
- Aplicá-los em uma DEFC com membrana alcalina;
- Simular computacionalmente os eletrocatalisadores via DFT e caracterizá-los eletronicamente;
- Estudar a interação entre o adsorbato e a superfície metálica via DFT considerando aspectos termodinâmicos, cinéticos, eletrostáticos e de estado sólido.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo será dividido em três seções. Na primeira 3.1, será realizado um levantamento bibliográfico dos principais métodos de sínteses de eletrocatalisadores para a oxidação de combustíveis em geral. Serão também mencionados os aspectos mais relevantes para as escolhas dos métodos. Na segunda, serão apresentados os conceitos teóricos fundamentais para a interpretação dos resultados obtidos por DFT nesta tese. Também serão discutidos conceitos importantes para a compreensão dos resultados obtidos por XPS. E por fim, será feita uma breve explanação sobre os fundamentos clássicos da teoria do funcional da densidade. Por fim, serão descritos os principais aspectos de funcionamento das técnicas de caracterização física, eletroquímica, espectroeletroquímica e em Célula a Combustível utilizadas nesta tese.

#### 3.1 Levantamento Bibliográfico: Métodos de sínteses de eletrocatalisadores

Nesta seção, serão apresentados os principais métodos de sínteses de nanopartículas metálicas pertencentes aos grupos de 1 a 12 da tabela periódica cuja finalidade é atuar na oxidação eletroquímica do etanol. Sabe-se que o desempenho de um eletrocatalisador no processo de oxidação de combustíveis também está vinculado ao método de síntese empregado. Isso porque diferentes estruturas cristalinas, eletrônicas, geométricas, formação de ligas metálicas, fases segregadas, formação de óxidos metálicos, dispersão de nanopartículas sobre o suporte e tamanho médio de nanopartículas podem surgir e conhecer essas características é fundamental na elaboração de eletrocatalisadores mais eficientes para um dado propósito.

##### 3.1.1 Método de Turkevich

Este método foi proposto por Turkevich em 1951 usando citrato de sódio como agente redutor. A seguir, será dada uma breve explanação da teoria envolvida neste método<sup>1</sup>. De acordo com o autor (SOUZA; NOGUEIRA; ROSTELATO, 2019), a estabilidade coloidal é obtida porque a barreira de agregação (energia de ativação na qual duas partículas precisam superar para se tornarem uma só) aumenta proporcionalmente com o tempo até um tamanho ótimo. Por isso que não ocorre a coalescência durante a formação dos primeiros clusters. Posteriormente, na fase

<sup>1</sup> Nesta explicação, será considerado o processo de redução de íons de Au.

de coalescência, durante a primeira etapa, os íons sofrem uma rápida redução e formam os primeiros clusters com 1-2nm em média.

Ainda de acordo com o autor(SOUZA; NOGUEIRA; ROSTELATO, 2019), na segunda etapa ainda durante a fase de coalescência, a taxa de redução diminui, os clusters sofrem coalescência, a distribuição de tamanhos e a concentração tornam-se determinadas pela quantidade de nanopartículas reduzidas, em geral, a distribuição média de tamanho é de 2-5nm. Na terceira etapa e segunda fase, a difusão, os íons metálicos são incorporados na estrutura reduzida por um processo de difusão formando uma estrutura de dupla camada elétrica, a distribuição de tamanho médio é de 4-5nm.

Na quarta etapa e terceira fase, a redução da superfície por autocatálise, acontece quando as nanopartículas atingem um tamanho médio de 4-5nm e um último processo rápido de redução acontece na qual os sais metálicos são rapidamente consumidos e as nanopartículas adquirem sua forma final.

O método de Turkevich para citrato de sódio e redução de íons de Au consiste em: utilizar 95 mL de  $\text{HAuCl}_4$  equivalente a 5 mg de Au e aquecer até o ponto de ebulição e então adicionar 5 mL de 1% de solução de citrato de sódio com agitação mecânica constante na solução em ebulição. O tamanho médio da nanopartícula reportado foi de 20 nm.

### 3.1.2 Método de Bonnemann

De acordo com o autor com (ANTOLINI; GONZALEZ, 2011), Bonnemann desenvolveu um método coloidal de preparação de metais não suportados e suportados. Os sais metálicos dos grupos de 6-12 foram reduzidos usando hidrotriorganoboratos alcalinos em hidrocarbonetos entre 20 a 80<sup>0</sup> C para fornecer metais em forma de pó livres de contaminantes do tipo boro. Esse método de síntese foi utilizado para desenvolver uma estrutura Pt-Sn completamente segregada (não formação de liga metálica entre Pt e Sn) suportada em carbono.

### 3.1.3 Método poliol ou álcool

De acordo com o autor com (ANTOLINI; GONZALEZ, 2011), uma solução de etilenoglicol com o(s) sais metálico(s) precursores é aquecido lentamente para produzir um metal coloidal na qual pode-se adicionar carbono como suporte. Neste processo, a solução poliol contendo o(s) sais metálico(s) passa por um refluxo a 120<sup>0</sup> C com o intuito de decompor o etileno glicol e gerar espécies in situ capazes de reduzir o(s) sais metálico(s).

Os metais reduzidos então são capturados pelo suporte que está suspenso na solução. Este método produz nanopartículas de Pt-Sn/C com um diâmetro médio de 1,9nm e uma distribuição estreita de tamanho de nanopartículas.

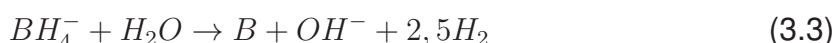
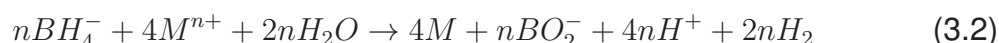
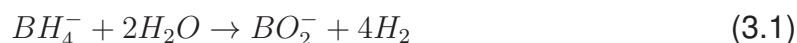
#### 3.1.4 Aquecimento por micro-ondas ou poliol aquecido por micro-ondas (MHP)

Nanopartículas de Pt estabilizada com polímero colóides e com tamanho médio uniforme e pequeno foram preparados por aquecimento de uma solução de etilenoglicol com precursores de sais metálicos através de micro-ondas. Como esse método é muito similar ao poliol, por vezes encontra-se na literatura (ANTONINI; GONZALEZ, 2011) a nomenclatura MHP - poliol aquecido por micro-ondas (*Microwave heated poliol*).

#### 3.1.5 Método de redução via borohidreto de sódio

O método de redução via borohidreto de sódio é largamente utilizado na literatura por sua praticidade e eficiência em reduzir sais metálicos (NANDENHA et al., 2018; SILVA et al., 2017).

De acordo com o autor com (MA et al., 2006), as reações químicas independentes que ocorrem durante o processo de redução via  $\text{NaBH}_4$  são:



O grande destaque neste processo de redução é o possível depósito de boro na superfície do suporte. O autor em (MA et al., 2006) associa esse depósito com uma melhoria na dispersão de nanopartículas de Pt no suporte, redução do tamanho médio das nanopartículas de Pt e um aumento na área eletroquimicamente ativa (ECSA).

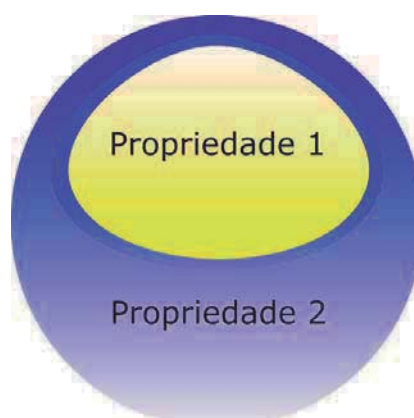
#### 3.1.6 Método de redução via oleilamina: crescimento direto de uma casca de Pd em sementes de Au

O método de crescimento de uma casca de Pd na superfície de sementes de Au possibilita ao Pd adquirir novas propriedades eletrônicas que auxiliam na oxidação eletroquímica do etanol. Inclusive essa discussão é um dos cernes desta tese.

As modificações das propriedades eletrônicas devem-se às variações no parâmetro de rede do Pd criado pela interação com os átomos de Au. A Figura 1 representa uma estrutura do tipo core-shell. Em geral, os métodos de preparação de estrutura core-shell via rota orgânica são dispendiosos inviabilizando sua produção rotineira.

Entretanto, o método de redução via oleilamina simplifica o processo de redução dos sais metálicos. Isso porque a oleilamina é tanto um agente redutor quanto um agente estabilizante e de *capping* (CHEN et al., 2015). A modificação no método da oleilamina para esta tese consistiu em adicionar o suporte de carbono após a redução dos sais metálicos, conferindo assim um dos aspectos inéditos desta tese. Na seção 4 a descrição dos métodos de redução 3.1.5 e 3.1.6 utilizados nesta tese serão detalhados.

Figura 1 – Representação de uma estrutura core-shell (*sem escala*)



Fonte: Autoria própria

### 3.2 Referencial teórico

Neste tópico será apresentado o Modelo de Newns-Anderson-Grimley (ANG) que servirá de base na compreensão da interação eletrônica metal-metal e também metal-adsorbato. Aplicando-se o conceito da Função de Green à Hamiltoniana ANG, tem-se a densidade de estados projetada relativa ao átomo adsorvido. A partir dessa análise, será possível analisar as estruturas eletrônicas dos eletrocatalisadores e da interação metal-adsorbato a partir do descritor eletrônico:  $\varepsilon_{\mu}$  (Valor máximo do pico da Transformada de Hilbert da Densidade de Estados Projetada), já que esse descritor é correlacionado com a formação dos estados reibridizados entre as partes interagentes.

Além disso, serão apresentados os Teoremas de Koopmans e o Koopmans Generalizado (GKT). Eles são imprescindíveis na conexão entre os dados experimentais e teóricos no que diz respeito às densidades de estados dos eletrocatalisadores. É uma forma de avaliar se os resultados teóricos estão sendo condizentes com os experimentais e vice-versa.

Três características do acoplamento spin-órbita dos fotoelétrons e os conceitos fundamentais relacionados ao fator de sensibilidade atômica serão vistos, uma vez que esse conceito é imprescindível no cálculo da composição atômica relativa dos estados de oxidação num dado eletrocatalisador. E, por fim, serão apresentados os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade, bem como a explicação das bases e do funcional da densidade troca e correlação utilizados nesta tese.

### 3.2.1 Modelo de News-Anderson-Grimley (ANG)

Para a descrição teórica da adsorção de moléculas de CO na superfície dos eletrocatalisadores de Pd/C e Au@Pd/C utilizou-se o modelo de *News-Anderson-Grimley*. Esse modelo foi desenvolvido inicialmente por (ANDERSON, 1961) para descrever as condições necessárias nos metais para que estados magnéticos localizados aparecessem ou não. Posteriormente, (NEWS, 1969) se apropriaria das ideias de Anderson para descrever a adsorção de  $H$  na superfície de metais de transição. Ainda no início dos anos 60, pode-se citar uma contribuição de (GRIMLEY, 1960) no contexto da adsorção sobre superfícies metálicas, nas quais dois átomos foram adsorvidos num cristal descrito por um modelo tridimensional.

Antes de analisar o modelo ANG, será dada uma definição sobre estados localizados para facilitar a compreensão desse fenômeno ao longo desta tese. Além disso, será dada uma breve explanação sobre operadores em segunda quantização, com o intuito de descrever o Hamiltoniano ANG conforme (ANDERSON, 1961; NEWS, 1969). Após a obtenção do Hamiltoniano, será utilizado o conceito de Função de Green para descrever os estados localizados e densidade de estados oriundos da interação entre um determinado átomo e uma superfície metálica. Os cálculos que se seguirão podem ser encontrados em (DAVISON; SULSTON, 2006; NEWS, 1969; ANDERSON, 1961) e em alguns momentos serão exclusivos do autor desta tese.

**Definição de estados ligados**<sup>2</sup> São estados descritos por largas funções de onda no átomo adsorvido ou no átomo da superfície metálica que se liga com

<sup>2</sup> Esta é uma definição proposta por (GRIMLEY, 1960), página 229.

o átomo adsorvido ou até mesmo nos dois, mas que decai rapidamente à zero em pontos da superfície metálica ausentes do átomo adsorvido

### 3.2.1.1 Operadores em segunda quantização

Conforme foi mencionado, será feita uma descrição dos operadores energia cinética e potencial no formalismo de segunda quantização. Antes, será necessário mostrar alguns resultados.

**Teorema 3.2.1.**  $|i\rangle\langle j|$  aniquila um  $e^-$  no estado  $|j\rangle$  e cria um  $e^-$  no estado  $|i\rangle$

*Demonstração.* Seja  $|j\rangle$  e  $|i\rangle$  dois estados ortogonais. Logo,  $|i\rangle\langle j|j\rangle = |i\rangle$   
 $1 = |i\rangle$  □

**Definição de operadores criação e aniquilação:** O operador *aniquilação*  $c_k|...1_k... \rangle = \theta_k|...0_k... \rangle$  remove um elétron do estado  $1_k$  enquanto que o operador *criação* adiciona um elétron no estado  $0_k$ :  $c_k^\dagger|...0_k... \rangle = \theta_k|...1_k... \rangle$ .

**Definição de estado de vácuo:** O estado de vácuo é representado como  $|0\rangle$  e é ortogonal, ou seja,  $\langle 0|0\rangle = 1$

Utilizando o Teorema 3.2.1 e as duas definições acima tem-se:

$$|i\rangle\langle j| = |i\rangle\langle 0|0\rangle\langle j| = c_i^\dagger c_j \rightarrow c_i^\dagger = |i\rangle\langle 0|; c_j = |0\rangle\langle j| \quad (3.4)$$

Para um elétron livre, ou seja, ausência de um potencial aplicado sobre ele, tem-se a seguinte Equação de Schrödinger:  $T|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  e as respectivas infinitas soluções (Energias)  $E_u = 1, 2, \dots, \infty$ , logo,  $T|u\rangle = E|u\rangle \rightarrow \langle u|\nu\rangle = \delta_{u,\nu}$ . O operador Energia cinética pode então ser reescrito como

$$T = \sum_u |u\rangle\langle u|T \sum_\nu |\nu\rangle\langle \nu| = \sum_{u,\nu} \langle u|T|\nu\rangle |u\rangle\langle \nu|$$

Reconhecendo agora que a matriz  $\langle u|T|\nu\rangle$  é  $T_{u\nu}$  e utilizando 3.4, tem-se

$$\hat{T} = \sum_{u,\nu} T_{u,\nu} c_u^\dagger c_\nu \quad (3.5)$$

Se o elétron livre em questão for submetido a um potencial  $V$ , tem-se que:

$$V = \sum_u |u\rangle\langle u|V \sum_\nu |\nu\rangle\langle \nu| = \sum_{u,\nu} \langle u|V|\nu\rangle |u\rangle\langle \nu|$$

Novamente reconhecendo que a matriz  $\langle u|V|\nu\rangle$  é  $V_{u\nu}$  e utilizando 3.4, tem-se

$$\hat{V} = \sum_{u,\nu} V_{u,\nu} c_u^\dagger c_\nu \quad (3.6)$$

E a Hamiltoniana para este sistema torna-se agora:

$$\hat{H} = \sum_{u,\nu} T_{u,\nu} c_u^\dagger c_\nu + \sum_{u,\nu} V_{u,\nu} c_u^\dagger c_\nu \quad (3.7)$$

Porém, agora, quando dois elétrons interagem, torna-se necessário incluir um termo em 3.7 que represente adequadamente essa interação. É esperado que este operador também seja escrito como uma combinação linear dos operadores criação e aniquilação. De fato,

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{u,\nu} w(r_u, r_\nu) = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} w_{i,j,k,l} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \quad (3.8)$$

Esta seção nos serviu para reconhecer que operadores em segunda quantização devem ser descritos em termos de combinações lineares envolvendo os operadores criação e aniquilação.

### 3.2.1.2 A Hamiltoniana ANG

Nesta seção serão realizados cálculos envolvendo a aproximação de Hartree-Fock irrestrito para se obter a Hamiltoniana ANG. Em primeiro lugar, deverá ser indicada a hipótese na qual o modelo é desenvolvido.

#### **Hipótese:**

A quimissorção é aniônica: um elétron de spin  $\downarrow$  no substrato  $\varepsilon_k$ , abaixo do nível de Fermi ( $\varepsilon_F$ ), salta para o nível de afinidade (A) do átomo que está sendo adsorvido e cujo elétron de spin  $\uparrow$  reside no nível inferior ao (A) que é o nível de ionização (I).

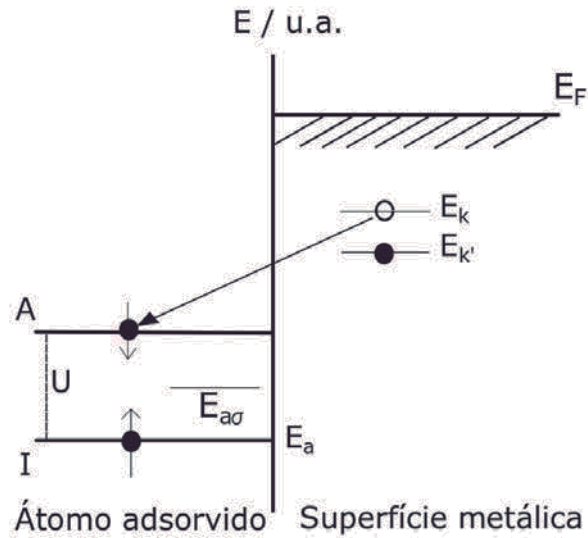
A representação gráfica da hipótese 2 traduz muito bem esta situação.

Após a obtenção da Hamiltoniana ANG, será utilizado o conceito de Funções de Green para a obtenção de uma expressão para a densidade de estados relativo ao orbital do átomo adsorvido. Esta expressão será muito útil na obtenção de parâmetros que correlacionam a atividade eletrocatalítica e a estrutura eletrônica de um dado sistema, como por exemplo, o parâmetro  $\varepsilon_\mu$  (XIN et al., 2014).

Para a obtenção da Hamiltoniana ANG, comecemos observando na Figura 2 que a energia de repulsão devida à força de Coulomb que o átomo adsorvido experimenta é dada por  $U = |I - A|$ . Logo, se definirmos o operador número de ocupação por  $n_k = c_k^\dagger c_k$  a expressão 3.8 se torna:  $W = \frac{1}{2} U n_{a\sigma} n_{a,-\sigma}$ , onde  $\sigma = \pm$  indica spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$ . Na Figura 2  $I = \varepsilon_a$  é a energia do sítio ativo na qual o átomo adsorvido se encontra e  $\varepsilon_k$  e  $\varepsilon_{k'}$  referem-se às energias dos níveis da superfície metálica. Considerando a interação entre o elétron que saltou do nível  $k$  da superfície



Figura 2 – Diagrama de energia representando a situação descrita através da hipótese de adsorção.



Fonte: Extraído e adaptado de (DAVISON; SULSTON, 2006).

metálica para o nível de afinidade do átomo adsorvido, tem-se o seguinte termo de interação:  $\sum_k (V_{ak}c_{a\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + V_{ka}^*c_{k\sigma}^\dagger c_{a\sigma})$ .

Invocando a aproximação de Hartree-Fock irrestrito, pode-se substituir o termo  $Un_{a,-\sigma}$  por um termo "médio" de auto-energia  $U \langle n_{a,-\sigma} \rangle$  propiciando escrever um termo efetivo referente ao átomo adsorvido com spin  $\sigma$  por  $\varepsilon_{a\sigma} = \varepsilon_a + U \langle n_{a,-\sigma} \rangle$ , onde  $\langle n_{a,-\sigma} \rangle$  refere-se ao termo de ocupação do estado de spin  $-\sigma$  referente ao átomo adsorvido.

Logo, as expressões 3.7 e 3.8 combinadas fornecem o Hamiltoniano ANG:

$$H_{ANG} = \sum_{\sigma} \left( [\varepsilon_a n_{a\sigma} + \frac{1}{2} U n_{a,\sigma} n_{a,-\sigma}] + \sum_k [\varepsilon_k n_{k\sigma} + (V_{ak}c_{a\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + V_{ka}^*c_{k\sigma}^\dagger c_{a\sigma})] \right) =$$

$$\sum_{\sigma} H^{\sigma} = \sum_{\sigma} \left( \varepsilon_{a\sigma} n_{a\sigma} + \sum_k [\varepsilon_k n_{k\sigma} + (V_{ak}c_{a\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + V_{ka}^*c_{k\sigma}^\dagger c_{a\sigma})] \right) \quad (3.9)$$

### 3.2.1.3 Função de Green do átomo adsorvido e a densidade de estados projetada

Para encontrar a densidade de estados projetada relativa ao átomo adsorvido será utilizado o conceito de Função de Green.

**Definição da função de Green do átomo adsorvido:**  $G_{gl}^{\sigma}$ <sup>3</sup> em notação

<sup>3</sup> Em alguns textos, por exemplo (DAVISON; SULSTON, 2006), a forma matricial da função de Green aqui definida é também chamada de *resolvent*

matricial é definida por  $\sum_q (E - H^\sigma)_{pq} G_{ql}^\sigma = \delta_{pl}$ , em que  $E = \varepsilon + is$ , com  $s = 0^+$  e  $q = a$  ou  $q = k$ .

Para que a análise seja feita, será necessário analisar os casos em que  $p = l = a$  e  $p = k, l = a$ .

Para  $p = l = a \rightarrow \sum_q (E - H^\sigma)_{pq} G_{ql}^\sigma = \delta_{pl} \rightarrow \sum_q (E - H^\sigma)_{aq} G_{qa}^\sigma = \delta_{aa} = 1$ , como  $q = a$  e/ou  $q = k$ :

$$\begin{aligned} \sum_q (E - H^\sigma)_{pq} G_{ql}^\sigma = \delta_{pl} &\rightarrow \sum_q (E - H^\sigma)_{aq} G_{qa}^\sigma = \delta_{aa} = 1 \rightarrow (E - H^\sigma)_{aa} G_{aa}^\sigma + \\ \sum_k (E - H^\sigma)_{ak} G_{ka}^\sigma = 1 &\rightarrow (E \langle a|a \rangle - \langle a|H^\sigma|a \rangle) G_{aa}^\sigma + \sum_k (E - H^\sigma)_{ak} G_{ka}^\sigma = 1 \rightarrow \\ (E - \varepsilon_{a\sigma}) G_{aa}^\sigma + \sum_k (E \langle a|k \rangle - \langle a|H^\sigma|k \rangle) G_{ka}^\sigma &= 1 \rightarrow \\ (E - \varepsilon_{a\sigma}) G_{aa}^\sigma - \sum_k V_{ak} G_{ka}^\sigma &= 1 \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \text{Para } p = k \text{ e } l = a: \sum_q (E - H^\sigma)_{pq} G_{ql}^\sigma = \delta_{pl} &\rightarrow (E - H^\sigma)_{ka} G_{aa}^\sigma + \sum_{k'} (E - \\ H^\sigma)_{kk'} G_{k'a}^\sigma = 0 &\rightarrow (E \langle k|a \rangle - \langle k|H^\sigma|a \rangle) G_{aa}^\sigma + \sum_{k'} (E - H^\sigma)_{kk'} G_{k'a}^\sigma = 0 \rightarrow \\ -V_{ka}^* G_{aa}^\sigma + \sum_{k'} (E - H^\sigma)_{kk'} G_{k'a}^\sigma = 0 &\rightarrow -V_{ka}^* G_{aa}^\sigma + \sum_{k'} (E - \varepsilon_{k'}) \delta_{kk'} G_{k'a}^\sigma = 0 \rightarrow \\ -V_{ka}^* G_{aa}^\sigma + (E - \varepsilon_k) G_{ka}^\sigma = 0 &\rightarrow \\ G_{ka}^\sigma = \frac{V_{ka}^* G_{aa}^\sigma}{E - \varepsilon_k} \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \text{Substituindo 3.11 em 3.10: } (E - \varepsilon_{a\sigma}) G_{aa}^\sigma - \sum_k V_{ak} \frac{V_{ka}^* G_{aa}^\sigma}{\varepsilon - \varepsilon_k} = 1 &\rightarrow G_{aa}^\sigma [E - \\ \varepsilon_{a\sigma} - \sum_k \frac{V_{ak} V_{ka}^*}{\varepsilon - \varepsilon_k}] = 1 &\rightarrow G_{aa}^\sigma = [E - \varepsilon_{a\sigma} - \sum_k V_{ak} V_{ka}^* [\varepsilon - \varepsilon_k]^{-1}]^{-1} \rightarrow \\ G_{aa}^\sigma = [E - \varepsilon_{a\sigma} - \sum_k |V_{ak}|^2 [\varepsilon - \varepsilon_k]^{-1}]^{-1} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Utilizando a fórmula de Plemelj, onde P é o número principal de Cauchy, (DAVISON; SULSTON, 2006):

$$\begin{aligned} \lim_{s \rightarrow 0^+} \frac{1}{\varepsilon' \pm is} = P\left(\frac{1}{\varepsilon'}\right) \mp i\pi \delta(\varepsilon') = \lim_{s \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon'}{\varepsilon' \pm is} = \\ = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon'}{\varepsilon'} \mp i\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \delta\varepsilon' d\varepsilon' \end{aligned} \quad (3.13)$$

na seguinte expressão:  $G_{aa}^\sigma = [E - \varepsilon_{a\sigma} - \sum_k |V_{ak}|^2 [\varepsilon - \varepsilon_k + is]^{-1}]^{-1}$  Temos:

$$\begin{aligned} [E - \varepsilon_{a\sigma} - \sum_k |V_{ak}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} (\varepsilon - \varepsilon_k + is)^{-1} \delta(\varepsilon' - \varepsilon_k) d\varepsilon']^{-1} = \\ = [E - \varepsilon_{a\sigma} - (P \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_k |V_{ak}|^2 (\varepsilon - \varepsilon')^{-1} \delta(\varepsilon' - \varepsilon_k) d\varepsilon' - i\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(\varepsilon' - \\ \varepsilon_k) \delta(\varepsilon - \varepsilon') d\varepsilon')]^{-1} \end{aligned}$$

Logo,

$$G_{aa}^{\sigma} = [E - \varepsilon_{a\sigma} - (P \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_k |V_{ak}|^2 (\varepsilon - \varepsilon')^{-1} \delta(\varepsilon' - \varepsilon_k) d\varepsilon' - i\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\varepsilon' - \varepsilon_k) \delta(\varepsilon - \varepsilon') d\varepsilon')]^{-1}$$

Definindo

$$\Delta(\varepsilon) = \pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \text{ e } \Lambda(\varepsilon) = H(\Delta(\varepsilon)) = \pi^{-1} P \int_{-\infty}^{+\infty} (\varepsilon - \varepsilon')^{-1} \Delta(\varepsilon') d\varepsilon'$$

como sendo a transformada de Hilbert de  $\Delta(\varepsilon)$

Tem-se, portanto, a Função de Green para o átomo adsorvido:

$$G_{aa}^{\sigma} = [E - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda(\varepsilon) + i\Delta(\varepsilon)]^{-1} \quad (3.14)$$

O operador associado à Função de Green é dado por:  $G^{\sigma}(\varepsilon + is) = (\varepsilon + is - H^{\sigma})^{-1}$   
Tomando o traço de  $G^{\sigma}(\varepsilon + is)$  tem-se:  $Tr G^{\sigma}(\varepsilon + is) = \sum_m \langle m | G^{\sigma} | m \rangle_{\sigma} = \sum_m (\varepsilon + is - \varepsilon_{m\sigma})^{-1}$ . Utilizando 3.13 e a definição de densidade de estados (DAVISON; SULSTON, 2006) tem-se:

$$-\pi^{-1} Im Tr G^{\sigma}(\varepsilon + is) = \sum_m \delta(\varepsilon - \varepsilon_m) = \rho^{\sigma}(\varepsilon) \quad (3.15)$$

Mas,

$$G_{aa}^{\sigma} = \sum_{m,n} \langle a | m\sigma \rangle \langle m\sigma | G^{\sigma} | n\sigma \rangle \langle n\sigma | a \rangle = \sum_m |\langle a | m\sigma \rangle|^2 (\varepsilon + is - \varepsilon_{m,\sigma})^{-1} \quad (3.16)$$

Onde foi utilizada a relação de completeza. Utilizando a equação 3.15 e 3.16, tem-se a densidade de estados projetada do orbital do átomo adsorvido em termos dos autoestados de Fock  $|m\rangle$

$$\begin{aligned} \rho_{aa}(\varepsilon) &= \sum_m |\langle m\sigma | a \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{m\sigma}) = -\pi^{-1} Im G_{aa}^{\sigma}(\varepsilon) = \\ &= -\pi^{-1} [Im(\frac{1}{E - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda + i\Delta})] = -\pi^{-1} [Im(\frac{E - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda - i\Delta}{(E - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda)^2 + \Delta^2})] = \\ &= \frac{-\pi^{-1}\Delta}{(E - \varepsilon_{a,\sigma} - \Lambda)^2 + \Delta^2} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Os pólos de  $G_{aa}^{\sigma}$  (quando  $\Delta(\varepsilon) = 0$ ) são dados por  $\varepsilon - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda(\varepsilon) = 0$  (DAVISON; SULSTON, 2006; ANDERSON, 1961) e dão origem aos estados localizados fora da banda do substrato.

Agora, considerando o caso em que  $V_{ak}$  é fraca, tem-se apenas o surgimento de um único estado localizado com a finalidade de aproximar o orbital do

átomo que está sendo adsorvido com a superfície metálica. Entretanto, quando  $V_{ak}$  é forte, tem-se o surgimento de dois estados localizados<sup>4</sup> que aproximam os estados ligantes e antiligantes da molécula com a superfície metálica (NEWNS, 1969).

Em termos práticos, a consequência dos estados reibridizados para a energia de adsorção entre um adsorbato e uma superfície metálica, depende da posição desses estados reibridizados em relação ao nível de Fermi. Estados abaixo do nível de Fermi serão preenchidos e estados acima do nível de Fermi serão vazios. Estados ligantes preenchidos significam um aumento na energia de adsorção e estados antiligantes preenchidos significam diminuição na energia de adsorção (GREINER et al., 2018).

### 3.2.2 Teoria do centro da banda-d

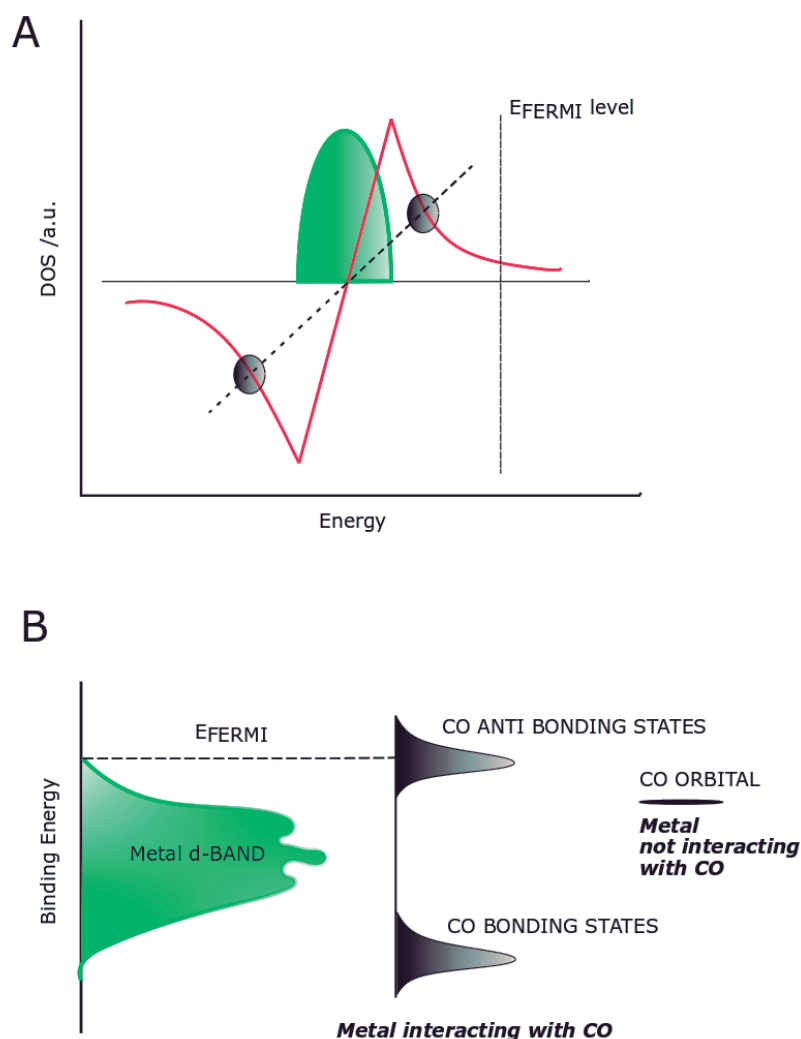
A interação entre um adsorbato e um metal é dependente da estrutura eletrônica do metal. Em geral, essa interação é observada por meio de variações nas densidades de estados do adsorbato e do metal. Alguns autores, por exemplo (NØRSKOV, 2008), sugerem que a variação no centro da banda-d do metal que está interagindo é o principal descritor eletrônico capaz de observar variações na estrutura eletrônica de tal modo a melhorar a interação entre um adsorbato e um metal. Essa suposição geralmente é feita considerando que  $\varepsilon_d - \varepsilon_F$  é constante e portanto, uma variação na largura da banda-d deveria ser acompanhada de uma variação compensatória do centro da banda-d. Ademais, os largos estados s semi preenchido são praticamente constante para todos os metais, sendo assim, a contribuição dos estados d deve ser a responsável pelas variações nas energias de adsorção (VOJVODIC; NØRSKOV; ABILD-PEDERSEN, 2014).

Será verificado em 3.2.3 que existe um outro descritor eletrônico capaz de complementar os resultados obtidos pela variação do centro da banda-d e também será visto por VBXPS que o papel da largura da banda-d pode ser tão importante quanto a variação no centro da banda-d (VOJVODIC; NØRSKOV; ABILD-PEDERSEN, 2014; GORZKOWSKI; LEWERA, 2015). Por isso, nesta seção, será apresentada a variação no centro da banda-d a partir da óptica do Teorema dos Momentos da densidade de estados de Cyrot-Lackmann (CYROT-LACKMANN; DUCASTELLE; FRIEDEL, 1970):

Em geral, existe uma relação entre uma distribuição de estados da banda-d  $\rho(\varepsilon)$  e a topologia local do ambiente atômico, cuja relação foi demonstrada por

<sup>4</sup> Alguns autores usam o termo estado localizado para também se referir aos estados ligantes e antiligantes ou até mesmo estados reibridizados (XIN et al., 2014; GREINER et al., 2018)

Figura 3 – Solução do modelo de ANG levando em conta  $\varepsilon - \varepsilon_a - \Lambda = 0$ ,  $\Delta(\varepsilon) = 0$  e o caso limite de interação  $V_{ak}$  forte.



Fonte: Extraído e adaptado de (GREINER et al., 2018)

Cyrot-Lackmann em 1968. Nesta teoria, o centro da banda-d é utilizado como referência para a construção dos demais momentos da densidade de estados:

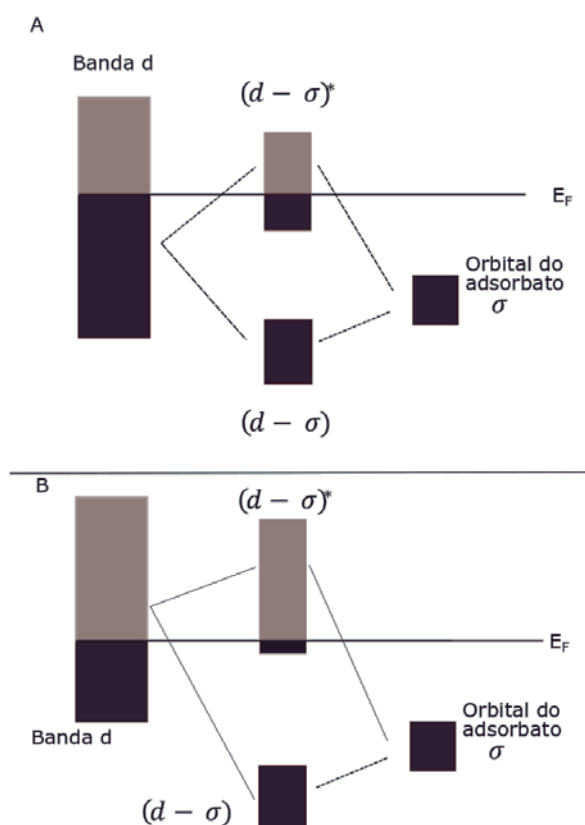
$$\mu_n = \int (\varepsilon - \varepsilon_d)^n \rho(\varepsilon) d\varepsilon, n = 0, 1, 3, 4... \quad (3.18)$$

A topologia local é determinada pela composição atômica do material e pela geometria do sistema. O momento  $n$  está relacionado com o produto dos elementos da matriz  $H - \varepsilon_d$  para os  $n$  passos possíveis dos saltos dos elétrons até retornar o estado original ( $i_0 \rightarrow i_1, i_1 \rightarrow i_2, \dots, i_{n-1} \rightarrow i_0$ ). O primeiro momento  $\mu_1$  é

a energia média da distribuição. A raiz quadrada do segundo momento  $(\mu_2)^{1/2}$  é a largura da distribuição relativo ao centro de gravidade e o formato da distribuição é definido pelos terceiro e quarto momentos.

Neste modelo, de acordo com a Fig 4, um centro da banda-d mais próximo do nível de Fermi, corresponde uma energia maior em relação ao nível de Fermi, e uma subsequente diminuição no preenchimento dos estados antiligados, logo, uma interação metal-adsorbato menos desestabilizada, portanto, uma energia de adsorção maior. O inverso também é válido: uma diminuição do centro da banda d em relação ao nível de Fermi implica em última análise numa diminuição da energia de adsorção entre um adsorbato e um metal.

Figura 4 – Relação entre a variação no centro da banda-d e a diminuição do preenchimento dos estados antiligados entre o hidrogênio e uma banda-d. A. situação inicial entre a interação da banda d do metal com o adsorbato. B. Interação da banda d do metal com o adsorbato quando o centro da banda d sofreu um deslocamento em direção ao nível de Fermi.



Fonte: Extraído e adaptado de (Jon, )

A Fig 4 considera a interação entre o hidrogênio e a banda d de um metal. Mas De acordo com o autor (STAMENKOVIC et al., 2006) essa análise se estende para o oxigênio e espécies que contém oxigênio. É importante destacar neste

momento que estudar a posição relativa do centro da banda d num eletrocatalisador significa conjecturar sobre a energia de adsorção de uma possível espécie orgânica antes mesmo que ela interaja com o eletrocatalisador. Isso é muito importante, pois nos permite desenvolver eletrocatalisadores sob um ponto de vista teórico e depois aplicá-los experimentalmente. A seguir, serão discutidos os principais aspectos que modificam o centro da banda d de uma superfície metálica. A análise irá seguir (NØRSKOV, 2008).

### 3.2.2.1 Variações devidas às mudanças na estrutura da superfície

Para um dado metal,  $\varepsilon_d$  pode se deslocar devido às mudanças na estrutura de sua superfície. A largura da banda, que é a raiz quadrada do segundo momento da densidade de estados, depende dentre outros fatores do número de coordenação. Se o número de coordenação variar, a largura da banda d também irá variar.

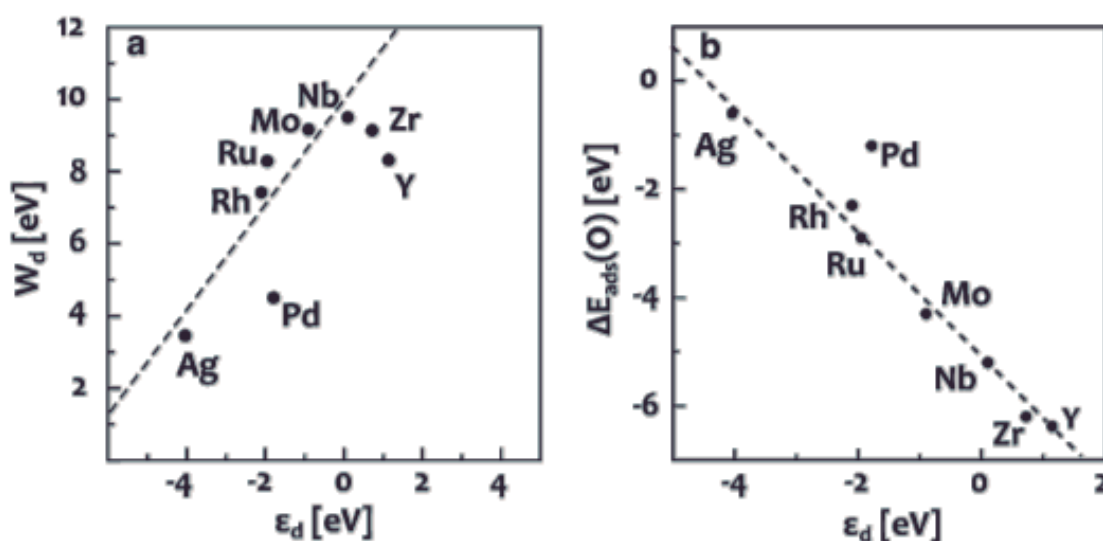
Se o número de coordenação diminuir por causa da criação de um defeito cristalino (degrau ou borda) na superfície metálica, ou se houver uma tensão no parâmetro de rede da estrutura cristalina, uma vez que a largura  $W$  é diretamente proporcional à matriz de sobreposição entre os estados  $V_{dd}$  e a raiz quadrada do número de coordenação  $N_M^{0.5}$ , então a largura da banda d irá diminuir e o efeito compensatório fará com que a banda se desloque em direção ao nível de Fermi, uma vez que diminuindo  $W$  para um  $\varepsilon_d - \varepsilon_F$  fixo alteraria o número de d elétrons na teoria, mas sabe-se na prática que para metais essa alteração não acontece, então o sistema reage de maneira compensatória deslocando a banda em direção ao nível de Fermi e, portanto, observa-se um deslocamento do centro da banda-d.

Vale reiterar que mostraremos por VBXPS resultados que diferem desta descrição - uma vez que observaremos uma influência muito grande do segundo metal na DOS do primeiro metal, a largura  $W$  terá um papel tão importante que  $\varepsilon_d$  não poderá ser acoplado ao  $W$  (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015). Além disso, no contexto da adsorção de certas moléculas com a superfície de estruturas modificadas a base de Pd, o acoplamento entre os estados renormalizados e os estados d serão fortes de tal modo que a variação na energia de ligação não será exclusiva só do  $\varepsilon_d$  (VOJVODIC; NØRSKOV; ABILD-PEDERSEN, 2014, 2014).

Ademais, os autores em (VOJVODIC; NØRSKOV; ABILD-PEDERSEN, 2014) mostram na Fig 5 uma tendência não linear na relação entre a largura da banda ( $W$ ) e o centro da banda-d  $\varepsilon_d$  no que diz respeito ao Pd. E o autor em (XIN et al., 2014) mostra que ligas metálicas entre PdAu e PdAg possuem um comportamento contrário ao da Teoria do Centro da Banda-d, isto é, quando o centro da banda d se afasta do nível de Fermi a ligação torna-se mais forte. Isso porque os efeitos devidos

ao terceiro e quarto momentos da d-DOS e a formação de interações desalinhadas entre os orbitais relacionados ao Au e ao Pd também influenciam o comportamento contrário ao previsto pela Teoria do centro da banda-d. Portanto, é importante utilizar um outro descritor eletrônico para complementar as análises dos resultados.

Figura 5 – a. Variação da largura da DOS de uma distribuição semi elíptica em função do centro da banda-d da série de metais 4d. b. Energia de ligação do oxigênio obtido por DFT em função do centro da banda DOS semi elíptica.



Fonte: Extraído (VOJVODIC; NØRSKOV; ABILD-PEDERSEN, 2014)

Agora, se o número de coordenação aumentar, os átomos vizinhos estarão mais próximos um do outro e portanto a matriz de sobreposição  $V_{dd}$  irá aumentar e ela é proporcional à  $W$ , logo, a largura da banda  $d$  ( $W$ ) irá aumentar. Se o número de  $d$  elétrons se manter fixo, então o centro da banda  $d$  irá diminuir em relação ao nível de Fermi ou se afastar do nível de Fermi e portanto posteriormente e teoricamente poderá haver um enfraquecimento da interação entre um adsorbato e o metal. A Fig 6 exemplifica essas duas situações distintas.

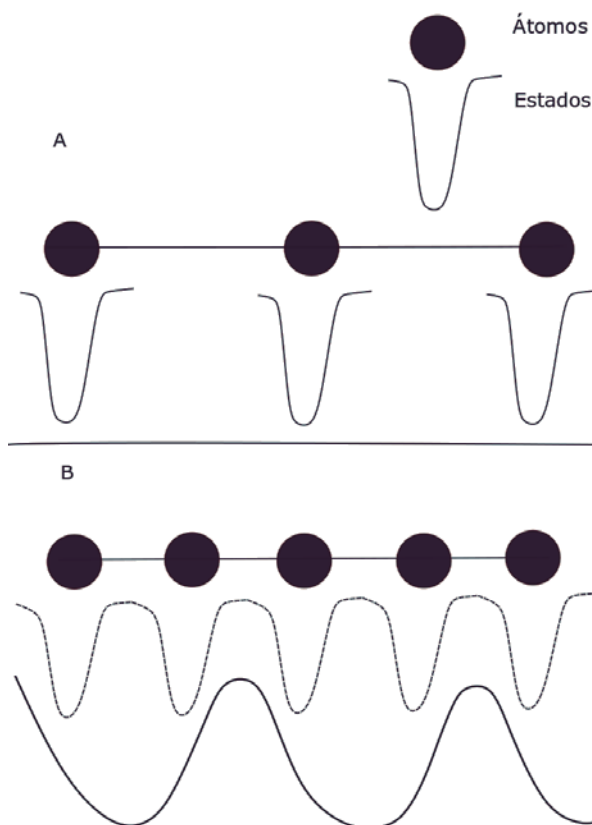
### 3.2.2.2 Variações devidas à formação de liga metálica

A formação de ligas metálicas, que podem ser analisadas pela técnica de DRX, faz com que a largura da banda  $d$  ( $W$ ) se modifique através da hibridização<sup>5</sup> dos estados  $d$  do metal principal com os estados do outro metal na estrutura. Este

<sup>5</sup> O termo "rehibridização" será utilizado ora para se referir à interação metal-metal, ora metal-adsorbato.



Figura 6 – A. Situação em que o número de coordenação, matriz de sobreposição e a largura da banda  $W$  são pequenas. B. Situação em que o número de coordenação, matriz de sobreposição e a largura da banda  $W$  são elevadas.



Fonte: Autoria própria.

efeito é conhecido como efeito ligante. Os metais ligantes dos átomos da superfície são modificados. Para um sistema de várias camadas metálicas observam-se dois efeitos simultâneos: o ligante e o de distensão do parâmetro de rede.

Alguns estudos buscam explorar as variações no centro da banda  $d$  de ligas metálicas de uma maneira geral (NØRSKOV, 2008; PEREIRA; MIRANDA, 2014), ainda que restrita aos métodos de DFT empregados. Já o autor (VOJVODIC; NØRSKOV; ABILD-PEDERSEN, 2014) explica como se dá o processo de rehibridização entre os átomos envolvidos na estrutura do eletrocatalisador. Nos parece até o presente momento que existe uma lacuna na descrição efetiva da interação entre os metais que compõe o eletrocatalisador em questão. Ainda que os sistemas teóricos propostos nesta tese sejam relativamente simples, uma justificativa razoável para a influência de um segundo átomo na estrutura do eletrocatalisador será dada.

### 3.2.3 Valor máximo do pico da Transformada de Hilbert da Densidade de Estados Projetada

Embora alguns autores sugerem que a variação nos momentos da densidade de estados (Teorema dos Momentos de Cyrot-Lackmann) estejam associados à variação do centro da banda-d (NØRSKOV, 2008), alguns outros autores (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015; VOJVODIC; NØRSKOV; ABILD-PEDERSEN, 2014; XIN et al., 2014), acreditam que elevados momentos da densidade de estados influenciam na interação entre um adsorbato e um metal. Fato é que nem sempre a variação do centro da banda-d indicará uma tendência correta no que diz respeito à interação entre um adsorbato e a superfície metálica, conforme mencionado nas seções anteriores.

Seguindo então o trabalho desenvolvido por (XIN et al., 2014), utilizou-se um outro descritor eletrônico para correlacionar a atividade eletrocatalítica e a estrutura eletrônica da superfície do metal, chamado de valor máximo do pico da Transformada de Hilbert da densidade de estados projetada. Esse descritor é considerado mais apropriado para estudar uma série de ligas metálicas envolvendo átomos de Pd. Para alguns sistemas, ele é mais abrangente que a teoria do centro da banda-d no seu formato geral - englobando largura da banda e as considerações dos elétrons sp.

Esse descritor baseia-se na expressão 3.19. Ele é definido como sendo o valor de energia que fornece o pico máximo da transformada de Hilbert da densidade de estados projetada do átomo metálico que irá interagir com um determinado adsorbato.

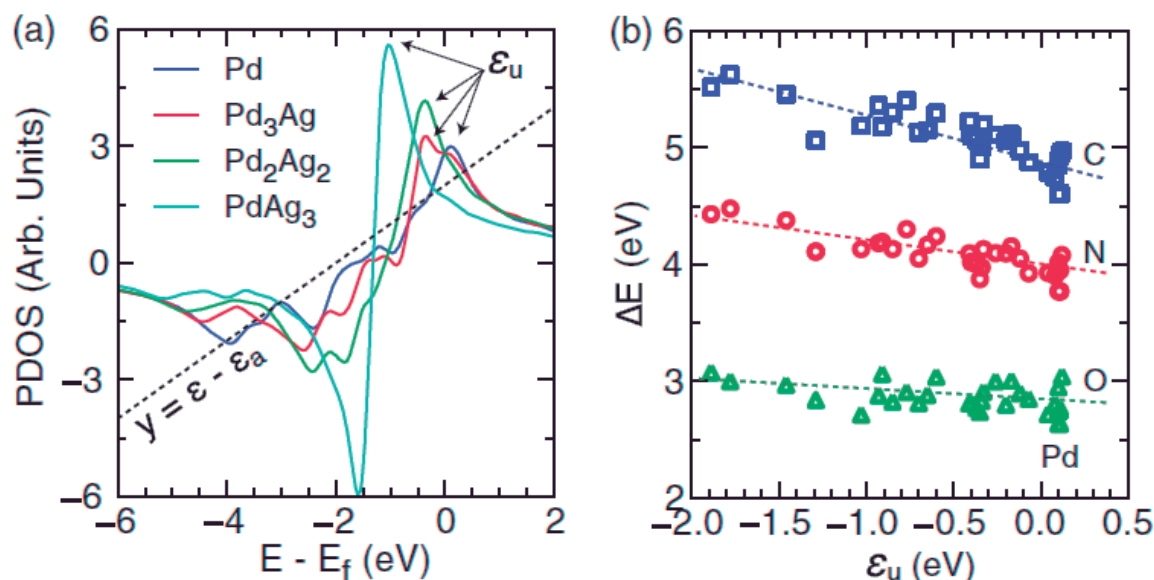
$$\varepsilon(\mu) = \operatorname{argmax} \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon' \quad (3.19)$$

Uma vantagem no uso deste descritor é que ele varia na mesma proporção que os estados antiligados (rehibridizados). Isso significa que na medida em que os estados antiligados se movem em direção ao nível de Fermi, os estados antiligados tornam-se mais preenchidos e portanto as ligações entre o adsorbato e o metal tendem a ser enfraquecidas. Este resultado irá explicar certos resultados obtidos nesta tese. Além disso, estudar um descritor eletrônico que descreva os resultados teóricos obtidos auxilia no desenvolvimento de eletrocatalisadores com propriedades de adsorção específicas.

A Fig.7 A. mostra a obtenção do descritor eletrônico  $\varepsilon_{\mu}$  para os materiais PdAg a partir da transformada de Hilbert da DOS do substrato. Além disso, a Fig.7

B. mostra o caráter linear entre a variação da energia de adsorção e o  $\varepsilon_\mu$ .

Figura 7 – A.  $\varepsilon_\mu$  para os materiais  $Pd$ ,  $Pd_3Ag$ ,  $Pd_2Ag_2$  e  $PdAg_3$ . B. Energia de adsorção do C, N e O nos materiais  $Pd$ ,  $Pd_3Ag$  e  $Pd_2Ag_2$  em função do descritor eletrônico  $\varepsilon_\mu$ .



Fonte: (XIN et al., 2014)

### 3.2.4 Teorema de Koopmans e o Teorema de Koopmans Generalizado (GKT)

O Teorema de Koopmans é importante pois ele atribui um significado físico ao auto-valor da equação canônica de Hartree-Fock (VIANNA; J.D.M. / CANUTO; S. / FAZZIO; A., 2004). Apesar da hipótese considerada para a elaboração e demonstração deste teorema limite sua real aplicação: a remoção de um único elétron não causa uma perturbação na energia dos orbitais remanentes (aproximação de orbitais congelados) ou ainda não causa uma reorientação nos orbitais (RICHARDS, 1969) e a não existência do termo de correlação eletrônica (limitação do método de Hartree-Fock), ainda é considerada relevante quando aplicada à elétrons de valência (RICHARDS, 1969). Mas o principal aspecto neste trabalho é que quando incluídos os efeitos de correlação eletrônica usando a Teoria do Funcional da Densidade, o Teorema de Koopmans Generalizado irá descrever satisfatoriamente a variação do centro da banda-d do nanomaterial Au@Pd/C de maneira análoga ao VBXP. A técnica adotada é similar ao utilizado nos seguintes trabalhos (FRAU; MUÑOZ; GLOSSMAN-MITNIK, 2017; YANG et al., 2018). Já no trabalho de (TSUNEDA et al., 2010), é mencionado que os funcionais de longo alcance descrevem com mais

precisão a energia dos orbitais de Kohn-Sham e portanto o Teorema de Koopmans torna-se mais preciso.

**Teorema 3.2.2 (Teorema de Koopmans).** *A energia de ionização de uma molécula é igual ao valor negativo da energia do HOMO.*

*Demonstração.* A função de onda  $\Phi$  para o estado fundamental na aproximação de Hartree-Fock é dada por (VIANNA; J.D.M. / CANUTO; S. / FAZZIO; A., 2004):

$$1\Phi^0 = (2n!)^{\frac{1}{2}} \hat{A}[(\phi_1\alpha)^1(\phi_1\beta)^2 \dots (\phi_n\alpha)^{2n-1}(\phi_n\beta)^{2n}] = (2n!)^{\frac{1}{2}} \times (2n!)^{\frac{-1}{2}} (\phi_1\alpha)^1 (\phi_1\beta)^2 \dots (\phi_n\alpha)^{2n-1}(\phi_n\beta)^{2n} = (\phi_1\alpha)^1(\phi_1\beta)^2 \dots (\phi_n\alpha)^{2n-1}(\phi_n\beta)^{2n}$$

O número 1 significa a degenerescência de spin e o número 0 indica o estado fundamental. O funcional energia eletrônica é dado por:  $E[1\Phi_0] = 2 \sum_i h_i + \sum_{ij}^{ocup.} (2J_{ij} - K_{ij})$ . Assumindo por simplicidade que  $\Phi_i$  não pertence a um conjunto degenerado e que a ionização ocorreu pela remoção de um único elétron de spin  $\alpha$  que ocupava um orbital molecular  $\Phi_i$ :

$$2\Phi_i = 1\Phi^0 - 1e^- = (\phi_1\alpha)^1(\phi_1\beta)^2 \dots (\phi_{i-1}\alpha)^{2i-3}(\phi_{i-1}\beta)^{2i-2}(\phi_i\beta)^{2i}(\phi_{i+1}\alpha)^{2i+1}(\phi_{i+1}\beta)^{2i+2} \dots (\phi_n\alpha)^{2n}(\phi_n\beta)^{2n+1} =$$

$$\begin{pmatrix} (\phi_1\alpha)^1 & \dots & (\phi_1\beta)^{i-1} & (\phi_1\beta)^{i+1} & \dots & (\phi_1\alpha)^N \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\phi_{i-1}\alpha)^1 & \dots & (\phi_{i-1}\beta)^{i-1} & (\phi_{i-1}\beta)^{i+1} & \dots & (\phi_{i-1}\alpha)^N \\ (\phi_{i+1}\alpha)^1 & \dots & (\phi_{i+1}\beta)^{i-1} & (\phi_{i+1}\beta)^{i+1} & \dots & (\phi_{i+1}\alpha)^N \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\phi_N\alpha)^1 & \dots & (\phi_N\beta)^{i-1} & (\phi_N\beta)^{i+1} & \dots & (\phi_N\alpha)^N \end{pmatrix} \text{ A energia associada}$$

a este estado é:

$$\begin{aligned} E[2\Phi_i] &= 2 \sum_j h_j + \sum_{jk}^{ocup.} (2J_{jk} - K_{jk}) - h_i - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) = E[1\Phi_0] - h_i - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \rightarrow E[2\Phi_i] - E[1\Phi_0] = -h_i - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) = - \int \phi_i^{*\mu} h(\mu) \phi_i^\mu d\theta^\mu - \sum_j \int \phi_i^{*\mu} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \phi_i^\mu d\theta^\mu \rightarrow E[2\Phi_i] - E[1\Phi_0] = - \int \phi_i^{*\mu} (h + 2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \phi_i^\mu d\theta^\mu = - \int \phi_i^{*\mu} \hat{F} \phi_i^\mu d\theta^\mu = -\epsilon_i \int \phi_i^{*\mu} \phi_i^\mu d\theta^\mu = -\epsilon_i \quad \square \end{aligned}$$

Já o Teorema de Koopmans Generalizado (GKT) tem como objetivo principal incluir os efeitos de correlação eletrônica através do Modelo de Hubbard para um gás de elétrons livres (PHILLIPS, 1961). De maneira prática, considerando o contexto de DFT, o GKT simulado pode ser obtido através do deslocamento das energias de ligação por um fator igual a (LU; CHEN, 2012):

$$B.E + (1stVIP + E_{HOMO}) \quad (3.20)$$

É interessante observar que se o Teorema de Koopmans fosse válido ( $1^{st}VIP + E_{HOMO}$ ) seria nulo e portanto a Densidade de Estados dos orbitais ocupados corresponderia ao Espectro Fotoeletrônico de Raios X da Banda de Valência Simulado. Por outro lado, uma vez que ( $1^{st}VIP + E_{HOMO}$ ) é não nulo, basta adicionar este termo da Energia de Ligação (B.E.) - GKT - e então obter o Espectro Fotoeletrônico de Raios X da Banda de Valência Simulado de forma apropriada.

### 3.2.5 Acoplamento spin-órbita

Ao analisar os espectros de XPS, seja por um viés qualitativo, semi-quantitativo ou quantitativo, é de extrema importância compreender o fenômeno chamado de acoplamento spin-órbita. Todos os orbitais moleculares, exceto  $l = 0$ , ou seja, o orbital  $s$ , possuem dois picos com energias de ligação ligeiramente diferentes. Esse estado dubleto recebe o nome de acoplamento spin-órbita. Além disso, os dubletos possuem características bem definidas que auxiliarão numa análise qualitativa mais precisa. Seja  $j = l + s$  o momento angular total,  $l$  o número quântico de momento angular e  $s$  é o número quântico de momento angular de spin. Seja também  $L^2$  o operador momento angular ao quadrado,  $S$  o operador spin e  $J$  o operador momento angular total. Sabe-se pela mecânica quântica que  $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ ,  $S^2 = s(s+1)\hbar^2$  e  $J^2 = j(j+1)\hbar^2$ . Ou seja, os números quânticos são autovalores correspondentes aos seus operadores. Também por definição  $J = L + S$ , logo,  $J^2 = L^2 + S^2 + 2SL \rightarrow SL = (J^2 - S^2 - L^2)/2$ . Portanto, os autovalores associados ao operador SL são dados por:

$$SL = [j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)] \times \hbar^2/2. \quad (3.21)$$

Os resultados que se seguirão possuem uma importância enorme na descrição dos resultados obtidos por XPS:

**Teorema 3.2.3 (Orbital s).** *O orbital s não possui acoplamento spin-órbita*

*Demonstração.* Tomemos  $s = 1/2$  e  $l = 0$  em 3.21. Isso implica em  $SL = [3/4 - 3/4]\hbar^2/2 = 0$ . Se  $s = -1/2 \rightarrow SL = [-1/4 + 1/4] \times \hbar^2/2 = 0$ .  $\square$

Esse resultado é importante, pois ao analisar espectros que possuem picos característicos representados pelo orbital s, observa-se apenas um único pico, como é o caso dos picos característicos do Carbono C1s, Oxigênio O1s, Flúor F1s e Enxofre S2s.

**Teorema 3.2.4 (Estados dubletos).** *Os estados dubletos dos orbitais p,d e f são respectivamente:  $1/2$  e  $3/2$ ;  $3/2$  e  $5/2$  e  $5/2$  e  $7/2$ .*

*Demonstração.* Os estados dubletos são representados pelo número quântico momento angular total  $j$ . Como  $j = l + s$ , tem-se que para  $s = 1/2$  e  $l = 1 \rightarrow j = 3/2$  e para  $s = -1/2$  e  $l = 1 \rightarrow j = 1/2$ . Para  $s = 1/2$  e  $l = 2 \rightarrow j = 5/2$  e para  $s = -1/2$  e  $l = 2 \rightarrow j = 3/2$  e, por fim, para  $s = 1/2$  e  $l = 3 \rightarrow j = 7/2$  e para  $s = -1/2$  e  $l = 3 \rightarrow j = 5/2$ .  $\square$

Este próximo resultado é considerado o mais importante na descrição qualitativa por XPS. Ao modelar uma curva experimental, deve-se levar em conta a razão teórica entre os estados dubletos.

**Teorema 3.2.5 (Razão entre os dubletos).** *A razão entre as áreas obtidas por XPS dos estados dubletos dos orbitais p, d e f são respectivamente: 1/2, 2/3 e 3/4.*

*Demonstração.* Os elétrons que podem ocupar o estado  $1/2$  são:  $1/2$  e  $-1/2$ . Já os elétrons que podem ocupar o estado  $3/2$  são  $3/2, 1/2, -1/2$  e  $-3/2$ . Portanto, a razão  $2/4$  é igual a  $1/2$ . Já para os elétrons que ocupam o orbital d, tem-se que os elétrons que podem ocupar o estado  $3/2$  são:  $3/2, 1/2, -1/2$  e  $-3/2$  e para o estado  $5/2$  são:  $5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$  e  $-5/2$ . Portanto, a razão entre os dubletos do orbital d é  $4/6 = 2/3$ . E, por fim, para os elétrons que ocupam o orbital f, tem-se que os elétrons que podem ocupar o estado  $5/2$  são:  $5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$  e  $-5/2$ . E para o estado  $7/2$  são:  $7/2, 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$  e  $-7/2$ . Portanto, a razão entre os dubletos do orbital f é  $6/8 = 3/4$ .  $\square$

### 3.2.6 Análise quantitativa de XPS

Para determinar a composição atômica dos eletrocatalisadores empregados nesta tese, bem como os diferentes estados de oxidação associados aos metais em questão, utilizou-se o conceito de sensibilidade atômica (WAGNER et al., 1981).

Apesar da hipótese feita em (WAGNER et al., 1981) sob a homogeneidade do sólido numa profundidade de 10-20 nm, a expressão que veremos a seguir mostrou-se eficiente diante dos dados experimentais para sólidos com diferentes composições nesta mesma faixa de profundidade, inclusive (MOULDER; CHASTAIN, 1992) observa que para análises cuja detecção de fotoelétrons é feita de maneira relativa, esta expressão pode ser aplicada.

O número de fotoelétrons detectados por segundo partindo de um determinado orbital de um dos átomos constituintes da amostra é (WAGNER et al., 1981; MOULDER; CHASTAIN, 1992):

$$I = n f \sigma \phi y A T \lambda \quad (3.22)$$

$n$  é o número de átomos por  $cm^3$ ,  $f$  é o fluxo de fotoelétrons que emergem da amostra em fótons por  $cm^{-2}s^{-1}$ ,  $\sigma$  é a seção de choque fotoelétrica para uma transição particular em  $cm^2$  por átomo. Nesta tese utilizou-se a seção de choque de Scofield (SCOFIELD, 1973),  $\phi$  é um fator de eficiência angular instrumental,  $y$  é o fator de eficiência na produção de fotoelétrons com energia normal (estado iônico final com mais baixa energia),  $A$  é a área da amostra na qual os fotoelétrons podem ser detectados,  $T$  é a eficiência na detecção e  $\lambda$  é o famoso caminho livre médio dos fotoelétrons na amostra.

Agora, isolando  $n$  na equação 3.30, tem-se:

$$n = I(f\sigma\phi yAT\lambda)^{-1} \quad (3.23)$$

Definindo o fator de sensibilidade atômica por  $S = f\sigma\phi yAT\lambda$  e considerando um pico de XPS intenso para dois elementos químicos diferentes, tem-se:

$$n_1/n_2 = I_1S_1^{-1}/I_2S_2^{-1} \quad (3.24)$$

Generalizando a equação 3.24 para uma fração atômica constituinte numa amostra:

$$C_x = n_x / \sum_i n_i = I_x S_x^{-1} / \sum_i I_i S_i^{-1} \quad (3.25)$$

É importante destacar que embora o Fator de Sensibilidade Atômica (FSA) utilizado tenha sido baseado numa fonte de Mg de raios X e considerando um analisador cilíndrico, (MOULDER; CHASTAIN, 1992) destaca o fato de que os resultados obtidos para um FSA baseado em fontes de Al é próximo dos resultados obtidos para uma fonte de Mg (dentro de 10%) e além disso, os resultados foram muito próximos quando considerado o uso de fatores de sensibilidade atômica relativos (RSF) com a correção de distribuição angular através do programa casaXPS para elementos químicos diferentes. Isso porque a análise é relativa (considerando os elementos que compõem um determinado eletrocatalisador). Dessa maneira, optou-se por utilizar os valores de FSA em (MOULDER; CHASTAIN, 1992). Os cálculos das áreas relativas aos picos nos espectros, para os estados 3d e 4f, foram feitos considerando os dupletos como um todo e as proporções de área (ver subseção 3.2.5) o que elimina a contribuição dos FSA para um mesmo elemento químico, tornando o resultado quantitativo exato nesta situação. Para diferentes elementos químicos, os resultados foram muito próximos conforme mencionado anteriormente nesta mesma subseção.



Resumindo, em termos de valores absolutos a composição atômica dos elementos químicos e seus estados de oxidação apresentam erros que variam entre 10% a 20% (MOULDER; CHASTAIN, 1992), porém, como essas análises foram realizadas com o intuito de comparação entre os eletrocatalisadores empregados nesta tese, os resultados são totalmente válidos.

### 3.2.7 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem como fundamento os dois Teoremas de Hohenberg-Kohn e eles surgem num contexto em que almeja-se descrever um sistema de N-corpos fornecendo portanto uma alternativa ao método de Hartree-Fock. Porém, antes de formulá-los e realizar suas demonstrações, será definida a grandeza fundamental da Teoria do Funcional da Densidade, a densidade eletrônica.

A densidade de elétrons  $\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 dS_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n$  é a probabilidade de encontrar um elétron dos N possíveis num volume  $d\vec{r}_1$  com spin arbitrário enquanto que os  $N - 1$  elétrons estão em posições e spin arbitrários no estado  $\Psi$ .

Agora, serão apresentados os dois Teoremas de Hohenberg-Kohn e suas respectivas demonstrações. As análises que se seguirão tem como base (HOLTHAUSEN, 2001b; HOLTHAUSEN, 2001a)

O Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn refere-se à existência de uma densidade eletrônica para o estado de mais baixa energia capaz de fornecer todas as propriedades físicas de um sistema neste estado. E mais, a densidade eletrônica é unicamente determinada por um  $V_{ext}$ , ou seja, não podem existir dois potenciais externos diferentes fornecendo a mesma densidade eletrônica!

**Teorema 3.2.6. Existência.** *A densidade de elétrons determina de maneira única o operador Hamiltoniano e todas as propriedades do sistema*

*Demonstração.* Seja  $V_{ext}$  e  $V'_{ext}$  dois potenciais externos diferentes que fornecem a mesma  $\rho(\vec{r})$ . Logo,  $\vec{H} = \vec{T} + \vec{V}_{ee} + \vec{V}_{ext}$  e  $\vec{H}' = \vec{T} + \vec{V}_{ee} + \vec{V}'_{ext} \rightarrow \exists \Psi_0$  e  $\Psi'_0$  e  $E_0$  e  $E'_0$   $|\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi^j(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 dS_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n, j = ' ou j = nada.$

Como  $\Psi'_0$  é uma função teste, temos:  $E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \rightarrow E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \rightarrow E_0 < E'_0 + \int \rho(\hat{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\vec{r}$ . De maneira análoga, também temos:  $E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\vec{r}$ . Somando estas duas últimas equações termo a termo, temos a seguinte desigualdade:  $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \rightarrow 0 < 0$  (**ABSURDO!**). Logo, não podem existir dois



$V_{ext}$  diferentes que forneçam o mesmo  $\rho(\vec{r})$ , sendo assim, a densidade do ground state é unicamente determinada por  $V_{ext}$ .  $\square$

Já o segundo Teorema de Hohenberg-Kohn é nada mais nada menos que o "Método Variacional da DFT". Ou seja, a densidade eletrônica do ground state fornece a energia eletrônica do ground state e vice-versa.

**Teorema 3.2.7. Princípio Variacional.** *O funcional  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$  o qual é universalmente válido, fornece a energia do ground-state, se e somente se,  $\rho$  é o verdadeiro  $\rho_0$ .*

*Demonstração.*  $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\vec{r})(V_{ee} + V_{Ne} + \hat{T})d\vec{r} = \int \tilde{\rho}(\vec{r})V_{ee}d\vec{r} + \int \tilde{\rho}(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + \int \tilde{\rho}(\vec{r})\hat{T}d\vec{r} = E_{ee}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{Ne}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + T[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ . Utilizando o princípio variacional:  $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0 \rightarrow F_{HK}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \geq E_0$

$\square$

Uma vez que os fundamentos da DFT foram apresentados com suas respectivas demonstrações, será feita uma breve explanação sobre os Funcionais híbridos, já que o funcional de troca correlação utilizado neste trabalho é deste tipo.

Em geral, a contribuição da  $E_{troca} > E_{correlao}$  isso implica na necessidade de um funcional preciso para  $E_{troca}$ . O caminho natural seria simplesmente adicionar um termo de correlação eletrônica à energia de troca dentro do contexto da Teoria tradicional de Hartree-Fock:  $E_{XC} = E_X^{Exata=HF} + \boxed{E_{Corr}^{KS}}$ . Inclusive, esse tipo genérico de abordagem dá origem aos chamados métodos pós Hartree-Fock, dentre eles destaca-se a Teoria de Moller-Plesset e a interação de configurações. Porém, essa expressão  $E_{XC}$  não é precisa na prática para descrever a dinâmica de moléculas e ligações químicas (HOLTHAUSEN, 2001b). Sendo assim, uma alternativa é descrever o funcional de troca por meio de aproximações utilizando dados termodinâmicos.

**Definição:** Uma mistura entre funcionais de densidade que representam o termo de troca e correlação e o termo de troca exato no contexto de Hartree-Fock é chamado de *Funcionais Híbridos*. Um dos Funcionais híbridos mais famosos é o chamado B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr). Ele é proposto da seguinte maneira:  $E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_x\Delta E_X^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN}$

Onde  $\Delta E_X^{B88}$  é a correção do gradiente de Becke para o funcional de troca. Os coeficientes encontrados por Becke são:  $a_0 = 0,2$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$  (Ajuste de curva dos calores de formação de pequenas moléculas).  $E_X^{LSDA}$  é o funcional associado a aproximação de densidade de spin local.  $E_c^{VWN}$  é o funcional

de correlação local proposto por Vosko, Wilk, e Nusair (VWN).  $E_c^{LYP}$  é o funcional de correlação proposto por Lee—Yang—Parr.

Mas o que significa de fato  $E_{XC}$ ? De acordo com o autor (HOLTHAUSEN, 2001b), num contexto da teoria de Kohn-Sham é a porção não clássica da interação elétron-elétron; componente de auto-interação do elétron e a componente da energia cinética não incorporada no sistema de referência não interagente.

Agora, será abordado o significado de base no contexto de química teórica computacional. De acordo com o autor (CRAMER, 2004), base é um conjunto de funções utilizado para representar a função de onda eletrônica no método de HF ou DFT. Para este trabalho, adotaram-se dois tipos de bases: Lanl2dz para descrever os átomos metálicos e o 6-31++g\*\* para descrever os átomos de C, O e H.

A base Lanl2dz representa um desenvolvimento de um potencial efetivo confiável e consistente para os *core* elétrons. Além disso, representa um conjunto de base para 30 elementos pertencentes aos metais de transição  $Sc \rightarrow Hg$ . Além de representar potenciais efetivos para os core elétrons também representa um conjunto de base para os elétrons de valência (HAY; WADT, 1985).

Já a base 6-31++g\*\*, está na notação de Pople (DITCHFIELD; HEHRE; POPLE, 1971). Essa notação significa que os orbitais core são descritos por 1 STO (Orbital do Tipo Slater) composta por uma combinação linear de 6 funções Gaussianas e cada orbital de valência é descrito por 2 funções em que em uma tem-se uma combinação linear de 3 funções Gaussianas e a outra 1 função Gaussiana. O \* significa funções de polarização, uma vez que os orbitais moleculares com altos valores de momento angular possuem flexibilidade ao se ligarem com outras moléculas. E o segundo \* significa adicionar um orbital  $l = 1$ . Portanto, com dois \*\* nós estamos adicionando orbitais moleculares para átomos leves, hidrogênio, e pesados. O sinal de + significa função de difusão e significa que os orbitais s e p podem estar maiores que o normal.

### 3.3 Descrição das técnicas de caracterizações e experimentos em Célula a Combustível

Nesta seção, será realizada uma breve descrição das técnicas de caracterizações físico-químicas. Compreender os fundamentos das técnicas possibilita não só realizar adequadamente um experimento, mas também torna-se possível compreender até que ponto é possível extrair uma determinada informação.

### 3.3.1 Técnicas de Microscopia

Para observar a morfologia e a distribuição das nanopartículas metálicas sobre o suporte de Carbono Vulcan XC72 utilizou-se duas técnicas de Microscopia. A primeira delas é a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a segunda delas é a Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (STEM). O eletrocatalisador Pd/C foi caracterizado por MET enquanto que Au@Pd/C foi caracterizado por STEM.

#### 3.3.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

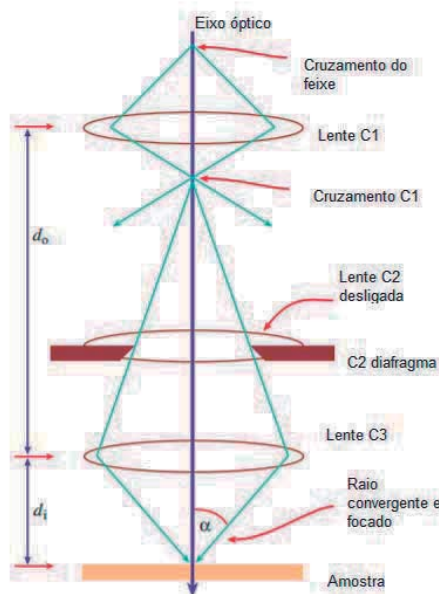
De acordo com o autor (WILLIAMS; CARTER, 2009), um microscópio eletrônico de transmissão pode ser dividido essencialmente em três componentes: sistema de iluminação, lentes objetivas e no sistema de imagens. O sistema de iluminação consiste na fonte de emissão de elétrons e nas lentes condensadoras, o principal objetivo do sistema de iluminação é transportar os elétrons da fonte para a amostra que será analisada. O sistema de iluminação pode ser utilizado em dois modos diferentes: utilizando feixes paralelos ou feixes convergentes. No modo de feixes paralelos, tem-se a formação de micrografia TEM ou MET e também a difração de áreas selecionadas (*selected-area diffraction* - SAD). Já no segundo modo de operação, utilizando feixes convergentes, tem-se a formação de imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (*Scanning Electron Transmission Microscopy* - STEM).

Já no sistema de lentes objetivas ocorre a interação do feixe de elétrons com a amostra. É neste estágio que são formadas as imagens e os padrões de difração, que serão ampliados para visualização e gravação. A qualidade da lente objetiva de certo modo determina a qualidade das imagens que posteriormente serão obtidas. No sistema de imagens encontra-se várias lentes com o intuito de aprimorar a magnificação da imagem ou do padrão de difração obtida pela lente objetiva e então projetar essa imagem ou padrão de difração numa tela por meio de um detector. O esquema representando os feixes na medida por TEM convencional pode ser observado pela Figura 8.

#### 3.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão - STEM e os modos HAADF, BF e DF e Nano-EDS

A ideia principal neste modo de operação consiste em utilizar o feixe convergente focado para varrer a amostra. Quando o Microscópio é utilizado nessa circunstância, a imagem obtida não é imediatamente útil, obviamente, a convergência destrói o paralelismo e reduz o contraste da imagem, logo, para se obter uma imagem

Figura 8 – Diagrama do feixe de elétrons na maioria dos Microscópios Eletrônicos de Transmissão. Destaque a para a lente objetiva C3 fornecendo a menor possibilidade de varredura causado por grandes valores de ângulos de convergência  $\alpha$ , Note que a lente C2 está desligada. O termo paralelo para TEM convencional se refere neste caso à não convergência dos raios entre C2 e C3.



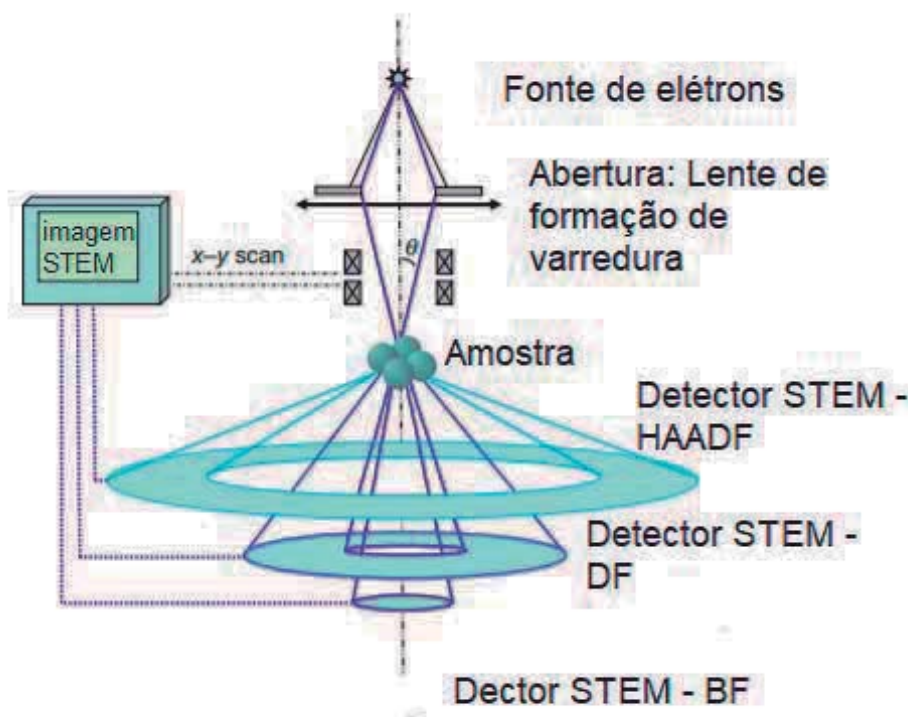
Fonte: Extraído e adaptato de (WILLIAMS; CARTER, 2009)

útil, varre-se toda a amostra com o raio convergente focado (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Um dos motivos para a utilização do STEM no modo HAADF ((High-Angle Annular Dark-Field Imaging)) é a sua importância no imageamento de nanopartículas metálicas sobre um suporte. Inclusive o autor em (LI, 2012) sugere que esta técnica é mais recomendada que a (*High Resolution Transmission Electron Microscopy* - HRTEM) para este caso. Quando utiliza-se o modo HAADF através do STEM, obtém-se imagens incoerentes com uma alta sensibilidade aos elementos químicos da amostra (LI, 2012). A Fig 9 representa um Microscópio Eletrônico de Varredura por Transmissão e os modos BF, DF e HAADF. Pode-se notar que nos modos HAADF, DF e BF os feixes que sofreram espalhamento são coletados em ângulos diferentes e o formato circular dos detectores DF e HAADF são para coletar o máximo de sinal possível. Como pretende-se neste trabalho diferenciar os elementos químicos Au e Pd para uma dada nanopartícula, optou-se por utilizar a técnica de STEM com os modos HAADF, BF e DF. Vale destacar que nos modos DF e HAADF, os elétrons que são transportados pelo vácuo não sofrem espalhamento e portanto as regiões

escuras na micrografia correspondem às regiões sem a presença de nanopartículas na amostra. Já no modo BF observa-se o contrário: as nanopartículas metálicas são representadas por regiões escuras.

Figura 9 – Representação de um Microscópio Eletrônico de Varredura por Transmissão com os modos BF, DF e HAADF.



Fonte: Extraído e adaptado de (LI, 2012)

### 3.3.2 Técnica de Difração de Raios X - DRX

Nesta seção será apenas mencionado alguns aspectos mais relevantes da lei de Bragg e quais parâmetros foram utilizados na aplicação desta técnica. A técnica de difração de raios x está diretamente relacionada com a caracterização da estrutura cristalina do eletrocatalisador em forma de pó. Além disso, esta técnica é adequada para verificar as diferentes maneiras de ocupação atômica em estruturas cristalinas correspondentes às nanopartículas metálicas do eletrocatalisador. O fundamento da difração de raios x é a chamada lei de Bragg (LEE, 2017). Ela nos permite obter uma condição para padrões de difração. Essencialmente, essa lei pode ser aplicada de duas maneiras: primeiro, utilizando um raio x monocromático com valor de  $\lambda$  conhecido, determina-se o ângulo de incidência do feixe nos planos cristalino ( $2\theta$  ou  $\theta$ ) e, portanto, determina-se o valor da distância interplanar ou

quando possível também determina-se o parâmetro de rede da estrutura cristalina. Esta primeira maneira foi empregada nesta tese.

Na segunda maneira, sabe-se a priori o valor da distância interplanar  $d$  e então determina-se o valor do comprimento do feixe. Em relação à lei de Bragg, a Fig 10a apresenta um esquema de feixes incidentes e refletidos. Observa-se que  $CA + AD = 2d \sin \theta$ . Além disso, sabe-se que quando a diferença de caminho percorrido entre os feixes é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda, ou seja, as ondas refletidas por planos cristalinos sucessivos estão em fase, obtém-se um padrão de interferência construtivo. Logo, pode-se inferir a lei de Bragg:

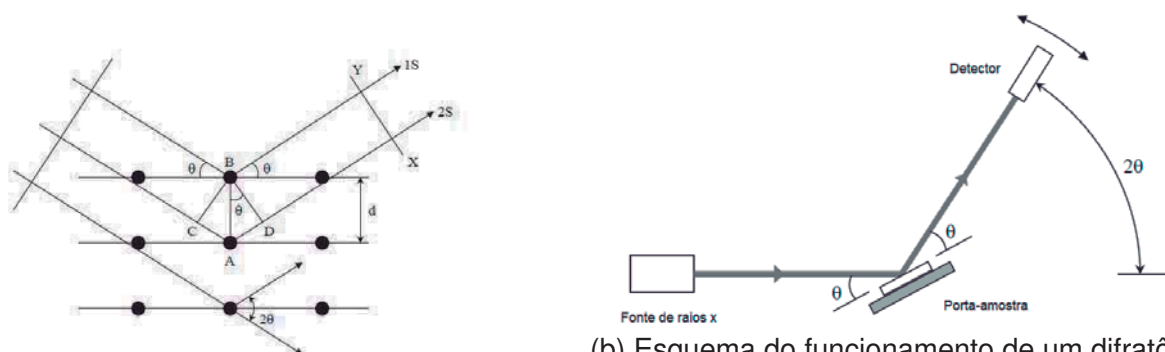
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.26)$$

ou

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.27)$$

$n$  representa a ordem da reflexão;  $d_{hkl}$  é a distância interplanar em função dos índices de Miller e  $\lambda$  é o comprimento de onda da fonte de raios x. Já na Fig 10b tem-se o funcionamento de um difratômetro de raios x.

Figura 10 – Esquemas dos feixes de incidência e reflexão e funcionamento de um difratômetro raios x.



(a) Incidência e reflexão dos feixes de raios x. Destaque também para a distância interplanar, para aplicação da 2ª lei da reflexão e para a diferença de caminho percorrido.

(b) Esquema do funcionamento de um difratômetro de raios x. O feixe de raios x incide sobre a amostra enquanto o detector se move. O porta amostra também pode se mover em torno do seu próprio eixo.

Fonte: Extraído e adaptado de (LEE, 2017) Fonte: Extraído e adaptado de (LEE, 2017)

### 3.3.3 Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X - XPS

A técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios x (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS) é empregada na caracterização composição atômica da superfície de eletrocatalisadores. A importância se dá justamente pela profundidade de penetração dos raios x numa amostra que é aproximadamente de 5 nm (AZIZ;



ISMAIL, 2017), uma vez que elétrons abaixo de 5 nm em média sofrem colisões inelásticas que dificultam sua chegada ao detector.

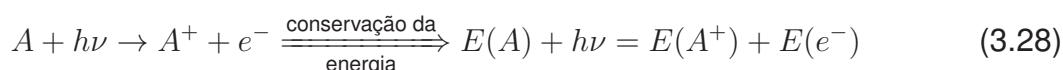
A energia dos fotoelétrons é obtida por meio de um analisador semi esférico concêntrico e dá origem a uma série de picos com energias de ligação (energia cinética) bem definidos. Esses picos, bem como as energias de ligação, estão associados à cada elemento químico ou ao seus estados de oxidação. A área desses picos dão origem à composição atômica do eletrocatalisador (ver seção 3.2.6) através de uma análise quantitativa.

Esta tese explorou várias abordagens de XPS, desde uma análise convencional (core level XPS), passando por análises de VBXPS, ou seja, XPS da banda de valência, análises de Depth Profiling e, por fim, realizou-se uma medida indireta da espessura do shell de Pd no eletrocatalisador Au@Pd/C. A Fig 11 mostra um comparativo entre as técnicas de XPS adotadas nesta tese.

### 3.3.3.1 Core level XPS

O processo de geração de fotoelétrons é caracterizado por três etapas: 1) excitação óptica, 2) transporte para a superfície e 3) transporte pelo vácuo. Quando um átomo ou molécula absorve um fóton, um elétron pode ser ejetado. A energia cinética de ejeção do elétron depende da energia de excitação do fóton ( $h\nu$ ) e de sua energia de ligação (BE. - energia necessária para remover um elétron da superfície).

Um processo de fotoionização em que um elétron pertencente ao core level é ejetado pode ser descrito por:



Uma vez que  $E(e^-) = K.E.$ , K.E é a energia cinética do elétron ejetado, tem-se que:

$$K.E. = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad (3.29)$$

Mas,  $E(A^+) - E(A) = B.E.$ , portanto,

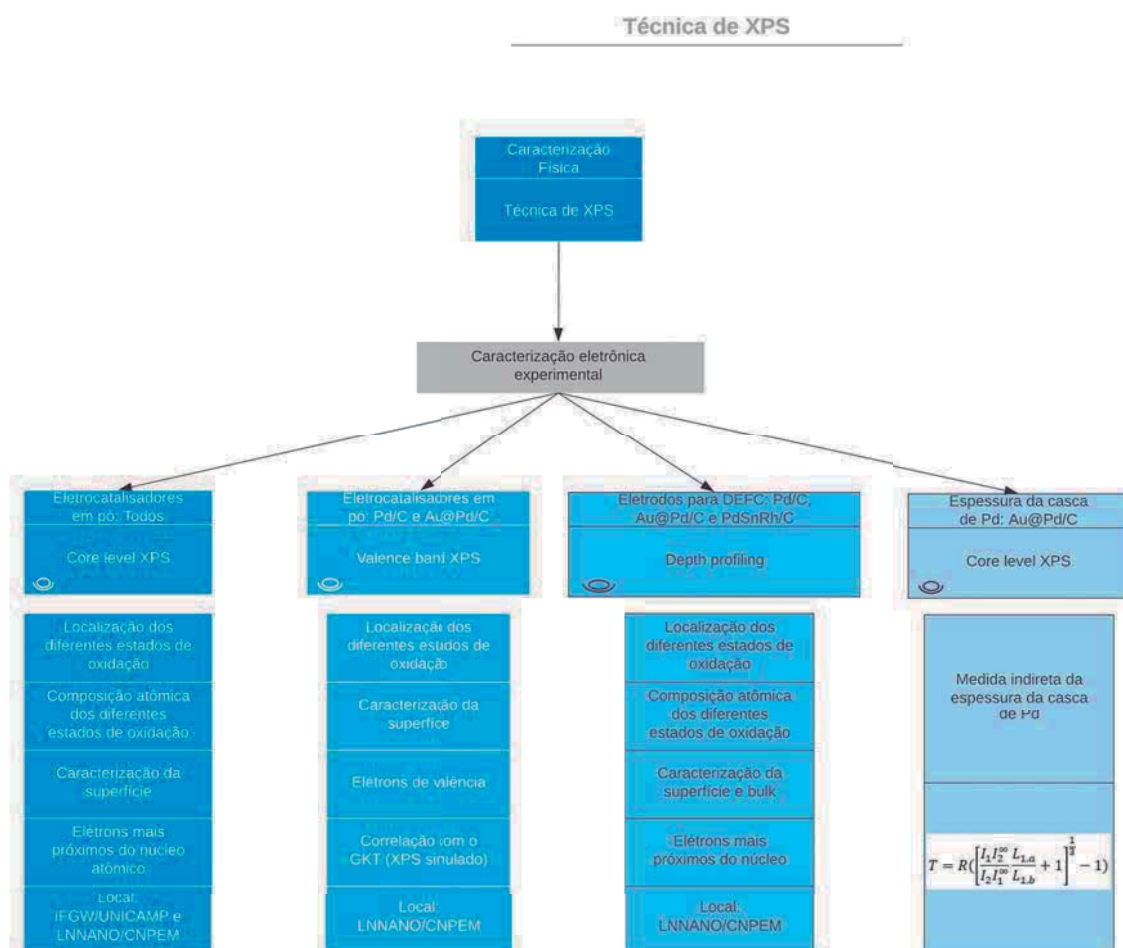
$$K.E. = h\nu - B.E. \quad (3.30)$$

Para um sólido, é necessário que o elétron ejetado também supere a função trabalho  $\phi$  do sólido, sendo assim, a equação 3.30 é corrigida:

$$K.E. = h\nu - (B.E. + \phi) \quad (3.31)$$

É importante destacar que a técnica de XPS é quantitativa, pois a seção de choque dos fotoelétrons independe do ambiente de medida (AZIZ; ISMAIL, 2017).

Figura 11 – Esquema comparativo entre as técnicas de XPS adotadas nesta tese: Core level XPS; XPS da banda de valência; Depth Profiling e determinação da espessura do shell de Pd no eletrocatalisador Au@Pd/C.



Fonte: Autoria própria

### 3.3.3.2 XPS da banda de valência - VBXPS

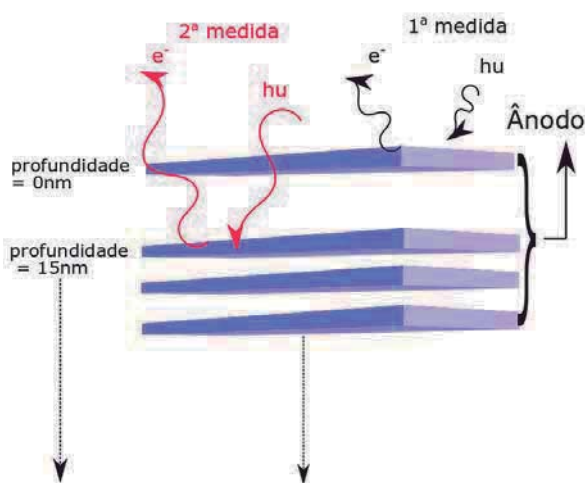
A diferença na obtenção deste tipo de espectro reside no intervalo de B.E. escolhido a priori para realizar os espectros de alta de resolução. O intervalo de B.E. utilizado neste trabalho foi de 0 a 10 eV. A técnica de VBXPS nos permitiu obter informações acerca da banda d dos eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C e também correlacionar com os espectros de XPS simulados pelo Teorema de Koopmans Generalizado (GKT). Este tipo de análise é fundamental na caracterização eletrônica visando principalmente a correlação com a atividade catalítica concernente à determinadas espécies orgânicas.



### 3.3.3.3 Depth Profiling

A técnica de Depth Profiling utilizada nesta tese para determinar a composição atômica *ex situ* de eletrodos para células a combustível é uma das pioneiras neste tipo de caracterização. O método adotado consiste em pintar os eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C seguindo a técnica de deposição de eletrocatalisadores em tecido de carbono em papel carbono com uma solução de Nafion 5% em massa (SOUZA et al., 2018).

Figura 12 – Representação das duas primeiras medidas por XPS depth profiling. Após a análise da 1ª medida, no modo core-level XPS, é realizado um "fatiamento" da 1ª camada e obtém-se então a 2ª camada à uma profundidade de 15 nm e então é realizada uma nova medida de core-level XPS nesta camada. E assim sucessivamente. Estes experimentos foram realizados nos ânodos Au@Pd/C e Pd/C específicos para a Célula a Combustível.



Fonte: Autoria própria.

O cálculo da espessura do shell de Pd bem como a análise pertinente será apresentada na seção de resultados e discussão 5.1.4.

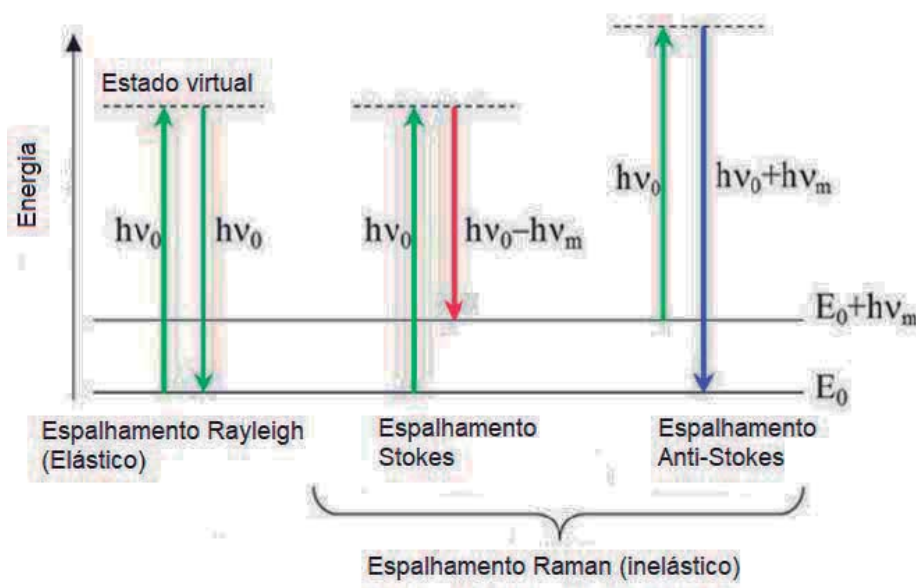
### 3.3.4 Espectroscopia Raman

A técnica de Espectroscopia Raman possibilita o estudo de estruturas moleculares por meio da interação de fótons incidentes com as vibrações fundamentais características do sistema (LARKIN, 2011a). A técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho também é similar à Espectroscopia Raman, porém, os processos físicos e as regras de seleção são bem diferentes (LARKIN, 2011a). De

modo geral, a técnica de Espectroscopia Raman é mais indicada para a investigação de moléculas que vibram simetricamente em grupos não polares. Além disso, ela é excelente para analisar moléculas que possuem vibrações em baixas frequências (LARKIN, 2011a).

De maneira sucinta, um fóton incidente possui alta energia quando comparada com a energia vibracional da molécula, durante o processo de espalhamento, parte da energia do fóton incidente é cedida à vibração da molécula, e a energia remanescente é espalhada em um fóton com energia menor. Este processo é conhecido como espalhamento inelástico (Fig 13). A grande diferença com a Espectroscopia no Infravermelho é que o processo de espalhamento não é ressonante, mas envolve a variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração. Por polarizabilidade entenda-se a facilidade com que a distribuição de cargas numa molécula é distorcida por um campo elétrico externo.

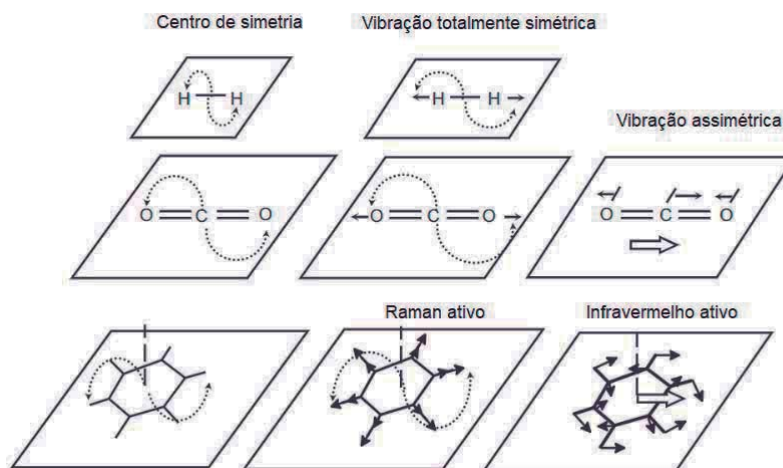
Figura 13 – Diagrama de Jablonski para os Espalhamentos Raman e Rayleigh.



Fonte: Extraído e adaptado de (LARKIN, 2011b)

De acordo com a Fig 14, em uma molécula com centro de simetria, e com vibrações que mantêm intacto este mesmo centro de simetria, a polarizabilidade varia, mas o momento de dipolo permanente não, logo, para este tipo de vibração, a molécula é Raman ativa. Se durante a vibração o centro de simetria não for mantido, a polarizabilidade não irá mudar e, portanto, a molécula não será Raman ativa. Se a molécula não possuir centro de simetria, ela pode ser ou não Raman ativa.

Figura 14 – Centro de simetria de algumas moléculas. Representação de estiramentos simétricos com centro de simetria preservado (Raman ativo) e estiramentos anti simétricos com deslocamento do centro de simetria (Infravermelho ativo).



Fonte: Extraído e adaptado de (LARKIN, 2011b)

As bandas num espectro Raman são determinadas pela frequência (Energia vibracional), intensidade (polarizabilidade) e formato (ambiente em que as ligações se encontram) (LARKIN, 2011a). Para a interpretação dos espectros Raman geralmente são empregados dois métodos (LARKIN, 2011a):

- Empírico: Características empíricas dos grupos funcionais;
- Teórico: Uso de métodos matemáticos, por exemplo, DFT com Teoria de Grupos para simular os espectros

Nesta tese adotou-se o método empírico, exceto na análise da vibração entre as cadeias de carbono perturbadas pelos átomos de Pd referente ao eletrocatalisador Pd/C.

### 3.3.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada - ATR-FTIR

A técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR) possui semelhança com a técnica de Espectroscopia Raman. Ambas as técnicas são complementares entre si no sentido de fornecer uma informação mais detalhada sobre os modos de vibração de uma molécula (LARKIN, 2011a). Em geral, a técnica ATR-FTIR é

Tabela 1 – Comparação entre as técnicas de Espectroscopia Raman e no Infravermelho considerando a preparação de amostra, melhores vibrações, análise quantitativa e soluções aquosas.

<b>Características</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	<b>Espectroscopia no IR</b>
Preparação de amostra	Simple	Variável
Melhores vibrações	Simétricas	Antissimétricas
Análise quantitativa	Excelente	Excelente
Soluções aquosas	Muito bom	Muito difícil

Fonte: Extraído e adaptado de (LARKIN, 2011a)

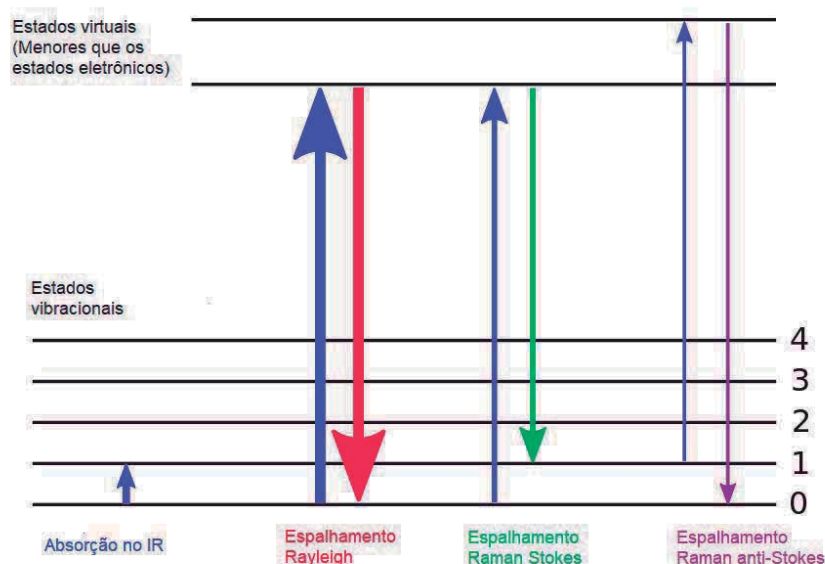
mais apropriada para estudar a vibração antissimétrica de moléculas pertencentes a grupos polares.

A grande diferença da técnica ATR-FTIR para a Espectroscopia Raman é a mudança no estado vibracional da molécula através da interação com o fóton da radiação incidente. No ATR-FTIR, o processo de absorção do fóton se dá pela condição ressonante entre a energia do fóton e a transição dos dipolos elétricos entre os níveis de energia vibracionais da molécula. A regra de seleção geral para a Espectroscopia no Infravermelho é caracterizada pela variação no momento de dipolo elétrico da molécula durante a vibração. Em geral, isso é obtido pela vibração antissimétrica, ou seja, vibrações fora de fase, de moléculas pertencentes a grupos polares conforme dito anteriormente.

Moléculas que possuem centro de simetria e que cujo centro varia (Fig 14) durante uma vibração, podem ser IR ativas uma vez que o momento de dipolo elétrico pode variar. A Tabela 1 mostra uma comparação entre as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia Raman considerando os aspectos de preparação de amostra, melhores vibrações de moléculas a serem analisadas, análise quantitativa e experimentos em soluções aquosas. Vale destacar que a dificuldade na análise em experimentos aquosos por ATR-FTIR se deve à contribuição roto-vibracional muitas vezes indesejada da  $H_2O$ .

A diferença das técnicas de Espectroscopia Raman e no Infravermelho no processo de interação do fóton com a molécula pode ser verificada pelo diagrama de Jablonski na Fig 15. A Espectroscopia no Infravermelho no modo ATR (Reflectância Total Atenuada), permite que a radiação IR seja refletida através de um elemento de reflexão interna. Essa reflexão gera ondas evanescentes na interface da amostra com a radiação no IR de tal modo a interagir com a amostra. Essa interação faz com que a radiação que atinge o detector seja atenuada (BYRNE et al., 2020). O elemento de reflexão interna utilizado nesta tese foi o ZnSe. A Fig 16 representa a posição do ATR e de uma célula eletroquímica de 3 eletrodos utilizados nos experimentos

Figura 15 – Diagrama de Jablonski comparando o processo de interação do fóton com os níveis vibracionais e virtuais de uma molécula caracterizando a absorção no IR, espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes e espalhamento Rayleigh.



Fonte: Extraído e adaptado de (MOXFYRE, 2009)

espectroeletróquímicos desta tese.

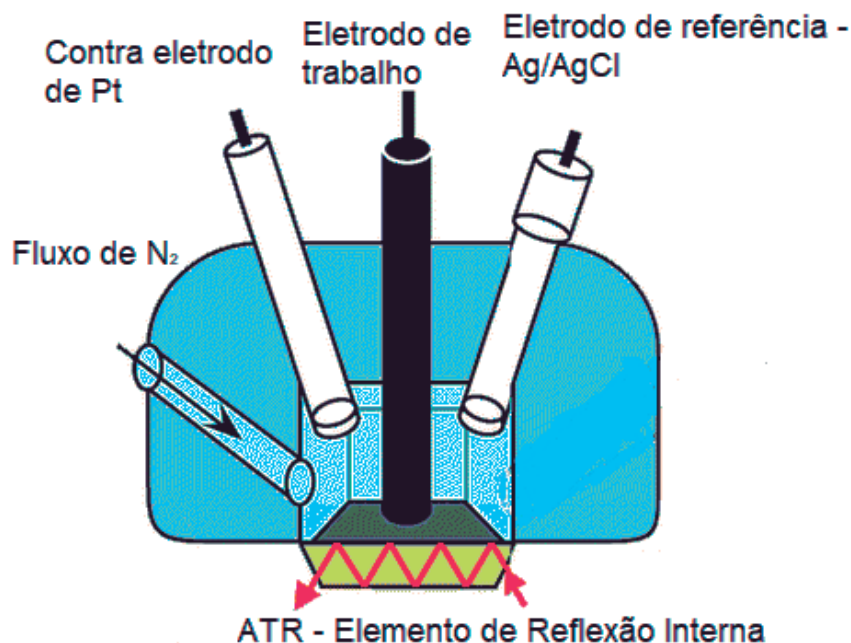
### 3.3.6 Experimentos Eletroquímicos

A técnica de voltametria cíclica pode ser utilizada para avaliar a tendência de espécies formar pares redox variando o potencial aplicado com o tempo em um eletrodo imerso em uma solução. Nessa mesma solução, também estão presentes as espécies a serem analisadas. Obtém-se então as curvas de corrente e potencial (ZANELLO, 2003).

Essas curvas revelam os potenciais que ocorrem os processos redox. Além disso, a amplitude das curvas geradas estão relacionadas com processos faradaicos e são geralmente proporcionais às concentrações das espécies eletroativas<sup>6</sup> (ZANELLO, 2003). Além disso, o formato das curvas podem indicar também processos como adsorção e reações homogêneas que acompanham a transferência de elétrons (ZANELLO, 2003).

<sup>6</sup> Considerando a equação de Randless-Sevcik, nota-se que a corrente de pico é diretamente proporcional à concentração das espécies eletroativas, à difusão dessas espécies e também da velocidade de varredura ( $T = 25^{\circ}C$ ):  $i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$

Figura 16 – Esquema de funcionamento do ATR na Espectroscopia no Infravermelho para um célula eletroquímica de 3 eletrodos. Este esquema representa o arranjo espectroeletróquímico utilizado nesta tese.



Fonte: Extraído e adaptado de (PAENGNKORN et al., 2017)

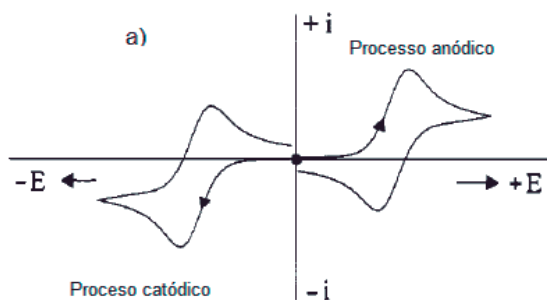
A técnica de cronoamperometria significa que a densidade de corrente é obtida em função do tempo. Ela pode ser compreendida como uma voltametria de potencial controlado. A cronoamperometria pode ser empregada em casos que a voltametria cíclica não é bem sucedida em identificar os mecanismos do eletrodo sob certas mudanças de redox (ZANELLO, 2003). No entanto, a finalidade da cronoamperometria para esta tese baseia-se na simulação da estabilidade do eletrodo sob a aplicação de um potencial igual a  $-0,35\text{V}$ , que, por sua vez, fornece insights sobre a estabilidade do eletrodo em condições de operações em CaC (RUIZ-CAMACHO et al., 2019).

### 3.3.7 Experimentos em Células a Combustível - DEFC

A principal técnica utilizada nos experimentos em CaC é chamada de curva de polarização. Esta curva é caracterizada pela análise do potencial da célula unitária (nesta tese) em função da densidade de corrente, mantendo-se constante parâmetros como temperatura, pressão etc. Nessa técnica, utiliza-se então conceitos de eletroquímica aplicados ao dispositivo de CaC.

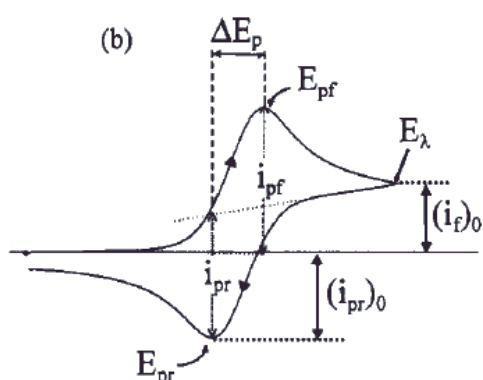
A principal informação neste tipo de análise é a perda de potencial da

Figura 17 – Exemplo de uma voltametria cíclica.



(a) Diferença entre os processos anódicos e catódicos numa voltametria cíclica.

Fonte: Extraído e adaptado de (ZANELLO, 2003)



(b) Principais parâmetros de uma voltametria cíclica.  $E_{pf}$  é o potencial de pico da varredura anódica,  $E_{pr}$  é o potencial de pico da varredura catódica,  $E_{\lambda}$  é o potencial de inversão de varredura,  $i_{pf}$  é a corrente de pico da varredura anódica com respeito à linha base;  $i_{pr}$  é a corrente de pico da varredura catódica com respeito à linha base;  $\Delta E_p$  distância pico a pico;  $(i_f)_0$  é a corrente de inversão com respeito à linha base zerada;  $(i_{pr})_0$  é a corrente da varredura catódica com respeito à linha base zerada.

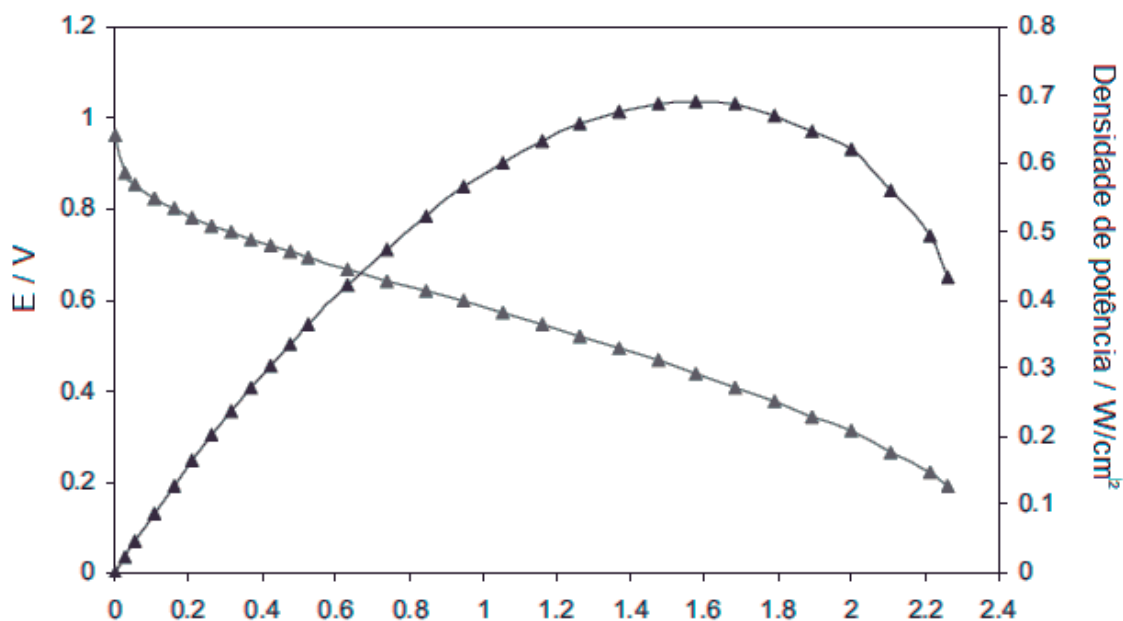
Fonte: Extraído e adaptado de (ZANELLO, 2003)

célula durante as condições de operação (YUAN; WANG, 2008). As medidas realizadas nesta tese foram realizadas de tal modo a obter os potenciais em função da corrente. Ao realizar esses experimentos em CaC levando-se em conta as curvas de polarização, pode-se comparar quais eletrocatalisadores foram mais promissores. Frequentemente, ao multiplicar o potencial fornecido pela CaC com os valores correspondentes de densidade de corrente, obtém-se as curvas de potência (YUAN; WANG, 2008).

Num experimento em CaC utilizando a técnica de curvas de polarização, existem três principais efeitos que causam uma diminuição no potencial da célula. Eles estão apresentados na Tabela 2



Figura 18 – Exemplo de uma curva de polarização e sua respectiva densidade de potência para uma PEMFC de  $192\text{cm}^2$  desenvolvida pela NRC-IFCI.



Fonte: Extraído e adaptado de (YUAN; WANG, 2008)

Tabela 2 – Principais quedas numa curva de polarização: queda por ativação, queda ôhmica e queda por transporte de massa.

Sobrepotencial	Características	Região da curva de polarização
Ativação	Cinética lenta da ORR	Baixas densidades de corrente
Queda ôhmica	Resistência do fluxo de elétrons através eletrodo e do fluxo de íons no eletrólito	Densidades de corrente intermediárias
Transporte de massas	Limite do transporte de reagente através dos eletrodos	Altas densidades de corrente

Fonte: Extraído e adaptado de (LARKIN, 2011a)



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo será dividido em cinco seções. Na primeira seção, serão abordados os materiais utilizados nas sínteses dos eletrocatalisadores. Na segunda seção, serão abordados os métodos de sínteses dos eletrocatalisadores empregados nesta tese. Na terceira seção, serão descritos os métodos empregados na extração dos dados teóricos e na modelagem dos clusters. Na quarta seção, será apresentado um método próprio de avaliação de estruturas do tipo core-shell específico para o nanomaterial Au@Pd. Na quinta seção, serão descritos os parâmetros utilizados nas técnicas experimentais para a caracterização (físico-química) e aplicação em células a combustível.

### 4.1 Materiais utilizados nas sínteses dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C foram sintetizados considerando 20% de carga metálica e 80% de suporte (Carbono Vulcan XC72). Para Pd/C, o sal metálico precursor utilizado foi  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para produzir as nanopartículas de Pd. O suporte para as nanopartículas metálicas foi o Carbono Vulcan XC72 (Cabot). O sal precursor foi adquirido da empresa Sigma Aldrich. Para o método de redução via borohidreto de sódio, utilizou-se o agente redutor também da Sigma Aldrich.

Agora, para a síntese de Au@Pd/C, utilizou-se  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  para a formação das sementes de Au e acetilacetonato de Pd para a formação da casca de Pd. O reagente  $\text{Pd}(\text{acetilacetonato})_2$  (99%) foi adquirido da empresa Sigma Aldrich, assim como o reagente  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 49\%$  de Au e o agente redutor/estabilizante/capping oleilamina (70%).

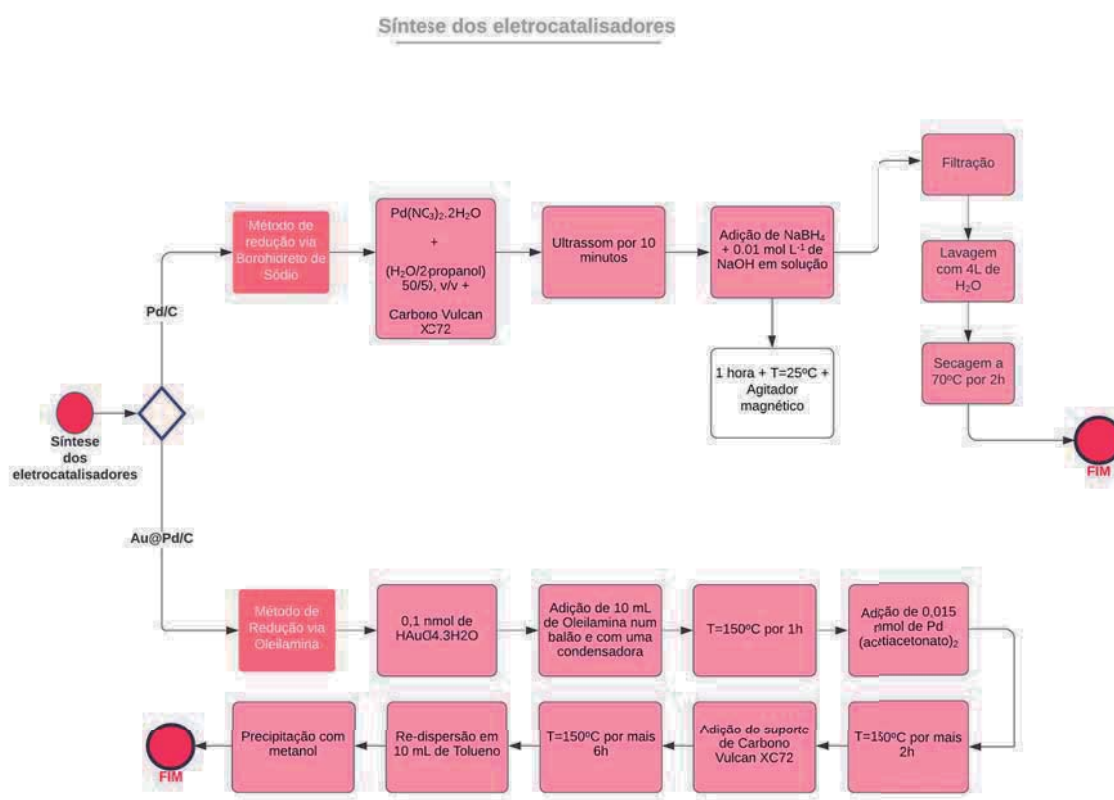
### 4.2 Métodos de sínteses dos eletrocatalisadores

O eletrocatalisador Pd/C foi sintetizado pelo método de redução via Borohidreto de Sódio 3.1.5. A Fig.19 é um diagrama de fluxo que mostra as etapas de síntese. Esse é o procedimento padrão utilizado na síntese de eletrocatalisadores por borohidreto de sódio (SILVA et al., 2017) pelo grupo do Prof. Dr. Almir Oliveira Neto, no CCCH, IPEN/ USP, pois garante a formação de nanopartículas metálicas bem distribuídas sobre o suporte e também uma maior eficiência para a oxidação dos álcoois.

A Fig.19 também mostra as etapas de síntese do eletrocatalisador Au@Pd/C. O procedimento é similar ao desenvolvido por (CHEN et al., 2015), porém, após a

etapa de redução do acetilacetonato de Pd, adicionou-se o suporte de carbono, de acordo com o nosso conhecimento até o presente momento nenhuma modificação nessa síntese havia sido realizada nesse sentido.

Figura 19 – Síntese dos eletrocatalisadores Pd/C pelo método borohidreto de sódio e Au@Pd/C pelo método de redução via oleilamina.

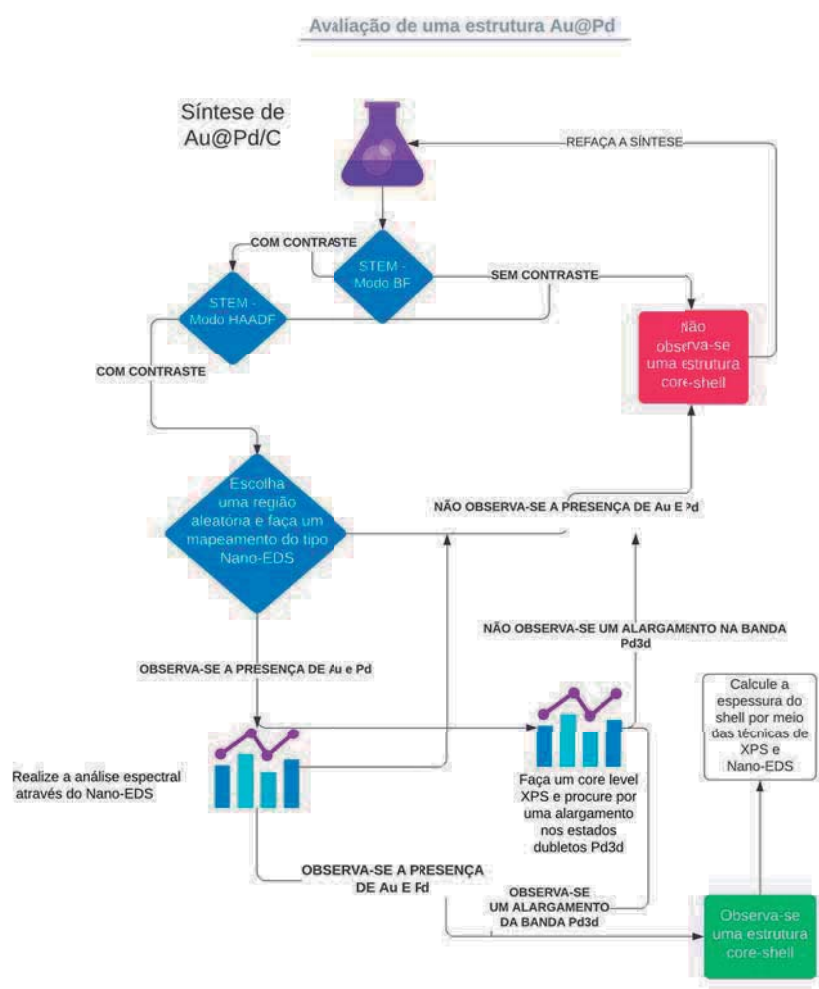


Fonte: Autoria própria

#### 4.3 Método para avaliação de estruturas core-shell Au@Pd

Diante da incerteza na determinação de estruturas core-shell (Masome Mirzapour, 2020), desenvolveu-se um método para avaliar de fato quando uma estrutura de nanopartícula é do tipo core-shell. A Fig 20 apresenta um fluxograma de etapas que se cumpridas garante a formação da estrutura core-shell. Para tanto, considerou-se apenas as técnicas de caracterização: core level XPS e STEM. Sendo assim, acredita-se que dessa maneira, pesquisadores e estudantes podem se beneficiar deste método para suas respectivas pesquisas.

Figura 20 – Diagrama de fluxo que apresenta as etapas de caracterização física por core level XPS e STEM para que a estrutura de uma distribuição de nanopartículas seja de fato do tipo core-shell.



Fonte: Autoria própria

#### 4.4 Técnicas experimentais

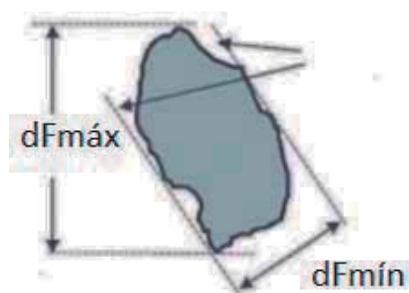
Nesta seção, serão apresentados os principais parâmetros utilizados na caracterização física, eletroquímica e em célula a combustível.

##### 4.4.1 Microscopia Eletrônica por Transmissão - MET

O microscópio utilizado na análise por MET foi o JEOL JEM-2100 com uma tensão de 200 kV fornecido pelo Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN. Entretanto, como as micrografias não possuíram um contraste significativo entre as nanopartículas e o suporte, as contagens de nanopartículas foram

realizadas manualmente por meio do software imageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012) (exceto para Au@Pd/C que utilizou-se o contraste das imagens para realizar a contagem de nanopartículas através do software Digital Micrograph). Para o desenvolvimento de histogramas, representando a distribuição de tamanho de nanopartículas, utilizou-se a contagem de no mínimo 100 nanopartículas, similar ao autor (HERRANZ et al., 2012). Para realizar as análises do tamanho médio das nanopartículas, utilizou-se o conceito do diâmetro de Feret para cada nanopartícula e o software OriginPro: i) determina-se um segmento de reta tangente às borda da nanopartícula, nos eixos x e y; ii) calcula-se a distância horizontal e vertical máxima entre esses segmentos de reta e iii) toma-se a média aritmética entre esses dois valores ( $dF_{mín}$  e  $dF_{máx}$ ), conforme mostra a Figura 21.

Figura 21 – Representação do diâmetro de Feret mínimo e máximo.



Fonte: Extraído e adaptado de (GAWENDA et al., 2020)

#### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão - STEM e os modos HAADF, BF e DF e Nano-EDS

Para as medidas de STEM nos modos BF, HAADF e Nano-EDS, utilizou-se o Microscópio 2100F FEG-TEM no Laboratório Nacional de Nanotecnologia - LNNANO/CNPEM. A tensão de aceleração deste equipamento é de 200 kV, o sistema de varredura digital é o JEOL SIOD com os detectores HAADF, DF e BF Gatan, CCD camera: Gatan 2k x 2, ELS/imageamento filtro: Gatan (863 GIF Tridiem) e com resolução 0,19 nm (ponto a ponto), 0,10 nm (rede), 0,14 nm (STEM rede) e tamanho do spot: 2—5 nm (modo TEM) e 0,5—2,4 nm (modo analítico). Com esta técnica também foi possível realizar um EDS em uma única nanopartícula (nano-EDS).

A preparação das amostras foi feita utilizando um eppendorf com uma pequena quantidade de álcool isopropílico e uma pequena quantidade da amostra. Essa mistura foi levada à um agitador magnético por 30 minutos e, por fim, depositou-

as sobre um gride de carbono e cobre (FILME ULTRAFINO DE CARBONO EM SUPORTE DE CARBONO HOLEY, 400 MESH DE COBRE, MARCA PELCO, TED PELLA).

#### 4.4.3 Técnica de Difração de Raios X - DRX

A análise de difração de raios x foi realizada pelo difratômetro Rigaku modelo miniflex II com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 0,15406$  nm. Os difratogramas foram gravados num intervalo de  $2\theta = 20^\circ$  até  $90^\circ$  com incrementos de  $0,05^\circ$  e com uma varredura de  $2s$  por passo. Os difratogramas foram analisados com o software OriginPro.

#### 4.4.4 Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X - XPS

##### 4.4.4.1 Core level XPS

As medidas de core level XPS para os eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C foram realizadas no LNNANO/CNPEM. O espectrômetro utilizado foi o K-alpha Thermo Scientific e o spot de raios x foi de  $400 \mu\text{m}$ . A fonte utilizada também foi de Al k  $\alpha$ . O analisador é semi esférico com 128 canais de detecção.

##### 4.4.4.2 XPS da banda de valência - VBXPS

Para as medidas de VBXPS também utilizou-se as instalações do LNNANO/CNPEM com as mesmas características citadas em 4.4.4.1.

##### 4.4.4.3 Depth Profiling

Utilizou-se o mesmo espectrômetro em 4.4.4.1 juntamente com o Thermo Scientific™ MAGCIS™ fonte de íons de feixe duplo para realizar o sputter da superfície da amostra. Para cada espectro core level de alta resolução coletado realizava-se o ion sputtering da superfície removendo cerca de 15 nm. A Fig 12 mostra um esquema (sem escala) do princípio de funcionamento desta técnica.

#### 4.4.5 Espectroscopia Raman

Para a análise de Espectroscopia Raman foi utilizado um Espectrômetro da Horiba Scientific. O comprimento da onda eletromagnética utilizado foi de 785 nm. Para todos os materiais utilizou-se uma potência de 7% do valor máximo do laser. Utilizou-se também 40 segundos para o tempo de aquisição e 5 espectros de acumulação.

#### 4.4.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada - ATR-FTIR

As medidas espectroeletróquímicas foram realizadas *in situ* com o espectrômetro Nicolet 6700 e em duplicata. O espectrômetro foi equipado com um detector MCT e resfriado à  $N_2$  líquido. A célula eletroquímica foi feita à base de Nafion e o acessório ATR utilizado é da marca Miracle Pike. O elemento de reflexão interna conforme dito é um cristal de ZnSe. Os eletrodos de trabalho foram preparados também pelo método de camada ultrafina 4.4.7. O espectro de fundo (*background*) foi coletado em -0,85V. A partir daí os espectros foram coletados de 100 em 100mV até 0,05V. O intervalo de potencial medido corresponde ao intervalo dos experimentos eletroquímicos (ASSUMPÇÃO et al., 2014).

#### 4.4.7 Experimentos Eletroquímicos

Os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados com o potenciostato PGSTAT30 AutoLab e em duplicata. A célula eletroquímica utilizada foi de três eletrodos. Para a preparação do eletrodo de trabalho foi utilizado a técnica de deposição de camada ultrafina: utilizou-se um eletrodo de 3 mm de diâmetro, 8 mg de eletrocatalisador, 20  $\mu$  L de Nafion 5%, 600  $\mu$  L de  $H_2O$  milli-Q e 400  $\mu$  L de álcool isopropílico. O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl (3,0 M KCl) e o contra eletrodo utilizado foi de Pt com uma superfície de 2,0 x 2,0 cm de dimensão. Foram realizadas duas concentrações diferentes 1, 0 M de  $C_2H_5OH$  e 1,0 M de KOH. A outra concentração estudada foi de 75 mM de  $C_2H_5OH$  e 0,5 M de KOH de acordo com o autor (LI et al., 2012a).

#### 4.4.8 Experimentos em Células a Combustível - DEFC

Os experimentos de CaC foram realizados de tal modo que a membrana Nafion foi embebida em uma concentração de 6M de KOH durante um período de 24h. A concentração do eletrólito foi de 1M de KOH. Já a concentração do combustível foi de 1M de etOH para os experimentos com Pd/C e Au@Pd/C. A temperatura de operação foi de 50°C. As curvas foram normalizadas pelas áreas de 5cm<sup>2</sup> dos eletrodos. As curvas de polarização e densidade de potência foram obtidas pelo mesmo potenciostato utilizado nos experimentos eletroquímicos.

#### 4.5 Método para os cálculos de estrutura eletrônica por DFT e para o tratamento dos dados teóricos

O design dos ânodos teóricos foram baseados nos trabalhos de (FRANCO-JUNIOR et al., 2015; SOUZA et al., 2020; SAPUTRO et al., 2016; BUZZO et al., 2012b). O principal objetivo na construção dos clusters metálicos (metais e suporte) desta tese é auxiliar na interpretação e validação dos resultados experimentais. Portanto, foram construídos clusters metálicos representando os eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C.

Foram empregados sete átomos metálicos que proporcionalmente obedecem à estequiometria dos eletrocatalisadores sintetizados experimentalmente. Ou seja, para Au@Pd/C, foram utilizados cinco átomos de Au e dois átomos de Pd. Para que a representatividade dos resultados referentes ao Au@Pd/C fosse maior, elaboraram-se duas estruturas diferentes, doravante [Au5@Pd2]A/C e [Au5@Pd2]B/C. Para o cluster metálico Pd/C, foram utilizados sete átomos de Pd, doravante, Pd7/C. O suporte de carbono consistiu em quatorze átomos de carbono saturados com hidrogênio.

Além disso, para avaliar o efeito do suporte com respeito aos resultados termodinâmicos e cinéticos apenas, foram comparados os resultados dos clusters suportados em carbono com outros dois clusters Au5@Pd2 e Pd7 não suportados. As energias de adsorção ( $E_{ads}$ ) foram calculadas utilizando a relação:

$$E(A + B) - E(A) - E(B) = E_{ads} \quad (4.1)$$

Onde A é o produto ou subproduto de oxidação do etanol e B é o cluster metálico (metais + suporte). Os clusters metálicos foram otimizados utilizando o funcional B3LYP e as bases utilizadas foram 6-31++g\*\* para os átomos de C, H e O e a LANL2DZ para os átomos metálicos.

Os clusters metálicos foram completamente otimizados, enquanto que nos clusters metálicos com adsorbatos aproveitou-se da otimização anterior da estrutura metálica e otimizou-se apenas os adsorbatos orgânicos. Os cálculos de DFT foram realizados com o software Gaussian 09, enquanto que as propriedades DOS, L-DOS e XPS simulado via GKT foram obtidos por meio do software Multiwfn (LU; CHEN, 2012).

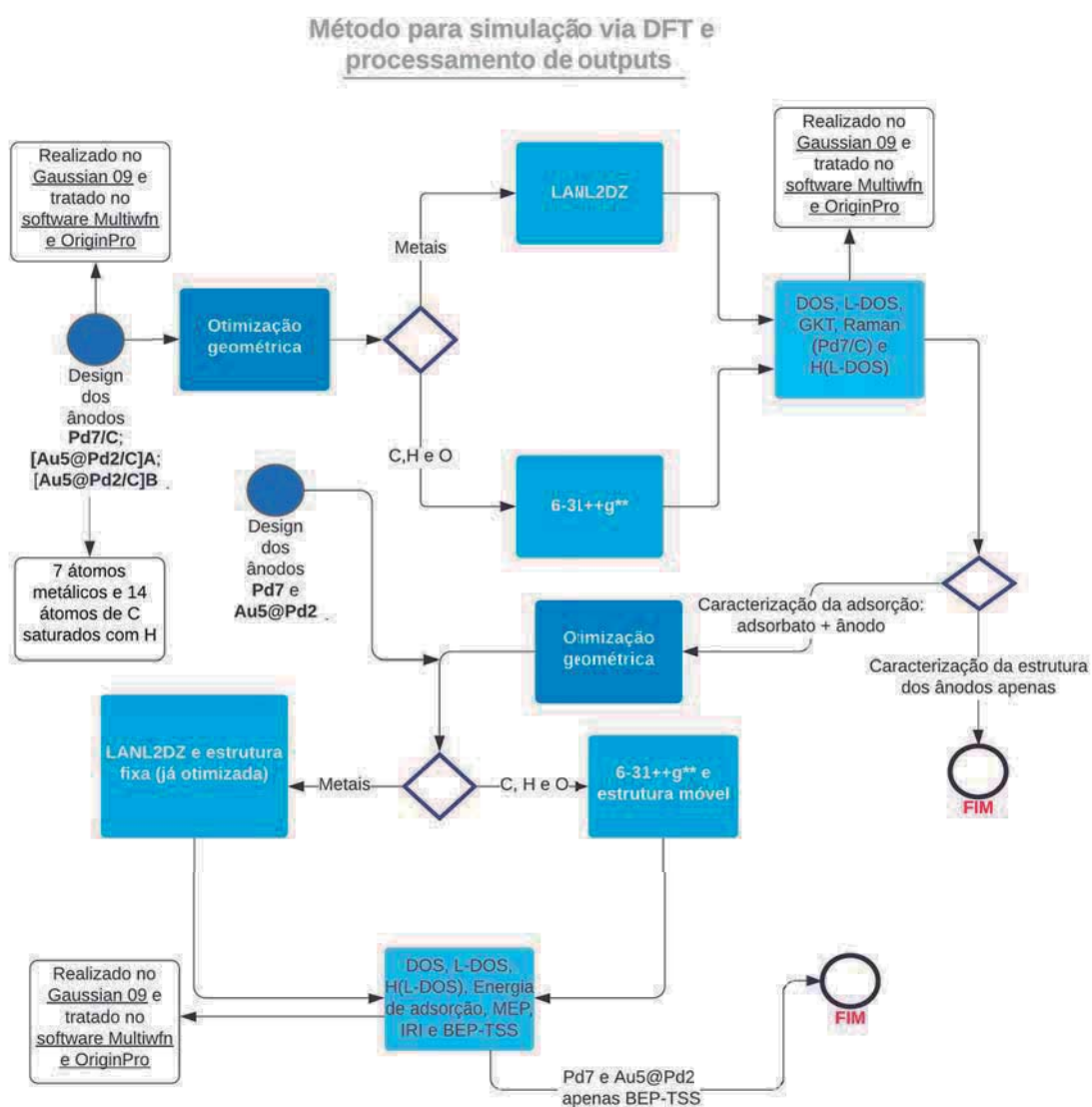
Já a apresentação dos gráficos foi realizada através do software OriginPro. Os gráficos de TS e estabilidade dos adsorbatos foram realizados com o pacote TikZ e as tabelas foram realizadas no LaTeX. Vale a pena destacar que para o



XPS simulado via GKT utilizou-se Potencial de ionização vertical (*Vertical Ionization Potential- VIP*) e não utilizou-se o potencial de ionização adiabático (LU; CHEN, 2012).

A Fig 22 representa o fluxo de obtenção dos dados teóricos, as etapas em que as estruturas foram otimizadas e quais propriedades foram obtidas.

Figura 22 – Etapas de pós-processamento dos cálculos realizados via DFT para os clusters suportados e não suportados em carbono.



Fonte: Autoria própria



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo os resultados e discussões serão apresentados em três seções principais. Na primeira seção, serão apresentados os resultados e discussões relativos às técnicas de caracterizações físicas. Na segunda, serão apresentados os resultados e discussões referentes aos experimentos eletroquímicos, espectroeletroquímicos e em CaC. E, por fim, serão apresentados os resultados relativos ao estudo teórico via DFT.

Na seção 5.1, o leitor encontrará ao término de cada discussão uma subseção específica sobre a importância daquela caracterização para a catálise. Essa consideração é fundamental para a criação de uma cultura em que os dados obtidos experimentalmente sejam explorados com uma certa exatidão e, principalmente, que os resultados de caracterização física também tenham um lugar de destaque na discussão de resultados em que se aplicam esses materiais para fins práticos.

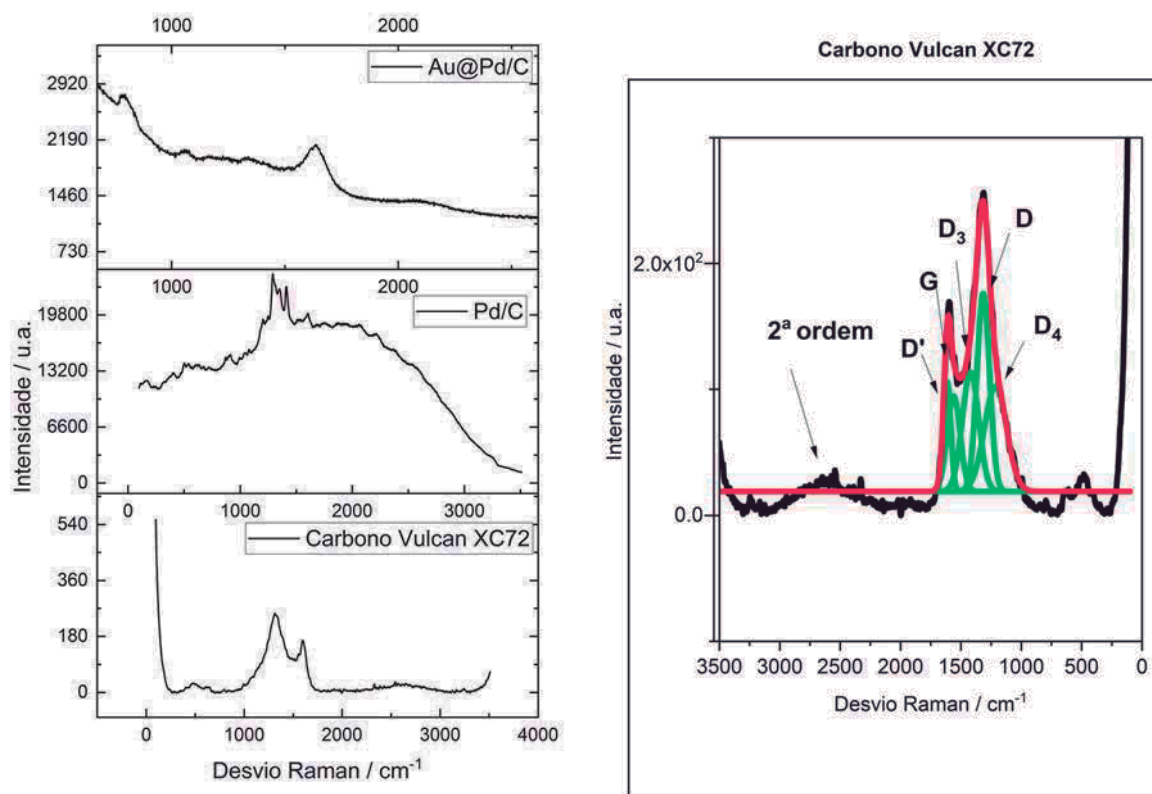
Antes de prosseguir nesta seção, é importante deixar claro a distinção dos símbolos: [Au@Pd/C] indica o eletrocatalisador *core* de Au e *shell* de Pd sintetizados pelo método de redução via oleilamina. Já os símbolos [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]A, [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]B e Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub> indicam os clusters metálicos, ou seja, as estruturas geométricas teóricas otimizadas pelo método de DFT empregado nesta tese e conforme discutido em 4.5.

### 5.1 Caracterizações Físicas

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações físicas referentes aos eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C. Serão apresentados e discutidos os resultados referentes às técnicas de Espectroscopia Raman, DRX, TEM, STEM (HAADF, BF e Nano-EDS) e XPS (Depth Profiling, Core level XPS e VBXPS). Além disso, para cada técnica de caracterização, será realizada uma discussão sobre quais aspectos da catálise esses resultados podem influenciar.

### 5.1.1 Espectroscopia Raman

Figura 23 – Espectro vibracional obtido por Espectroscopia Raman *ex situ*. Vibrações características dos eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C e do suporte Carbono Vulcan XC72.



(a) Espectro Raman dos eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C e do suporte de Carbono (b) Deconvolução da banda D e G do Carbono Vulcan XC72.

Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

**Resultados:** A Figura 23 mostra o espectro Raman dos eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C e do suporte Carbono Vulcan XC72. Na Figura 23b foi realizada a deconvolução das bandas D ( $1315\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1595\text{ cm}^{-1}$ ) do Carbono Vulcan XC72 e então pode-se observar a presença de outros cinco picos: D' ( $1213\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1314\text{ cm}^{-1}$ ), D<sub>3</sub> ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ), D ( $1613\text{ cm}^{-1}$ ) e D<sub>4</sub> ( $1420\text{ cm}^{-1}$ ). Além desses picos, observa-se também um outro de menor intensidade e mais largo em aproximadamente  $2750\text{ cm}^{-1}$  relativo à vibração de 2<sup>a</sup> ordem.

Observa-se também que Au@Pd/C possui apenas um único pico relativamente largo em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que Pd/C apresenta vários picos de baixa intensidade, inclusive sobrepostos às bandas D e G características do Carbono Vulcan XC72. (BOKOBZA; BRUNEEL; COUZI, 2015)

Discussões: Relativo ao eletrocatalisador Au@Pd/C, destaca-se o fato de possuir apenas um único pico em  $1645 \text{ cm}^{-1}$ . Esse pico provavelmente está associado ao estiramento da ligação C-C do suporte de Carbono Vulcan XC72. Além disso, ele é relativamente mais intenso que as bandas D e G do Carbono Vulcan XC72, similar ao resultado obtido por SERS em (LIU, 2018; SUN et al., 2014). As nanopartículas de Au@Pd facilitam o transporte de cargas entre si e entre o suporte de carbono. Como as nanopartículas de Au@Pd encontram-se relativamente pertos uma das outras, isso pode acarretar um aumento nos SERS "hot spots", já que o efeito SPR contribui para uma melhora no efeito de localização do campo eletromagnético oriundo da excitação do laser nas estruturas plasmônicas das nanopartículas (LIU, 2018). Vale destacar que (CHEN et al., 2015) observou bandas de absorção no ultravioleta em  $500,8 \text{ nm}$  oriundo do SPR característicos do Au.

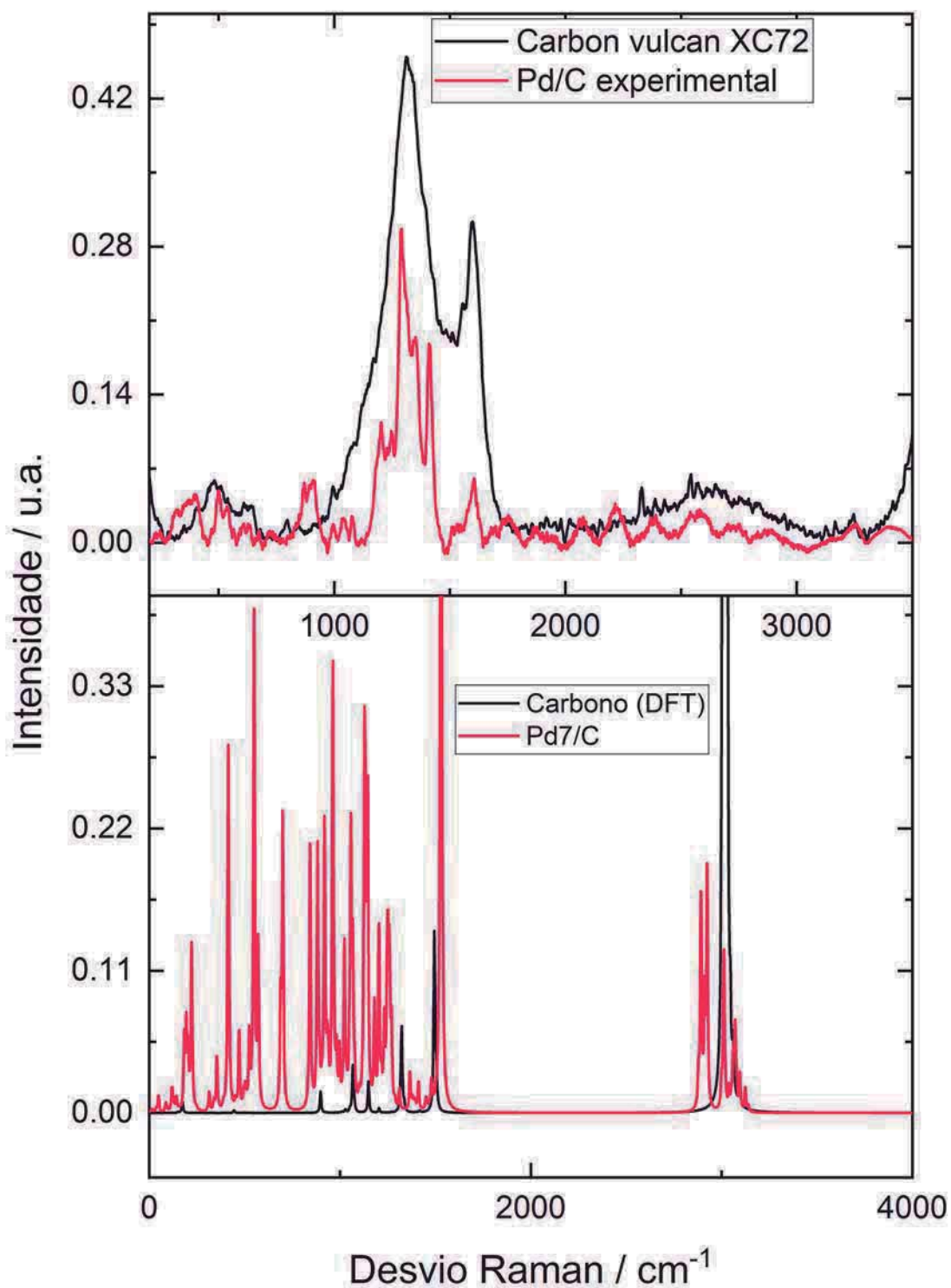
Embora o autor em (LIU, 2018) tenha utilizado uma liga metálica de AuPd suportada em ZnO e mergulhado esses materiais numa solução de Rodamina para realizar SERS, em todos os materiais contendo AuPd a banda em  $1645 \text{ cm}^{-1}$  foi a mais intensa.

Para o eletrocatalisador Pd/C, nota-se o surgimento de vários picos ao longo do seu espectro, em relação ao espectro do Carbono Vulcan XC72. Para analisar esse comportamento, foi realizado uma simulação do espectro Raman via DFT. A Figura 24 mostra a comparação dos espectros Raman experimental e teórico para Pd/C e o Carbono Vulcan XC72. Como pode-se observar teoricamente e experimentalmente, a inserção de átomos de Pd na estrutura do carbono causa uma perturbação de tal modo que as vibrações da rede do carbono passam a vibrar de maneira diferente. As nanopartículas de Pd ancoradas na estrutura do carbono tendem a formar complexos  $\pi$  estáveis com a ligação C-C insaturada  $C_{\pi}$ . As ligações C-C insaturadas atuam como doadores eficientes de sítios ativos para formar ligações com os átomos de Pd, formando então as chamadas ligações híbridas Pd-C. A medida da perturbação dos átomos de Pd na estrutura do carbono foi realizada calculando-se a razão das bandas D e G:

$$I_D/I_G = 2 \rightarrow 1,95 \quad (5.1)$$

A razão inicial era igual a 2 (somente Carbono Vulcan XC72), mas com a introdução dos átomos de Pd essa razão diminuiu para 1,95. Essa perturbação causa uma relaxação nas regras de seleção da conservação do momento do cristal, sendo assim, os fônons que emergiram durante a interação podem contribuir para o espalhamento Raman de tal maneira que quanto maior for a perturbação, maior será a contribuição para o espalhamento Raman / Intensidade. (ZHANG, 2008; BELKA et al., 2013).

Figura 24 – Espectros Raman vibracional comparando as vibrações do Carbono Vulcan XC72 e Pd/C sob um ponto de vista experimental e teórico (DFT).



Fonte: Autoria própria.

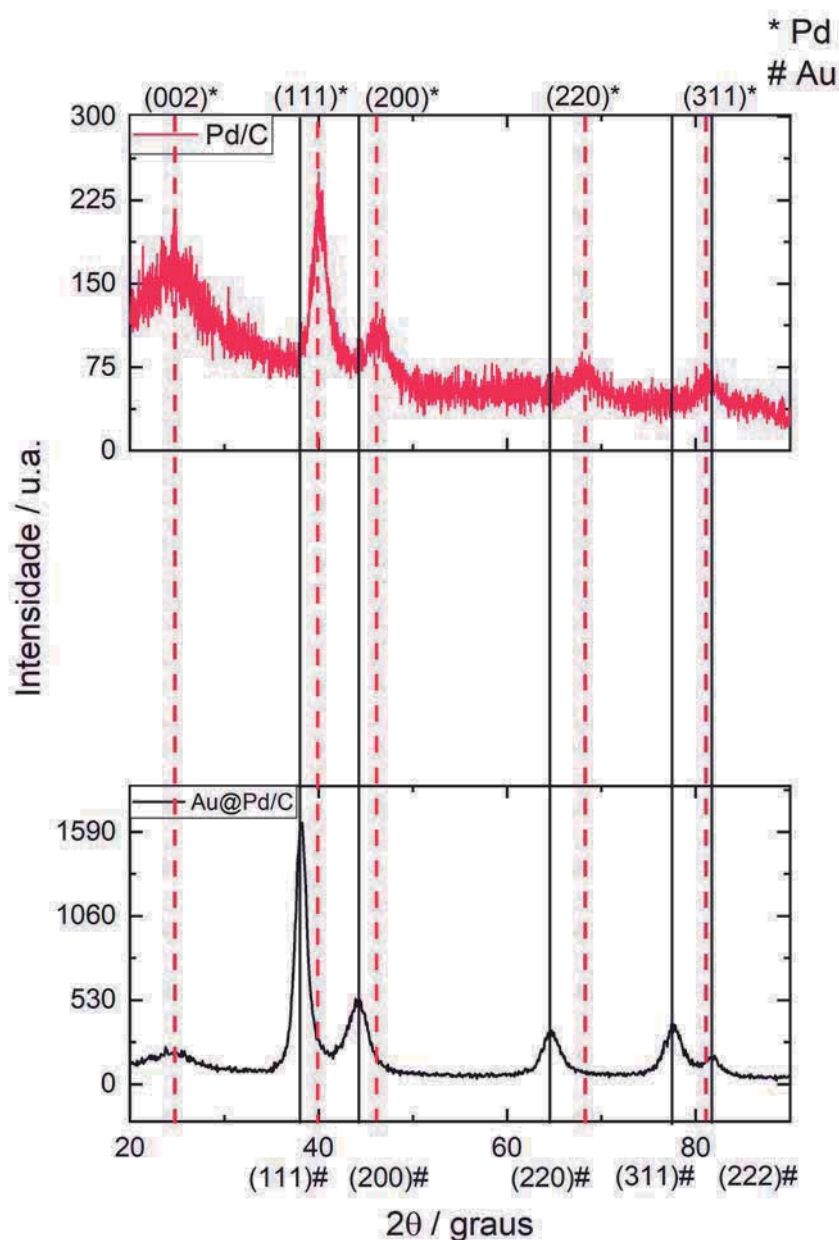
Embora Au@Pd/C tenha apresentado apenas um único pico de destaque, não acredita-se que sua interação com o carbono seja da mesma intensidade que o Pd/C. Além disso, não foi possível observar a presença de óxidos metálicos em  $650\text{cm}^{-1}$  para o PdO, pois a maneira como os experimentos de Espectroscopia Raman foram conduzidos não permitiram a análise apenas na superfície do eletrocatalisador (GRAHAM, 1988).

Influência na atividade catalítica: O fato de átomos de Pd formar ligações híbridas com o carbono pode ocasionar dois efeitos competitivos na atividade eletrocatalítica a posteriori. Primeiro, o número de sítios ativos pode ser reduzido durante essas ligações. Embora isso não possa ser provado no momento, esse insight pode influenciar a atividade eletrocatalítica de um certo combustível em uma certa extensão. Nesse caso, experimentos de caracterização física e caracterização eletroquímica de nanopartículas metálicas não suportadas em carbono deverão ser comparadas com as estruturas suportadas para fornecer maiores detalhes sobre esse aspecto. No entanto, essa abordagem foge do escopo desta tese.

Segundo, ao avaliar teoricamente clusters metálicos não suportadas em carbono, será visto que a energia de adsorção de certas moléculas poderá diminuir e, portanto, tornar certas configurações menos suscetíveis ao envenenamento catalítico. Mas, novamente, estudos comparativos entre nanopartículas suportadas e não suportadas deverão ser conduzidos para avaliar essas questões e isso não faz parte do escopo desta tese.

## 5.1.2 DRX

Figura 25 – Estrutura cristalina dos eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C obtida por DRX. O difratograma em vermelho se refere ao Pd/C enquanto que em preto se refere ao Au@Pd/C. Como os picos são relativamente próximos, adotou-se o símbolo \* para os planos cristalinos do Pd e # para os planos cristalinos do Au.



Fonte: Autoria própria.

**Resultados:** A Figura 25 apresenta os difratogramas dos eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C. Pode-se notar que a posição dos picos relativos aos planos cristalinos do Au e do Pd são próximos. No entanto, observa-se os planos cristalinos

(111), (200), (220) e (311) relativos à estrutura cristalina CFC do Pd no eletrocatalisador Pd/C e além dos planos cristalinos relativos ao Pd observa-se também os planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222) relativos à estrutura CFC do Au no eletrocatalisador Au@Pd/C (ZHANG, 2008). Para os dois eletrocatalisadores apresentados observa-se também a presença da estrutura turbostrática do Carbono Vulcan XC72 em aproximadamente  $2\theta = 25^\circ$  - plano (002) (REITHMAIER et al., 2011).

Discussões: Além dos picos de difração de raios x obedecerem a lei de Bragg, é importante notar que os planos cristalinos obedecem a simetria da estrutura cristalina CFC. Para que um plano cristalino da estrutura CFC apareça num difratograma de raios x é necessário que todos os índices de Miller sejam pares ou ímpares. De fato, os planos cristalinos (111) e (311) são todos ímpares, enquanto que os planos (200), (220) e (222) são todos pares. Note que o fator de estrutura aplicado à estrutura CFC fornece:

$$F = f(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}) \quad (5.2)$$

Como a intensidade dos picos de difração de raios x são proporcionais ao fator de estrutura, se h,k,l estão misturados então  $F=0$  e se h,k,l não estão misturados, então  $F=4f$ , onde f é o fator de espalhamento atômico.

É importante observar que embora as excitações na amostra pela radiação incidente sejam de mesma natureza física que a técnica de XPS, ou seja, raios x, o comprimento da radiação monocromática, o ângulo de incidência, fator de empacotamento e o coeficiente de absorção se relacionam com a profundidade de penetração dos raios x na amostra (KERBER et al., 1998). Logo, pode-se concluir que esta análise é realizada no *bulk* do eletrocatalisador. Tanto é que (KERBER et al., 1998) reporta a penetração típica de raios x nesse tipo de técnica na ordem de  $10\mu\text{m}$ .

Em algumas situações em que observa-se a formação de óxidos metálicos, a estrutura cristalina do eletrocatalisador é diferente do metal com estado de oxidação zero. Porém, não pôde-se observar indiretamente a presença desses supostos óxidos por DRX. Provavelmente porque a sensibilidade com respeito a uma determinada profundidade de análise é baixa. Entretanto, a técnica de XPS irá nos fornecer informações a respeito desses óxidos metálicos.

Nota-se também que a posição dos picos no difratograma do Au@Pd/C são ligeiramente diferentes em relação aos picos do Pd/C, devido à presença dos átomos de Au neste material. É importante destacar que os picos observados no



difratograma do Au@Pd/C representam apenas a contribuição dos átomos de Au no eletrocatalisador Au@Pd/C, o que de certa forma é contra intuitivo uma vez que existe a presença dos átomos de Pd neste material. Porém, o autor em (CHEN et al., 2015) descreve o mesmo fenômeno devido à quantidade de sementes de Au utilizadas na síntese do Au@Pd/C, uma vez também que os raios x penetram o *shell* de Pd e interagem com o *core* de Au.

Nesta tese optou-se por não calcular o tamanho médio dos cristalitos via Equação de Scherrer e muito menos correlacionar com o tamanho médio de nanopartículas obtido por TEM, pois a equação de Scherrer considera os cristalitos como um único monocristal enquanto que as nanopartículas observadas por TEM são compostas por aglomerações de monocristais oriundas das forças intermoleculares do processo de síntese utilizado (NGUYEN et al., 2009).

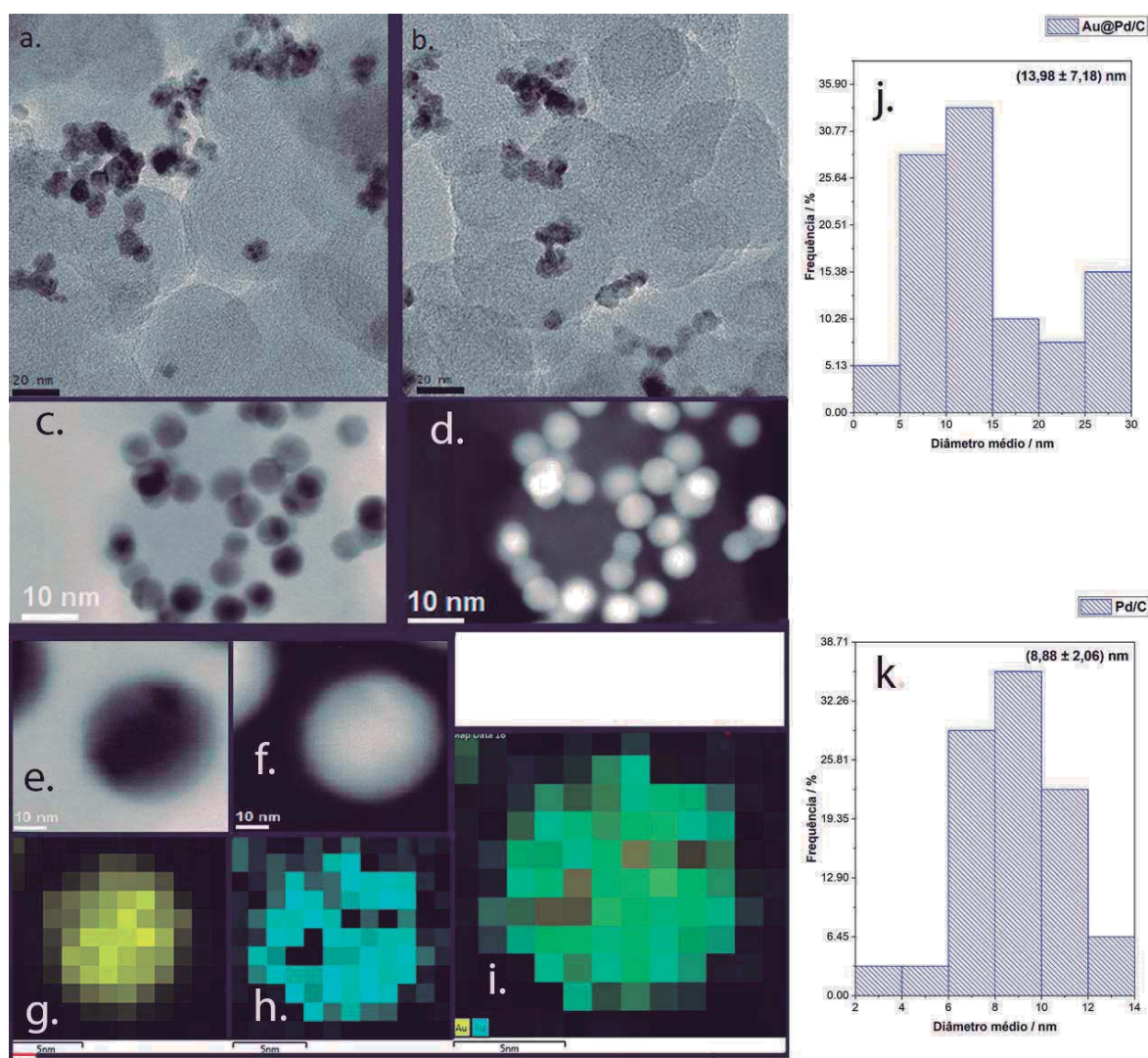
Influência na atividade catalítica: Embora não tenha sido possível identificar variações no parâmetro de rede associados à estrutura cristalina do Pd no eletrocatalisador Au@Pd/C, esse resultado nos motivou utilizar uma técnica mais apropriada para essa finalidade (VBXPS). Seria de se esperar por DRX efeitos de tensão na estrutura cristalina do Pd ocasionado pela grande diferença nos valores dos parâmetros de rede do Au e Pd. Este efeito é explicado pelo modelo pseudomórfico, em que um segundo metal é depositado sobre um substrato metálico formando monocamadas. Nesses sistemas, as monocamadas "imitam" a estrutura cristalina e o parâmetro de rede do substrato metálico (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015). Neste caso, o substrato metálico é o core de Au e as monocamadas são constituídas de átomos de Pd. Esse efeito implica variações na estrutura eletrônica dos eletrocatalisadores conforme foi explicado na seção 3.2.2.

No estudo realizado por (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015), as monocamadas de Pd sobre um substrato metálico de Pt sofreram uma expansão no parâmetro de rede, a banda d diminuiu,  $\varepsilon_d$  aumentou e então poderá existir um aumento na ligação entre o eletrocatalisador com um certo adsorbato e, portanto, isto influenciará diretamente na catálise do sistema.



## 5.1.3 TEM e STEM

Figura 26 – (a-b). Imagens de MET para Pd/C. c. STEM no modo BF para Au@Pd/C. d. STEM no modo HAADF para Au@Pd/C. e. STEM no modo BF para uma nanopartícula aleatória relativo a Au@Pd/C. f. STEM no modo HAADF. g. Nano-EDS de uma nanopartícula. A cor amarela se refere ao *core* de Au. h. Nano-EDS de e. A cor azul se refere ao *Shell* de Pd. i. sobreposição das imagens g e h. j. Distribuição dos tamanhos de nanopartículas em Au@Pd/C. k. Distribuição dos tamanhos de nanopartículas em Pd/C.



Fonte: Autoria própria.

Resultados: O formato e a distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C foram obtidos por TEM e STEM (modos BF, HAADF e Nano-EDS) respectivamente. De acordo com a Figura 26 (a-b), as nanopartículas de Pd encontraram-se ancoradas e dispersas no suporte de Carbono Vulcan XC72, apesar de algumas regiões de aglomeração. As curvas de distribuição dos tamanhos

de nanopartículas (j. e k.) revelaram um tamanho médio de  $(8,88 \pm 2,06)$  nm para Pd/C e  $(13,98 \pm 7,18)$  nm para Au@Pd/C. Já as nanopartículas de Au@Pd no eletrocatalisador Au@Pd/C apresentaram formatos esféricos e dispersos sobre o suporte de Carbono Vulcan XC72, mas a distância relativa entre elas foi suficiente para validar os efeitos mencionados na seção 5.1.1. A Figura 26 (g - h). apresenta a composição atômica de uma nanopartícula Au@Pd obtida aleatoriamente conforme o método descrito na Figura 20 proposto nesta tese. Pode-se notar que de fato o *core* da nanopartícula é composta por átomos de Au enquanto que o *shell* é composto por átomos de Pd. A Figura 26 i. apresenta a sobreposição das imagens g. e h. Um outro indício da formação de estruturas core-shell que antecede a análise de Nano-EDS é a diferença de contraste (Z constraste) observada por BF e HAADF como mostra a Figura 26 (e - f).

Discussões: O tamanho médio das nanopartículas de Pd sobre o suporte de carbono do eletrocatalisador Pd/C apresentou um valor superior aos 4 nm de (GUO et al., 2018), 3 nm de (GERALDES et al., 2013) e 2,6 nm de (NGUYEN et al., 2009). No entanto, o resultado foi próximo de  $(9,1 \pm 3,4)$  nm obtido por (SOUZA et al., 2018), na qual obtiveram este tamanho médio utilizando um método sol-gel modificado. As discrepâncias nos valores de tamanho médio se devem às regiões de aglomeração das nanopartículas de Pd no eletrocatalisador Pd/C; ao método de cálculo do diâmetro das nanopartículas (diâmetro de Feret) e, por fim, ao método de síntese empregado (uma vez que esta síntese não faz uso do controle do formato e da dispersão das nanopartículas (TANG et al., 2011)).

O tamanho médio de nanopartículas Au@Pd no eletrocatalisador Au@Pd/C:  $(13,98 \pm 7,10)$  nm é similar aos 11,3 nm de Au *core* em (CHEN et al., 2015),  $\sim 11$  nm de Au *core* em (KIRICHKOV et al., 2018) e aos 15 nm de (SILVA et al., 2019b). Além disso, observou-se uma excelente distribuição das nanopartículas metálicas Au@Pd sobre o suporte. O formato esférico das nanopartículas se deve ao uso do agente redutor oleilamina. A oleilamina além de ser um agente redutor é também um agente de *capping*, pois sua longa cadeia carbônica atua como um estabilizante das nanopartículas resultantes (KIRICHKOV et al., 2018). Apesar do desvio padrão do tamanho médio das nanopartículas Au@Pd ser relativamente alto, o tamanho da nanopartícula obtida aleatoriamente por Nano-EDS ( $\sim 12$  nm) foi muito próximo aos 13,98 nm.

A imagen obtida por HAADF para Au@Pd/C indica um contraste oriundo da diferença do número atômico do Pd e do Au (ZUO et al., 2014), que conforme dito anteriormente é um indício de uma estrutura core-shell. De fato, com o auxílio da técnica de core level XPS para os eletrocatalisadores em pó, um alargamento da

banda Pd3d devido à presença dos estados Au4d5/2 será observado e juntamente com as Figuras 20 e 26, concluir-se á que Au@Pd/C é de fato uma estrutura core-shell. A medida direta da espessura do shell de Pd, Figura 26 (h-i). nos revela uma espessura de 2,56 nm. Este valor é bem próximo aos 2,8 nm obtido por (SILVA et al., 2019b). De acordo com o autor (WEI et al., 2019) esta espessura de Pd corresponde à aproximadamente 12 ML (Monocamadas).

Influência na atividade catalítica: O autor em (WEI et al., 2019) apresenta uma correlação entre a espessura do shell de Pd com a atividade catalítica (oxidação do álcool benzílico) e com a quantidade de Au empregada na síntese. Nesse estudo, a atividade catalítica obedece uma curva de Vulcano em função da espessura do shell de Pd. Além disso, eles mostraram que acima de 5 ML os efeitos de tensão e eletrônico são enfraquecidos. Apesar de existir uma curva ótima, representada por uma curva de vulcano, para diferentes tipos de álcoois, e que inclusive pode em parte explicar o baixo desempenho do Au@Pd/C na DEFC, o estudo desenvolvido por (WEI et al., 2019) não fez uso de técnicas mais apropriadas para investigar os efeitos de tensão na rede cristalina promovidos pelos átomos de Au. Além disso, conforme discutido em 3.2.2.2, os efeitos eletrônico e de tensão são indissociáveis. De qualquer maneira, a taxa de recobrimento de átomos de Pd, ou seja, a espessura de Pd, influencia na oxidação dos álcoois, conforme (SILVA et al., 2014) também verificou através de uma curva de Vulcano que correlaciona a atividade catalítica da oxidação do álcool benzílico em função da espessura do shell de Pd.

Além da importância na investigação da espessura do shell de Pd, que não é objeto de estudo desta tese, o tamanho médio e as distribuições das nanopartículas influenciam na catálise de modo geral. Se as nanopartículas estiverem aglomeradas, o diâmetro total da nanopartícula irá aumentar, ocasionando diminuição de área superficial efetiva. Então, basta analisar qual é a relação entre a razão da área superficial de uma nanopartícula e o seu volume com o diâmetro.

De acordo com o autor (VOLLATH, 2013), a razão entre a área superficial e o volume de uma nanopartícula perfeitamente esférica é:

$$\sigma/V = 4\pi r^2/4/3\pi r^3 = \pi d^2/\pi d^3/6 \rightarrow \sigma/V = 6/d \quad (5.3)$$

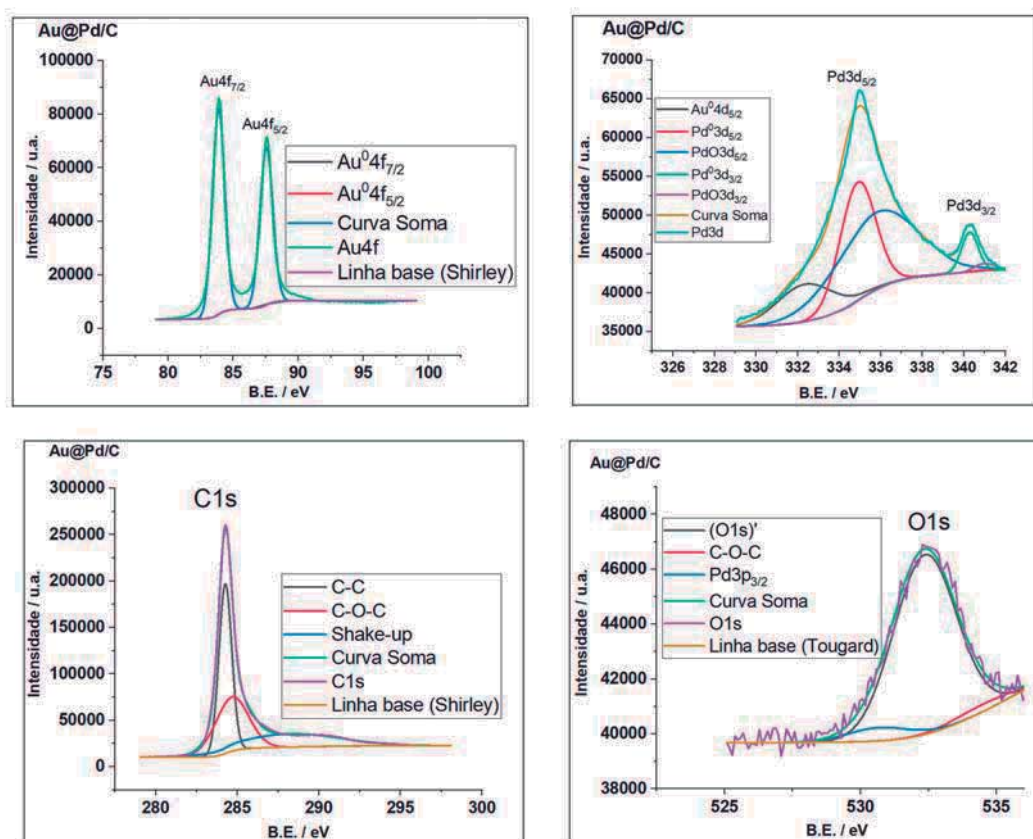
Onde  $\sigma$  é a área superficial da nanopartícula,  $V$  é o volume da nanopartícula e  $d$  é o diâmetro da nanopartícula. Portanto, o tamanho da nanopartícula é inversamente proporcional à razão entre a área superficial e o volume. Logo, quanto maior o diâmetro da nanopartícula (seja ocasionado por aglomeração ou pelo método de síntese empregado) menor é a razão  $\sigma/V$  e, para  $V$  constante, menor é  $\sigma$  e,

portanto, menor é a disponibilidade de sítios ativos (menor a atividade catalítica).

Esses dois efeitos parecem ter mais influência nos experimentos em CaC com altas concentrações do que nos experimentos eletroquímicos que fazem uso de uma baixa concentração de combustível, conforme será visto nas seções adiante. A explicação da sensibilidade dos experimentos em CaC ser maior com respeito às maiores profundidades do eletrodo, reside no fato do transporte de massas ser maior em maiores concentrações de etanol de tal maneira que o etanol atinge os sítios ativos do eletrocatalisador numa extensão maior em profundidade em comparação com os experimentos eletroquímicos ((2020, 0; EKDHARMASUIT; THERDTHIANWONG; THERDTHIANWONG, 2014). Uma vez que a sensibilidade das medidas em CaC é maior para maiores profundidades do eletrodo, os efeitos de tamanho de nanopartículas e espessura do shell tornam-se mais proeminentes. Além disso, os experimentos de XPS depth profiling fornecerão maiores detalhes sobre as composições atômicas ao longo da profundidade dos eletrodos para CaC.

## 5.1.4 Core level XPS

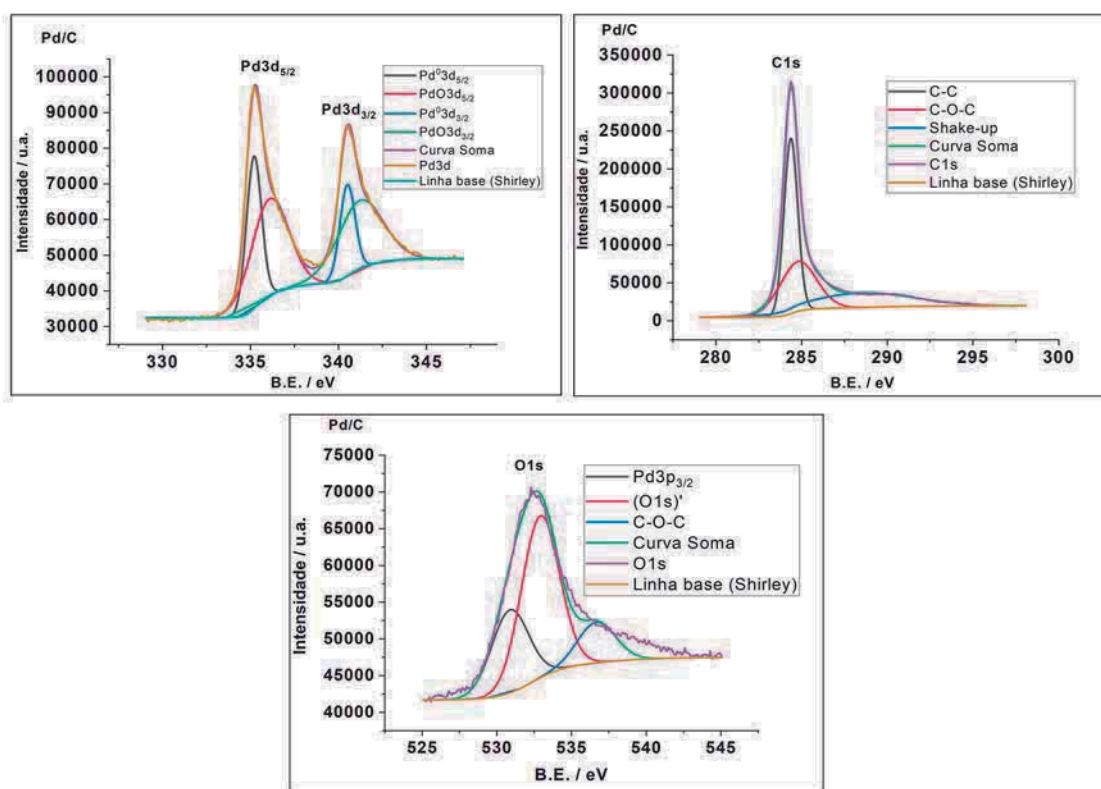
Figura 27 – Espectros de core level XPS para Au@Pd/C em forma de pó. Os espectros apresentados foram obtidos a partir da média aritmética de três regiões aleatórias da superfície. Além disso, os espectros apresentam os estados Au4f, Pd3d, C1s e O1s. O símbolo <sup>1</sup> foi utilizado para diferenciar o oxigênio da atmosfera ou oriundo da síntese dos eletrocatalisadores do estado O1s total (representando a convolução de todos os estados identificados). A Curva Soma representa a convolução dos estados identificados.



Fonte: Autoria própria.

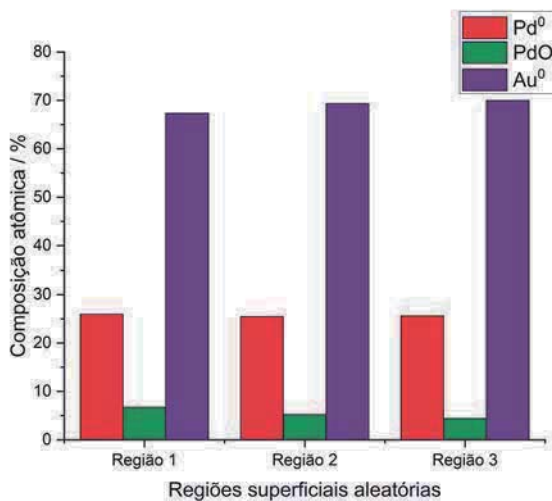


Figura 28 – Espectros de core level XPS para Pd/C em forma de pó. Os espectros apresentados foram obtidos a partir da média aritmética de três regiões aleatórias da superfície. Além disso, os espectros apresentam os estados Pd3d, C1s e O1s. O símbolo <sup>1</sup> foi utilizado para diferenciar o oxigênio da atmosfera ou oriundo da síntese dos eletrocatalisadores do estado O1s total (representando a convolução de todos os estados identificados). A Curva Soma representa a convolução dos estados identificados.



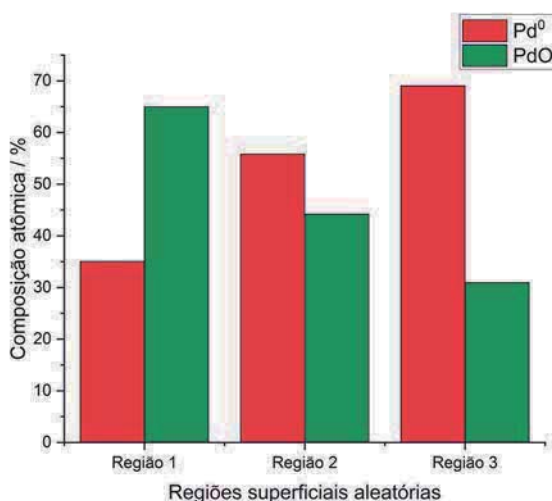
Fonte: Autoria própria.

Figura 29 – Composição atômica de Au@Pd/C em forma de pó e em três regiões aleatórias da superfície.



Fonte: Autoria própria.

Figura 30 – Composição atômica de Pd/C em forma de pó e em três regiões aleatórias da superfície.



Fonte: Autoria própria.

Resultados: As Figuras 27 e 28 mostram os espectros obtidos pela técnica de core level XPS para Au@Pd/C e Pd/C em forma de pó. Para cada figura, é possível observar as bandas relacionadas ao Pd3d, Au4f (Au@Pd/C), C1s e O1s. Esses estados correspondem às bandas mais intensas e por conseguinte possibilitam a indentificação dos átomos de C, O, Au, Pd e estados de oxidação do Pd

nos eletrocatalisadores de Au@Pd/C e Pd/C (MOULDER; CHASTAIN, 1992). Na Figura 27 destaca-se a grande diferença da largura dos picos Pd3d<sub>5/2</sub> e Pd3d<sub>3/2</sub>. Evidentemente, a razão teórica 3.2.5 não é verificada para este caso. O formato assimétrico desses dois picos é similar ao obtido por (CHEN et al., 2015). Um outro aspecto interessante e ainda sobre a mesma banda Pd3d, é que as curvas deconvoluídas associadas aos estados PdO3d<sub>5/2</sub> e PdO3d<sub>3/2</sub> também são diferentes da razão teórica 3.2.5.

Um outro aspecto importante desta análise (Figuras 27 e 29) e que ainda se refere ao eletrocatalisador Au@Pd/C é a presença exclusiva dos estados Au<sup>0</sup>4f<sub>7/2</sub> e Au<sup>0</sup>4f<sub>5/2</sub>. Nota-se que neste caso a razão teórica 3.2.5 conduziu a uma Curva Soma de coeficiente de R quadrado ajustado de 0,98, ou seja, a Curva Soma foi muito próxima da curva obtida experimentalmente. A Tabela 3 mostra alguns dos coeficientes de correlação calculados durante a deconvolução das curvas experimentais.

Tabela 3 – Algoritmo da análise de dados obtidos por core level XPS e alguns dados estatísticos pertinentes para a banda Au4f do eletrocatalisador Au@Pd/C. Peak Fit (Gaussian) (17/11/2018 22:09:26)

Função	Descrição
pa goal	Goal
pa basemode	Baseline Mode
pa xpsbase	XPS Baseline
pa basetreat	Baseline Treatment
pa peaks	Find Peaks
pa fit	Fit Peaks (Pro)
Method	Shirley
Number of Points	201
Degrees of Freedom	195
Reduced Chi-Sqr	5472249.82933
Residual Sum of Squares	1.06709E9
R-Square (COD)	0.98366
Adj. R-Square	0.98324
Fit Status	Succeeded(100)

Fonte: Autoria própria

Ainda em relação ao eletrocatalisador Au@Pd/C e em relação à banda C1s, observa-se a presença das ligações C-C provenientes da estrutura de Carbono Vulcan XC72, ligações do tipo C-O-C e um efeito Shake up. Para a banda O1s observa-se a mesma ligação C-O-C, (O1s)<sup>1</sup> que é referente ao oxigênio da atmosfera ou da síntese empregada, e também, observa-se a presença da banda Pd3p<sup>3/2</sup> (LAZZARINI et al., 2016; WATTS, 1993; LASCOVICH; GIORGI; SCAGLIONE, 1991;



MOULDER; CHASTAIN, 1992).

A composição atômica de Au<sup>0</sup>, Pd<sup>0</sup> e PdO no eletrocatalisador Au@Pd/C (Figura 29) foi praticamente constante para todas as regiões aleatórias da superfície. Isso indica homogeneidade da distribuição da composição ao longo da superfície.

Na Figura 28, para o eletrocatalisador Pd/C, nota-se que o estado dubleto Pd3d não sofre alterações significativas como na Figura 27. Inclusive, a Curva Soma utilizada com a razão teórica 3.2.5 forneceu um coeficiente de R quadrado ajustado de 0,99 (ver a Tabela 4 para outros parâmetros estatísticos).

Tabela 4 – Algoritmo da análise de dados obtidos por core level XPS e alguns dados estatísticos pertinentes para a banda Pd3d do eletrocatalisador Pd/C. Peak Fit (Gaussian) (17/12/2018 14:07:26)

<b>Função</b>	<b>Descrição</b>
pa goal	Goal
pa basemode	Baseline Mode
pa xpsbase	XPS Baseline
pa basetreat	Baseline Treatment
pa peaks	Find Peaks
pa fit	Fit Peaks (Pro)
Method	Shirley
Number of Points	181
Degrees of Freedom	169
Reduced Chi-Sqr	790287.83034
Residual Sum of Squares	1.33559E8
R-Square (COD)	0.99693
Adj. R-Square	0.99673
Fit Status	Succeeded(100)

Fonte: Autoria própria

É interessante observar que a curva obtida experimentalmente e que se refere ao estado O1s para o Pd/C é ligeiramente diferente do Au@Pd/C. Isso porque a quantidade de átomos de Pd é maior no eletrocatalisador Pd/C e, portanto, a banda Pd3p<sub>3/2</sub> é mais intensa. Além disso, também verifica-se a presença da banda C1s, de tal maneira que quando é feita a deconvolução, observa-se a presença das ligações C-C provenientes da estrutura de Carbono Vulcan XC72, ligações do tipo C-O-C e um efeito Shake up. Para a banda O1s observa-se a mesma ligação C-O-C, (O1s)<sup>1</sup> e conforme dito a banda Pd3p<sub>3/2</sub> (LAZZARINI et al., 2016; WATTS, 1993; LASCOVICH; GIORGI; SCAGLIONE, 1991; MOULDER; CHASTAIN, 1992).

Em relação à composição atômica do eletrocatalisador Pd/C (Figura 30), observa-se que a composição de Pd<sup>0</sup> e PdO varia conforme a região de análise é escolhida. Essa variação ocorreu em até 30%. Porém, é importante destacar que a

composição atômica obtida nas Figuras 29 e 30 é relativa ao próprio eletrocatalisador. Isso significa que não é possível estabelecer quantidades absolutas e que se deve ter precaução ao comparar a porcentagem atômica entre os eletrocatalisadores.

Utilizando a expressão na Figura 11 (SHARD, 2012) e as intensidades obtidas na Figura 27 foi possível obter a espessura do shell de Pd na estrutura Au@Pd/C:

$$T = R \left( \left[ \frac{I_1 I_2^\infty}{I_2 I_1^\infty} \frac{L_{1,a}}{L_{2,a}} \frac{L_{1,a}}{L_{1,b}} + 1 \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \right) = R \left( \left[ \frac{I_1 I_2^\infty}{I_2 I_1^\infty} \frac{L_{1,a}}{L_{2,b}} + 1 \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \quad (5.4)$$

T é a espessura do shell de Pd, R é o raio do core (Au) da estrutura core-shell,  $I_i$ ,  $i = 1$  ou  $2$  é a medida da área integrada relativa aos átomos do shell  $i=1$  (Pd) e do core  $i=2$  (Au),  $I_i^\infty$  é a área integrada relativa aos átomos num limite não interigente para  $i=1$  casca (Pd) e core  $i=2$  (Au).

A espessura encontrada foi de

$$T_{Pd} = 2,74 \text{ nm} \quad (5.5)$$

Este valor da espessura do shell de Pd foi muito próximo aos 2,56 nm obtidos por Nano EDS via STEM. A precisão entre as duas técnicas foi de 93%. Este resultado revela a abrangência da técnica de core level XPS e que obviamente embasa resultados que são extremamente pertinentes para a catálise num modo geral.

Discussões: Em relação ao eletrocatalisador Au@Pd/C, nota-se a presença de um estado dubleto nas bandas Pd3d e Au4f, que correspondem respectivamente aos estados Pd3d<sub>3/2</sub>, Pd3d<sub>5/2</sub>, Au4f<sub>5/2</sub> e Au4f<sub>7/2</sub> (HOLADE et al., 2016; CHEN et al., 2015). Esses estados dubletos surgem do efeito de acoplamento spin-órbita e são representados pelo número quântico momento angular total j conforme discutido em 3.2.4 e conforme (HOLADE et al., 2016) também menciona. Na banda Au4f nota-se a presença exclusiva dos estados Au<sup>0</sup>4f<sub>7/2</sub> e Au<sup>0</sup>4f<sub>5/2</sub> uma vez que as superfícies do core de Au não estão acessíveis ao ambiente contendo oxigênio. Isso reitera o fato de que o core de Au está recoberto por um shell de Pd e que não existem estruturas do tipo semi semi core shell (interação Au - O).

O favorecimento da dispersão das nanopartículas de Au@Pd no suporte de Carbono Vulcan XC72 pelo método de redução via oleilamina conforme discutido em 5.1.3 pode ter influenciado na homogeneidade da composição ao longo da superfície.

Em relação à banda Pd3d observou-se a presença dos estados Pd<sup>0</sup>3d<sub>3/2</sub>, Pd<sup>0</sup>3d<sub>5/2</sub>, PdO3d<sub>3/2</sub>, PdO3d<sub>5/2</sub> e Au<sup>0</sup>4d<sub>5/2</sub>. Os estados PdO3d<sub>3/2</sub> e PdO3d<sub>5/2</sub>

possuem B.E. ligeiramente superiores em relação aos estados  $\text{Pd}^0 3d_{3/2}$ ,  $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$  devido ao ângulo de saída dos elétrons relacionados ao estado oxidado ser menor (HOLADE et al., 2016). Além disso, o formato assimétrico da banda Pd3d deve-se também à presença da banda  $\text{Au}^0 4d_{5/2}$ . Equivocadamente, muitos trabalhos negligenciam a presença de bandas secundárias ou bandas menos intensas nos espectros de alta resolução referentes possivelmente a outros elementos presentes na amostra. No entanto, a Curva Soma da Figura 27 com um coeficiente de R quadrado ajustado de 0,99 (Tabela 5) é tal que a razão teórica 3.2.5 dos estados  $\text{Pd}^0 3d_{3/2}$  e  $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$  não é verificada. Note que não é necessário utilizar várias curvas para modelar a banda em questão, como muitos analistas equivocadamente fazem, mas é necessário entender o princípio físico que causa essa mudança na razão teórica.

Tabela 5 – Algoritmo da análise de dados obtidos por core level XPS e alguns dados estatísticos pertinentes para a banda Pd3d do eletrocatalisador Au@Pd/C. Peak Fit (Gaussian) (17/11/2018 12:29:56)

Função	Descrição
pa goal	Goal
pa basemode	Baseline Mode
pa xpsbase	XPS Baseline
pa basetreat	Baseline Treatment
pa peaks	Find Peaks
pa fit	Fit Peaks (Pro)
Method	Shirley
Number of Points	181
Degrees of Freedom	165
Reduced Chi-Sqr	321422.61462
Residual Sum of Squares	5.30347E7
R-Square (COD)	0.9941
Adj. R-Square	0.99357
Fit Status	Succeeded (100)

Fonte: Autoria própria

A explicação de  $\text{Pd}^0 3d_{3/2} \ll \text{Pd}^0 3d_{5/2}$  reside no fato de existir um efeito shake off para os elétrons de saída associados ao estado  $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$ . O efeito shake off consiste na remoção dos elétrons de valência do átomo e isso implica usualmente numa interação dos *core* elétrons com a vacância de tal maneira que os picos dos *core* elétrons são alargados (WATTS; WOLSTENHOLME, 2019). O efeito da perda de energia por plasmons na estrutura de Pd observada por XPS geralmente é na região de 347 eV (CHEN et al., 2015) e portanto fora do intervalo de B.E. coletado nesta tese e, possivelmente, não está se sobrepondo à banda  $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$ .

O surgimento do estado PdO está possivelmente relacionado com o fato de que sob um ponto de vista termodinâmico todos os metais são espontaneamente oxidados em baixas pressões de oxigênio e à temperatura ambiente (CHERNAVSKII et al., 2007), condições essas que coincidem com as análises de XPS.

Em relação ao estado C1s, observa-se apenas um único pico, uma vez que  $l=0$  não possui o efeito de acoplamento spin-órbita (Teorema 3.2.3). No entanto, ao realizar o processo de deconvolução da banda C1s observa-se a presença de ligações C-C associadas ao carbono  $sp^2$  e que está associada ao suporte de Carbono Vulcan XC72. Além dessa ligação, também é possível observar as ligações C-O-C que podem corresponder à interação do oxigênio presente no ambiente com o suporte de carbono e/ou pode corresponder à interação dos oxigênios presentes nos estados PdO com o suporte de carbono.

Durante o processo de fotoionização existe uma probabilidade finita de existir um sistema ionizado na qual os elétrons de valência são excitados. Este processo conduz a uma interação entre os elétrons do *core* com os elétrons de valência de tal maneira que os elétrons do *core* perdem um pouco da sua energia cinética e portanto aumentam ligeiramente a B.E. (KELEMEN; ROSE; KWIATEK, 1993; WATTS; WOLSTENHOLME, 2019; GARDELLA; FERGUSON; CHIN, 1986). Este efeito é chamado de Shake up e pode ser visto deconvoluído na banda C1s da Figura 27. Além disso, esse efeito está associado à transição do estado  $\pi$  para o estado  $\pi^*$  em que  $\pi$  representa o orbital ligante  $\pi$  e  $\pi^*$  representa o orbital antiligante  $\pi^*$ .

De maneira similar ao C1s, o estado O1s também apresenta um único pico. Entretanto, ao realizar sua deconvolução observa-se a presença das ligações C-O-C que corresponde à interação do oxigênio presente no ambiente com o suporte de carbono e/ou pode corresponder à interação dos oxigênios presentes nos estados PdO com o suporte de carbono (complementar ao que foi observado em C1s). Além disso, observa-se a presença do estado (O1s)<sup>1</sup> que pode estar relacionado com o oxigênio proveniente da atmosfera e/ou proveniente do estado PdO. O autor em (BRUN; BERTHET; BERTOLINI, 1999) relata a influência dos átomos de oxigênio do estado PdO na região próxima aos 530 eV, ou seja, muito próximo ao pico deconvoluído e referente ao (O1s)<sup>1</sup>. Ainda em relação ao eletrocatalisador Au@Pd/C e ao estado O1s, próximo ao B.E. de 530 eV encontra-se a presença de um pico associado à presença dos átomos de Pd. Esse é o estado Pd3p<sub>3/2</sub> e conforme mencionado acima não deve ser negligenciado mesmo quando a análise é realizada na banda O1s (MOULDER; CHASTAIN, 1992).

Em relação ao eletrocatalisador Pd/C (Figura 28) nota-se a presença do

estado dubleto Pd3d<sub>3/2</sub> e Pd3d<sub>5/2</sub> e efetuando o procedimento de deconvolução de cada um desses picos observa-se a presença dos estados Pd<sup>0</sup>3d<sub>3/2</sub>, Pd<sup>0</sup>3d<sub>5/2</sub>, PdO<sub>3/2</sub> e PdO<sub>5/2</sub> conforme dito acima. Os estados PdO estão diretamente relacionados com a adsorção de átomos de oxigênio na superfície das nanopartículas de Pd a partir do oxigênio do ambiente. O método de síntese de nanopartículas metálicas empregado também favoreceu o surgimento desses estados. O forte agente redutor NaBH<sub>4</sub> libera espécies H<sub>2</sub> em solução e são posteriormente adsorvidos nos sítios do Pd formando complexos hidretos PdH<sub>x</sub> que enfraquecem a ligação Pd-Pd e que invariavelmente aumenta a possibilidade de formação de diferentes óxidos de Pd (HOLADE et al., 2016).

Em relação ao estado C1s e O1s para o eletrocatalisador Pd/C observou-se as mesmas ligações químicas e o mesmo efeito shake up observado para o eletrocatalisador Au@Pd/C. Obviamente, o estado Pd3p<sub>3/2</sub> é mais intenso na Figura 28 do que na Figura 27, uma vez que a quantidade de átomos de Pd no eletrocatalisador Au@Pd/C é maior.

A principal linha base utilizada na identificação dos estados e ligações químicas presentes nas Figuras 27 e 28 foi desenvolvido por Shirley (SHIRLEY, 1972). Este método consiste em utilizar o próprio espectro na construção da linha base de tal maneira que seja possível realizar procedimentos de modelagem. O principal aspecto neste método é determinar a intensidade da linha base S(E) utilizando as áreas A1 e A2, por exemplo, no caso de um dubleto, utilizando um parâmetro  $\kappa$  definido como a distância vertical entre os valores extremos de B.E. dos dubletos, ou seja,  $\kappa = I_1 - I_2$ . Portanto,

$$S(E) = I_2 + \kappa \frac{A_2(E)}{A_2(E) + A_1(E)} \quad (5.6)$$

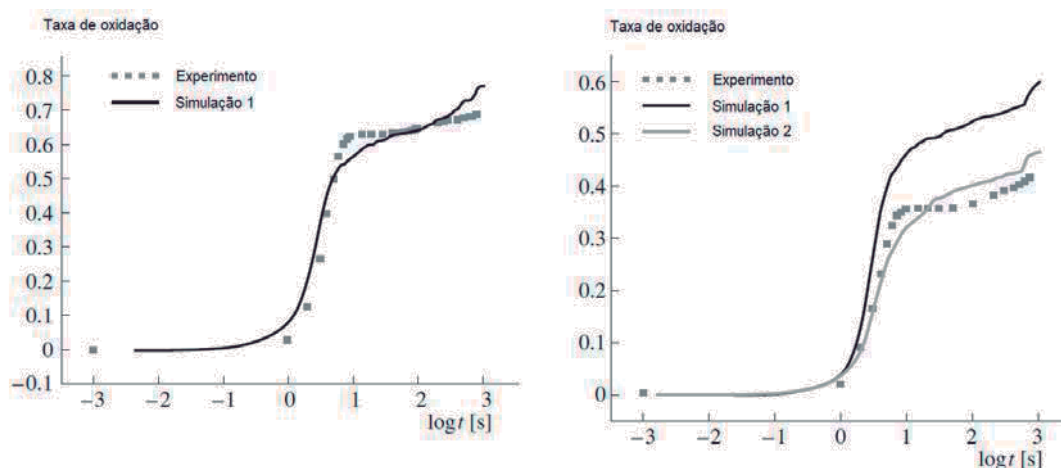
Também é importante destacar o fato de que todos os valores de B.E. reportados nesta tese e a distância entre os estados de um dubleto estão De acordo com o autor (MOULDER; CHASTAIN, 1992).

A composição atômica dos eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C foi realizada através da expressão 3.24. Na Figura 29, relativo ao Au@Pd/C, a composição atômica de Au<sup>0</sup> é próxima de 70% para as três regiões aleatórias da superfície. Já o estado Pd<sup>0</sup> é próximo dos 25% para as três regiões analisadas e o estado PdO é próximo dos 5% também para as três regiões analisadas. Este resultado é coerente com o fato de que a distribuição das nanopartículas metálicas Au@Pd sobre o suporte foi homogênea e não apresentou aglomerações.

Para Pd/C, na Figura 30 e nas regiões aleatórias 2 e 3 da superfície

a composição atômica de Pd<sup>0</sup> foi maior que a composição atômica de PdO. Este fato está provavelmente relacionado à algumas regiões de aglomeração das nanopartículas de Pd. Embora não seja possível estabelecer uma relação entre a composição atômica das Figuras 29 e 30, a formação de óxidos metálicos está diretamente relacionada ao tamanho das nanopartículas. Quanto menor o tamanho das nanopartículas metálicas, maior a taxa de oxidação e vice versa (CHERNAVSKII et al., 2007). A Figura mostra este resultado comparando tanto resultados teóricos quanto experimentais.

Figura 31 – Variação da taxa de formação de óxidos metálicos em função dos tamanhos de nanoartículas metálicas.



Fonte: Extraído e adaptado de (CHERNAVSKII et al., 2007).

Influência na atividade catalítica: De maneira geral, a formação de estados de oxidação Pd<sup>2+</sup> pode influenciar negativamente ou positivamente a atividade catalítica. O autor (HOLADE et al., 2016) atribui a formação de Pd<sup>2+</sup> e compostos hidretos PdH<sub>x</sub> a uma baixa atividade catalítica para a reação de ORR. Isso porque o autor verificou que cerca de 30 % da área ativa de Pd diminuiu.

No entanto, durante o processo de oxidação do etanol intermediários como CH<sub>x</sub> e CO podem surgir e se existirem estados Pd<sup>2+</sup> suficientes nas imediações dos adsorbatos fortemente adsorvidos, um novo processo oxidativo pode ocorrer liberando aquele mesmo sítio ativo para reações posteriores tornando a reação mais eficiente de um modo geral. Esse mecanismo de oxidação é amplamente citado na literatura como mecanismo bifuncional (GERALDES et al., 2015).

Em relação ao eletrocatalisador Au@Pd/C é muito importante medir a espessura do shell de Pd, uma vez que a mesma tem influência direta na atividade

catalítica (ver seção 5.1.2).

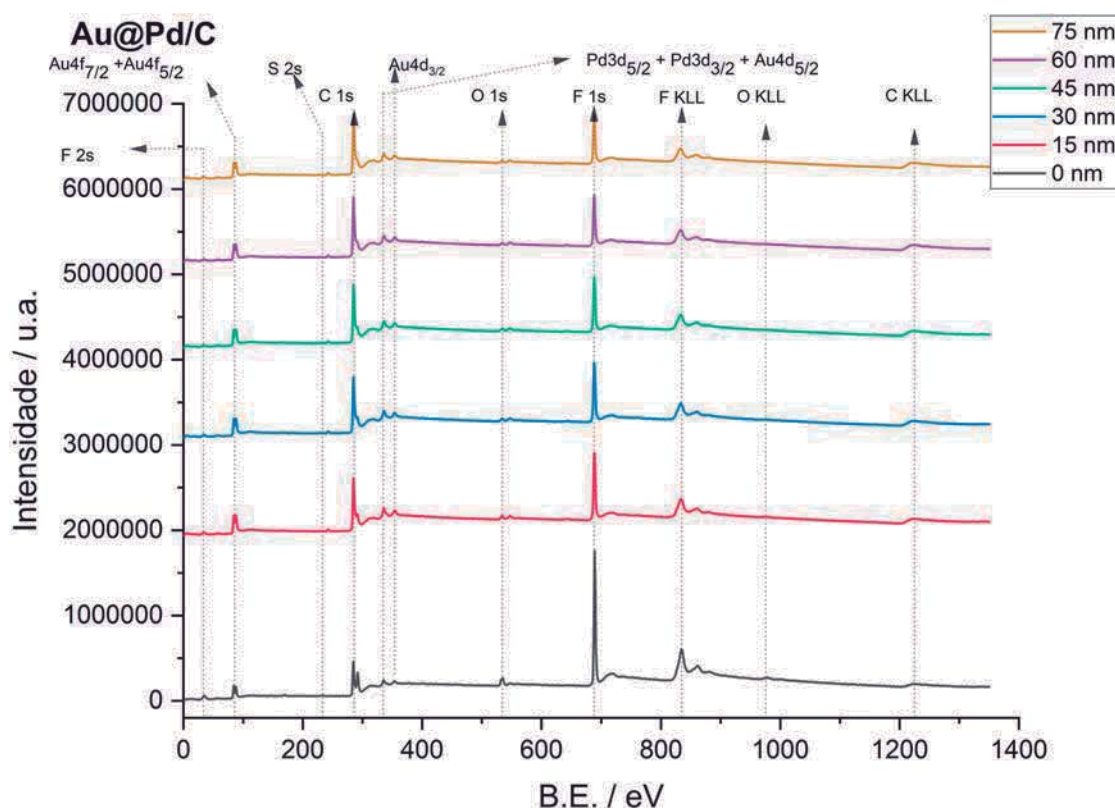
Um aspecto importante na análise da composição atômica ao longo das três regiões aleatórias e distintas da superfície é que quanto mais uniforme for a composição, maior será a atividade catalítica em termos de análises eletroquímicas de superfícies. Isso porque o combustível ao atingir a superfície do eletrodo terá maior possibilidade de reagir com os sítios ativos do metal principal e também porque Au@Pd/C apresentou menor taxa de formação de PdO<sub>x</sub> relativa a Pd/C. Entretanto, ao verificar o desempenho em CaC, de uma maneira geral, esse efeito de superfície parece competir com outros efeitos, dentre eles o tamanho de nanopartícula. É por isso que torna-se necessário a avaliação da composição atômica dos eletrocatalisadores também em relação à profundidade do eletrodo. A próxima seção será dedicada a isso.

#### 5.1.5 Depth profiling XPS

Esta seção apresenta o estudo sobre a composição atômica dos eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C sob um ponto de vista da profundidade dos eletrodos. Dessa maneira será possível analisar os resultados obtidos em CaC sob um ponto de vista mais apurado no que se refere à composição (embora as análises tenham sido realizadas *ex situ*). Até a presente data e de acordo com o nosso conhecimento não foram publicados resultados na literatura que realizassem esse tipo de análise.



Figura 32 – Espectro bruto de XPS para as diferentes profundidades analisadas e para o eletrocatalisador Au@Pd/C.



Fonte: Autoria própria.

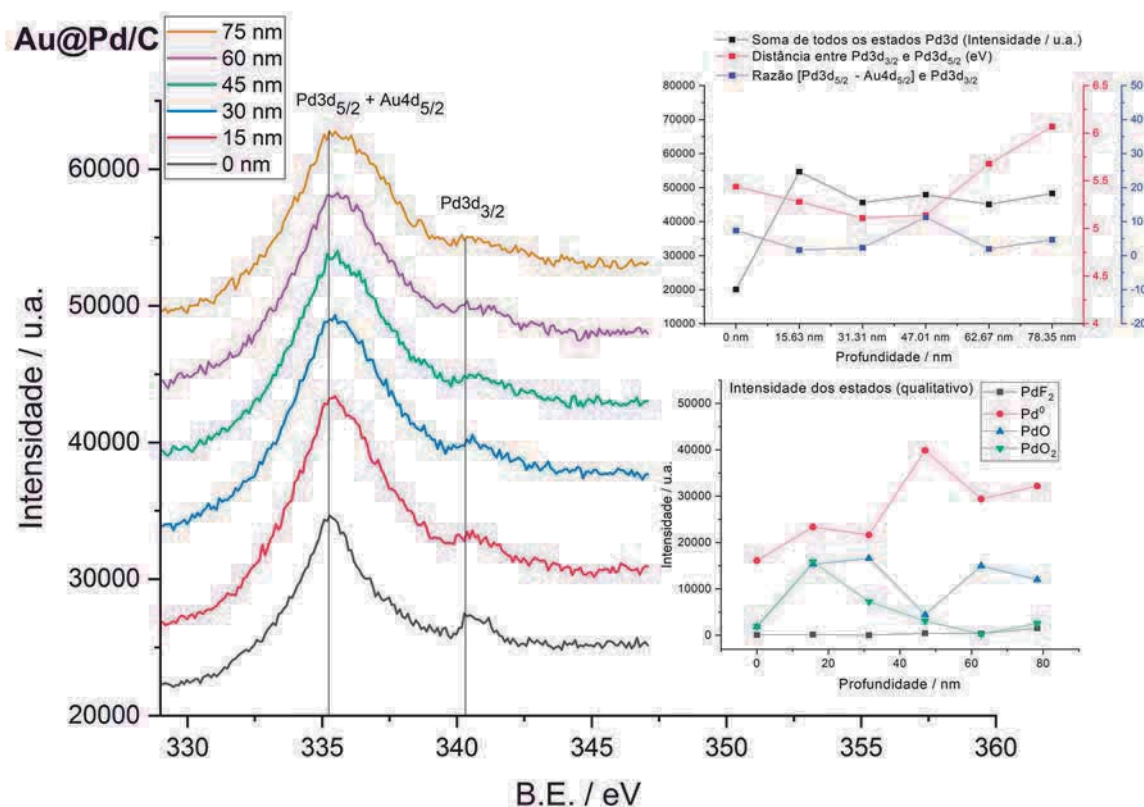
Resultados: As Figuras 32 e 35 apresentam respectivamente os espectros brutos de XPS para os eletrocatalisadores Au@Pd/C. Uma investigação inicial dos elementos químicos presentes numa amostra geralmente é feita pela análise de espectros brutos. No entanto, esse tipo de análise não fornece adequadamente os estados de oxidação presentes no material em questão, isso porque os espectros brutos não possuem alta resolução (embora exista análises de composição atômica baseados em espectros brutos).

Para a Figura 32 observa-se a presença do estado F2s, do estado dubleto Au4f<sub>7/2</sub> e Au4f<sub>5/2</sub>, dos estados S2s e C1s, dos estados dubletos Au4d<sub>3/2</sub>, Au4d<sub>5/2</sub>, Pd3d<sub>3/2</sub> e Pd3d<sub>5/2</sub> e dos estados F1s, F KLL, O KLL e C KLL conforme também observa (MOULDER; CHASTAIN, 1992), software casaXPS. Para a Figura 35 também observa-se os mesmos estados da Figura 32 sem obviamente a presença dos estados envolvendo o Au, mas envolvendo o estado Pd MNN.

A presença dos estados associados aos elementos químicos F e S se deve a presença de Nafion na estrutura dos eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C. É



Figura 33 – Espectro de alta resolução de core level XPS da banda Pd3d para as diferentes profundidades analisadas e para o eletrocatalisador Au@Pd/C. Soma de todos os estados observados (qualitativamente), distância entre picos do dubleto e a razão dos picos do dubleto em função das profundidades estudadas.



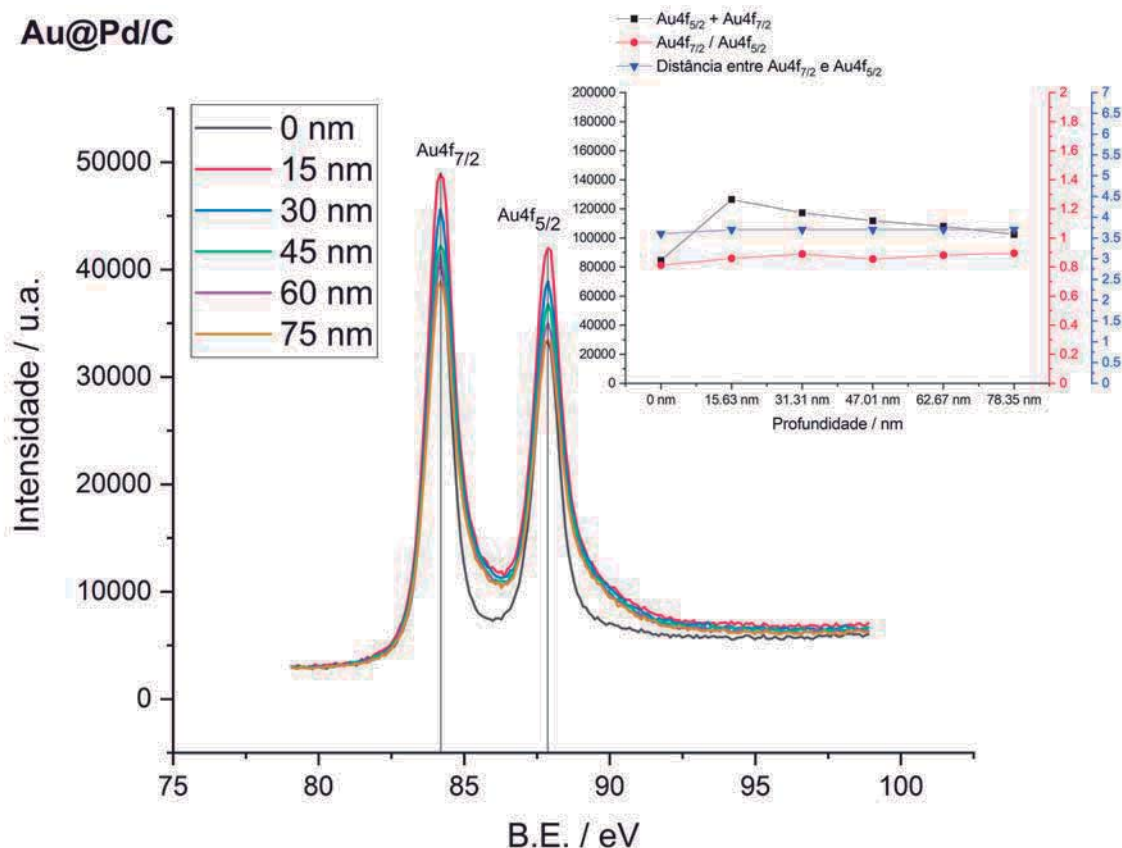
Fonte: Autoria própria.

importante frisar que em contraste com a caracterização de core level XPS da seção anterior, esses dois ânodos que foram caracterizados por depth profiling XPS eram ânodos para serem utilizados em experimentos em CaC<sup>1</sup>.

Apesar dos espectros brutos não fornecerem uma precisão a respeito da composição atômica nota-se claramente para as Figuras 32 e 35 que para uma profundidade de 0nm (camada mais superficial do eletrocatalisador) a presença de F é maior do que nas outras camadas inclusive levando a formação de ligações CF<sub>2</sub> (desvio para maiores valores de B.E. em relação ao estado C1s) (CHEN et al., 2007). É possível também notar a formação de um segundo pico em relação ao O1s para maiores valores de B.E. e esse pico está relacionado ao oxigênio proveniente do grupo sulfônico do Nafion (CHEN et al., 2007). Porém, esse pico só aparece a partir

<sup>1</sup> Embora pôde-se estabelecer conexões com as composições obtidas por core level XPS nos eletrocatalisadores em forma de pó, principalmente na profundidade 0nm

Figura 34 – Espectro de alta resolução de core level XPS da banda Au4f para as diferentes profundidades analisadas e para o eletrocatalisador Au@Pd/C. Soma de todos os estados observados (qualitativamente), distância entre picos do dubleto e a razão dos picos do dubleto em função das profundidades estudadas.



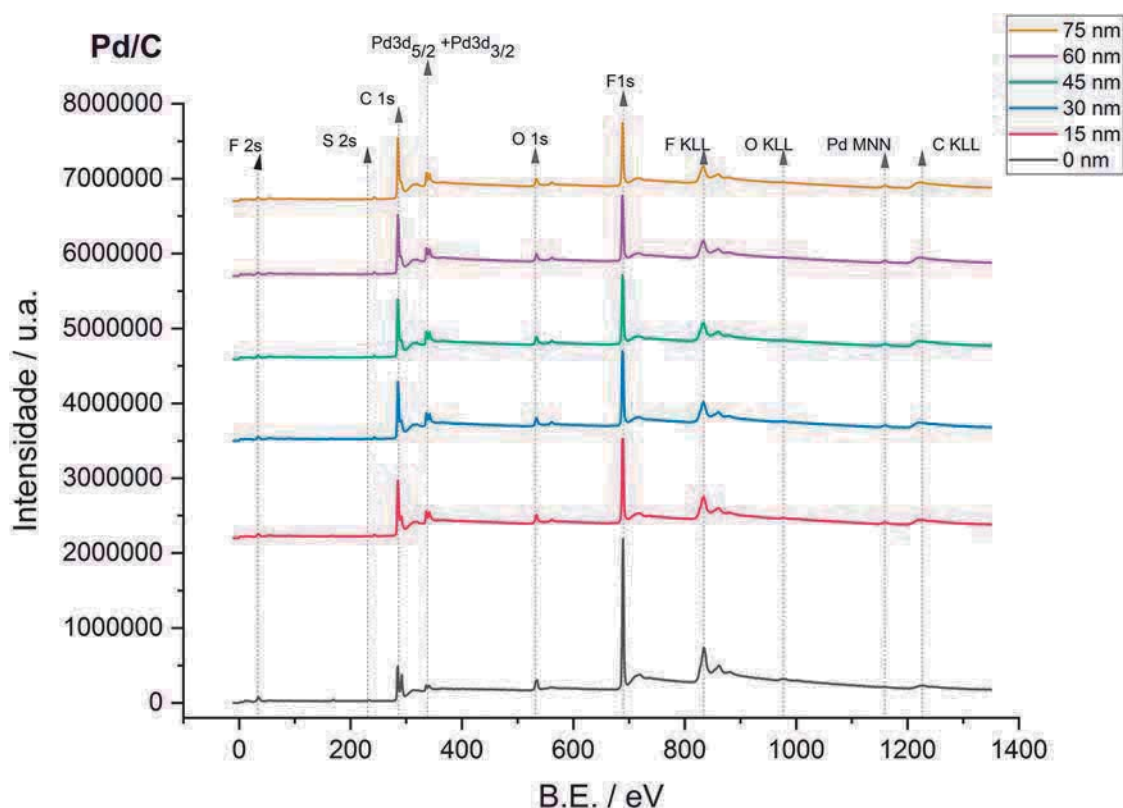
Fonte: Autoria própria.

da profundidade de 15nm.

Ao analisar a Figura 33 dois detalhes são muito importantes. Primeiro, para todos os espectros de core level XPS relacionados ao estado Pd3d a relação sinal ruído diminuiu em relação aos espectros de core level XPS da seção 5.1.4. Segundo, os picos de Pd3d se alargaram em relação ao Pd3d da profundidade de 0nm. Essa informação é importante, pois dá indícios do surgimento de estados de oxidação relacionados ao Pd.

A Figura 34 apresenta o estado dubleto Au4f nos espectros de core level XPS para todas as profundidades analisadas. O principal aspecto observado é que não ocorrem desvios significativos dos picos, tampouco observa-se alargamentos, mudanças na razão Au4f<sub>7/2</sub> e Au4f<sub>5/2</sub> e mudanças na distância horizontal entre

Figura 35 – Espectro bruto de XPS para as diferentes profundidades analisadas e para o eletrocatalisador Pd/C.



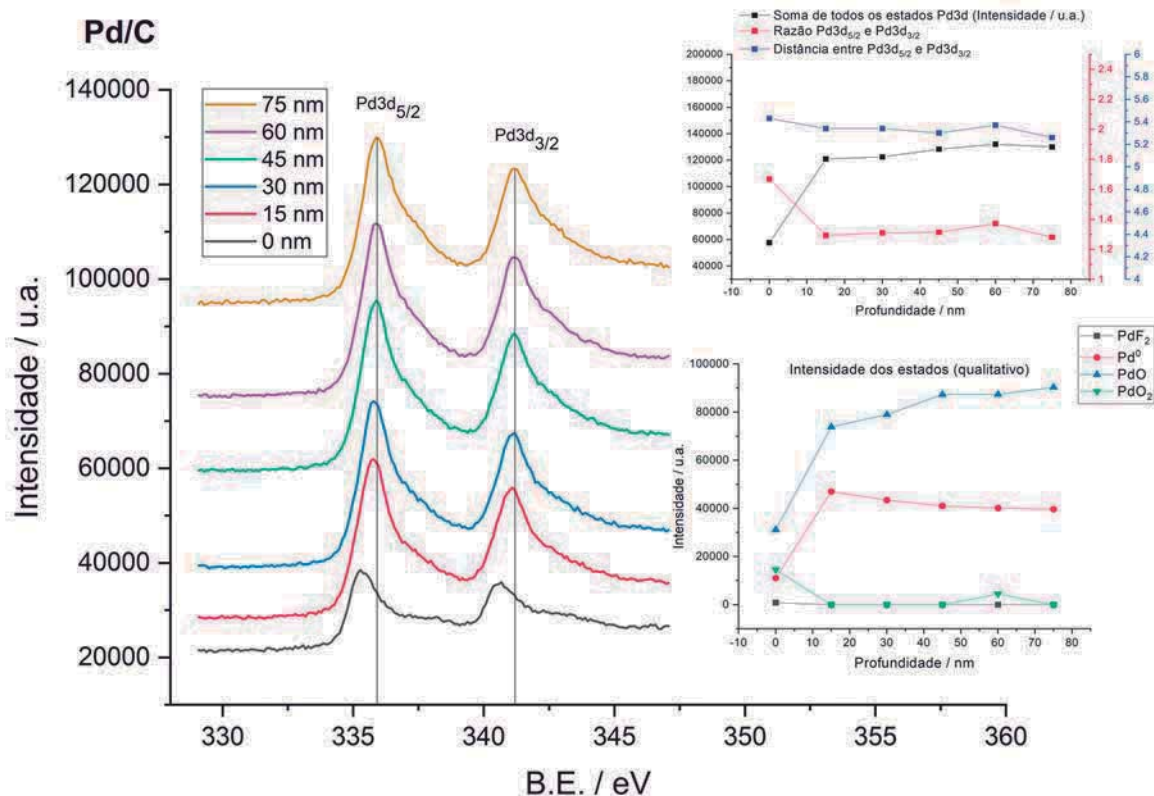
Fonte: Autoria própria.

os picos. Isso mostra que o estado de oxidação  $\text{Au}^0$  é o mesmo para todas as profundidades analisadas e, portanto, a estrutura core-shell permaneceu intacta para toda a extensão do eletrocatalisador.

Na Figura 36 e em relação ao eletrocatalisador Pd/C nota-se um desvio dos picos Pd3d<sub>5/2</sub> e Pd3d<sub>3/2</sub>. Nota-se também que a intensidade da banda Pd3d como um todo e para a profundidade de 0nm é menor quando comparada com as profundidades a partir de 15 nm. Porém, diferentemente do que ocorre com a Figura 33, a relação sinal ruído de todos os espectros ainda é alta. Nota-se também um alargamento dos picos. Essas informações também dão indícios da presença de óxidos relacionados ao Pd a partir de uma profundidade de 15nm.

É importante destacar que as bandas das Figuras 33, 34 e 36 foram todas deconvoluídas para fornecer os resultados qualitativos presentes nas figuras supramencionadas, mas também para fornecer a composição atômica presente nas Figuras 37 e 38. Vale reiterar que para calcular a composição atômica utilizou-se a relação 3.24.

Figura 36 – Espectro de alta resolução de core level XPS da banda Pd3d para as diferentes profundidades analisadas e para o eletrocatalisador Pd/C. Soma de todos os estados observados (qualitativamente), distância entre picos do dubleto e a razão dos picos do dubleto em função das profundidades estudadas.

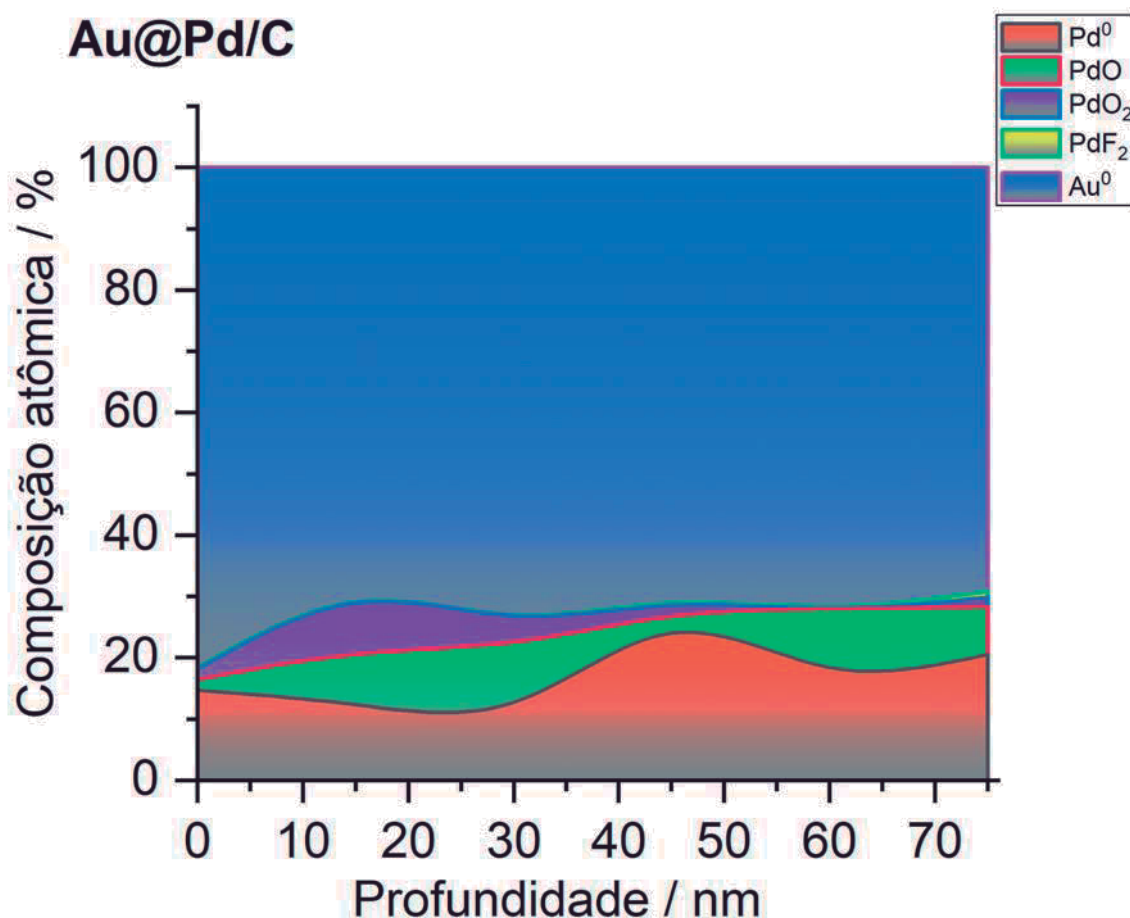


Fonte: Autoria própria.

A Figura 37 apresenta a composição atômica do eletrocatalisador Au@Pd/C em função da profundidade de análise. De fato, a região de 0nm apresenta maior porcentagem de Pd<sup>0</sup> enquanto que a partir de 15nm a porcentagem de outros estados de oxidação relacionados ao Pd aumentam, com exceção à região de 47nm. Já na Figura 38, os estados de oxidação do Pd diferente de zero foram maiores na profundidade de 0nm (em concordância com os resultados da seção 5.1.4).

**Discussões:** É importante destacar a presença de dois fenômenos físicos diferentes observados nos espectros de XPS bruto. Primeiro, o efeito fotoeletrônico que foi discutido na seção 4.4.4.1 e que faz uso da notação espectroscópica  $n_lj$ . O segundo fenômeno físico observado é o chamado Efeito Auger. Um elétron da camada K ao ser ejetado por uma excitação fotônica pode fazer com que um elétron de camada mais energética L decaia e ocupe a vacância gerada pelo elétron inicial que foi ejetado, o sistema energético do átomo como um todo sofre um rearranjo tal

Figura 37 – Composição atômica de Au@Pd/C para as diferentes profundidades estudadas



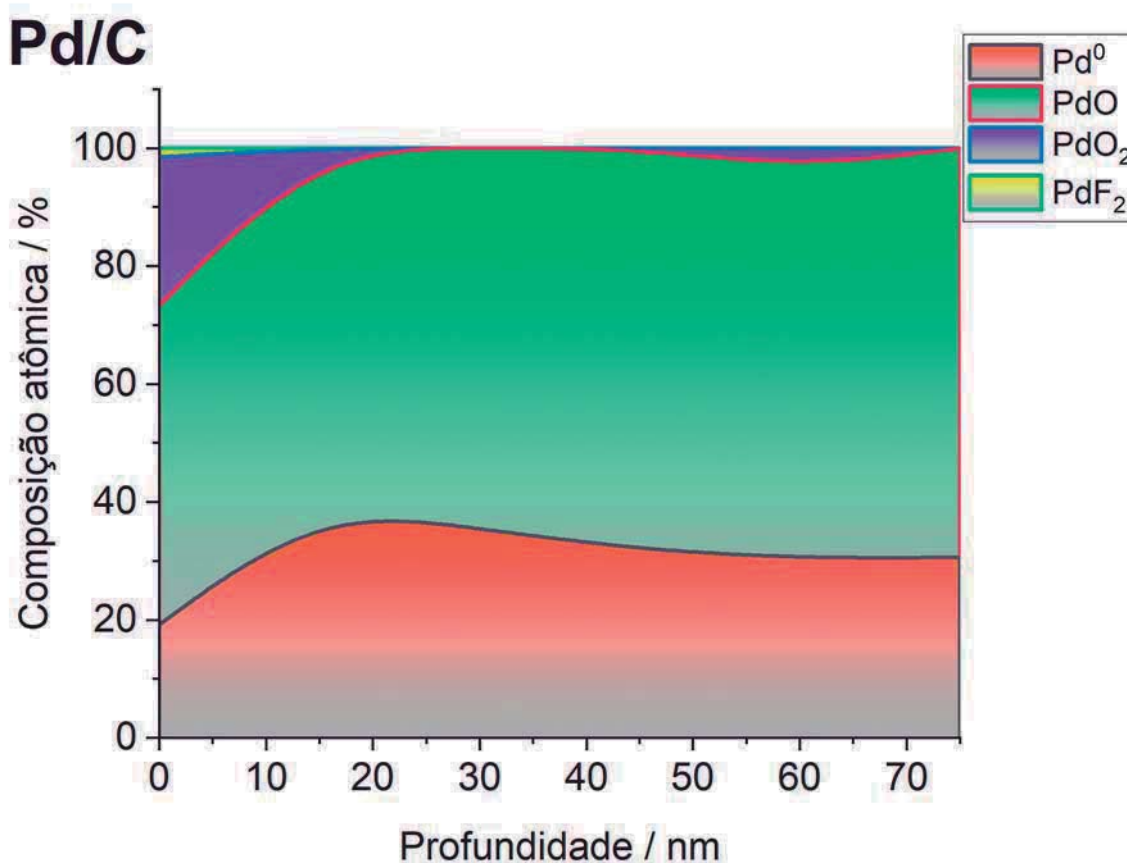
Fonte: Autoria própria.

que um outro elétron acaba sendo excitado e emitido (elétron Auger). Esse exemplo e tipo transição é caracterizado pela notação de raios x *KLL*.

Considerando esses dois efeitos foi possível caracterizar todos os picos presentes nos espectros brutos de XPS apresentados nas Figuras 32 e 35. É interessante observar que o autor em (ZHANG et al., 2011a) ao efetuar uma análise similar para compostos híbridos de Pd-Nafion para três profundidades diferentes (2nm, 6nm e 10nm) observou que a intensidade das bandas Pd3d aumentou linearmente com o aumento da profundidade, ou seja, na região de 2nm o sinal de Pd3d foi mais fraco que os demais. Esse mesmo resultado foi observado nesta tese de doutorado tanto para o eletrocatalisador Pd/C quanto para Au@Pd/C. Uma possível explicação para esse fenômeno é a interação do suporte principal da estrutura hidrofóbica do Nafion que interage com as nanopartículas suportadas em Carbono Vulcan XC72 (CHLISTUNOFF; SANSIÑENA, 2016).



Figura 38 – Composição atômica de Pd/C para as diferentes profundidades estudadas



Fonte: Autoria própria.

Da mesma maneira que o autor (ZHANG et al., 2011a) observa apenas a presença de óxidos de Pd nas três regiões por ele estudadas, nesta tese foi possível observar um aumento na formação de óxidos de Pd com um aumento na profundidade para Au@Pd/C e observou-se quantidades significativas de PdO<sub>x</sub> para Pd/C após 0nm. A grande diferença é que nesta tese foi observado a presença do estado Pd<sup>0</sup> tanto para Au@Pd/C quanto para Pd/C. A explicação da formação de óxidos de Pd para profundidades maiores que 0nm se deve à interação dos grupos sulfônicos com os átomos de Pd.

É notório observar que na profundidade de 0nm a presença dos grupos sulfônicos é substituída majoritariamente pela presença de Flúor, mas que apesar de não influenciar diretamente a formação de óxidos de Pd, a presença do suporte principal da estrutura hidrofóbica do Nafion interage com as nanopartículas suportadas em Carbono Vulcan XC72 de tal maneira que a intensidade das bandas Pd3d

diminuem, mas que ainda assim é possível estabelecer uma correlação entre a composição atômica da profundidade 0nm com a composição atômica obtida na seção 5.1.4.

Tabela 6 – Comparação e correlação da composição atômica dos eletrocatalisadores referentes a profundidade 0nm e resultados da seção 5.1.4.

Eletrocatalisador	Estado de oxidação	Profundidade 0nm	Seção 5.1.4	Correlação em %
<b>Au@Pd/C</b>	Au <sup>0</sup>	80	68	85
	Pd <sup>0</sup>	18	25	72
	PdO	2	7	28
<b>Pd/C</b>	Pd <sup>0</sup>	20	*50	40
	PdO	50	*50	100
	PdO <sup>2</sup>	28	—	—
	PdF <sup>2</sup>	2	—	—

\* Significa uma média aritmética sobre as regiões aleatórias. Fonte: Autoria própria

Influência na atividade catalítica: A formação de óxidos metálicos pode influenciar positivamente ou negativamente a atividade catalítica para uma dada reação. O aspecto positivo da formação de óxidos metálicos é o mecanismo bifuncional (discutido em 5.1.4). Já o aspecto negativo é justamente a inibição de sítios ativos do metal principal, fenômeno similar ao envenenamento catalítico. Esse dois efeitos parecem competir para certas reações químicas ou eletroquímicas e, portanto, identificar a composição atômica com uma metodologia apropriada pode facilitar o design de eletrodos mais eficientes.

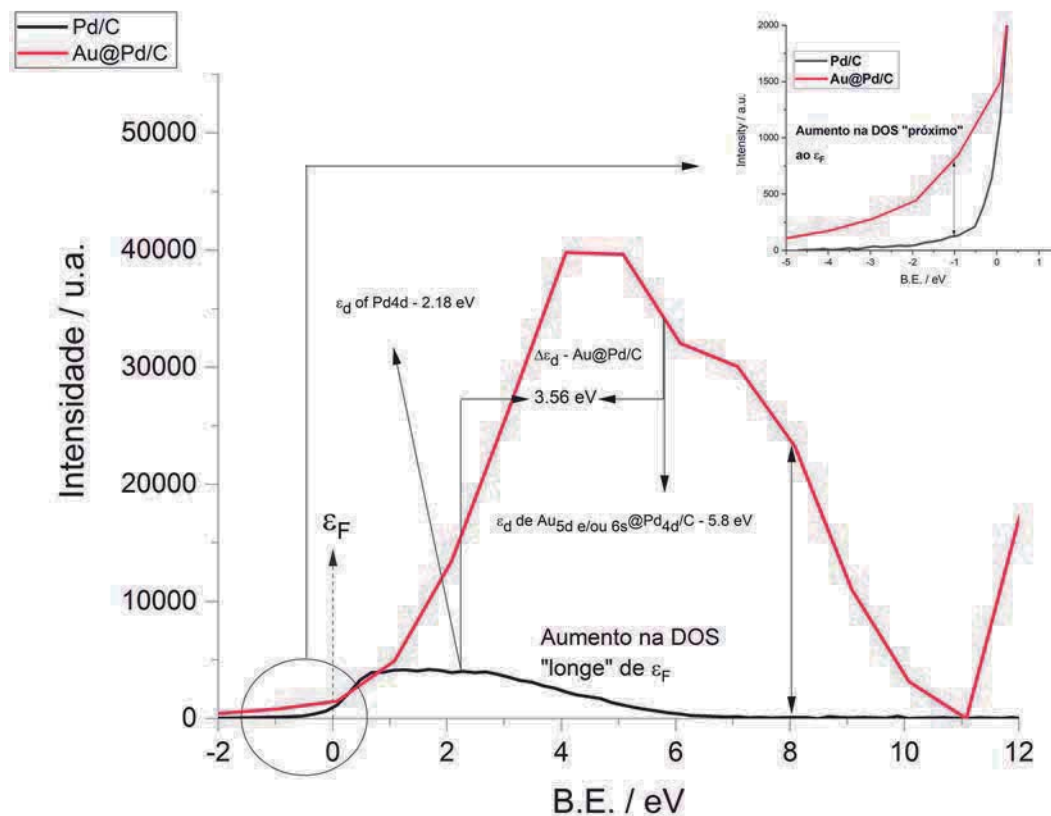
Um aspecto curioso é a diminuição da razão sinal-ruído e o alargamento dos picos relacionados aos estados Pd3d (note principalmente a banda Pd3d<sub>3/2</sub>) para Au@Pd/C nos experimentos de depth profiling. A formação desses óxidos de Pd (a partir de 15nm de profundidade) e a baixa intensidade dos elétrons 3d em comparação com os elétrons 3d do Pd/C poderão influenciar negativamente a atividade catalítica do Au@Pd/C em experimentos de CaC (seção 5.1.3) e em experimentos eletroquímicos com uma concentração maior de combustível.

Já para a caracterização do Au@Pd/C na região de 0nm dos experimentos de depth profiling e nos experimentos de core level XPS nota-se uma elevada razão sinal ruído da banda Pd3d em comparação com a banda Pd3d em profundidades maiores que 15nm. Além disso observa-se que a intensidade dos elétrons Pd3d do Au@Pd/C em comparação com os do Pd/C são cerca de 3 vezes menor, mas nos parece que isso não será suficiente para aplacar a atividade catalítica do Au@Pd/C em comparação com o Pd/C em experimentos eletroquímicos e o por que disso será devido às propriedades eletrônicas aprimoradas que Au@Pd/C possui em

comparação a Pd/C.

### 5.1.6 VBXPS

Figura 39 – Espectro de XPS da banda de valência dos eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C.



Fonte: Autoria própria.

**Resultados:** A Figura 39 apresenta o espectro de XPS da banda de valência Pd4d do eletrocatalisador Pd/C e o espectro Au5d-6s@Pd4d do eletrocatalisador Au@Pd/C. A influência dos contaminantes C e O nesses espectros não parece acontecer: as bandas C2p e O2p deveriam aparecer em aproximadamente 9 e 14 eV respectivamente (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015) e mesmo Pd/C contendo uma quantidade significativa dos estados PdO e PdO<sub>2</sub> não foi possível observar suas presenças. No eletrocatalisador Au@Pd/C observou-se ainda menos o surgimento de estados de oxidação relacionados ao Pd através da caracterização por core level XPS. Porém, a técnica que teoricamente seria mais apropriada para esse tipo de análise é a UPS, no entanto, o potencial gerado pelos contaminantes C e O é alto. Sendo assim, a técnica de VBXPS é a mais apropriada na prática para este tipo de



análise (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015; NILSSON; PETTERSSON; NORSKOV, 2008; HOFMANN et al., 2012).

Além disso, a energia cinética dos fotoelétrons obtidos por VBXPS é alta o suficiente para evitar efeitos de ressonância com os estados eletrônicos não ocupados (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015), sendo assim, a técnica de VBXPS reflete a densidade de estados (DOS) dos eletrocatalisadores.

Dois efeitos causados pela presença do core de Au são imediatamente observados no shell de Pd. Um aumento expressivo na largura e um deslocamento no centro da banda-d. O centro da banda-d para Pd/C é de -2,18eV que é muito próximo aos -2,02eV (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015), -2,09eV (HOFMANN et al., 2012), -2,49eV até -2,64eV (ZHOU et al., 2006) e -2,16eV (HAMMER; MORIKAWA; NORSKOV, 1996). Já o centro da banda-d para Au@Pd/C é de -5,8eV que é consistente com o deslocamento do -2,18eV em direção ao centro da banda-d do Au5d em -12,51eV e Au6s em -6,5eV (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015). Esse efeito é similar ao observado por (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015) quando o mesmo estudou o efeito de um core de Pt sobre um shell de Pd.

Pode-se dizer também que houve um aumento na DOS relativo ao Au@Pd/C quando comparado com Pd/C. Observa-se esse aumento próximo ao nível de Fermi ( $\varepsilon_F$ ) e também longe de ( $\varepsilon_F$ ). Esses resultados estão De acordo com o autor (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015).

Discussão dos resultados: A explicação para o aumento e deslocamento na DOS pode ser dada sobre dois pontos de vistas diferentes, mas que se complementam: a análise da estrutura cristalina e a análise da estrutura eletrônica. Nesta seção será discutida apenas a estrutura cristalina.

Dentro da análise de estrutura cristalina destaca-se o chamado modelo pseudomórfico (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015). O parâmetro de rede do Pd "imita" o parâmetro de rede do Au causando uma tensão no parâmetro de rede do shell de Pd. Esse efeito dentro do escopo da Teoria do centro da banda-d (ver seção 3.2.2) juntamente com uma variação do centro da banda-d em direção oposta ao  $\varepsilon_F$  deveria produzir um enfraquecimento e portanto uma desestabilização na interação de um determinado adsorbato orgânico com a superfície do Au@Pd/C. Entretanto, não é isso que irá se observar.

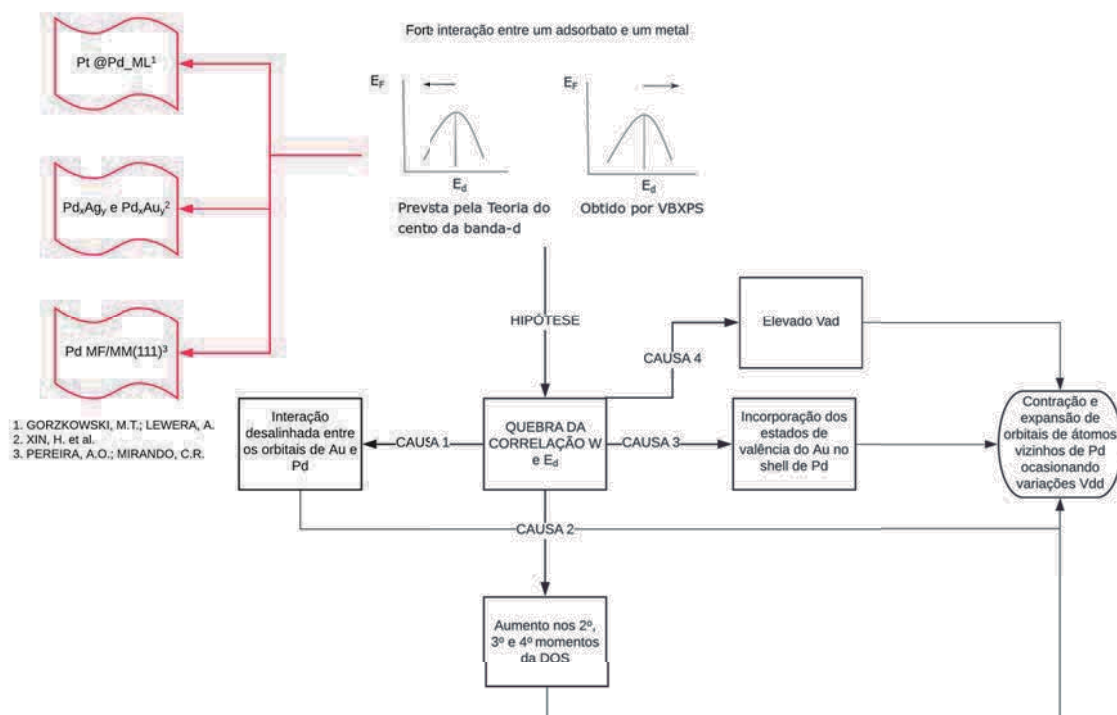
Os autores (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015; MUN et al., 2005; XIN et al., 2014) também verificaram que seus resultados eram contrários ao que a Teoria do centro da banda-d predizia. As justificativas para este comportamento foram dadas na seção 3.2.3, mas vale reiterar que a quebra da correlação entre a raiz

quadrada do segundo momento da densidade de estados (dentro da teoria de Cyrot-Lackmann) e o  $\varepsilon_d$  é devido ao desalinhamento dos orbitais dos átomos de Au e do Pd e também devido à contribuição dos elevados momentos da densidade de estados no Au@Pd/C em comparação com Pd/C.

Concomitante com as explicações acima e a seção 3.2.3, a incorporação de estados de valência relacionados ao Au explicam o aumento nos segundo, terceiro e quarto momentos da densidade de estados (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015) tais que o centro da banda d ( $Pd4_d$ ) se desloca para o sentido oposto ao nível de Fermi. Uma outra maneira de olhar a incorporação de estados de valência relacionados aos átomos de Au na estrutura de Pd é conjecturar a contração (expansão) dos orbitais d de átomos vizinhos ocasionando mudanças na matriz de acoplamento interatômica  $V_{ak}$  e portanto nos elevados momentos da banda-d (XIN et al., 2014).

A Figura 40 apresenta uma síntese do que foi discutido nesta seção. O autor (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015) ao estudar o efeito pseudomórfico entre um core de Pt e um shell de Pd por VBXPS constatou um desvio do  $\varepsilon_d$  em direção oposta ao  $\varepsilon_F$ . O autor (XIN et al., 2014) também observou um desvio contrário ao previsto pela Teoria do centro da banda-d, porém utilizando cálculos de DFT com um modelo de *slab* para representar um eletrodo metálico. O funcional adotado por eles é o BEEF com interações de dispersão de van der Waals dentro do software QUANTUM ESPRESSO. Já o autor em (CAETANO, 2011) também observou um deslocamento contrário ao previsto pela Teoria do centro da banda-d utilizando cálculos de DFT no software VASP com o funcional GGA-PBE e também considerando interações de dispersão de van der Waals. Nesse modelo de eletrodo eles consideraram nanofilmes metálicos de 1 ML de Pd (MF) suportados em um substrato metálico cujo plano cristalino é o (111) (MM).

Figura 40 – Observação, hipótese, causas e explicação da variação oposta do centro da banda-d em relação ao previsto pela Teoria do centro da banda-d no regime de forte interação entre um adsorbato e um metal. As linhas vermelhas representam resultados similares obtidos pela literatura.



Fonte: Autoria própria.

Influência na atividade catalítica: O autor (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015) diz que estabelecer uma relação entre a superfície eletrônica e sua atividade catalítica iria revolucionar várias áreas da ciência e tecnologia. Sem dúvida que para um dado catalisador a correlação entre a teoria do centro da banda-d e a energia de adsorção, ativação e dissociação de certas moléculas representa um desenvolvimento enorme nessa direção.

Conhecer as características eletrônicas do catalisador implica imediatamente em dois aspectos fundamentais que estão relacionados: compreender por que certos fenômenos catalíticos ocorrem em determinados materiais auxiliam na aprimoramento à despeito daquele fenômeno. Tendo essa informação obtida a priori por cálculos teóricos, o desenvolvimento de eletrocatalisadores para aplicação experimental ganha uma nova perspectiva.

Nesta seção aplicou-se a Teoria do centro da banda-d na tentativa de elucidar questões relacionadas à estrutura cristalina e que na seção 5.1.2 não havia

sido possível devido à quantidade de átomos de Au ser muito maior do que a quantidade de átomos de Pd. No entanto, verificou-se a que a correlação entre  $W$  e  $\varepsilon_d$  não é mantida para os eletrocatalisadores em questão. Ao analisar a estrutura eletrônica através de um modelo simplificado na seção teórica verificar-se-á que de fato esse fenômeno ocorre, porém, será possível verificar outros dois descritores eletrônicos capazes de fornecer correlações entre a atividade catalítica e a estrutura eletrônica dos eletrocatalisadores.

No escopo da Teoria do centro da banda-d, quando uma tensão no parâmetro de rede ocorre observa-se um alargamento/estreitamento na DOS que deveria produzir um desvio contrário/em direção ao nível de Fermi e, portanto, um enfraquecimento ou desestabilização/aumento na energia ou estabilização entre um certo adsorbato e o metal em questão. A ênfase no comportamento contrário à Teoria do centro da banda-d é que o centro da banda-d  $\varepsilon_d$  deslocou-se no sentido contrário e ainda assim observou-se um aumento na energia de adsorção (aumento na estabilidade) entre os adsorbatos e a superfície metálica de Pd no cluster Au5@Pd2 e [Au5@Pd2/C]A e [Au5@Pd2/C]B. Sob o ponto de vista experimental será observado na seção 5.2.1 que a produção de CO<sub>2</sub> será proeminente no eletrocatalisador Au@Pd/C e que só pôde acontecer devido à estabilidade de certas espécies intermediárias na superfície desse eletrocatalisador.

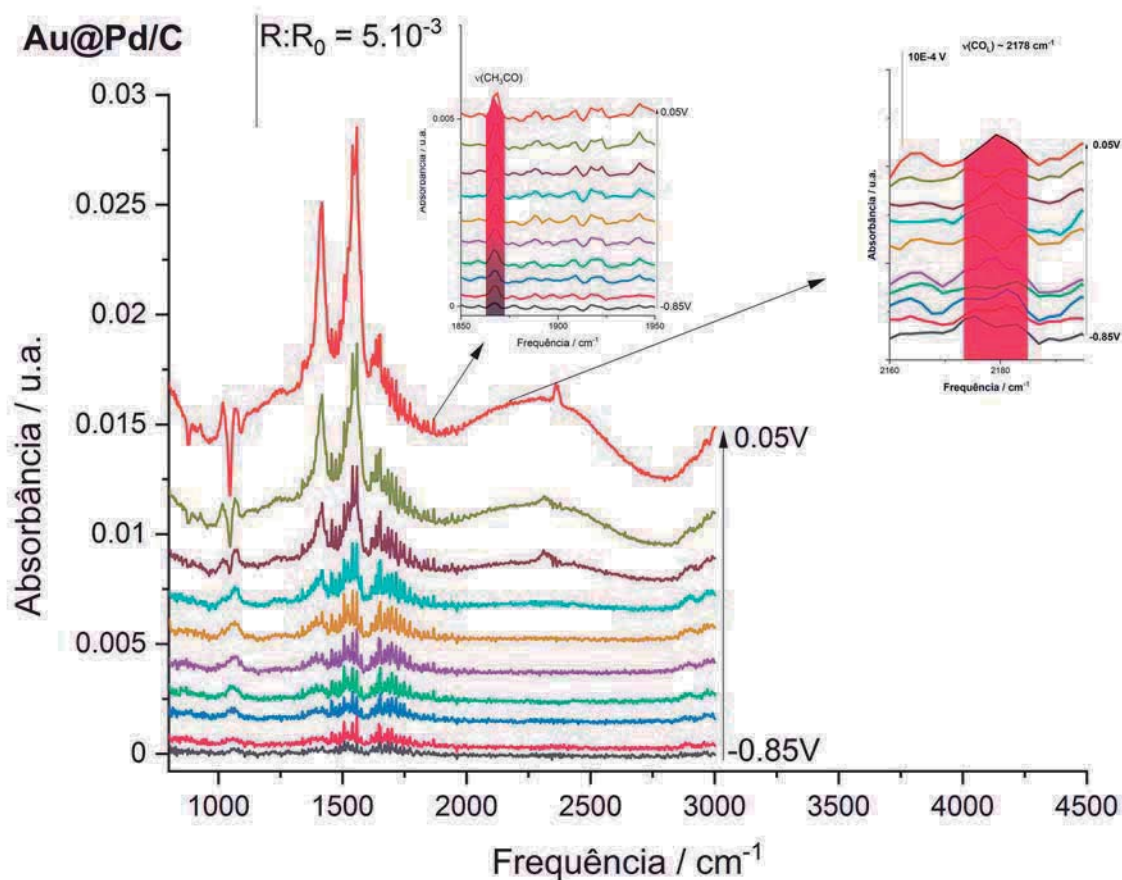
Os resultados de VBXPS são importantíssimos ao estudar a estrutura eletrônica de um eletrocatalisador, pois ele é o elo entre as técnicas experimentais e teóricas. A técnica de VBXPS valida os resultados teóricos e os resultados teóricos validam a VBXPS. Nesse aspecto percebe-se que existe uma lacuna na literatura e é muito importante que essas duas ciências caminhem juntas.

## 5.2 Caracterizações Espectroeletróquímicas e Eletroquímicas

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações espectroeletróquímicas e eletroquímicas referentes aos eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C. Serão apresentados e discutidos os resultados referentes às técnicas de ATR-FTIR, Voltametria cíclica e cronoamperometria. Além disso, nesta seção utilizar-se-á os aspectos relacionados com a catálise discutidos na seção 5.1 para justificar e/ou complementar a discussão dos resultados obtidos.

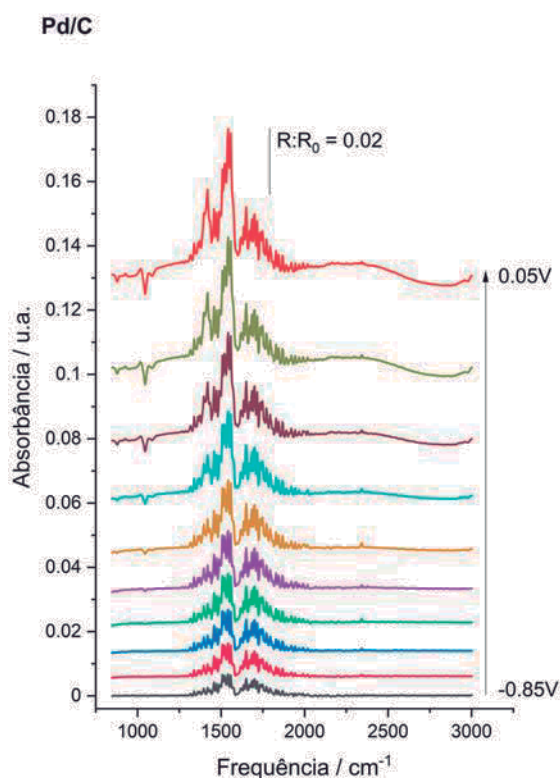
## 5.2.1 In situ ATR-FTIR

Figura 41 – Espectros de absorvância na região do infravermelho para o eletrocatalisadore Au@Pd/C obtidos pela técnica de ATR-FTIR in situ. Os potenciais aplicados foram de -0,85V a 0,05V com incrementos de 100mV. A concentração do eletrólito utilizada foi de 1M de KOH e 1M de etOH. O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl. Os espectros R foram obtidos a partir do espectro R<sub>0</sub>=-0,85V. Destaques para  $\nu(\text{CO})=2178\text{cm}^{-1}$  e  $\nu(\text{CH}_3\text{CO})=1865\text{cm}^{-1}$



Fonte: Autoria própria.

Figura 42 – Espectros de absorvância na região do infravermelho para o electrocatalisadore Pd/C obtidos pela técnica de ATR-FTIR in situ. Os potenciais aplicados foram de -0,85V a 0,05V com incrementos de 100mV. A concentração do eletrólito utilizada foi de 1M de KOH e 1M de etOH. O electrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl. Os espectros R foram obtidos a partir do espectro  $R_0=-0,85V$ .



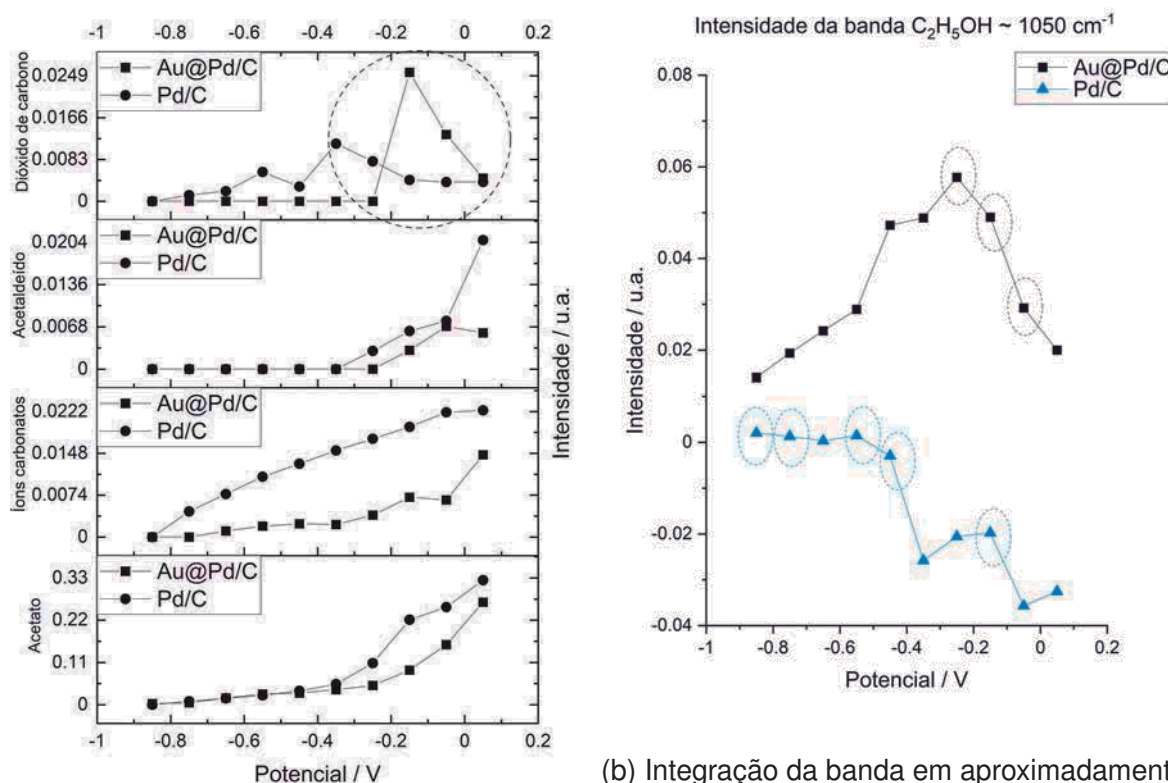
Fonte: Autoria própria.

Resultados: As Figuras 41 e 42 apresentam os espectros na região do infravermelho obtidos pela técnica de ATR-FTIR in situ para os electrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C. Os espectros R foram obtidos a partir do espectro  $R_0=-0,85V$ . A Figura 41 destaca também a presença de traços de CO da oxidação do etanol para Au@Pd/C. Para Au@Pd/C e Pd/C foi possível observar alguns produtos da EOR em função do potencial aplicado na célula electroquímica.

Foram observados a presença de  $CO_2$  através do estiramento assimétrico em aproximadamente  $2342cm^{-1}$  (GARCÍA et al., 2012),  $CO_3^{2-}$  através do estiramento do  $\nu(CO)$  em aproximadamente  $1390cm^{-1}$  (PECH-RODRÍGUEZ et al., 2017),  $CH_3COO^-$  através do estiramento simétrico  $\nu(C-O)$  em aproximadamente  $1418cm^{-1}$  (PECH-RODRÍGUEZ et al., 2017),  $CH_3CHO$  através do  $\nu_{rocking}(CH_3CHO)$  em aproximadamente  $928cm^{-1}$  (SILVA et al., 2017), consumo de  $C_2H_5OH$  (bandas negativas)



Figura 43 – Dados extraídos das Figuras 41 e 42



(a) Formação dos produtos de oxidação do etanol obtidos pela integração das bandas correspondentes nas Figuras 41 e 42. Destaque para o aumento na produção de dióxido de carbono para Au@Pd/C.

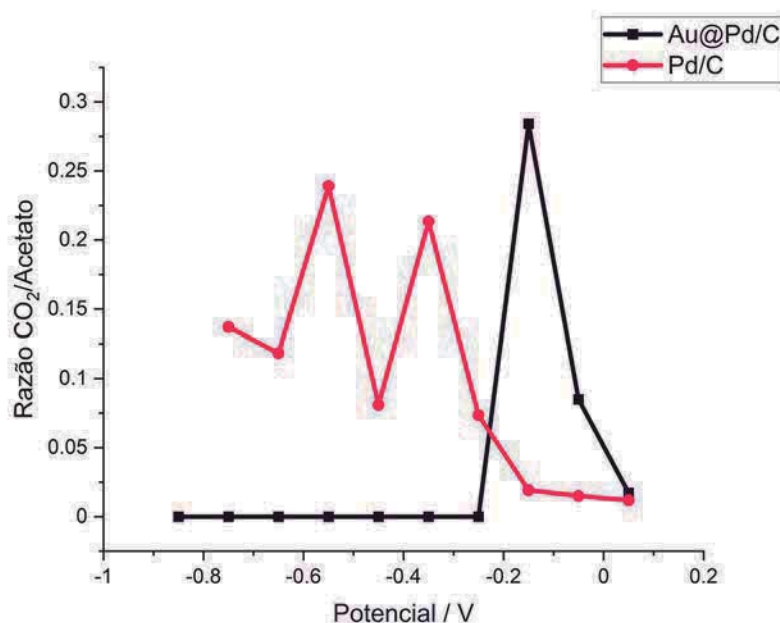
Fonte: Autoria própria.

(b) Integração da banda em aproximadamente 1050 cm<sup>-1</sup> relacionada ao consumo de etanol. Os pontos que estão circulados correspondem ao potencial aplicado associado à diminuição efetiva de etOH na superfície do eletrodo.

Fonte: Autoria própria.

através do estiramento  $\nu(\text{CO})$  em aproximadamente 1050cm<sup>-1</sup> (BEYHAN; LÉGER; KADIRGAN, 2014) para Au@Pd/C e Pd/C. No entanto, verificou-se também a presença de CO<sub>L</sub> em 2178cm<sup>-1</sup> (BEYHAN; LÉGER; KADIRGAN, 2014), H<sub>2</sub>O interfacial através do modo vibracional  $\delta_{\text{bending}}(\text{H-O-H})$  em aproximadamente 1622cm<sup>-1</sup> (BE-LHADJ et al., 2016), CH<sub>3</sub>CO através do estiramento  $\nu(\text{CO})$  (JACOX, 2003) apenas para Au@Pd/C em 1865 cm<sup>-1</sup>.

O estudo qualitativo da formação desses produtos (CO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> e CH<sub>3</sub>CHO) e intermediários (CO e CH<sub>3</sub>CO) em função dos potenciais aplicados na célula eletroquímica foram apresentados na Figura 43a. A região destacada com um círculo apresenta a elevada formação de CO<sub>2</sub> para altos potenciais aplicados na célula. A Figura 43b apresenta a integração direta da banda 1050cm<sup>-1</sup> associada ao consumo de etanol. Os pontos que estão circulados correspondem ao potencial aplicado associado à diminuição efetiva de etOH na superfície do eletrodo.

Figura 44 – Razão  $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 

Fonte: Autoria própria.

A Figura 44 apresenta a razão  $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{COO}^-$  para Au@Pd/C e Pd/C. Nota-se que essa razão é maior para Pd/C até aproximadamente -0,2V. Esse resultado será muito útil para explicar o comportamento nos experimentos da seção 5.2.2.

Discussão dos resultados: O primeiro aspecto importante nos resultados obtidos por ATR-FTIR é o fato de que espécies estáveis em meio ácido também se mostraram estáveis nos experimentos conduzidos em meio alcalino. Em experimentos eletroquímicos conduzidos por eletrodos de disco rotatório, (FIGUEIREDO et al., 2015) mostrou a variação de pH na superfície do eletrodo, de tal maneira que nessa mesma superfície o meio tornou-se mais ácido. Logo, os resultados obtidos nesta tese são condizentes com a literatura. Vale mencionar que a observação de  $\text{CO}_2$  em meio alcalino, por exemplo, já havia sendo constatado nos seguintes trabalhos (SANTASALO-AARNIO et al., 2014; ZHOU et al., 2010).



É importante destacar que embora a estabilidade de espécies como CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>CO fossem observadas em meio alcalino, a superfície do eletrodo não foi completamente modificada ao ponto de impossibilitar a estabilidade de espécies como CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

A estabilidade da espécie CO<sub>L</sub><sup>2</sup> na superfície do eletrodo Au@Pd/C em comparação ao Pd/C será objeto de estudo na seção teórica e que embasará a possibilidade de sua oxidação promover a formação de CO<sub>2</sub> nesse mesmo material. Porém, neste momento, o destaque será dado na diferença entre os valores de 2178cm<sup>-1</sup> obtido nesta tese e 2020cm<sup>-1</sup> reportado em (BEYHAN; LÉGER; KADIRGAN, 2014). Essa diferença se deve ao efeito Stark vibracional - aumento do campo elétrico na interface/superfície do eletrodo - provoca um aumento na frequência de estiramento  $\nu(\text{CO}_L)$  em função do aumento do potencial aplicado na célula eletroquímica. No entanto, não foi possível calcular o parâmetro  $\frac{d\nu}{dE}$  para este experimento devido à formação de apenas traços de CO (BEYHAN; LÉGER; KADIRGAN, 2014; LAMBERT, 1996).

O grande destaque da Figura 43a é a elevada produção de CO<sub>2</sub> para altos potenciais ( $\geq -0,15\text{V}$ ) no eletrocatalisador Au@Pd/C quando comparado com Pd/C. Conforme mencionado anteriormente, sua produção estará atrelada à alguns fatores que serão explorados na seção teórica: estabilidade do CO, baixa energia de ativação para a clivagem da ligação C-C e um menor  $\Delta G$  para a reação  $\text{CHCO} \rightarrow \text{CH} + \text{CO}$ . Ademais, a presença dos estados PdO verificados na seção 5.1.4 podem auxiliar na oxidação do CO<sub>L</sub> adsorvidos na superfície do Au@Pd/C através da reação  $\text{CO} + \text{PdO} \rightarrow \text{Pd}^0 + \text{CO}_2$  (QI et al., 2020). Outros efeitos como a dissociação da H<sub>2</sub>O, formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a adsorção de OH<sup>-</sup><sub>ads</sub> na superfície do eletrodo não podem ser descartados (MENEGAZZO et al., 2019; FENG et al., 2019; SILVA et al., 2019b). Essa constatação pode influenciar positivamente a atividade catalítica do Au@Pd/C nos experimentos eletroquímicos quando comparado com Pd/C.

Em relação ao Au@Pd/C destaca-se também o fato de que a produção de CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> e CH<sub>3</sub>CHO são crescentes para todos os potenciais investigados (com exceção do potencial 0,05V para CH<sub>3</sub>CHO). Isso sugere dois resultados imediatos: não existe consumo das espécies investigadas e o mecanismo de EOR para Au@Pd/C é paralelo<sup>3</sup>(CAMARA; IWASITA, 2005).

Dentro do escopo do mecanismo de EOR proposto por (KAMARUDIN et

<sup>2</sup> O "L" se refere à maneira com que o CO é adsorvido na superfície do eletrodo - *Linear* (BEYHAN; LÉGER; KADIRGAN, 2014).

<sup>3</sup> Embora o mecanismo de EOR seja paralelo para ambos os eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C, a elevada produção de CO<sub>2</sub> para Au@Pd/C em comparação com Pd/C sugere que Au@Pd/C possui uma característica de oxidação completa do EOR maior do que Pd/C

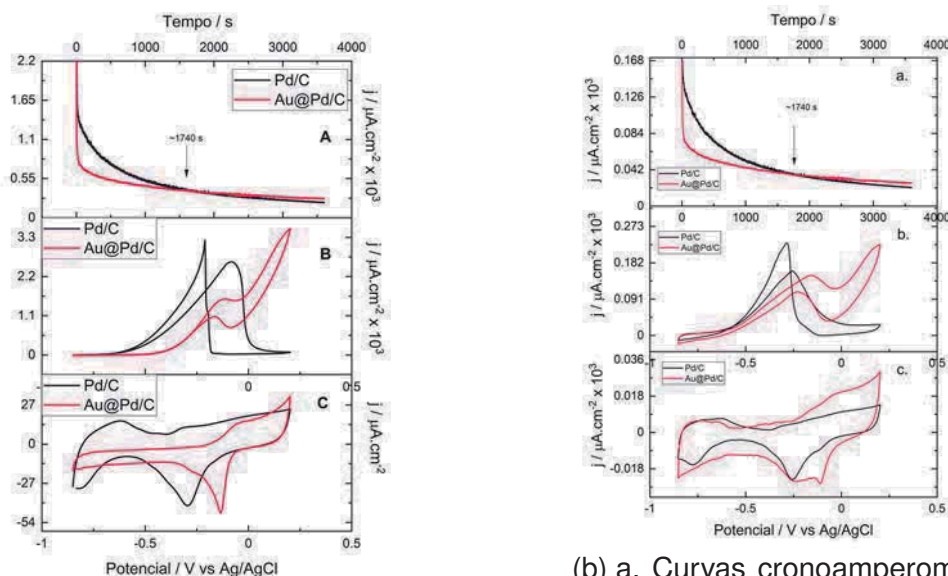
al., 2013) pode-se concluir que a produção de  $\text{CO}_2$  se deve à oxidação da espécie  $\text{CO}_L^{\text{ads}}$  ou  $\text{CH}_x^{\text{ads}}$ ,  $x=1, \dots, 3$ . No entanto, na seção 5.4.1 será visto que a espécie  $\text{CO}_L$  é mais estável nos sítios de Pd do cluster  $[\text{Au}_5@\text{Pd}_2/\text{C}]A^4$  e como observou-se apenas a presença de  $\text{CO}_L$  e um maior aumento na produção de  $\text{CO}_2$  para  $\text{Au}@Pd/\text{C}$ , conclui-se que a produção de  $\text{CO}_2$  se deve à estabilidade do CO na superfície do eletrocatalisador  $\text{Au}@Pd/\text{C}$ .

No entanto, um aspecto negativo do eletrocatalisador  $\text{Au}@Pd/\text{C}$  é a forte interação com o etOH (ver Figuras 43a, 43b). Essa interação também será melhor explorada nas seções teóricas e refletirá diretamente no potencial *onset* do  $\text{Au}@Pd/\text{C}$  nos experimentos eletroquímicos. Um último aspecto importante merece destaque. O forte caráter linear da produção da espécie  $\text{CO}_3^{2-}$  na Figura 43a para todos os potenciais analisados para o Pd/C e para o  $\text{Au}@Pd/\text{C}$  (de -0,85V a -0,25V) sugere que a esta formação está relacionada com a seguinte reação:  $\text{CO}_2^{\text{atm}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ , em que  $\text{CO}_2^{\text{atm}}$  é o  $\text{CO}_2$  proveniente do ambiente externo (impureza no experimento). Já o caráter não linear da produção de  $\text{CO}_3^{2-}$  a partir de -0,25V sugere a seguinte reação:  $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$  em que o  $\text{CO}_2$  se refere ao produto obtido pela reação  $\text{CO} + \text{PdO} \rightarrow \text{Pd}^0 + \text{CO}_2$ .

<sup>4</sup> A configuração mais estável da espécie  $\text{CH}_3^{\text{ads}}$  ocorrerá em apenas uma configuração e cujo sítio ativo é o Au.

## 5.2.2 Voltametria cíclica e cronoamperometria

Figura 45 – Experimentos eletroquímicos: cronoamperometria e voltametria cíclica. Para todos os experimentos saturou-se o eletrólito com  $N_2$



(a) a. Curvas cronoamperométricas para os electrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C obtidas durante um período de 1h. O potencial aplicado foi de -0,35V. A solução eletrolítica utilizada foi de 1M de KOH e 1M de etOH. As curvas foram normalizadas por ECSA seguindo o procedimento descrito em ((VIANA; CIAPINA, 2017)). b. Voltametria cíclica com adição de etOH para Au@Pd/C e Pd/C. O intervalo dos potenciais registrados foram de -0,85V a 0,2V. Velocidade de varredura= $10mVs^{-1}$  a  $T=25 C^{\circ}$ . A solução eletrolítica utilizada foi de 1M de KOH e 1M de etOH. As curvas foram normalizadas por ECSA seguindo o procedimento descrito em ((VIANA; CIAPINA, 2017)). c. Voltametria cíclica sem adição de etOH para Au@Pd/C e Pd/C. O intervalo dos potenciais registrados foram de -0,85V a 0,2V. Velocidade de varredura= $10mVs^{-1}$  a  $T=25 C^{\circ}$ . A solução eletrolítica utilizada foi de 1M de KOH. As curvas foram normalizadas por ECSA seguindo o procedimento descrito em ((VIANA; CIAPINA, 2017)).

Fonte: Autoria própria.

(b) a. Curvas cronoamperométricas para os electrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C obtidas durante um período de 1h. O potencial aplicado foi de -0,35V. A solução eletrolítica utilizada foi de 0,5M de KOH e 75mM de etOH. As curvas foram normalizadas por ECSA seguindo o procedimento descrito em ((VIANA; CIAPINA, 2017)). b. Voltametria cíclica com adição de etOH para Au@Pd/C e Pd/C. O intervalo dos potenciais registrados foram de -0,85V a 0,2V. Velocidade de varredura= $10mVs^{-1}$  a  $T=25 C^{\circ}$ . A solução eletrolítica utilizada foi de 0,5M de KOH e 75mM de etOH. As curvas foram normalizadas por ECSA seguindo o procedimento descrito em ((VIANA; CIAPINA, 2017)). c. Voltametria cíclica sem adição de etOH para Au@Pd/C e Pd/C. O intervalo dos potenciais registrados foram de -0,85V a 0,2V. Velocidade de varredura= $10mVs^{-1}$  a  $T=25 C^{\circ}$ . A solução eletrolítica utilizada foi de 0,5M de KOH. As curvas foram normalizadas por ECSA seguindo o procedimento descrito em ((VIANA; CIAPINA, 2017)).

Fonte: Autoria própria.

Resultados: A Figura 45 apresenta os experimentos eletroquímicos realizados em meio alcalino cujo eletrólito é KOH. As curvas foram normalizadas por ECSA (área relacionada ao pico de redução  $\text{PdO}_x$  nas Figuras 45aC e 45bc<sup>5</sup>) (VIANA; CIAPINA, 2017). Os experimentos eletroquímicos da Figura 45a foram realizados em concentração de 1M de KOH e 1M de etOH, enquanto que os experimentos eletroquímicos presentes na Figura 45b foram realizados em concentração de 0,5M de KOH e 75mM de etOH. Os intervalos registrados foram de -0,8V a 0,2V para os experimentos de voltametria cíclica, enquanto que para os experimentos de cronoamperometria o potencial foi fixado em -0,35V durante um intervalo de tempo de 1h.

Em relação aos experimentos de cronoamperometria, Figura 45aa. e Figura 45ba., nota-se um decaimento da densidade de corrente mais acentuado para Au@Pd/C nos primeiros 1740s, no entanto, Au@Pd/C apresentou maior estabilidade durante todo intervalo de tempo analisado. A partir de 1740s, Au@Pd/C assumi maiores valores de densidade de corrente, conferindo-lhe uma densidade final de corrente superior em relação ao Pd/C. Nota-se que esse resultado independeu da concentração utilizada no experimento de cronoamperometria.

Para as curvas de voltametria cíclica sem adição de etOH, nota-se que para uma concentração de 1M de KOH, Figura 45aC, ocorre um estreitamento da curva nas regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio e dupla camada elétrica para o Au@Pd/C em relação ao Pd/C. Em relação ao Au@Pd/C, nota-se i) uma perda da definição da região de adsorção/dessorção de hidrogênio, mas observa-se também ii) um pico relativamente largo entre -0,2V a 0,05V na varredura anódica. Além disso, iii) observam-se dois picos sobrepostos entre -0,2V e 0V na varredura catódica. Já para Pd/C observa-se uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio definida e um pico mais largo na varredura catódica em aproximadamente -0,25V.

Considerando a concentração de 0,5M de KOH, Figura 45bc observa-se uma inversão em relação à concentração de 1M de KOH. A curva para Pd/C é ligeiramente mais estreita como um todo e o pico na varredura catódica é relativamente menor. Em relação ao Au@Pd/C nota-se agora uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio mais definida e uma melhor definição nos dois picos da varredura catódica. Observa-se que o pico mais largo da varredura catódica no eletrocatalisador Au@Pd/C coincide com o pico da varredura catódica do eletrocatalisador Pd/C.

Em relação à Figura 45aB nota-se que o potencial *onset* para a oxidação do etOH é menor para Pd/C do que para Au@Pd/C. No entanto, Au@Pd//C apre-

<sup>5</sup> Note que o subíndice x é usado, pois, a princípio num experimento eletroquímico diferentes estados de oxidação podem surgir contrastando com os resultados de core level XPS.

sentou maiores densidades de corrente a partir de 0V. Ao considerar a Figura 45bb. nota-se que o potencial *onset* para a oxidação do etOH agora é o mesmo para Pd/C e Au@Pd/C, além disso, Au@Pd/C apresenta agora maiores valores de densidade de corrente a partir de -0,2V.

Discussão dos resultados: Antes de discutir os tópicos levantados acima é importante notar o efeito da diminuição do pH na interface eletrodo/solução para Au@Pd/C conforme observado na seção 5.2.1. À medida que a concentração de KOH e etOH aumentaram (Figura 45a) a curva em c. adquiriu características muito similares a de um eletrodo de Au/C. Sítios de Au tornaram-se disponíveis para Au@Pd/C na concentração de 1M de KOH na presença do campo elétrico gerado pelo potencial aplicado no eletrodo. Esse efeito está associado com a depleção dos estados PdO nas regiões a partir de 15nm de profundidade do eletrodo (ver seção 5.1.4). A acidificação da interface é proporcional à concentração do eletrólito utilizado que por sua vez é proporcional à difusão dessas espécies na superfície do eletrodo de acordo com a 1ª Lei de Fick:

$$-J_E(\vec{x}, t) = D_E \nabla C_E(\vec{x}, t) \quad (5.7)$$

Em que  $J_E(\vec{x}, t)$  representa o fluxo das espécies acidificadas na superfície do eletrodo,  $C_E$  representa a concentração dessas mesmas espécies e  $D_E$  representa o coeficiente de difusão dessas mesmas espécies.

É importante notar que embora tivesse ocorrido a depleção de átomos de Pd na superfície, com uma intensidade maior para a concentração de 1M de KOH, os processos oxidativos do etanol aconteceram com os átomos de Pd, uma vez que para uma estrutura completamente oposta a estudada por nós: Pd<sub>core</sub>@Au<sub>shell</sub> os átomos de Pd migraram para a superfície da nanopartícula e interagiram com a espécie reagente CO. Isso demonstra a habilidade dos átomos de Pd em reconstruir superfícies através da sua elevada energia de segregação. Esses resultados estão de acordo com os autores (DEPLANCHE et al., 2012; RENJITH; LAKSHMINARAYANAN, 2015; MAMATKULOV et al., 2019).

O melhor atividade catalítica do Au@Pd/C em relação ao Pd/C para os experimentos de cronoamperometria pode ser explicado através dos resultados da seção 5.2.1. A baixa formação de CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> no potencial de -0,35V limita o bloqueio dos sítios ativos do Pd pelos íons acetatos (MA et al., 2018). É interessante notar que em -0,35V o eletrocatalisador Pd/C apresenta a maior produção de dióxido de carbono<sup>6</sup>, no entanto, essa produção não é significativa ao ponto de gerar maiores

<sup>6</sup> Apesar da espécie CO<sub>L</sub> não ter sido observada na superfície do Pd/C, a produção de CO<sub>2</sub> se deu

valores de densidade de corrente (comparando com Au@Pd/C). Embora os resultados na seção 5.2.1 tenham sido realizados para uma concentração de 1M de KOH e 1M de etOH, a Figura 45 sugere que os produtos de oxidação do etanol são os mesmos para a concentração de 0,5M de KOH e 75mM de etOH, logo, a discussão sobre o efeito do bloqueio dos sítios ativos de Pd pela produção de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  é válido para os dois experimentos de cronoamperometria.

É interessante notar que essa discussão difere da realizada por (SILVA et al., 2019b). Eles atribuem a melhor atividade catalítica da estrutura Au@Pd/C à tolerância de formação de espécies intermediárias. No entanto, a discussão é a mesma no que diz respeito à queda inicial na densidade de corrente: elevada adsorção da espécie  $\text{CH}_3\text{CO}$  nos sítios ativos do Pd (ver Figura 41). Inclusive, esse resultado será justificado nas seções teóricas e mostrará que de fato a queda acentuada para Au@Pd/C se deve ao maior valor de  $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$  na superfície do shell de Pd.

Em relação ao experimento de voltametria cíclica em 1M de KOH sem adição de etOH i) nota-se uma perda de definição na região de adsorção e dessorção de hidrogênio e na região de dupla camada elétrica. Isso se deve à depleção dos átomos de Pd do shell mencionados anteriormente. Uma vez que os átomos de Au estão expostos e seu caráter nobre (subcamada d completamente preenchida) é evidente, o efeito anticorrosivo é proeminente nesse material, inibindo a maioria dos processos de adsorção em sua superfície.

ii) O pico relativamente largo entre -0,2V e 0,05V na varredura anódica é atribuído principalmente a formação do estado AuO, embora exista também a formação dos estados PdO (convolução dos estados AuO e PdO). iii) Na varredura catódica observam-se dois picos sobrepostos entre -0,2V e 0,05V que são atribuídos aos processos de redução  $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}^0$  e  $\text{AuO} \rightarrow \text{Au}^0$  (RENJITH; LAKSHMINARAYANAN, 2015).

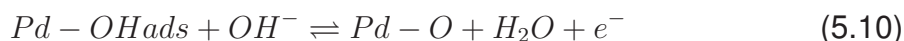
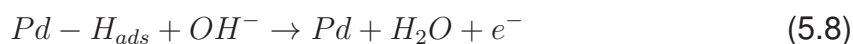
Ainda em relação ao experimento de voltametria cíclica em 1M de KOH sem adição de etOH nota-se que para Pd/C a região de adsorção/dessorção de hidrogênio é bem definida. O processo de dessorção de hidrogênio ocorre na varredura anódica para baixos potenciais aplicados. Embora exista um aumento na densidade de corrente na região de dupla camada elétrica para Pd/C de tal maneira que não é possível identificar os picos presentes sabe-se que nessa região ocorre-se primeiro a adsorção de espécies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  e para potenciais mais altos a oxidação dessa espécie adsorvida para  $\text{O}_{\text{ads}}$ . De acordo com o autor (SILVA et al., 2019b),

---

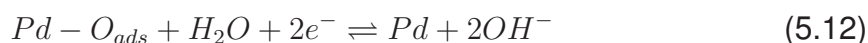
provavelmente pelo mecanismo de Eley-Rideal (HIRVI et al., 2010).



essas reações podem expressas da seguinte maneira:



O pico na varredura catódica em aproximadamente -0,2V é associado à redução do PdO:



É importante observar que o processo descrito acima também é válido para Au@Pd/C em 1M de KOH (embora a acidificação da interface eletrodo/solução tenha limitado essas reações).

Em relação à oxidação do etOH em 1M de KOH nota-se que (de acordo com a seção 5.2.1) o potencial *onset* de oxidação do etOH é menor para Pd/C do que para Au@Pd/C. Isso porque as moléculas de etOH se adsorveram fortemente nos sítivos ativos do Au@Pd/C (ver Figura 43b) (esse resultado também será reiterado nas seções teóricas). A melhor atividade catalítica do eletrocatalisador Pd/C até 0V se deve à formação das espécies  $CH_3COO^-$  e  $CO_2$ . No entanto, após o potencial de 0V, o desempenho de Au@Pd/C aumenta em relação ao Pd/C, conferindo ao Au@Pd/C um maior valor de densidade de corrente de pico.

Claramente a adsorção de etanol suprime a região de adsorção/dessorção de hidrogênio para ambos eletrocatalisadores. A presença dos estados Pd-OH e PdO formados pelo método de síntese empregado e pela presença de  $OH^-$  no meio auxiliam na oxidação do etanol para Pd/C até 0V. No entanto, nota-se que entre -0,2V e 0,05V a razão  $CO_2/CH_3COO^-$  diminui para Pd/C (ver Figura 44). Já o aumento na atividade catalítica do Au@Pd/C a partir de 0V se deve ao aumento na razão  $CO_2/CH_3COO^-$  a partir de -0,2V. Nas seções teóricas esse resultado será amplamente discutido e eles estão de acordo com os autores (DEPLANCHE et al., 2012; RENJITH; LAKSHMINARAYANAN, 2015; MAMATKULOV et al., 2019; SILVA et al., 2019c).

Em relação aos experimentos eletroquímicos em 0,5M de KOH nota-se que o efeito da acidificação do meio é menos pronunciado para Au@Pd/C. De acordo com as seções 5.1.4 e 5.1.5 a quantidade de PdO é menor na profundidade 0nm e a relação sinal ruído é maior nessa mesma profundidade. Além disso, o efeito difusional das espécies acidificadas é menor e quando em contato com o shell de Pd a depleção dos átomos é menor.

Sendo assim, a região de adsorção/dessorção de hidrogênio para Au@Pd/C é similar ao de Pd/C, a curva como um todo é mais larga e nota-se uma formação de espécies Pd-OH e PdO mais intensas. É importante notar que nessa concentração também existe a convolução dos estados AuO e PdO, embora a quantidade de AuO seja menor do que na voltametria em 1M KOH, pois nota-se um pico estreito (redução do estado AuO) convoluído com o pico de redução do estado PdO na varredura catódica.

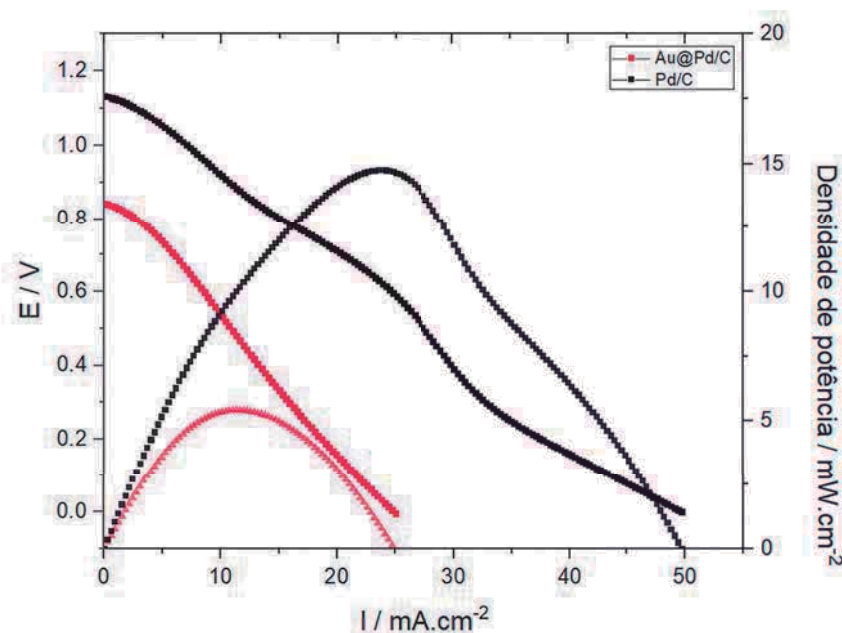
Em relação à voltametria cíclica com adição de 75mM de etOH em 1M de KOH nota-se que a atividade catalítica é aprimorada para Au@Pd/C. É importante destacar e reiterar que os produtos formados são os mesmos que os realizados na seção 5.2.1, ou seja, em 1M de KOH e 1M de etOH. Um outro aspecto que vale destacar é que na concentração de 0,5M de KOH e 75mM de etOH não foi possível realizar a detecção das espécies oxidadas conforme o aparato instrumental utilizado nesta tese.

O potencial *onset* de oxidação do etOH é o mesmo para Au@Pd/C e Pd/C. Embora os produtos de oxidação sejam os mesmos conforme mencionado anteriormente, o momento em que esses produtos surgem (potencial *onset*) para Au@Pd/C é diferente. Como o eletrocatalisador Au@Pd/C "adquiriu características do Pd" na concentração de 0,5M de KOH e 75mM de etOH e o comportamento das curvas voltamétricas para a oxidação do etOH são similares (até 0V para Au@Pd/C e -0,25V para Pd/C) pode-se inferir que a produção de CO<sub>2</sub> para Au@PdC teve seu potencial *onset* diminuído (ver Figura 43a) o que justifica a melhora no potencial *onset*. A diminuição no potencial *onset* para a produção de CO<sub>2</sub> também explica o fato do Au@Pd/C apresentar maiores densidade de corrente que o Pd/C a partir de -0,2V (em contraste com o 0V da concentração de 1M de KOH e 1M de etOH).



### 5.3 Experimentos em DEFC

Figura 46 – Curvas de polarização e densidade de potência para os eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C. Os experimentos foram realizados em uma célula unitária de 5 cm<sup>2</sup> em que o cátodo é composto de Pt<sub>BASF</sub>/C. A temperatura de operação foi de 50°C. A concentração utilizada foi de 1M de KOH e 1M de etOH para todos os eletrocatalisadores. As curvas foram normalizadas pela área do eletrodo.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Potencial de circuito aberto e densidade de potência para os eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C obtidos pelos experimentos em DEFC.

Eletrocatalisador	Potencial de circuito aberto / V	Densidade de potência / mW × cm <sup>-2</sup>
<b>Au@Pd/C</b>	0,83	5,5
<b>Pd/C</b>	1,12	14,9

Fonte: Autoria própria

Resultados: A Figura 46 apresenta as curvas de polarização e densidade de potência para Au@Pd/C e Pd/C. A Tabela 7 sintetiza os principais resultados da Figura 46. O potencial de circuito aberto para Pd/C é maior do que o potencial de circuito aberto do Au@Pd/C. Além disso, Pd/C apresenta o maior valor de densidade de potência.

Geralmente, esse tipo de experimento é explicado em termos da temperatura de operação, energia de ativação, resistência ôhmica, procedimentos de

normalização, regime difusional, concentração do combustível e o tipo de eletrólito (AZAM et al., 2019; SOUZA et al., 2018; AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016).

Um dos diferenciais desta tese (de acordo com nosso conhecimento) é mostrar a composição atômica dos eletrodos (ex situ) em função da profundidade de tal maneira a fornecer maiores possibilidades de interpretação dos resultados de CaC.

Discussão dos resultados: O baixo desempenho do Au@Pd/C para experimentos em CaC, em particular DEFC, pode ser explicado objetivamente com base nos resultados das seções 5.1.5, 5.1.4 e 5.2.2.

Como a concentração utilizada neste experimento de DEFC é o mesmo que na 5.2.2 pode-se inferir que o efeito da acidificação na superfície do eletrodo é similar àquela que foi descrita anteriormente. Pode-se inferir portanto que a partir de 15nm de profundidade o efeito sinérgico entre os átomos de Au e o estado PdO juntamente com as espécies acidificadas causam depleções dos átomos de Pd e, portanto, o eletrodo Au@Pd/C possui características de um eletrodo Au/C<sup>7</sup>

Um outro aspecto importante no baixo desempenho relativo do Au@Pd/C é a elevada adsorção das moléculas de etOH na superfície. Isso implica numa diminuição de espécies etOH oxidadas e, portanto, numa diminuição de trabalho elétrico fornecido pela CaC. Apesar do baixo desempenho do Au@Pd/C em termos de geração de energia elétrica, esse mesmo eletrocatalisador poderia ser usado com a finalidade de gerar espécies com alto valor agregado, por exemplo, seletividade para um determinado produto, logo, não se deve excluir a possibilidade futura de se utilizar o eletrocatalisador Au@Pd/C em CaC. Além disso, promover uma maior estabilidade dessa estrutura core-shell em meio ácido é imprescindível para que ela aumente seu desempenho, uma vez que a questão da acidificação da interface em meio alcalino será resolvida.

Da mesma maneira que não houve um efeito significativo da depleção dos átomos de Pd no eletrocatalisador Pd/C<sup>8</sup> durante os experimentos eletroquímicos, neste experimento de DEFC também não houve. Sendo assim, os estados Pd<sup>0</sup> e PdO podem atuar na oxidação do etanol produzindo CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> e CO<sub>2</sub>. É interessante notar o efeito bifuncional neste contexto. Tem-se subsídio na seção 5.1.5 para invocá-lo. A espécie CO provavelmente sofreu oxidação pelo mecanismo de Eley-Rideal

<sup>7</sup> Embora o eletrodo Au@Pd/C assume características de um eletrodo Au/C ele não se torna um eletrodo Au/C. Os átomos de Pd nas vizinhas dos átomos de Au é que participam das reações com o etanol e seus produtos incompletos de oxidação.

<sup>8</sup> Se houvesse um efeito significativo da depleção de átomos de Pd outros átomos de Pd participariam das reações químicas e, portanto, não faria diferença se houve ou não depleção dos átomos de Pd na estrutura Pd/C.

em Pd/C, porém numa taxa de oxidação bem menor que Au@Pd/C, logo, a reação  $PdO + CO \rightarrow CO_2$  é justificada. E numa taxa ainda maior (em comparação com Au@Pd/C) observou-se a presença de  $CH_3COO^-$  devido à elevada presença de  $OH^-$  no meio e que possibilita a oxidação da espécie  $CH_3CO_{ads}$  através da reação (RUIZ-CAMACHO et al., 2019):



#### 5.4 Cálculos de estrutura eletrônica por DFT

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos por cálculos de estrutura eletrônica via DFT seguindo o método na Figura 22. Num primeiro momento serão apresentadas as estruturas suportadas em carbono otimizadas (com e sem adsorbato). Além disso serão apresentadas as energias de adsorção e ativação (para reações de clivagem da ligação C-C consideradas nesta tese). Ao se discutir as energias de ativação e os estados de transição serão apresentados também os resultados dos clusters não suportados em carbono. Além disso, serão apresentadas também as caracterizações eletrônicas dos clusters metálicos (levando em conta a Teoria do centro da banda-d e o modelo ANG). Será dado um destaque para o estudo da estabilidade do CO nas superfícies dos clusters e também a generalização para outras moléculas (levando em conta a Teoria do orbital molecular e também o modelo ANG com seus desdobramentos mais recentes).

O conceito de cluster utilizado nesta tese segue a definição de (HAMMER; NØRSKOV, 2000): é uma região específica da superfície que interage com os adsorbatos localmente, tal que os átomos mais afastados da superfície não influenciam a interação. Embora o modelo de cluster não seja tão adequado quanto o modelo de *slab*, o custo computacional e alguns resultados que explicam os dados experimentais podem ser obtidos.

Sendo assim, deverá ficar claro para o leitor desta tese que o modelo representando a superfície dos metais são simplificados. Entretanto, a elaboração dos clusters metálicos com a adição do suporte de carbono tornam esses sistemas diferentes dos usualmente empregados na literatura e de fato notar-se-à seu efeito sobre as interações com os adsorbatos.

#### 5.4.1 Otimizações geométricas e energias de adsorção: Um olhar para as interações eletrostáticas

As Figuras 47, 48 e 49 apresentam os clusters otimizados sem e com os adsorbatos para [Au5@Pd2/C]A, [Au5@Pd2/C]B e Pd7/C (estruturas suportadas em carbono). Os adsorbatos estudados foram CO, etOH, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CO, CHCO e CH. A Tabela 8 apresenta as energias de adsorção para todas as estruturas das Figuras 47, 48 e 49. Já a Figura 50 apresenta os maiores valores em módulo da energia de adsorção das espécies CO, etOH, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>3</sub>CO nos clusters metálicos. As energias de adsorção das espécies CHCO e CH serão apresentadas em conjunto com as energias de ativação.

Figura 47 – Estrutura geométrica do cluster  $[Au_5@Pd_2/C]A$  otimizada e otimização desse mesmo cluster com as espécies  $CO$ ,  $etOH$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_3CO$ ,  $CHCO$  e  $CH$  adsorvidos. Esferas amarelas correspondem aos átomos de Au, as azuis átomos de Pd, as vermelhas oxigênio, as brancas hidrogênio e as cinza escuro carbono.

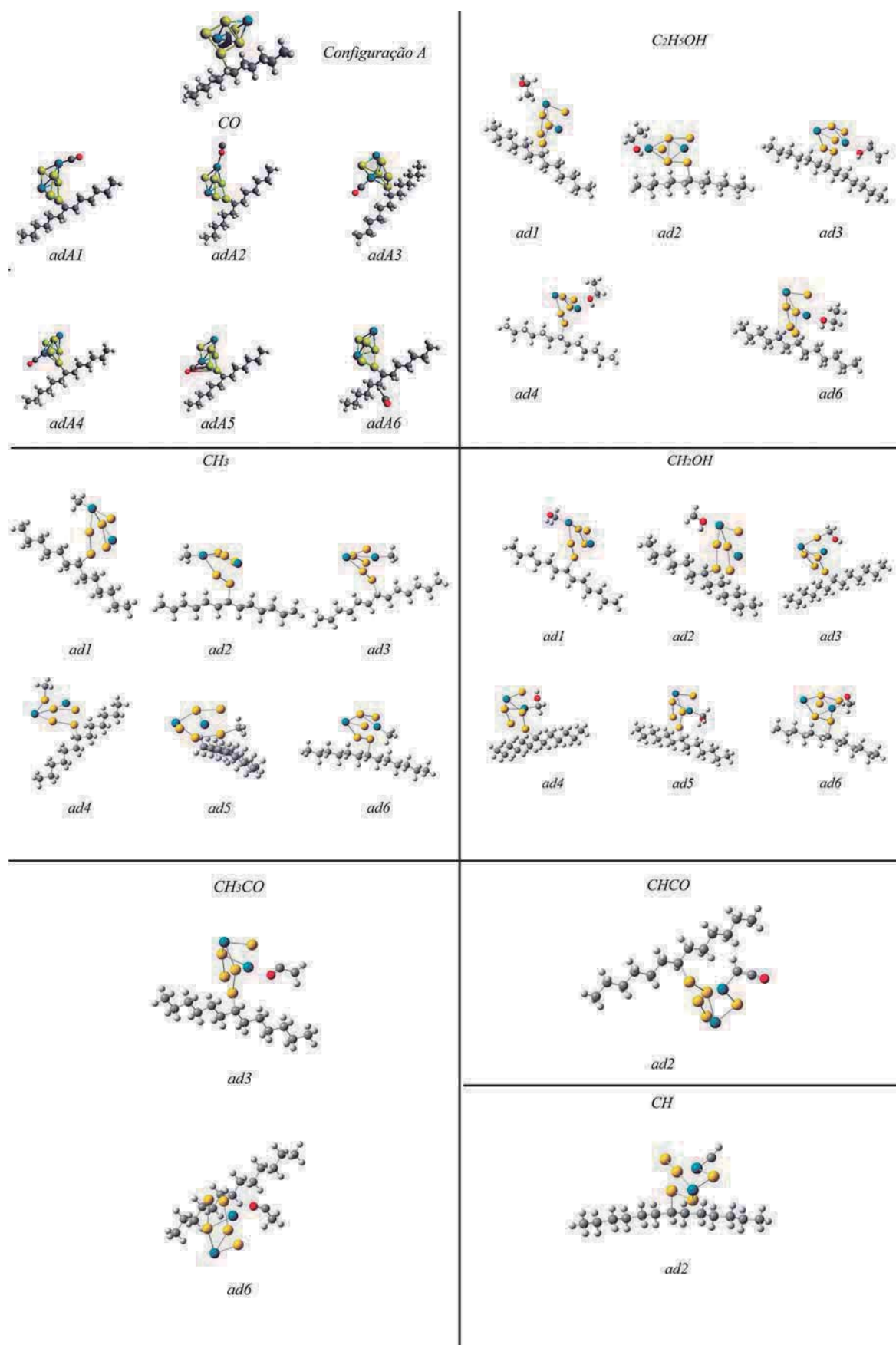


Figura 48 – Estrutura geométrica do cluster  $[Au_5@Pd_2/C]B$  otimizada e otimização desse mesmo cluster com as espécies  $CO$ ,  $etOH$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_3CO$ ,  $CHCO$  e  $CH$  adsorvidos. Esferas amarelas correspondem aos átomos de Au, as azuis átomos de Pd, as vermelhas oxigênio, as brancas hidrogênio e as cinza escuro carbono.

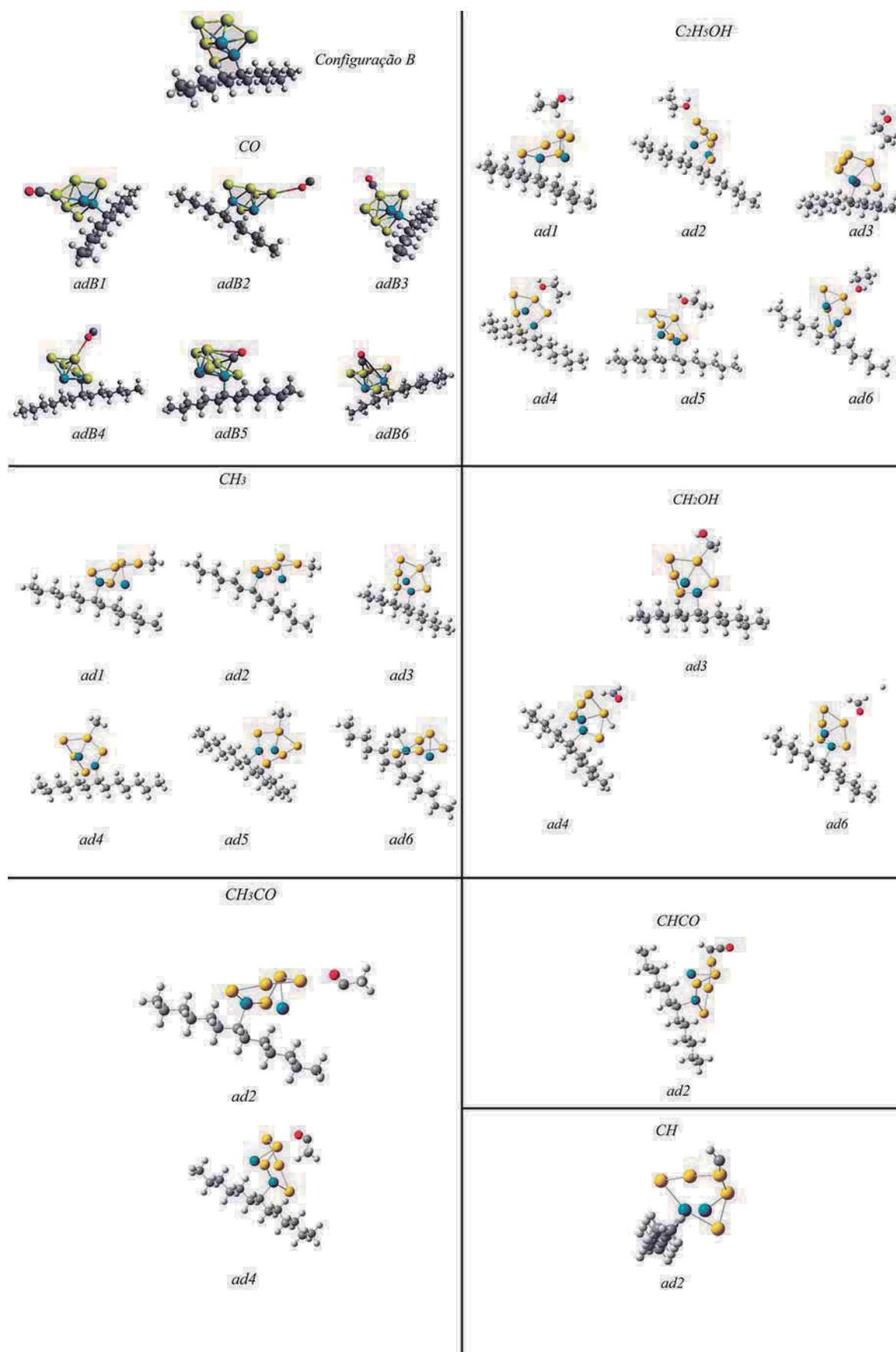




Figura 49 – Estrutura geométrica do cluster Pd7/C otimizada e otimização desse mesmo cluster com as espécies CO, etOH, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CO, CHCO e CH adsorvidos. Esferas amarelas correspondem aos átomos de Au, as azuis átomos de Pd, as vermelhas oxigênio, as brancas hidrogênio e as cinza escuro carbono.

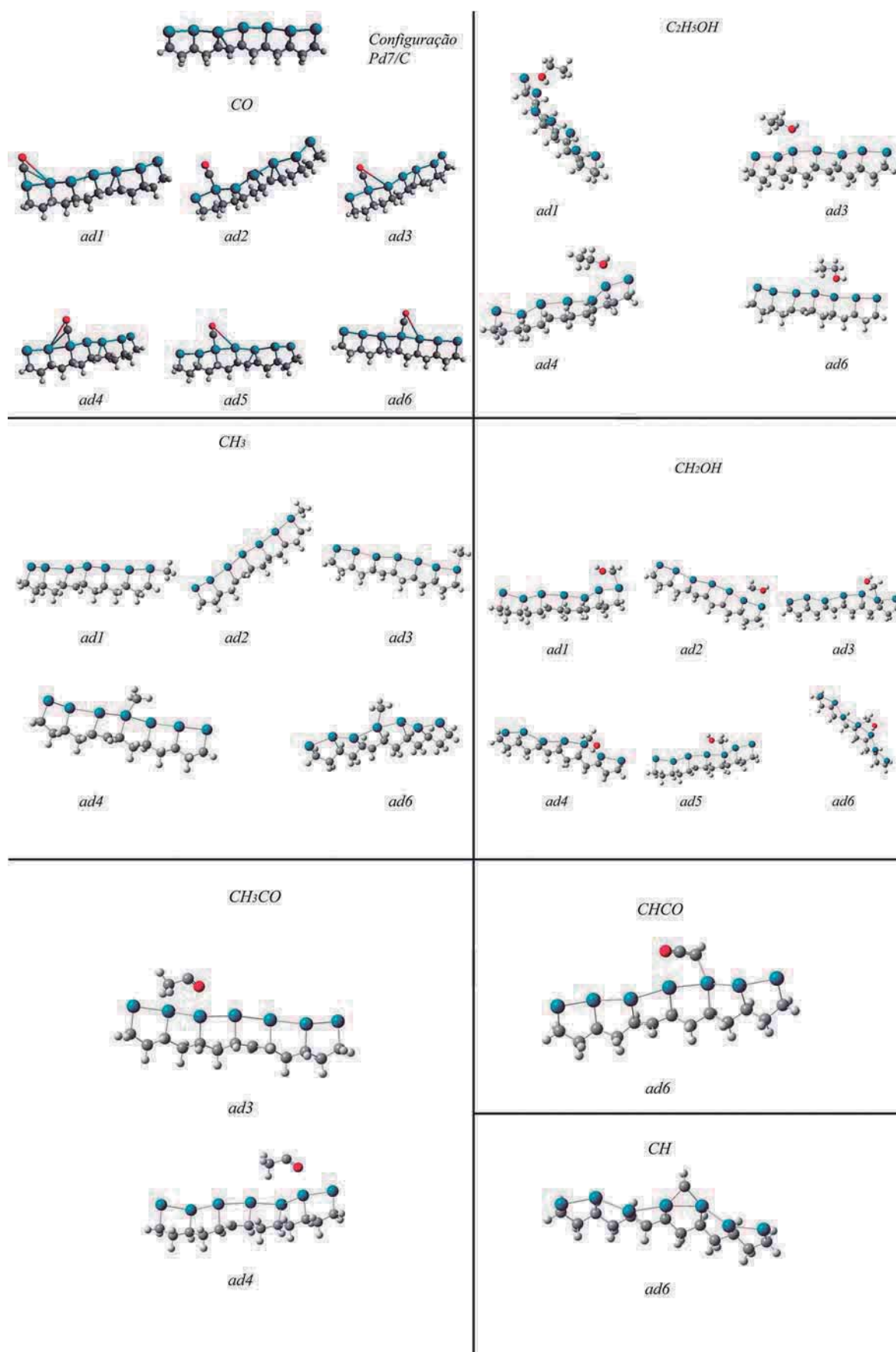


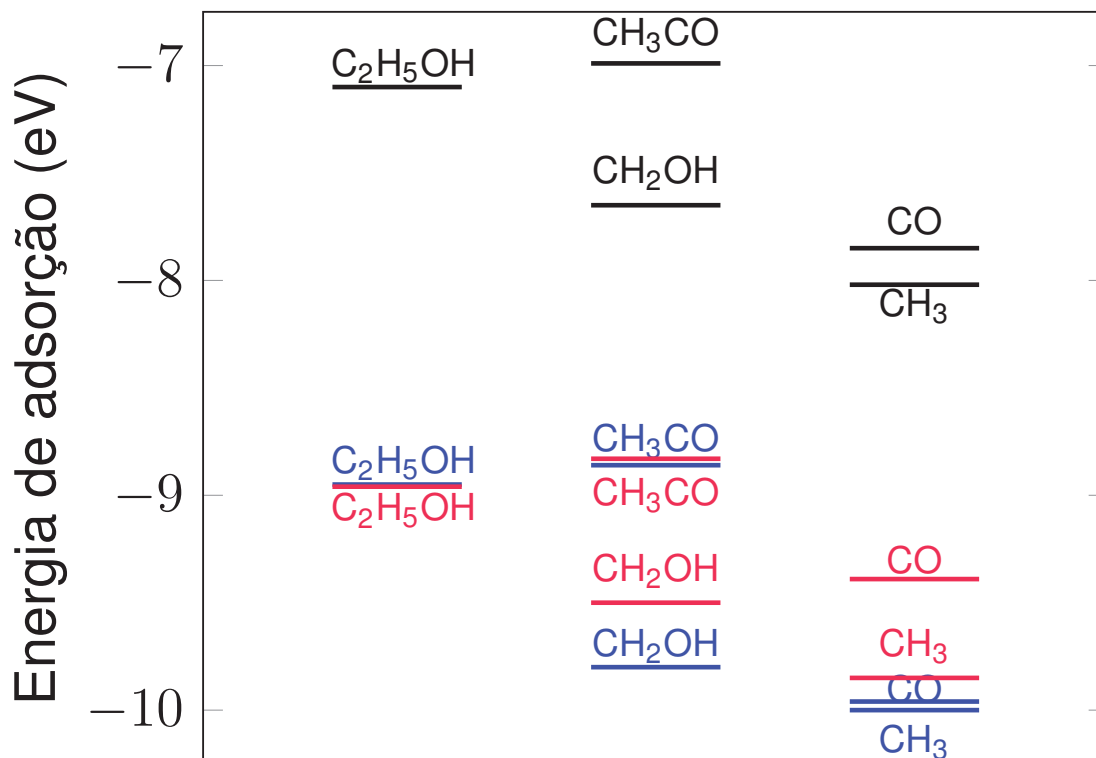


Tabela 8 – Energias de adsorção das moléculas CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>3</sub>CO na superfície dos clusters Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>]A/C, Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>]B/C e Pd<sub>7</sub>/C

Energias de adsorção / eV			
[Configuração]	Au <sub>5</sub> @Pd <sub>2</sub> ]A/C	[Au <sub>5</sub> @Pd <sub>2</sub> ]B/C	Pd <sub>7</sub> /C
CO - ad1	-9,89	-9,07	-7,78
CO - ad2	-8,78	-8,86	-7,56
CO - ad3	-9,96	-9,39	-7,56
CO - ad4	-9,96	-8,87	-7,63
CO - ad5	-9,96	-8,59	-7,62
CO - ad6	—	-9,39	-7,85
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH - ad1	-8,78	-8,78	-7,05
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH - ad2	-8,65	-8,79	-7,08
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH - ad3	-8,95	-8,76	-7,10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH - ad4	-8,79	-8,93	-7,02
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH - ad5	—	-8,96	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH - ad6	-8,95	-8,95	-7,08
CH <sub>3</sub> - ad1	-9,85	-9,85	-8,02
CH <sub>3</sub> - ad2	-9,85	-9,85	-8,02
CH <sub>3</sub> - ad3	-9,78	-9,61	-7,54
CH <sub>3</sub> - ad4	-10,00	-9,61	-7,76
CH <sub>3</sub> - ad5	-8,80	-9,61	—
CH <sub>3</sub> - ad6	-9,79	-8,64	-7,76
CH <sub>2</sub> OH - ad1	-9,80	—	-7,44
CH <sub>2</sub> OH - ad2	-8,99	—	-7,33
CH <sub>2</sub> OH - ad3	-9,64	-9,50	-7,31
CH <sub>2</sub> OH - ad4	-9,76	-9,01	-7,34
CH <sub>2</sub> OH - ad5	-9,77	—	-7,51
CH <sub>2</sub> OH - ad6	-7,58	-7,69	-7,65
CH <sub>3</sub> CO - ad1	—	—	—
CH <sub>3</sub> CO - ad2	—	-8,75	—
CH <sub>3</sub> CO - ad3	-8,86	—	-6,99
CH <sub>3</sub> CO - ad4	—	-8,83	-6,17
CH <sub>3</sub> CO - ad5	—	—	—
CH <sub>3</sub> CO - ad6	-8,84	—	—

— valores que não convergiram. Fonte: Autoria Própria.

Figura 50 – Maiores valores em módulo da energia de adsorção das espécies  $C_2H_5OH$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_3CO$ ,  $CH_3$  e  $CO$  na superfície dos clusters  $[Au_5@Pd_2/C]A$ ,  $[Au_5@Pd_2/C]B$  e  $Pd_7/C$



Fonte: Autoria própria.

Em relação ao cluster metálico Pd7/C nota-se uma cadeia linear de átomos de Pd suportados em carbono. Esse tipo de estrutura é estável e é similar aos resultados obtidos por (BUZZO et al., 2012a) - quando estudaram Pb e Pt suportados em carbono saturados com hidrogênio. Além disso, nota-se que a estrutura do cluster Pd7/C com  $CO_{ads}$  apresentou algumas conformações do tipo ponte e esse resultado também está de acordo com o autor (FAN et al., 2017) - quando estudaram a adsorção de CO por nanoligas de Pd-Ir. Apesar das conformações de ponte terem ocorrido com maior frequência em Pd7/C com  $CO_{ads}$ , observa-se que a adsorção de CO ocorreu pelo átomo de carbono (numa configuração próxima a  $\theta = 90^\circ$ ) para todos os sítios analisados (PEREIRA; MIRANDA, 2014; PÉREZ; RIBADENEIRA, 2017).

A estrutura Pd7/C +  $etOH_{ads}$  é tal que a molécula tende a se adsorver pelo átomo de oxigênio, conforme (PEREIRA; MIRANDA, 2014) também observa. No entanto, o mesmo autor (PEREIRA; MIRANDA, 2014) observa que a molécula  $CH_3CO_{ads}$  tende a se adsorver pelo átomo de carbono, mas observou-se que a

molécula se adsorveu pelo átomo de carbono apenas na configura ad3, enquanto que na configuração ad4 a molécula se adsorveu paralelamente à superfície metálica.

Geralmente a espécie  $\text{CH}_2\text{OH}$  não é relevante no estudo da oxidação do etanol, no entanto, sua formação oriunda da oxidação parcial do etOH é possível. Sendo assim, foi considerada sua análise entre os adsorbatos considerados nesta tese. Nota-se uma tendência de adsorção paralela dessa espécie com a superfície do cluster metálico.

Já as espécies  $\text{CHCO}$ ,  $\text{CH}$  e  $\text{CH}_3$  se adsorveram pelo átomo de carbono. Esses resultados seguem (PÉREZ; RIBADENEIRA, 2017) no que se refere ao  $\text{CH}$  e  $\text{CHCO}$ , no entanto, observou-se que para  $\text{CHCO}_{\text{ads}}$  a  $d_{\text{Pd-CH}} > d_{\text{Pd-CO}}$  e esse resultado é inverso do que foi obtido por (PÉREZ; RIBADENEIRA, 2017). Em que  $d_{\text{Pd-CH}}$  se refere ao comprimento da ligação do átomo de Pd com o C da ligação CH da molécula  $\text{CHCO}_{\text{ads}}$ . Analogamente,  $d_{\text{Pd-CO}}$  se refere ao comprimento da ligação do átomo de Pd com o C da ligação CO da molécula  $\text{CHCO}_{\text{ads}}$ .

Em relação às estruturas dos clusters  $[\text{Au}_5@ \text{Pd}_2/\text{C}] \text{A}$  e  $[\text{Au}_5@ \text{Pd}_2/\text{C}] \text{B}$  nota-se uma conformação diferente em relação ao Pd7/C. As condições iniciais para a otimização geométrica dos clusters à base de Au foram diferentes das condições iniciais utilizadas para Pd7/C, mas as estruturas foram otimizadas com sucesso. A ideia principal das configurações  $[\text{Au}_5@ \text{Pd}_2/\text{C}] \text{A}$  e  $[\text{Au}_5@ \text{Pd}_2/\text{C}] \text{B}$  é simular localmente a interação Au-Pd numa estrutura core-shell que irá interagir nessa mesma região com os adsorbatos propostos nesta tese. É importante destacar, no entanto, que não pretende-se verificar o comportamento mais amplo de uma estrutura core-shell modelada via DFT. Por exemplo, não pretende-se estudar em que momento o cluster adquire de fato um comportamento de estrutura core-shell, ou calcular as energias de segregação etc.

Analisando os adsorbatos no cluster  $[\text{Au}_5@ \text{Pd}_2/\text{C}] \text{A}$ , nota-se que a adsorção do CO é similar à adsorção no cluster Pd7/C, ou seja, o ângulo  $\theta_{M-C-O}$  é igual a  $90^\circ$  em que  $M$  representa a superfície na qual encontra-se o metal Pd ou Au interagindo com o CO. Além disso, a configuração adA5 apresenta uma ligação do CO do tipo ponte e a configuração adA2 ocorre com o oxigênio do CO interagindo com o átomo de Pd. Nota-se na configuração adA6 uma adsorção do CO no próprio suporte de carbono. Em relação à adsorção do etOH no cluster  $[\text{Au}_5@ \text{Pd}_2/\text{C}] \text{A}$ , nota-se que com exceção da configuração ad1 todas as adsorções ocorreram com o oxigênio interagindo com os átomos de Pd. As adsorções do  $\text{CH}_3$  ocorreram preferencialmente pelos sítios de Pd, com exceção do das configurações ad4 e ad5, em que os átomos de carbono da molécula  $\text{CH}_3$  interagem com o metal Au.

As adsorções de  $\text{CH}_2\text{OH}$  ocorreram preferencialmente com o átomo de carbono da molécula interagindo com o metal principal, com exceção da configuração ad2. Claramente os átomos de Pd correspondem aos sítios ativos nesse tipo de adsorção, com exceção da configuração ad3. As adsorções envolvendo a molécula  $\text{CH}_3\text{CO}$  ocorreram preferencialmente pela adsorção do átomo de oxigênio com o átomo de Pd. Como a estrutura dos metais não é linear (em comparação com as de Pd7/C) não é possível estabelecer um critério para saber se a molécula  $\text{CH}_3\text{CO}$  está sendo adsorvida paralelamente à superfície. Já as moléculas  $\text{CHCO}$  e  $\text{CH}$  se adsorveram através do átomo de carbono e as mesmas distâncias que foram observadas para Pd7/C também foram observadas para  $[\text{Au}_5@(\text{Pd}_2/\text{C})\text{A}]$ .

É importante destacar que a maioria das adsorções no  $[\text{Au}_5@(\text{Pd}_2/\text{C})\text{A}]$  ocorreram preferencialmente nos sítios de Pd. Isso corrobora com os resultados experimentais em que os átomos de Pd do shell são os responsáveis por interagirem com os adsorbatos. É importante destacar também que as estruturas  $[\text{Au}_5@(\text{Pd}_2/\text{C})\text{A}]$  e  $[\text{Au}_5@(\text{Pd}_2/\text{C})\text{B}]$  foram muito similares às estudadas por (ZANTI; PEETERS, 2010) quando considerou clusters do tipo  $\text{Pd}_n\text{Au}_m$  com  $n + m \leq 14$  (porém não suportados em carbono) utilizando DFT com o funcional de troca correlação B3LYP e com o pseudopotencial Lanl2dz.

A estrutura do cluster metálico  $[\text{Au}_5@(\text{Pd}_2)\text{B}]$  é similar a  $[\text{Au}_5@(\text{Pd}_2)\text{A}]$ , porém, com características mais "planares" similar ao observado por (ZANTI; PEETERS, 2010) em que a perda desse caráter se dá no centro dos átomos de Pd. Com exceção do  $\text{CH}_{3\text{ads}}$  configuração ad6, todos os adsorbatos interagiram com os átomos de Au. Embora os resultados da configuração B sejam importantes pois apresentam outros sítios ativos possíveis para a interação com os adsorbatos é importante ter em mente que o conjunto das técnicas experimentais físicas, eletroquímicas e espectroeletróquímicas indicam o shell de Pd como atuante nas interações com os adsorbatos.

Em termos de otimização geométrica com os adsorbatos, observa-se uma adsorção do CO similar à adsorção nos clusters Pd7/C e  $[\text{Au}_5@(\text{Pd}_2/\text{C})\text{A}]$ , ou seja, o ângulo  $\theta_{\text{M}-\text{C}-\text{O}}$  é igual a  $90^\circ$ . Entretanto, as configurações adB2 e adB4 são tais que o átomo de oxigênio é quem participa da interação e as configurações adB6 e adB5 são interações do tipo ponte. Nota-se que a configuração adB6 é a mais estável para a adsorção do CO (dentro as configurações estudadas para  $[\text{Au}_5@(\text{Pd}_2)\text{B}]$ ) e nessa configuração do tipo ponte um átomo de Pd participa da ligação interagindo com o oxigênio do CO.

Como  $[\text{Au}_5@(\text{Pd}_2/\text{C})\text{B}]$  apresenta um forte caráter planar, pode-se discutir as configurações dos adsorbatos nesses termos. A molécula de etOH interagiu

paralelamente à superfície planar do cluster  $[Au_5@Pd_2]B$  em todas as configurações, exceto em ad2. Como as adsorções apresentaram um forte caráter paralelo, não foi possível atribuir essas interações exclusivamente ao oxigênio do etOH. Em relação às interações com as moléculas de  $CH_3$ ,  $CH_2OH$ ,  $CHCO$  e  $CH$  nota-se que todas aconteceram por meio do átomo de carbono. Em relação à adsorção da molécula  $CH_3CO$ , nota-se que na configuração ad2 ela não ocorre paralelamente e que o átomo de oxigênio é que interage com o cluster metálico e na configuração ad4 a adsorção se dá paralelamente.

Agora serão abordados os resultados referentes às energias de adsorção. O primeiro resultado notório é que todas as configurações foram mais estáveis nas superfícies dos clusters  $[Au_5@Pd_2/C]A$  e  $[Au_5@Pd_2/C]B$  em comparação com o cluster  $Pd_7/C$  - conforme a Figura 50 evidência. Segundo, as energias de adsorção são bem maiores em módulo do que geralmente se reporta na literatura. Isso deve ao efeito do suporte de carbono e, principalmente, à metodologia empregada na Figura 22. Como as comparações são feitas relativamente entre os clusters adotados nesta tese, as discussões decorrentes desses resultados são válidas.

Em relação à adsorção de  $CO$ , nota-se que o cluster  $[Au_5@Pd_2/C]A$  apresentou os maiores valores de energia em módulo (com exceção da configuração ad2) em comparação com todas as configurações dos clusters  $[Au_5@Pd_2/C]B$  e  $Pd_7/C$ . É importante destacar que a configuração ad2 do cluster  $[Au_5@Pd_2/C]A$  com  $CO_{ads}$  ocorreu via oxigênio do  $CO$ . Em relação ao cluster  $[Au_5@Pd_2/C]B$ , as duas configurações mais estáveis em relação à adsorção do  $CO$  foram a adB3 e adB6. E na configuração adB6 o átomo de  $Pd$  também está interagindo com a molécula  $CO$ .

A adsorção de etOH sobre as superfícies dos clusters  $[Au_5@Pd_2/C]A$  e  $[Au_5@Pd_2/C]B$  foram maiores do que no cluster  $Pd_7/C$  para todas as configurações estudadas. Isso explica o baixo potencial *onset* de oxidação no eletrocatalisador  $Au@Pd/C$  em comparação com o eletrocatalisador  $Pd/C$  (ver Figura 45).

Em relação à adsorção da molécula  $CH_3$ , observou-se que todas as configurações foram mais estáveis para  $[Au_5@Pd_2/C]A$  e  $[Au_5@Pd_2/C]B$  do que  $Pd_7/C$ . No entanto, é importante reiterar que os valores de energia para  $CH_3^{ads}$  são menores em módulo para todas as configurações quando comparadas com as configurações ad3, ad4 e ad5 da espécie  $CO_{ads}$  no cluster  $[Au_5@Pd_2/C]A$ , com exceção da configuração ad4 do cluster  $[Au_5@Pd_2/C]A$  com  $CH_3^{ads}$  que possui a maior energia de adsorção entre todas as configurações e espécies estudadas cujo sítio ativo é o  $Au$ . Isso reitera que de fato a espécie  $CO_L^{ads}$  é a responsável pela produção de  $CO_2$  conforme discutido na seção 5.2.1.

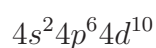
Todas as espécies  $\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ads}}$  e  $\text{CH}_3\text{CO}^{\text{ads}}$  foram mais estáveis nas superfícies dos clusters  $[\text{Au}_5@ \text{Pd}_2/\text{C}] \text{A}$  e  $[\text{Au}_5@ \text{Pd}_2/\text{C}] \text{B}$  em comparação com  $\text{Pd}_7/\text{C}$ . O fato da espécie  $\text{CH}_3\text{CO}^{\text{ads}}$  ser mais estável nos clusters  $[\text{Au}_5@ \text{Pd}_2/\text{C}] \text{A}$  e  $[\text{Au}_5@ \text{Pd}_2/\text{C}] \text{B}$  sugere uma maior taxa de produção  $\text{CHCO}_{\text{ads}}$  que sendo precursor da quebra da ligação C-C (PÉREZ; RIBADENEIRA, 2017) irá produzir as espécies  $\text{CO}_{\text{L}}^{\text{ads}}$  para serem oxidadas.

Os Teoremas de Hohenberg-Kohn discutidos na seção 3.2.7 indicam a existência de uma energia eletrônica que é funcional, por exemplo, da densidade. No entanto, esses dois teoremas não dão indicativos de como se obter essa energia. Em 1965, através do artigo (KOHN; SHAM, 1965), Kohn e Sham forneceram uma estratégia para calcular a energia eletrônica incluindo os efeitos de correlação eletrônica e o conceito de densidade eletrônica. Através de cálculos de campo auto consistente (*Self Consistent Field*) é possível obter a convergência da densidade  $\rho(\mathbf{r})$  e portanto os orbitais de Kohn-Sham. Os procedimentos para se obter tanto  $\rho(\mathbf{r})$  quanto os orbitais KS estão descritos em (LEWARS, 2011). Uma vez que  $\rho(\mathbf{r})$  e os orbitais *KS* foram obtidos a energia eletrônica do estado de mais baixa energia pode ser resolvida (LEWARS, 2011):

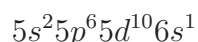
$$E_0 = - \sum_A Z_A \int \frac{\rho_0(r_1)}{r_{1A}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \Psi_1^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \Psi_1^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (5.14)$$

O primeiro termo se refere à energia potencial entre a nuvem de elétrons e todos os núcleos A. O sistema considerado nessa expressão é a de camada fechada (2n elétrons - quantidade par). O segundo termo é a energia cinética eletrônica do sistema de referência não interagente.  $\Psi_1^{KS}(1)$  é o orbital de KS espacial (simplificação do spin orbital de KS após aplicações das regras de Slater-Condon (LEWARS, 2011)). O terceiro termo é a repulsão eletrostática clássica e o quarto termo se refere à energia de troca-correlação que por sua vez é obtida por meio de aproximações conforme discutiu-se na seção 3.2.7. Uma vez que a energia eletrônica é obtida, as propriedades eletrônicas e físicas de interesse também podem ser obtidas.

Os átomos metálicos dos clusters foram otimizados utilizando o conjunto de base Lanl2DZ. Os 18 elétrons de valência relativos aos átomos de Pd



e os 19 relativos aos átomos de Au



são considerados explicitamente através de um conjunto de base de valência separada e polarizada (*Split Valence Polarized Basis Set*). Já os elétrons mais próximos do núcleo são modelados por um potencial efetivo com correções relativísticas (ZANTI; PEETERS, 2010).

Apesar de um sistema de cluster apresentar diversos "mínimos relacionados aos estados eletrônicos" (*low-lying electronic states*) que por sua vez significa uma sensibilidade relacionada à estrutura da geometria inicial<sup>9</sup> as estruturas geométricas presentes nas Figuras 47, 48 e 49 são similares às obtidas por (ZANTI; PEETERS, 2010).

A similaridade entre as estruturas observadas com as reportadas por (ZANTI; PEETERS, 2010) se refere ao fato de que um cluster de Pd<sub>7</sub> sem estar suportado numa estrutura de carbono (conforme veremos nas seções adiante) possui um caráter 3-D forte, ou seja, possui uma enorme tendência de ter uma conformação "solta" no espaço conforme (NAVA; SIERKA; AHLRICHS, 2003) também observa. Obviamente, na estrutura Pd<sub>7</sub>/C isso não se observou. O suporte de carbono possibilita que a estrutura linear de átomos de Pd seja estável na superfície do suporte de carbono.<sup>10</sup>

No entanto, nos clusters [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]A e [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]B o caráter tridimensional dos átomos de Pd torna-se presente na região de centro de massa referente aos átomos de Pd, enquanto que os átomos de Au tendem a uma configuração planar, ou seja, 2-D. Esses dois comportamentos distintos são evidentes e reportados por (ZANTI; PEETERS, 2010). É interessante observar que a estrutura [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]B possui um caráter mais planar que [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]A, ou seja, a influência dos átomos de Au na estrutura geométrica é maior na estrutura [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]B. Isso significa que os átomos de Au estão mais expostos na estrutura [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]B do que na estrutura [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]A. Já na estrutura [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]A, a conformação "solta" no espaço dos átomos de Pd é maior, logo, os átomos de Pd estão mais expostos para reagir com os adsorbatos, o que corresponde uma situação mais próxima dos resultados experimentais obtidos nesta tese. Ademais, na estrutura [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]B um átomo de Pd está interagindo diretamente com o suporte e, portanto, limitando a quantidade de sítios ativos de Pd para interagirem com os os adsorbatos.

<sup>9</sup> A estrutura geométrica inicial determina uma superfície de energia potencial dentre várias possíveis.

<sup>10</sup> É importante destacar que a superfície de energia potencial mínima na qual a cadeia linear de átomos de Pd encontra-se sobre o suporte de carbono não é necessariamente a única configuração geométrica estável



A diferença nas estruturas [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]A e [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]B pode ser atribuída à chamada distorção de Jahn-Teller conforme os autores (ZANTI; PEETERS, 2010; NAVA; SIERKA; AHLRICHS, 2003) observam. Esse efeito pode ser entendido com base no Teorema publicado por Jahn e Teller em 1937:

*“Todo sistema molecular não linear em um estado eletrônico degenerado será instável e sofrerá distorção para formar um sistema de baixa simetria e baixa energia com efeito de remoção da degenerescência”* (JUDD, 1989).

Isso significa que os dois clusters não apresentaram degenerescência com respeito à energia eletrônica do estado fundamental devido à modificação estrutural aparente nas duas estruturas [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]A e [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C]B.

Uma vez que as adsorções de CO nos clusters suportados em carbono possuem uma enorme importância na formação de CO<sub>2</sub> e na clivagem da ligação C-C será dado um destaque para esse tipo de interação daqui em diante. Sendo assim, em relação à adsorção da molécula de CO nos três clusters metálicos, notou-se que os átomos de carbono do CO eram os responsáveis por interagirem diretamente com a superfície metálica. Para compreender em quais regiões do cluster a interação foi maior e quais os efeitos do potencial eletrostático nessas interações, foram utilizadas duas técnicas investigativas: Indicador da Região de Interação (IRI - *Interaction Region Indicator*) e o Potencial Eletrostático Molecular (MEP - *Molecular Electrostatic Potential*) (LU; CHEN, 2012).

O parâmetro IRI é definido como:

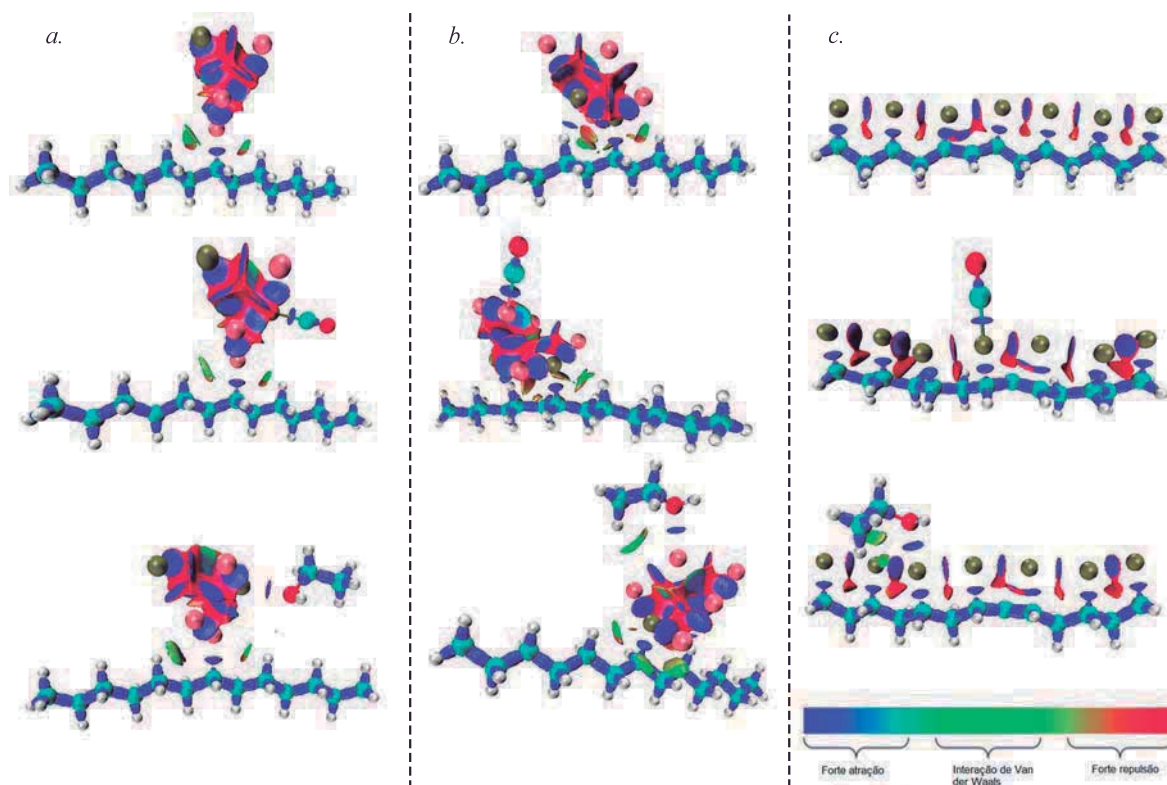
$$IRI = [\rho(r)]^a / (|\nabla\rho| + b) \quad (5.15)$$

A técnica IRI é capaz de fornecer as regiões de formação de ligações químicas bem como as regiões onde a interação é fraca. Já o potencial eletrostático nos fornece regiões onde o potencial eletrostático é negativo (vermelho) e positivo (azul).

As Figuras 51 e 52 indicam os resultados obtidos por IRI e MEP respectivamente.

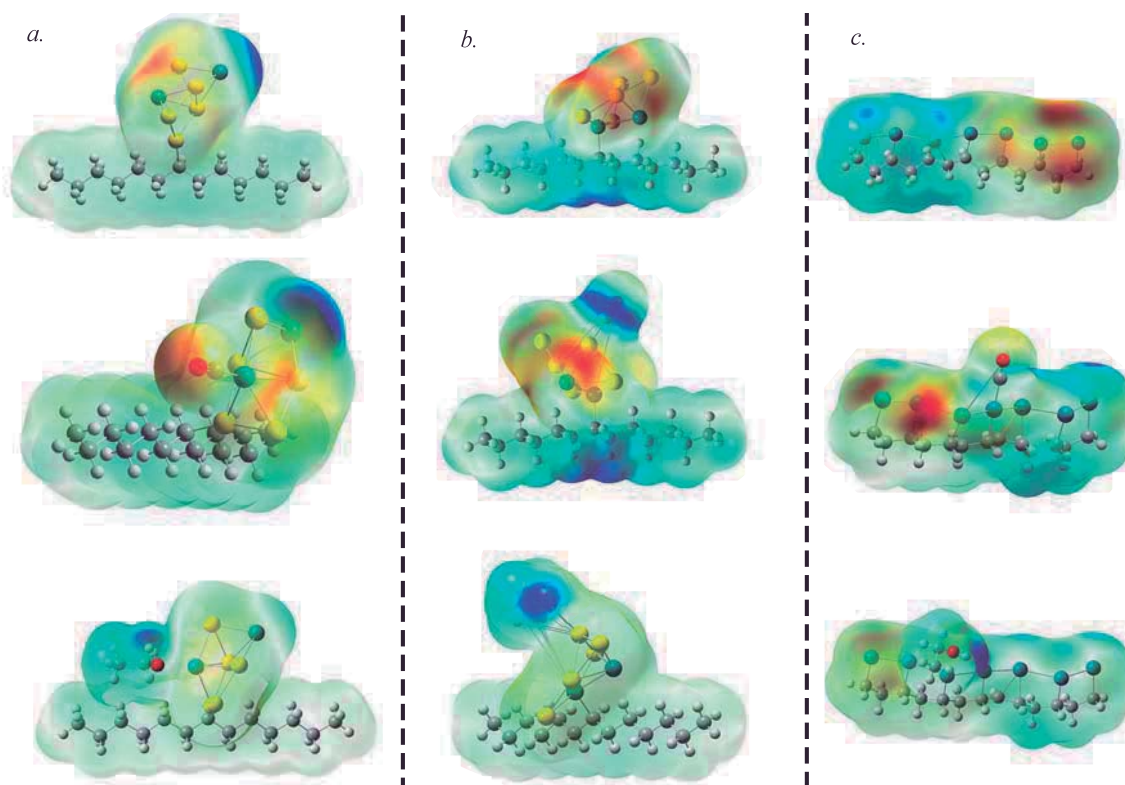
Os resultados obtidos por IRI mostram que tanto o CO quanto o etOH interagem fortemente com a superfície dos clusters. Esses resultados obviamente não são sensíveis o suficiente para diferenciar qual interação é mais forte entre os clusters estudados, no entanto, eles são importantes para indicar quais interações são fortes entre um determinado cluster e a molécula (neste caso CO e etOH). Além disso, esses resultados reiteram o fato de que o CO interage fortemente com sítios

Figura 51 – Representação das regiões de forte interação (azul) e fracas interações (vermelho) por meio de isosuperfícies. As esferas verde musgo representam os átomos de Pd, rosa representam os de Au, azul claro C, branco H e vermelho O. A coluna a. se refere ao cluster  $[Au5@Pd2/C]A$  e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. A coluna b. se refere ao cluster  $[Au5@Pd2/C]B$  e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. A coluna c. se refere ao cluster Pd7/C e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. As estruturas com CO e etOH são as mais estáveis dentre as estudadas.



Fonte: Autoria própria.

Figura 52 – Isosuperfícies representando os potenciais eletrostáticos positivos (azul) e negativos (vermelho). As cores dos clusters são iguais às das estruturas das Figuras 47, 48 e 49. A coluna a. se refere ao cluster  $[\text{Au}_5@Pd_2/C]A$  e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. A coluna b. se refere ao cluster  $[\text{Au}_5@Pd_2/C]B$  e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. A coluna c. se refere ao cluster Pd7/C e representa a estrutura geométrica otimizada, estrutura otimizada com CO e estrutura otimizada com etOH de cima para baixo. As estruturas com CO e etOH são as mais estáveis dentre as estudadas.



Fonte: Autoria própria.

de Pd no cluster  $[Au_5@Pd_2/C]A$  ao passo que servirá de base para a compreensão do por quê ele é mais estável nesse cluster do que nos outros (seções adiante). Esses resultados também reiteram o fato de que a interação do etOH com os clusters a base de Au são fortes.

Já os resultados obtidos por MEP mostram que  $[Au_5@Pd_2/C]A$  apresenta um possível transporte de  $e^-$  da região azul para a vermelha, sendo que o suporte de carbono não interfere nesse sentido. Já a adsorção da molécula de CO nesse mesmo cluster revela um transporte de  $e^-$  em direção ao O do CO em que o principal doador de  $e^-$  é o Pd não participante da interação. De fato, como O é extremamente eletronegativo, ele possui uma tendência em atrair  $e^-$  para si. É interessante observar que a configuração adA2 referente à adsorção de CO no cluster  $[Au_5@Pd_2/C]A$  ocorreu via interação do oxigênio do CO com o sítio de Pd. Como essa interação não se deu pelo par de elétrons solitários do carbono, a interação foi a mais fraca dentre as configuração estudadas. Mas vale lembrar que ainda assim essa energia de adsorção foi muito superior em relação à estrutura Pd7/C.

Em relação às adsorções do CO em  $[Au_5@Pd_2/C]B$ , notaram-se duas configurações que ocorreram via átomo de oxigênio: adB2 e adB4. Essa maior frequência de interação entre átomos de oxigênio do CO com a superfície metálica cujos sítios ativos é o Au se dá possivelmente pela não aplicação da regra dos 18 elétrons ao Au, uma vez que o Z do Au é ímpar e considera-se um par de elétrons interagentes do CO. No entanto, as duas configurações mais estáveis, adB3 e adB6, se dão pela interação do átomo de C da molécula de CO. Conforme a Figura 52 apresenta claramente, o transporte de  $e^-$  se dá do C do CO para a superfície metálica cujo sítio ativo principal é um átomo de Au. Nota-se também que o suporte de carbono possui uma região de superfície eletrostática positiva.

Uma possível justificativa do por que o transporte de  $e^-$  para o O do CO nesse cluster ser menor do que em  $[Au_5@Pd_2/C]A$  é que o processo de transferência de  $e^-$  entre o C do CO e a superfície do cluster com um sítio ativo de Au é maior e se dá pelo par de elétrons solitários cuja carga formal negativa do átomo de carbono da molécula CO faz com que o átomo de carbono seja o principal doador de elétrons para a superfície metálica. Além disso, os metais de transição se comportam como eletrófilos, porém, o metal de transição não necessita estar carregado positivamente para atrair o par de elétrons solitários relativo ao átomos de carbono (SCHALLER et al., 2016).

Em relação à adsorção do CO com o Pd7/C nota-se que a configuração mais estável se dá com uma interação do CO com um átomo de Pd central, ou seja, se dá num local em que a influência de potenciais eletrostáticos extremos é

menor. Isso de certa forma é observado no cluster [Au5@Pd2/C]A, uma vez que as isosuperfícies de potenciais eletrostáticos com valores extremos são menores. Esses resultados vão de encontro com (TORMENA; PONTES, 2020) quando o mesmo afirma que regiões eletrônicas mais densas e afastadas da interação com o adsorbato favorecem a adsorção.

Para os clusters Pd7/C e [Au5@Pd2/C]A nota-se que a maioria das interações com o etanol ocorreram via oxigênio, ou seja, essas interações são tais que a interação entre o etanol e a superfície metálica apresenta a maior interação de Coulomb. O autor (FREIRE; KIEJNA; SILVA, 2016) também observa esse efeito para uma série de estruturas de substrato do tipo:

$$L_1/L_2/CFC(111)$$

em que  $L_1, L_2$  e CFC(111) representam diversas combinações entre Pt, Au e Cu. Para a estrutura [Au5@Pd2/C]B a adsorção de etOH foi paralela à superfície do cluster, similar ao que (PEREIRA; MIRANDA, 2014) observa  $\theta \approx 0$ .

De fato, a Figura 52 mostra que as interações das superfícies metálicas com o etOH se dá de tal maneira que a molécula de etOH cede  $e^-$  para o cluster.

É importante frisar que os aspectos de interação mencionados nessa seção se referiram às interações eletrostáticas, porém elas nos dão indícios como as interações ocorrem e não explicam de fato como se dá a interação metal - metal e metal - adsorbato.

#### 5.4.2 Modelo linear BEP-TSS para estimar a clivagem da ligação C-C da espécie CHCO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados relacionados ao precursor da clivagem da ligação C-C associado ao etOH adsorvido nos clusters metálicos. O estudo da clivagem da ligação C-C do etOH não é fácil de ser realizado. Mais de 128 espécies C2 e 21 espécies C1 devem ser consideradas nesse tipo de análise. No entanto, sabe-se que a probabilidade de clivagem da ligação C-C nos primeiros estágios de oxidação do etOH é muito baixa (MIAO et al., 2019). Ao invés disso, o etOH sofre processos de desidrogenação até que a espécie  $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$  torna-se estável na superfície do eletrodo e então posteriormente a clivagem da ligação C-C aconteça (MIAO et al., 2019).

Apesar de a espécie  $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$  ser precursora da quebra da ligação C-C ela também é a principal precursora na formação de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , conforme foi discutido na seção 5.3. Além disso, os autores (MIAO et al., 2019; PÉREZ; RIBADENEIRA, 2017; LI et al., 2010; CHOI; LIU, 2011; DAVDA et al., 2003; COURTOIS et al.,



2014) verificaram que a espécie  $CHCO_{ads}$  é de fato a precursora da ligação C-C. Por conseguinte, esta tese focou-se apenas na reação de clivagem  $CHCO_{ads} \rightarrow CH + CO$ .

Com o intuito de diminuir o custo computacional e ainda assim utilizar um modelo capaz de relacionar a cinética com a termodinâmica de uma dada reação (WANG et al., 2014), utilizou-se um modelo linear de Bronsted-Evans-Polanyi (BEP) específico para estados de transição, doravante, Escala de Estado de Transição (TSS - *Transition State Scaling*). Nesse modelo, as energias dos estados de transição são funções lineares das energias dos produtos ( $\Delta E_P$ ). Originalmente, a relação BEP é tal que a energia de ativação é função linear do calor de reação (WANG et al., 2014). Essas duas relações podem ser entendidas por meio das equações:

$$E_a = \alpha \Delta E + \beta \quad (5.16)$$

$$E_{TS} = \alpha \Delta E_P + \beta \quad (5.17)$$

Em que  $E_a$  é a energia de ativação,  $\Delta E$  é o calor de reação,  $E_{TS}$  é a energia de transição e  $E_P$  é a energia dos produtos.

Nesta tese, adotou-se apenas a equação 5.17 uma vez que o interesse está em calcular a energia dos estados de transição. Uma vez calculada a energia de transição  $E_{TS}$  a energia de ativação é calculada simplesmente como a diferença entre a energia de transição e a energia do reagente, nesse caso a energia de adsorção da espécie CHCO (PÉREZ; RIBADENEIRA, 2017).

Utilizando duas TSS diferentes  $TS = 0,87 \times EP + 1,07$  (FERRIN et al., 2009) e  $TS^* = 0,89 \times EP + 1,1$  (LI et al., 2018), mas que se referem especificamente à clivagem da ligação C-C cujo reagente é CHCO, tem-se a seguinte equação para a energia de ativação  $E_a$ :

$$E_a = E_{TS} - E_{ads}CHCO = [0,87(0,89) \times (E_{CH} + E_{CO} + E_{ads}CH + E_{ads}CO - E_{CHCO}) + 1,07(1,1)] - E_{ads}CHCO \quad (5.18)$$

As energias  $E_{CH}$ ,  $E_{CO}$  e  $E_{CHCO}$  se referem às moléculas nas fases gasosa e sem a interferência das superfícies metálicas. As Tabelas 9 e 10 e a Figura 53 apresentam os resultados obtidos para a reação de clivagem da ligação C-C do

precursor CHCO nas superfícies dos clusters metálicos. Um aspecto notável é que as energias de ativação foram negativas, de tal modo que a cinética da reação nessas superfícies foram favorecidas. Embora esse resultado possa soar estranho, um resultado similar a este foi obtido por (FERRIN et al., 2009) ao estudar a clivagem da ligação C-C em sítios de Re cujo precursor é o CH<sub>2</sub>CO. Isso se dá possivelmente pela limitação dos cálculos envolvendo a Energia de Transição e os processos de otimização geometria dos adsorbatos. No entanto, esse resultado condiz com o fato de que  $\alpha$  é um valor próximo de 1, logo, o estado de transição, em termos de estrutura, é similar ao produto (que possui energia negativa em relação ao reagente), portanto,  $E_P < E_{TS} < E_{CHCO}$  o que implica  $E_A < 0$  (PEREZ; RIBADENEIRA, 2019).

Além disso, sob o ponto de vista termodinâmico, a reação é mais propensa a ocorrer na superfície do cluster [Au5@Pd2/C]A uma vez que o  $\Delta G_{\text{reação}}$  foi menor. As energias  $E_{\text{CHCO}}$ ,  $E_{\text{TS}}$  e  $E_A$  também foram menores na superfície do cluster [Au5@Pd2/C]A. Além disso, os clusters [Au5@Pd2/C]A e [Au5@Pd2/C]B apresentaram os menores valores de  $\Delta G_{\text{reação}}$ , o cluster [Au5@Pd2/C]A apresentou os menores valores de  $E_A$  para a clivagem da ligação C-C do CHCO e juntamente com [Au5@Pd2/C]B apresentaram os menores valores de  $E_{\text{adsCO}}$ . Logo, esses resultados corroboram diretamente com os resultados experimentais obtidos na seção 5.2.1.

Tabela 9 – Energias de adsorção, estados de transição (modelo de BEP),  $TS = 0,87 \times EP + 1,07$  (FERRIN et al., 2009) e ativação da clivagem da ligação C-C para Pd7/C, [Au5@Pd2/C]A e [Au5@Pd2/C]B nas configurações ad2 para os clusters a base de Au e ad6 para Pd7/C.

Cluster metálico	$E_{\text{adsCH}} / \text{eV}$	$E_{\text{adsCO}} / \text{eV}$	$E_{\text{adsCHCO}} / \text{eV}$	$E_{\text{TS}} / \text{eV}$	$E_A / \text{eV}$	$\Delta G_{\text{reação}} / \text{eV}$
Pd7/C	-13,63	-9,20	-13,80	-16,09	-2,28	-5,92
(Au5@Pd2/C)A	-15,44	-10,14	-15,90	-18,48	-2,57	-6,56
(Au5@Pd2/C)B	-14,80	-10,22	-15,84	-17,99	-2,14	-6,06

Fonte: Autoria própria

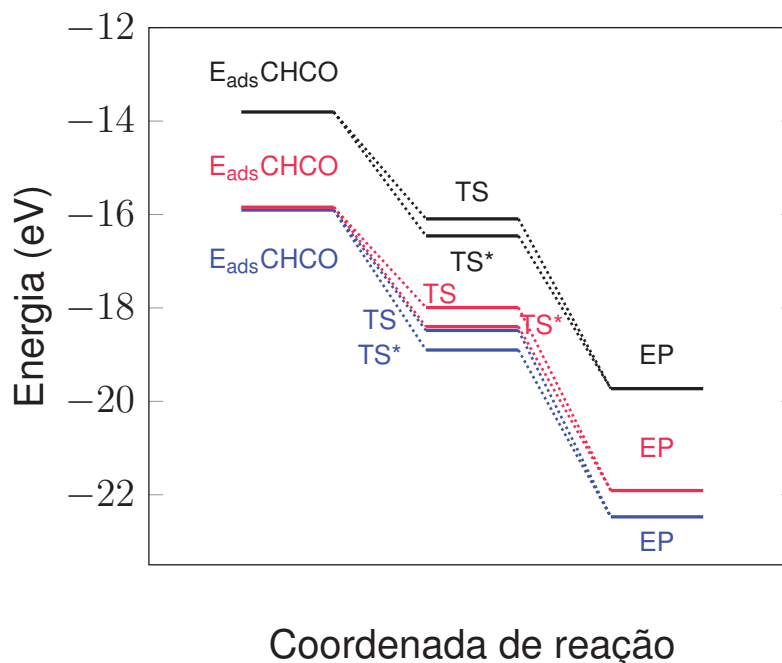
Tabela 10 – Energias dos estados de transição (modelo de BEP),  $TS^* = 0,89 \times EP + 1,1$  (LI et al., 2018) e ativação da clivagem da ligação C-C para Pd7/C, [Au5@Pd2/C]A e [Au5@Pd2/C]B nas configurações ad2 para os clusters a base de Au e ad6 para Pd7/C.

Cluster metálico	$E_{\text{TS}^*} / \text{eV}$	$E_A / \text{eV}$
Pd7/C	-16,45	-2,65
(Au5@Pd2/C)A	-18,90	-2,99
(Au5@Pd2/C)B	-18,40	-2,55

Fonte: Autoria própria



Figura 53 – Diagrama de níveis em função da coordenada de reação para os clusters Pd7/C, [Au5@Pd2/C]A e [Au5@Pd2/C]B. Os estados de transição foram calculados pelo método BEP.  $TS = 0,87 \times EP + 1,07$  (FERRIN et al., 2009) e  $TS^* = 0,89 \times EP + 1,1$  (LI et al., 2018).



Fonte: Autoria própria.

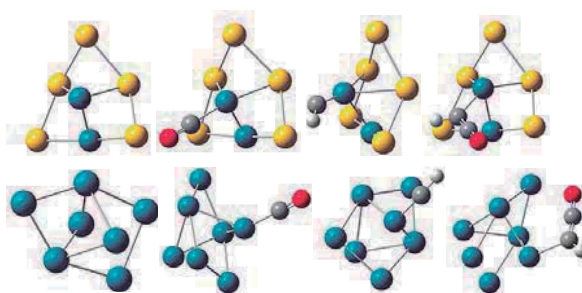
Para verificar o efeito do suporte de carbono nos valores absolutos das energias de adsorção, transição e ativação foi realizado um estudo comparativo com dois clusters Au5@Pd2 e Pd7 sem suporte. A finalidade neste momento é apenas verificar o efeito do suporte nas energias supracitadas e na geometria dos clusters e não nas espécies apresentadas na Tabela 8.

O cluster Pd7 sem suporte de carbono possui uma geometria muito diferente em relação ao cluster Pd7/C. Sua estrutura geométrica se assemelha a um decahedro similar ao reportado por (NAVA; SIERKA; AHLRICHS, 2003). O caráter não linear se deve a possibilidade de mobilidade dos átomos de Pd durante o processo de otimização geométrica, em contraste com o caráter quase unidimensional de Pd7/C.

O foco neste momento não é estudar todas as nuances entre Pd7/C e Pd7 em termos de estrutura, mas sim verificar em última análise se essa diferença indica outra tendência em relação a  $E_A$  da clivagem da ligação C-C da molécula  $\text{CHCO}_{\text{ads}}$ . De acordo com as Tabelas 11 e 12, em termos de valores absolutos, as energias  $E_{\text{ads}}\text{CH}$ ,  $E_{\text{ads}}\text{CO}$ ,  $E_{\text{ads}}\text{CHCO}$ ,  $E_{\text{TS}}$  e  $E_A$  são bem maiores do que as energias

relacionadas aos clusters suportados em carbono. Além disso, em termos cinéticos e termodinâmicos o desempenho do cluster Au5@Pd2 para a clivagem da ligação C-C é maior em comparação ao cluster Pd7.

Figura 54 – Estruturas geométricas dos clusters Au5@Pd2 e Pd7 sem suporte otimizadas e a otimização desses mesmos clusters com as espécies CO, CH e CHCO. Esferas amarelas correspondem aos átomos de Au, as azuis átomos de Pd, as vermelhas oxigênio, as brancas hidrogênio e as cinzas escuro carbono.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 – Energias de adsorção, estados de transição (modelo de BEP),  $TS = 0,87 \times EP + 1,07$  (FERRIN et al., 2009) e ativação da clivagem da ligação C-C para Pd7 e Au5@Pd2.

Cluster metálico	$E_{ads}CH / eV$	$E_{ads}CO / eV$	$E_{ads}CHCO / eV$	$E_{TS} / eV$	$E_A / eV$
Au5@Pd2	-2,68	-0,98	-1,31	0,58	1,89
Pd7	-2,45	-1,08	-2,05	0,69	2,74

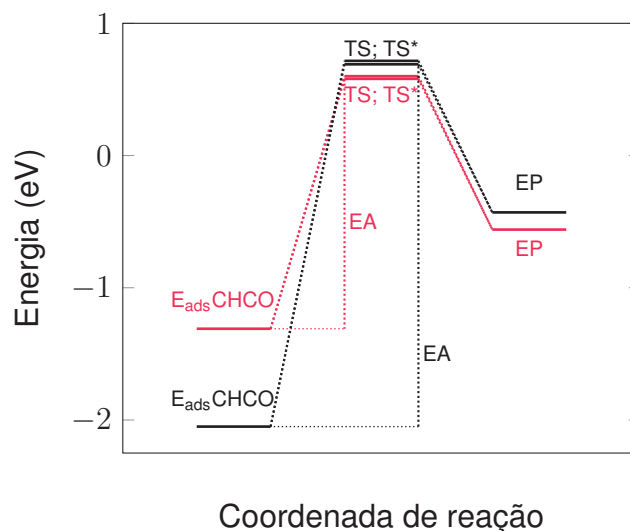
Fonte: Autoria própria

Tabela 12 – Energias dos estados de transição (modelo de BEP),  $TS^* = 0,89 \times EP + 1,1$  (LI et al., 2018) e ativação da clivagem da ligação C-C para Pd7 e Au5@Pd2.

Cluster metálico	$E_{TS^*} / eV$	$E_A / eV$
Pd7	0,71	2,76
Au5@Pd2	0,60	1,91

Fonte: Autoria própria

Figura 55 – Diagrama de níveis em função da coordenada de reação para os clusters **Pd7** e **Au5@Pd2**. Os estados de transição foram calculados pelo método BEP.



Fonte: Autoria própria.

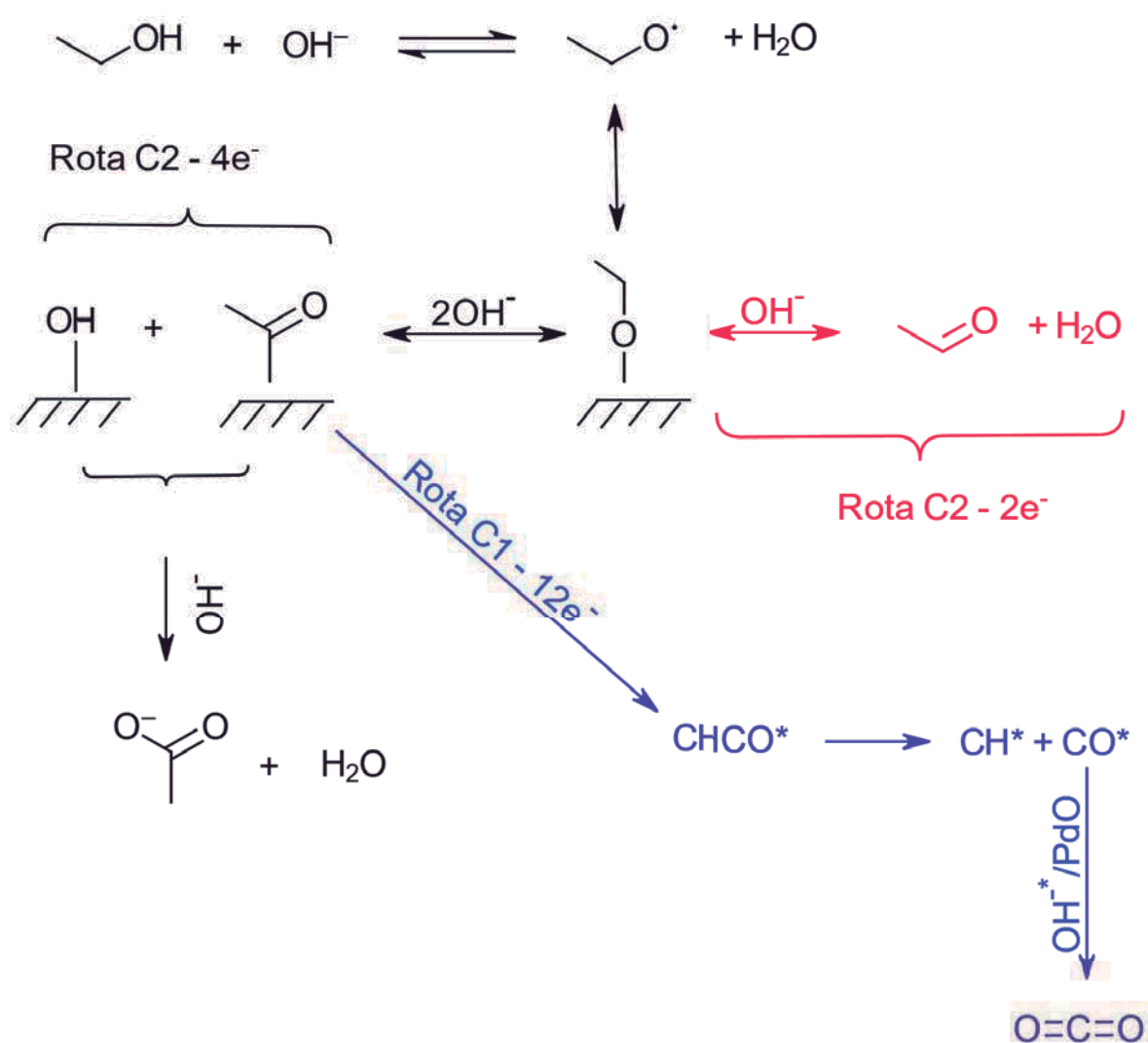
Através da Figura 56 pode-se concluir que o mecanismo de oxidação do etanol sobre a superfície do Au@Pd/C e Pd/C<sup>11</sup> se dá pelo mecanismo paralelo em que existe uma predominância da espécie C1 para Au@Pd/C.

#### 5.4.3 A estabilidade de adsorbatos orgânicos na superfície dos clusters suportados em carbono

Em especial, observou-se sob um ponto de vista eletrostático que regiões eletrônicas mais densas e afastadas da interação com a molécula de CO favorecem a adsorção da mesma na superfície dos clusters. Também observou-se que a clivagem da ligação C-C da molécula  $\text{CHCO}_{\text{ads}}$  é favorecida nas superfícies dos clusters contendo Au e Pd. Em relação à seção experimental 5.2.1 detectou-se a presença de  $\text{CO}_L$  e conforme já discutido, a mesma é precursora da produção de  $\text{CO}_2$  para os eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C. No entanto, ainda falta discutir aspectos relevantes sobre a natureza eletrônica dos clusters metálicos suportados em carbono que favorecem a produção de  $\text{CO}_2$ . Esses aspectos estão diretamente relacionados à estabilidade de certas espécies nessas superfícies, em especial a molécula CO e serão cuidadosamente discutidos adiante.

<sup>11</sup> Neste caso extrapolou-se os resultados obtidos pelos modelos de clusters: suportados em carbono e não suportados via DFT.

Figura 56 – Mecanismo de oxidação do etanol sobre as superfícies dos eletrocatalisadores Au@Pd/C e Pd/C juntamente com os resultados obtidos por DFT.



Fonte: Autoria própria.

#### 5.4.3.1 GKT, T-DOS e VBXPS - Caracterização da estrutura eletrônica dos ânodos

Para corroborar com os resultados experimentais da seção 5.1.6, serão apresentados os espectros teóricos de fotoemissão por raios X obtidos por GKT. Uma vez que T-DOS consiste numa aproximação do VBXPS, seu espectro também será considerado nessa análise (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015).

A Figura 57 apresenta novamente o espectro de VBXPS, porém juntamente com os espectros de fotoemissão por raios X obtidos por GKT e T-DOS. O mesmo deslocamento observado em Au@Pd/C também foi visto nos espectros GKT e T-DOS. Na seção 5.1.6 a interação entre os átomos de Au e Pd foram analisados com um enfoque na estrutura cristalina do eletrocatalisador Au@Pd/C. Nesta seção o enfoque será dado na estrutura eletrônica dos clusters suportados em carbono, uma vez que os mesmos resultados foram observados para os clusters e para os eletrocatalisadores.

Claramente existe uma contradição entre resultados obtidos com a Teoria do centro da banda-d, conforme discutido ao longo desta tese. Isso se dá pelo seguinte fato: o deslocamento do centro da banda d observado nos três espectros foram no sentido oposto ao nível de Fermi ( $\varepsilon_F$ ) o que deveria ocasionar ligações menos estáveis entre os adsorbatos e a superfície desses ânodos (clusters metálicos suportados em carbono e eletrocatalisadores). No entanto, notou-se que as ligações se tornaram mais estáveis, conforme os resultados apresentados na seção 5.4. Algumas hipóteses para essa diferença foram apresentadas na seção 5.1.6 e sintetizadas na Figura 40 e serão melhor exploradas nesta seção. Vale ressaltar que a coerência entre os resultados obtidos por um viés teórico e experimental corroboram com o modelo utilizado de cluster e também proporciona um avanço científico importante na área.

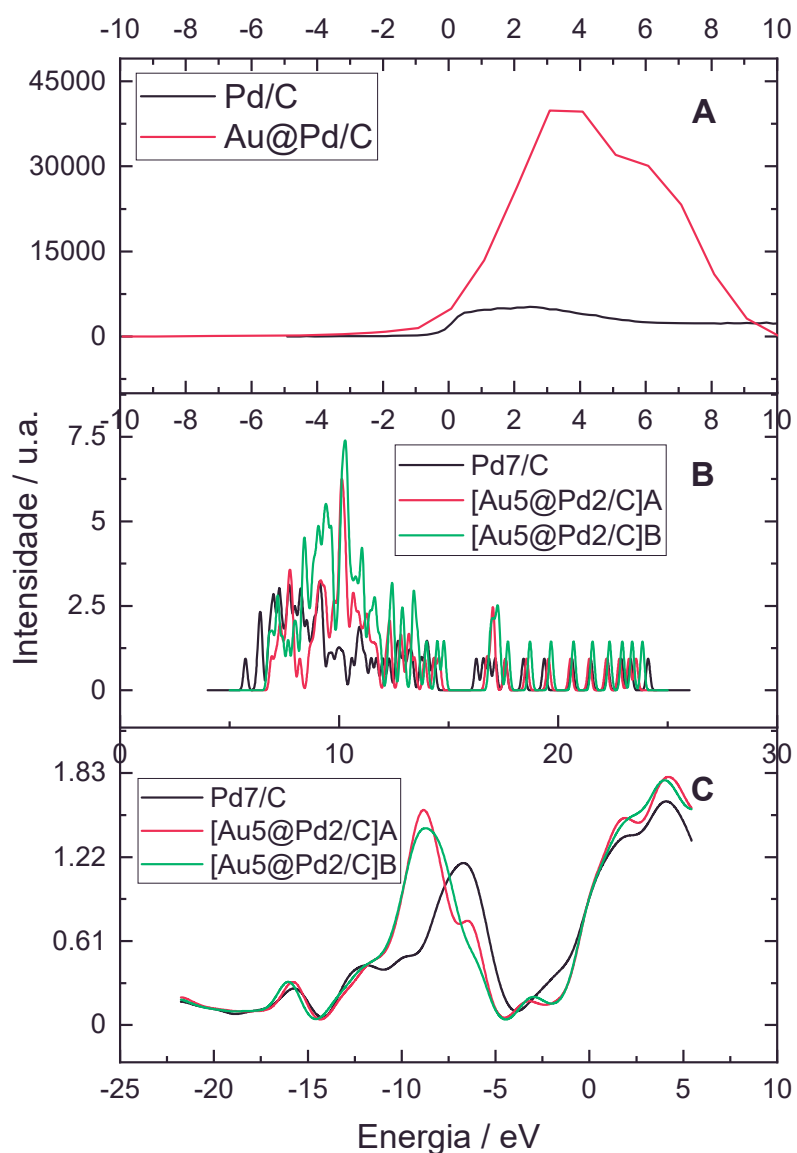
#### 5.4.3.2 L-DOS dos sítios ativos de Pd interagentes e não interagentes

Para compreender melhor a estabilidade da molécula CO<sup>12</sup> na superfície dos clusters metálicos suportados em carbono, foi realizada uma análise comparativa do sítio ativo de Pd interagente e não interagente conforme mostra a Figura 58. Pode-se notar um aumento na L-DOS referente ao sítio ativo de Pd na situação não interagente (comparando [Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>]<sub>i</sub>/C, i=A,B com Pd<sub>7</sub>/C).

Na situação em que os sítios ativos estão interagindo com a molécula

<sup>12</sup> Em alguns momentos serão dados enfoques sobre o CO, pois em última análise é a sua oxidação que leva a formação de CO<sub>2</sub>. No entanto, em alguns outros momentos, por exemplo, ao se discutir o pico máximo da Transformada de Hilbert da L-DOS, será dado um enfoque na estabilidade de moléculas orgânicas em geral.

Figura 57 – A. VBXPS dos eletrocatalisadores Pd/C e Au@Pd/C. B. Espectro de fotoemissão por raios x obtido por GKT. O zero no eixo das energias representa o nível de Fermi e os valores positivos representam os estados ocupados. C. Espectro de T-DOS. A posição do  $E_F$  é o ponto médio da banda de gap (entre -5 e 0V).



Fonte: Autoria própria.

de CO, os estados virtuais diminuem em decorrência da ocupação dos elétrons de valência do CO e dão origem aos estados ocupados conforme a Figura 58 mostra. Um aumento da L-DOS próximo ao nível de Fermi também é observado por (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015). No entanto, é importante fazer uma distinção aqui. O aumento da DOS próximo ao  $\varepsilon_d$  observado pelo autor (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015) se dá pela observação das técnicas UPS e VBXPS, logo, observou-se um aumento da DOS relativo aos estados ocupados. O mesmo autor argumenta que este efeito é diametralmente oposto à incorporação de estados da Pt nos estados de Pd, e, portanto, ali acontece um efeito competitivo em que o aumento da DOS obedece a Teoria do centro da banda-d, mas a incorporação dos estados da Pt nos átomos de Pd não. Nossa situação difere no sentido de que não só os estados próximos ao nível de Fermi aumentaram - através da análise por VBXPS, mas também os estados virtuais próximos ao nível de Fermi aumentaram. Nesse sentido, o estudo dos clusters por DFT é muito importante pois permite esse tipo de análise complementar.

As causas 1, 2 e 3 da Figura 40 explicam de fato o comportamento contraditório ao esperado pela Teoria do centro da banda-d. O autor (GORZKOWSKI; LEWERA, 2015) atribui a variação da T-DOS ocupada (obtidos por VBXPS e UPS) ao aumento da estabilidade de certos adsorbatos na superfície dos eletrodos de Pt@Pd. No entanto, especificamente para Au5@Pd2/C e Au@Pd/C foi o aumento na densidade de estados virtuais o responsável pela estabilidade do CO na superfície dos eletrodos. No entanto, duas perguntas permanecem sem respostas. Primeira, o que causa o surgimento do estado virtual na situação não interagente? Segunda, existiria um outro descritor eletrônico capaz de correlacionar a estabilidade das moléculas orgânicas e a estrutura eletrônica dos ânodos? Surpreendentemente a resposta para as duas perguntas acima é a mesma e ambas residem no Modelo ANG. É neste contexto que a causa 4 da Figura 40 torna-se extremamente essencial.

#### 5.4.3.3 Modelo ANG - Parte I: Interação Au - Pd

Para compreender a natureza da interação  $V_{ak}$ <sup>13</sup> basta observar que os resultados obtidos por IRI, Figura 51, indicam uma forte interação entre os átomos de Au e Pd. No entanto, as interações Pd - Pd na estrutura Pd7/C apesar de também apresentarem uma forte interação, elas são "localizadas"<sup>14</sup> no espaço em comparação com as interações Au - Pd.

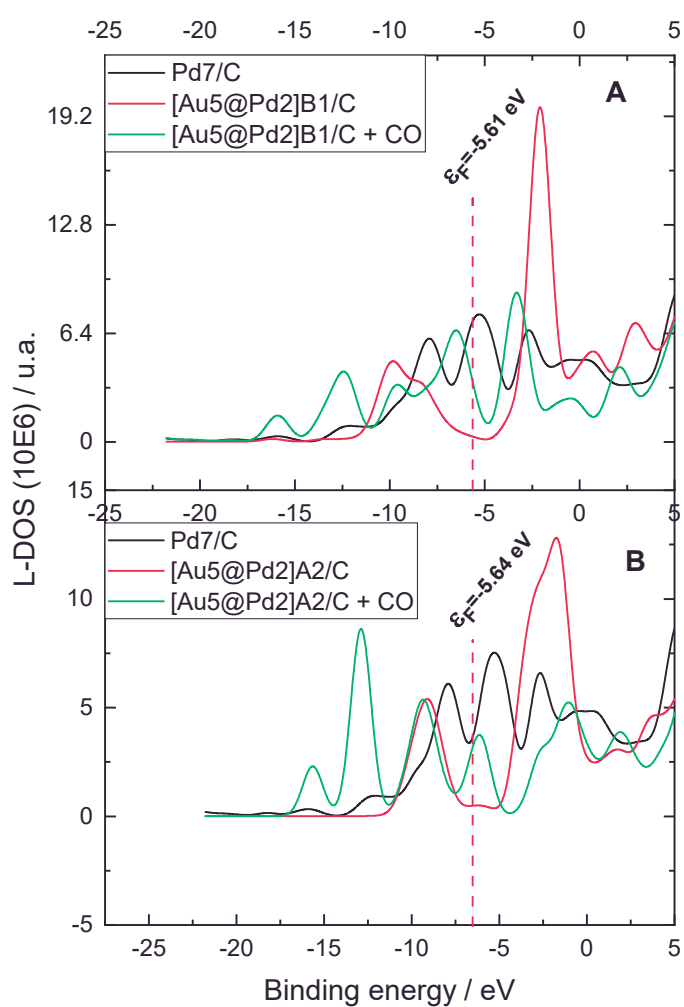
Sendo assim, através do Modelo ANG, o regime em que  $V_{ak}$  se encontra

<sup>13</sup> Neste contexto  $V_{ak}$  se refere à matriz de interação entre Au - Pd

<sup>14</sup> Não confundir com o conceito de estados localizados.



Figura 58 – A. L-DOS do sítio ativo de Pd interagindo com o CO e do mesmo sítio ativo na situação não interagente. Comparação entre Pd7/C e [Au5@Pd2]B. B. L-DOS do sítio ativo de Pd interagindo com o CO e do mesmo sítio ativo na situação não interagente. Comparação entre Pd7/C e [Au5@Pd2]A.



Fonte: Autoria própria.

é forte. De acordo com o autor (NEWNS, 1969), nessa situação tem-se a seguinte expressão para os pólos da função de Green fora da banda representada pelo DOS do substrato:

$$\begin{aligned} \varepsilon - \varepsilon_{a\sigma} - \Lambda(\varepsilon) = 0 &\approx (\varepsilon - \varepsilon_{\sigma})(\varepsilon - \varepsilon_c) - \sum_k |V_{ak}|^2 = 0 \rightarrow \approx \\ \varepsilon_{l\sigma} &= 2^{-1}(\varepsilon_c + \varepsilon_{\sigma}) \pm 2^{-1}[(\varepsilon_{\sigma} - \varepsilon_c)^2 + 4\sum_j |\beta'_j|^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (5.19)$$

Onde  $\varepsilon_{l\sigma}$  é um estado localizado na região do átomo adsorvido,  $\varepsilon_c$  é o centro da banda  $\Delta(\varepsilon)$  e  $\beta'_j = \langle a|V|j \rangle$ . Esses autovalores são justamente os estados rehibridizados ligantes e anti-ligantes representados na Figura 3 A pelos círculos.

Apesar do trabalho desenvolvido por (NEWNS, 1969) se referir especificamente à interação entre o hidrogênio e a superfície de metais de transição, originalmente a teoria foi desenvolvida para outra finalidade (ANDERSON, 1961), conforme discutido anteriormente. Este mesmo modelo inclusive já foi objeto de estudos semi-quantitativo entre clusters metálicos adsorvidos em substratos metálicos (VLAEV, 1992).

O mesmo autor (VLAEV, 1992) relata que o limite em que  $V_{ak}$  é forte, se dá em superfícies abertas de metais de transição. Além disso, o autor (BUCKLEY, 1981) diz que superfícies abertas tendem a possuir uma superfície mais ativa em comparação com as superfícies fechadas. Embora não seja possível realizar uma discussão mais detalhada sobre o tipo de superfície apresentado pelos clusters metálicos suportados em carbono, pôde-se mostrar a plausibilidade do modelo ANG no contexto de interação Au - Pd.

Portanto, o aumento na densidade de estados virtuais observado na Figura 58 se deve à forte interação entre os átomos de Au e Pd. Sendo assim, a causa 4 da Figura 39 está justificada através dos cálculos de estrutura eletrônica por DFT empregados nesta tese.

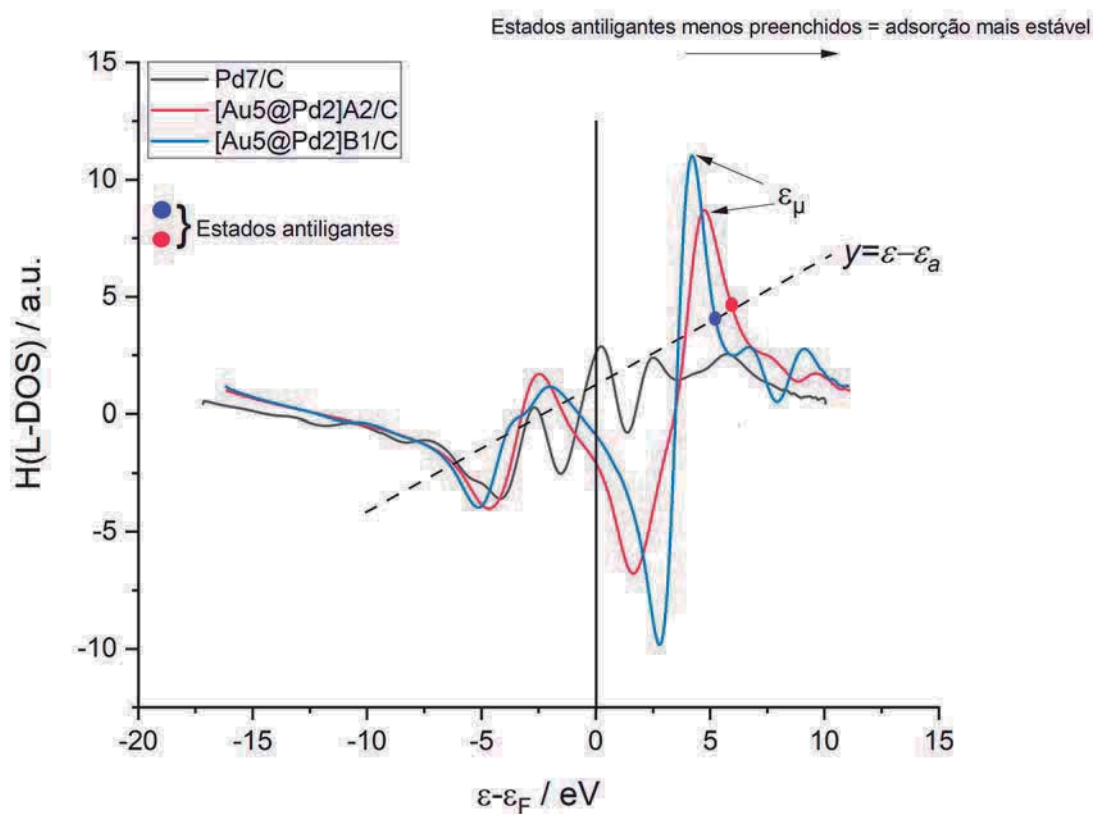
#### 5.4.3.4 Modelo ANG - Parte II: Valor máximo do pico da Transformada de Hilbert da densidade de estados projetada

Para estudar a causa da estabilidade das espécies orgânicas na superfície dos clusters  $[Au_5@Pd_2/C]_i$ ,  $i=A,B$  em comparação com Pd7/C e, então, extrapolar esse resultado para os dados experimentais da seção 5.2.1 será empregado o conceito do valor máximo do pico da Transformada de Hilbert da densidade de estados projetada proposto por (XIN et al., 2014).

É necessário calcular a Transformada de Hilbert da densidade de estados projetada  $H(L-DOS)$  uma vez que os pólos da função de Green fora da banda do

substrato e, portanto, a identificação dos estados reibridizados dependem de seu cálculo conforme apresentado nas seções 3.2.1.3 e 5.4.3.3. A importância desse método introduzido por (XIN et al., 2014) reside na correlação entre três propriedades, a saber, entre os picos da  $H(L-DOS)$  com os estados reibridizados do sistema [molécula orgânica + sítio ativo de Pd] e, por fim, com o preenchimento dos estados anti-ligados (observados na  $L-DOS$  do átomo interagente da molécula orgânica).

Figura 59 – Estados reibridizados obtidos pela intersecção da função de adsorbato com a  $H(L-DOS)$  para  $[Au5@Pd2/C]_i$ ,  $i=A,B$  e  $Pd7/C$ .

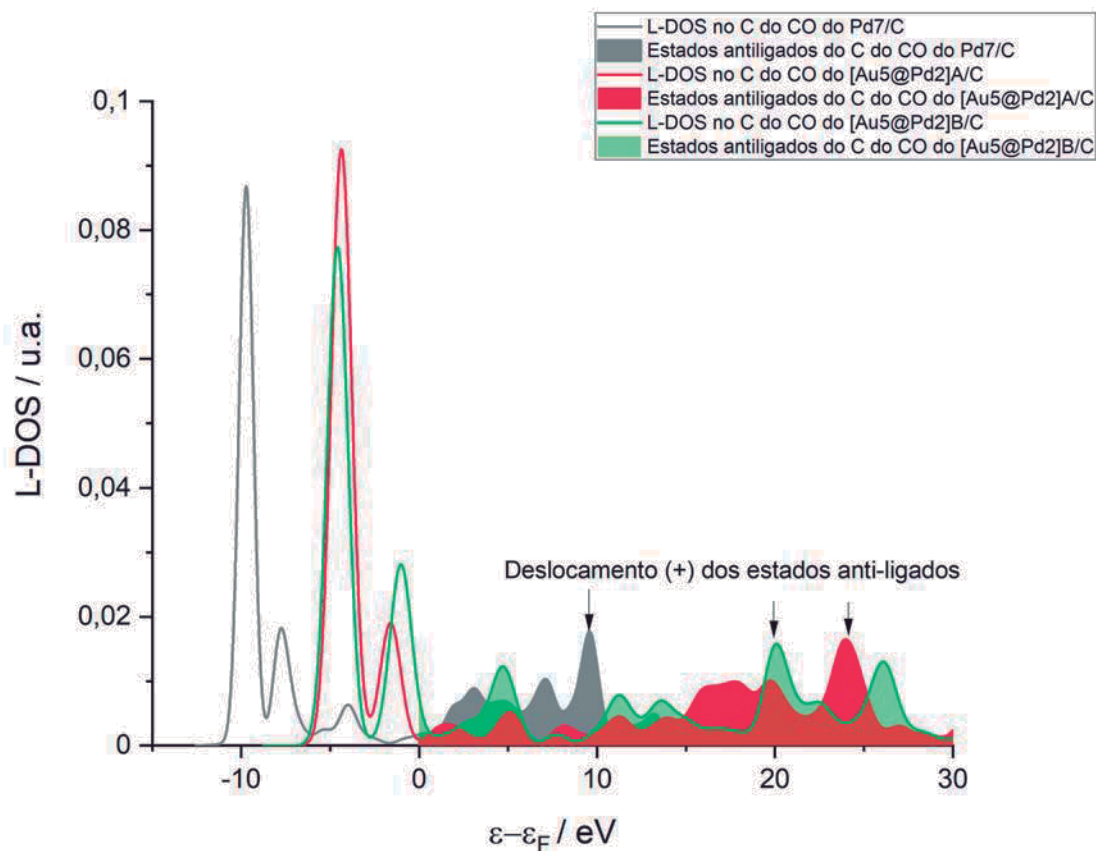


Fonte: Autoria própria.

Um primeiro aspecto que chama a atenção na Figura 59 é o não surgimento de um estado reibridizado virtual entre o sítio ativo de Pd do cluster  $Pd7/C$  com a função de adsorbato<sup>15</sup>. Isso mostra que a interação  $V_{ak}$  entre o adsorbato orgânico e o sítio ativo de Pd do cluster  $Pd7/C$  é pequena. Resultado esse que não foi possível ser obtido com IRI. No entanto, o estado ligante que surgiu durante essa interação tem apenas a finalidade de aproximar o orbital do adsorbato orgânico com

<sup>15</sup> A função de adsorbato representa aqui um estado geral da molécula orgânica

Figura 60 – Preenchimento dos estados anti-ligados do C do CO interagindo com os clusters metálicos suportados em carbono.



Fonte: Autoria própria.

a superfície do cluster metálico, conforme foi discutido nos aspectos gerais da teoria na seção 3.2.1.3.

Já a intersecção da função de adsorbato com a  $H(L-DOS)$  dos clusters metálicos a base de Au e Pd suportados em carbono apresentam o surgimento de um estado reibridizado anti-ligante. À medida em que os estados reibridizados anti-ligantes se aproximam do  $\varepsilon_F$  as ligações tendem a ser mais desestabilizadas. Isso explica por que  $[Au5@Pd2/C]A$  apresenta adsorções mais favoráveis em comparação com  $[Au5@Pd2/C]B$ , conforme a Figura 53 apresenta. Um exemplo da variação no preenchimento de estados anti-ligados com um adsorbato orgânico, neste caso o CO, pode ser visto através da Figura 60.

Na Figura 60, a L-DOS no átomo de C do CO quando interage com a superfície dos clusters metálicos suportados em carbono apresenta a seguinte tendência em relação ao preenchimento dos estados anti-ligantes:  $[Au5@Pd2/C]A$

$< [Au_5@Pd_2/C]B < Pd_7/C$  (Olhar para a parte não pintada da figura). É interessante observar que essa mesma tendência se observa para  $\varepsilon_\mu$  e para os estados reibridizados (observar da direita para a esquerda). Portanto, pode-se constatar que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_\mu : \varepsilon_F < \varepsilon_\mu^{[Au_5@Pd_2/C]B} < \varepsilon_\mu^{[Au_5@Pd_2/C]A} \\ \text{Estados anti - ligantes : } [Au_5@Pd_2/C]B < [Au_5@Pd_2/C]A \end{array} \right.$$

Esses resultados foram obtidos de maneira análoga pelo autor (XIN et al., 2014). O descritor eletrônico  $\varepsilon_\mu$  mostrou-se eficiente para justificar de maneira apropriada o aumento da estabilidade de adsorbatos orgânicos em geral na superfície dos clusters contendo Au e Pd e suportados em carbono, em especial quando o adsorbato é o CO. Sem dúvida, esse descritor também pode ser usado para investigar sistemas em que o centro da banda-d não é válido. Além disso, esse tipo de análise permite o desenvolvimento de eletrocatalisadores sob um ponto de vista teórico com propriedades catalíticas específicas e que com certeza será de grande utilidade para as áreas da química computacional, eletroquímica e Físico-Química.

## 6 CONCLUSÃO

As sínteses dos eletrocatalisadores Pd/C pelo método de redução via borohidreto de sódio e Au@Pd/C pelo método de redução via oleilamina mostraram-se eficientes para a geração de nanopartículas metálicas suportadas em carbono. Além disso, as técnicas de caracterização física permitiram reconhecer com detalhes as propriedades dos materiais que atuaram nos processos de oxidação do etanol e seus subprodutos.

Os experimentos eletroquímicos, espectroeletroquímicos e DFT (BEP-TSS e Energias de adsorção) revelaram um mecanismo paralelo de oxidação do etanol para Au@Pd/C e Pd/C, no entanto, houve uma taxa elevada de geração de espécies C1 para Au@Pd/C. Além disso, Au@Pd/C conferiu um maior pico de densidade de corrente elétrica em comparação a Pd/C para ambas as concentrações de etOH estudadas nesta tese, bem como uma maior estabilidade nos experimentos de cronoamperometria.

Em relação ao experimento de DEFC, o eletrocatalisador Au@Pd/C ainda mostrou-se aquém em relação ao Pd/C. As depleções dos estados PdO a partir de 15nm de profundidade e a elevada interação entre as espécies etOH e a superfície do eletrodo restringiram a capacidade do Au@Pd/C de gerar trabalho elétrico nesse experimento.

As simulações via DFT dos eletrocatalisadores suportados em carbono explicaram importantes resultados eletroquímicos, além de terem fornecido informações a respeito da estrutura eletrônica dos materiais. Os seguintes fenômenos experimentais puderam ser estudados via DFT: interação Pd-C via Espectros Raman, VBXPS via GKT, Interação etOH - eletrodo e a interação CO - eletrodo via Energias de adsorção, e, por causa do sucesso em descrever tais fenômenos experimentais, as simulações via DFT permitiram compreender certos fenômenos que não puderam ser obtidos a priori experimentalmente, por exemplo, cálculo da energia de ativação da reação química  $\text{CHCO} \rightarrow \text{CH} + \text{CO}$ , IRI, MEP e o modelo ANG.

Finalmente, utilizou-se o descritor eletrônico  $\varepsilon\mu$  para descrever a interação entre os adsorbatos orgânicos e o substrato (eletrocatalisadores) de maneira apropriada, em contraste com a teoria do centro da banda-d. Além disso, o modelo ANG que também engloba a teoria que descreve o descritor eletrônico  $\varepsilon\mu$  descreveu satisfatoriamente a interação entre Au-Pd considerando um modelo em que o sítio ativo de Pd corresponde a um ad-átomo.

## 7 PUBLICAÇÕES

Neste capítulo, serão apresentados os artigos publicados do autor desta tese. Na seção 7.1, os artigos serão apresentados em seções cujos títulos representam um destaque sobre os resultados obtidos.

### 7.1 Trabalhos originados a partir desta tese

#### 7.1.1 Evidência experimental da interação Carbono - Pd

Figura 61 – Destaque para a evidência experimental da interação Carbono - Pd e como isso afeta o desempenho na oxidação eletroquímica do etanol.

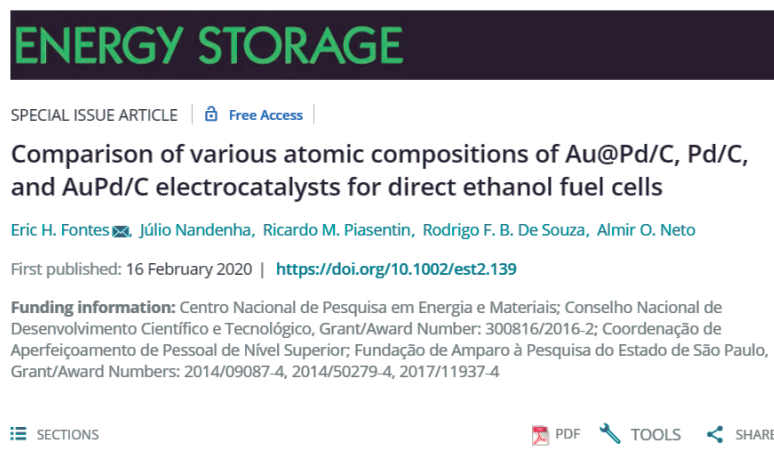


Fonte: Autoria própria.



### 7.1.2 Depth Profiling dos ânodos Au@Pd/C e Pd/C


Figura 62 – Destaque para a aplicação da técnica de Depth Profiling para estudar a composição atômica ex-situ de Au@Pd/C e Pd/C em função da profundidade.



**ENERGY STORAGE**

SPECIAL ISSUE ARTICLE | [Free Access](#)

**Comparison of various atomic compositions of Au@Pd/C, Pd/C, and AuPd/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells**

Eric H. Fontes , Júlio Nandenha, Ricardo M. Piasentin, Rodrigo F. B. De Souza, Almir O. Neto

First published: 16 February 2020 | <https://doi.org/10.1002/est2.139>

**Funding information:** Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Grant/Award Number: 300816/2016-2; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Grant/Award Numbers: 2014/09087-4, 2014/50279-4, 2017/11937-4

SECTIONS PDF TOOLS SHARE

Fonte: Autoria própria.

### 7.1.3 Aplicação da Hamiltoniana ANG - Parte I; Estudo via DFT para Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub>/C e Pd/C suportados em carbono

Figura 63 – Destaque para a aplicação da Hamiltoniana ANG para estudar a interação entre um ad-átomo metálico e um substrato metálico. Destaque também para a aplicação de DFT no estudo de clusters metálicos Au<sub>5</sub>@Pd<sub>2</sub> e Pd<sub>7</sub> suportados em carbono.



**materialstoday**  
**ADVANCES**  
Volume 6, June 2020, 100070

**Au core stabilizes CO adsorption onto Pd leading to CO<sub>2</sub> production**

E.H. Fontes <sup>a,\*, </sup>, J. Nandenha <sup>a</sup>, R.F.B. De Souza <sup>a</sup>, F.C.T. Antonio <sup>b</sup>, P. Homem-de-Mello <sup>b</sup>, A.O. Neto <sup>a</sup>

Show more 

+ Add to Mendeley  Share  Cite

<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100070> Get rights and content  
Under a Creative Commons [license](#) 

Fonte: Autoria própria.

## 7.2 Trabalhos em colaboração durante o período de doutorado

1. E.H. Fontes, C.E.D. Ramos, C.A. Ottoni, R.F.B. de Souza, E. Antolini, A.O. Neto, Glycerol dehydrogenation steps on Au/C surface in alkaline medium: An in-situ ATR-FTIR approach, *Renewable Energy*, 2020, ISSN 0960-1481, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.026>.

2. RAMOS, A.S. ; SANTOS, M.C.L. ; GODOI, C.M. ; DE QUEIROZ, L.C. ; NANDENHA, J. ; Fontes, E.H. ; BRITO, W.R. ; MACHADO, M.B. ; NETO, A.O. ; DE SOUZA, R.F.B. . High CO tolerance of Pt nanoparticles synthesized by sodium borohydride in a time-domain NMR spectrometer. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, v. x, p. 1-6, 2020.

3. NANDENHA, J. ; YAMASHITA, J. Y. ; SOUZA, F. M. ; FONTES, E. H. ; BATISTA, B. L. ; SANTOS, M. C. ; LINARDI, M. ; NETO, A. O. . Methane activation on PdMn/C-ITO electrocatalysts using a reactor-type PEMFC. *RESEARCH ON CHEMICAL INTERMEDIATES*, v. 1, p. 1-20, 2020.

4. DE CARMARGO, V. F. ; FONTES, E. H. ; NANDENHA, J. ; DE SOUZA, R. F. B. ; NETO, A. O. . High activity of Pt-Rh supported on C-ITO for ethanol oxidation in alkaline medium. *Research on Chemical Intermediates*, v. 46, p. 1555-1570, 2020.

5. NANDENHA, J. ; PIASENTIN, R. M. ; SILVA, L. M. G. ; FONTES, E. H. ; NETO, A. O. ; DE SOUZA, R. F. B. . Partial oxidation of methane and generation of electricity using a PEMFC. *IONICS*, v. 25, p. 1-6, 2019.

6. NANDENHA, J. ; NAGAHAMA, I. ; J.Y. Yamashita ; FONTES, E. H. ; AYOUB, J. M. S. ; SOUZA, R. ; FONSECA, F.C. ; O. NETO, A. . Activation of Methane on PdZn/C Electrocatalysts in an Acidic Electrolyte at Low Temperatures. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 14, p. 10819-10834, 2019.

7. NANDENHA, J. ; FONTES, E.H. ; PIASENTIN, R.M. ; FONSECA, F.C. ; NETO, A.O. . Direct oxidation of methane at low temperature using Pt/C, Pd/C, Pt/C-ATO and Pd/C-ATO electrocatalysts prepared by sodium borohydride reduction process. *JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, v. 46, p. 1137-1145, 2018.

8. PEREIRA, C. V. ; FONTES, E. H. ; NANDENHA, J. ; ASSUMPCAO, M. H. ; O. NETO, A. . Electrocatalytic Performance of PtSn/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by Sodium Borohydride Reduction Process for Ethanol Oxidation in Acidic and Alkaline Electrolytes. *International Journal of Electrochemical Science*. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 18, p. 10587-10600, 2018.

### 7.3 Capítulos de livros publicados durante o período de doutorado

1. Tatei, Tatiane Yumi ; Fontes, Eric Hossein ; Moreira, Renan Paes ; Días, Francisco Valenzuela ; Oliveira, Rene R. ; Rangari, Vijaya ; Moura, Esperidiana A. B. . Improvement Properties of Polypropylene by Graphene Oxide Incorporation. The Minerals, Metals and Materials Series. 57ed.: Springer International Publishing, 2020, v. , p. 581-589.

### 7.4 Artigos aceitos para publicação

Figura 64 – Artigo aceito para publicação.



Fonte: Autoria própria.

### 7.5 Trabalhos originados a partir da dissertação de Mestrado

1. FONTES, E. H.; PIASENTIN, R. M. ; AYOUB, J. M. S. ; DA SILVA, J. C. M. ; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T. ; SPINACÉ, E. V. ; NETO, A. O. ; DE SOUZA, R. F. B. . Electrochemical and in situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium using PtRh/C electrocatalysts. Materials for Renewable and Sustainable Energy, v. 4, p. 3, 2015.

2. FONTES, E. H.; DA SILVA, SIRLANE G. ; SPINACE, E. V. ; NETO, A. O. ; DE SOUZA, R. F. B. . In Situ ATR-FTIR Studies of Ethanol Electro-oxidation in Alkaline Medium on PtRh/C Electrocatalyst Prepared by an Alcohol Reduction Process. Electrocatalysis (Print), v. 7, p. 297-304, 2016.

### 7.6 Trabalhos em colaboração durante o período do Mestrado

1. YOVANOVICH, M. ; PIASENTIN, R. ; AYOUB, J. ; NANDENHA, J. ; FONTES, E. H. ; SOUZA, R. ; BUZZO, G. ; SILVA, J. ; SPINACE, E. ; ASSUMPCAO, M. ; OLIVEIRA NETO, A. ; SILVA, S. . PtBi/C Electrocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation in Acid and Alkaline Electrolyte. International Journal of Electrochemical Science (Online), v. 10, p. 4801-4811, 2015.

2. DA SILVA, SIRLANE G. ; FONTES, ERIC H. ; ASSUMPÇÃO, MÔNICA H.M.T. ; LINARDI, MARCELO ; SPINACÉ, ESTEVAM ; SILVA, JÚLIO CÉSAR M. ; NETO, ALMIR O. . Fuel cell and electrochemical studies of the ethanol electro-oxidation in alkaline media using PtAuIr/C as anodes. *Ionics (Kiel)*, v. 23, p. 1-10, 2017.

## 8 TRABALHOS FUTUROS

Utilizar técnicas de High-throughput e Machine Learning juntamente com DFT para gerar dataset's capazes de produzir uma amostragem estatística significativa para a identificação de novos descritores capazes de correlacionar com a atividade catalítica de uma dada reação específica. Uma vez que esses cálculos forem bem sucedidos, outros efeitos como suporte de carbono, solvatação da água/eletrólito e aplicação de potenciais devem ser incluídos para comparar com os dados experimentais.

Além disso, é necessário modificar a síntese das nanopartículas do tipo Au@Pd/C de tal maneira que seja mais resistente aos processos de depleção em meios ácidos e alcalinos. É também importante realizar estudos comparativos da oxidação do etanol utilizando eletrocatalisadores suportados e não suportados, pois dessa maneira torna-se possível atribuir os verdadeiros efeitos sinérgicos do suporte de carbono na catálise.

A averiguação da depleção dos estados metálicos in-situ também é importantíssimo, sendo assim, a técnica in-situ XPS Depth Profiling poderia contribuir de maneira significativa na compreensão desse efeito. Em termos dos efeitos de potenciais num escopo da DFT, destaca-se as técnicas de Funções de Green Fora do Equilíbrio e o Modelo de Hidrogênio Computacional, ambos poderiam corrigir as energias de adsorção e fornecer um sistema ainda mais realístico.

## REFERÊNCIAS

- (2020, M. . T. F. S. .-R. P. S. X. *Characterizing a Membrane Electrode Assembly from a Proton Exchange Fuel Cell Using XPS*. 0. Disponível em: <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12142>>.
- AKHAIRI, M.; KAMARUDIN, S. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 7, p. 4214–4228, 2016. ISSN 03603199.
- ANDERSON, P. W. Localized Magnetic States in Metals. *Physical Review*, American Physical Society, v. 124, n. 1, p. 41–53, 1961.
- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH in acid medium. *Catalysis Today*, v. 160, n. 1, p. 28–38, 2011. ISSN 0920-5861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058611000475X>>.
- ASSUMPÇÃO, M. et al. The effect of ethanol concentration on the direct ethanol fuel cell performance and products distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Power Sources*, Elsevier B.V, v. 253, p. 392–396, 5 2014. ISSN 03787753. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313020673>>.
- ATTAR, A. E. et al. Preparation and characterization of copper oxide particles/polypyrrole (Cu<sub>2</sub>O/PPy) via electrochemical method: Application in direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 15, p. 8887–8898, 2020. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920300665>>.
- AZAM, A. M. I. N. et al. Parametric study on direct ethanol fuel cell (DEFC) performance and fuel crossover. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 16, p. 8566–8574, 2019.
- AZIZ, M.; ISMAIL, A. F. Chapter 5 - X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In: HILAL, N. et al. (Ed.). Elsevier, 2017. p. 81–93. ISBN 978-0-444-63776-5. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044463776500005X>>.
- BADWAL, S. P. S. et al. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. *Applied Energy*, v. 145, p. 80–103, 2015.
- BAILLOT, R.; DESHAYES, Y. 2 - Tools and Analysis Methods of Encapsulated LEDs. In: BAILLOT, R.; DESHAYES, Y. B. T. R. I. o. L. E. D. D. f. P. L. A. (Ed.). Elsevier, 2017. p. 43–106. ISBN 978-1-78548-149-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978178548149950002X>>.
- BELHADJ, H. et al. Pathways of the photocatalytic reaction of acetate in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O: A combined EPR and ATR-FTIR study. *Journal of Catalysis*, v. 344, p. 831–840, 2016. ISSN 0021-9517. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951716301440>>.

BELKA, R. et al. Raman studies of Pd-C nanocomposites. *Open Physics*, v. 11, n. 2, 2013.

BEYHAN, S.; LÉGER, J.-M.; KADIRGAN, F. Understanding the influence of Ni, Co, Rh and Pd addition to PtSn/C catalyst for the oxidation of ethanol by in situ Fourier transform infrared spectroscopy. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier B.V., v. 144, p. 66–74, 1 2014. ISSN 09263373. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337313004396>>.

BOKOBZA, L.; BRUNEEL, J.-L.; COUZI, M. Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites. *C*, v. 1, n. 1, p. 77–94, 2015.

BRUN, M.; BERTHET, A.; BERTOLINI, J. C. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 104, n. 1, p. 55–60, 1999. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204898003120>>.

Chapter 3 Solid Surfaces in the Perfect State. In: BUCKLEY, D. H. B. T. T. S. (Ed.). *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication*. Elsevier, 1981. v. 5, p. 131–195. ISBN 0167-8922. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016789220870676X>>.

BUZZO, G. et al. Effects of catalyst load in Pt and Pb-based catalysts using formic acid oxidation as a model. *Journal of Power Sources*, Elsevier B.V., v. 199, p. 75–84, 2 2012. ISSN 03787753. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775311020362>>.

BUZZO, G. S. et al. Effects of catalyst load in Pt and Pb-based catalysts using formic acid oxidation as a model. *Journal of Power Sources*, v. 199, p. 75–84, 2012.

BYRNE, B. et al. Chapter 1 - ATR-FTIR spectroscopy and spectroscopic imaging of proteins. In: OZAKI, Y. et al. (Ed.). Academic Press, 2020. p. 1–22. ISBN 978-0-12-818610-7. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128186107000013>>.

CAETANO, M. J. *Ciência e Tecnologia da Borracha*. 2011. Disponível em: <[http://www.ctb.com.pt/?page\\_id=3592](http://www.ctb.com.pt/?page_id=3592)>.

CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 578, n. 2, p. 315–321, 2005. ISSN 1572-6657. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072805000446>>.

CHEN, C. et al. XPS investigation of Nafion® membrane degradation. *Journal of Power Sources*, v. 169, n. 2, p. 288–295, 2007. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307005848>>.

CHEN, D. et al. Core-shell Au@Pd nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction via core-shell Au@Ag/Pd constructions. *Scientific Reports*, The Author(s), v. 5, p. 11949, 2015.



CHEN, Y.; ZHUANG, L.; LU, J. Non-Pt Anode Catalysts for Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 28, n. 10, p. 870–874, 10 2007. ISSN 1872-2067. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206707600734>>.

CHERNAVSKII, P. et al. Oxidation of metal nanoparticles: Experiment and model. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, v. 1, p. 394–411, 2007.

CHLISTUNOFF, J.; SANSIÑENA, J.-M. On the use of Nafion® in electrochemical studies of carbon supported oxygen reduction catalysts in aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 780, p. 134–146, 2016. ISSN 1572-6657. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665716304726>>.

CHOI, Y.; LIU, P. Understanding of ethanol decomposition on Rh(111) from density functional theory and kinetic Monte Carlo simulations. *Catalysis Today*, v. 165, n. 1, p. 64–70, 2011. ISSN 09205861. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586110008643>>.

CHOUDHARY, A. K.; PRAMANIK, H. Enhancement of ethanol electrooxidation in half cell and single direct ethanol fuel cell (DEFC) using post-treated polyol synthesized Pt-Ru nano electrocatalysts supported on HNO<sub>3</sub>-functionalized acetylene black carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, Pergamon, v. 45, n. 1, p. 574–594, 1 2020. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919341400>>.

COURTOIS, J. et al. Screening iridium-based bimetallic alloys as catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis A: General*, v. 483, p. 85–96, 2014. ISSN 0926-860X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X14004153>>.

CRAMER, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. Wiley, 2004. ISBN 9780470091821. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=1T9CAQAIAAJ>>.

CYROT-LACKMANN, F.; DUCASTELLE, F.; FRIEDEL, J. Moments of the density of states and sd mixing. *Solid State Communications*, v. 8, n. 9, p. 685–688, 1970. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003810987090195X>>.

DAVDA, R. R. et al. 11 DFT and experimental studies of C-C and C-O bond cleavage in ethanol and ethylene glycol on Pt catalysts. In: ANPO, M. et al. (Ed.). *Science and Technology in Catalysis 2002*. Elsevier, 2003. v. 145, p. 79–84. ISBN 0167-2991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299103801684>>.

DAVISON, S. G.; SULSTON, K. W. *GREEN-FUNCTION THEORY OF CHEMISORPTION*. 1. ed. Springer Netherlands, 2006. 211 p. ISBN 978-1-4020-4404-5. Disponível em: <<https://www.springer.com/gp/book/9781402044045>>.

DEPLANCHE, K. et al. Microbial synthesis of core/shell gold/palladium nanoparticles for applications in green chemistry. *Journal of the Royal Society, Interface*, The Royal Society, v. 9, n. 72, p. 1705–1712, 7 2012. ISSN

1742-5662. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22399790https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3367827/>>.

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLÉ, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 54, n. 2, p. 724–728, 1971. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1674902>>.

EKDHARMASUIT, P.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. The role of an anode microporous layer in direct ethanol fuel cells at different ethanol concentrations. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 4, p. 1775–1782, 2014. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913027766>>.

FAN, T.-E. et al. DFT study of the structure, chemical ordering and molecular adsorption of Pd–Ir nanoalloys. *Physical Chemistry Chemical Physics*, The Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 39, p. 27090–27098, 2017.

FENG, M. et al. Ethanol oxidation with high water content: A reactive molecular dynamics simulation study. *Fuel*, v. 235, p. 515–521, 2019. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118314108>>.

FERRIN, P. et al. Modeling Ethanol Decomposition on Transition Metals: A Combined Application of Scaling and BrønstedEvansPolanyi Relations. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 131, n. 16, p. 5809–5815, 4 2009. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja8099322>>.

FIGUEIREDO, M. C. et al. Evidence of Local pH Changes during Ethanol Oxidation at Pt Electrodes in Alkaline Media. *ChemElectroChem*, v. 2, n. 9, p. 1254–1258, 2015.

FRANCO-JUNIOR, E. et al. Simple model to study heterogeneous electrocatalysts. *Journal of Power Sources*, v. 273, p. 360–367, 2015.

FRAU, J.; MUÑOZ, F.; GLOSSMAN-MITNIK, D. Application of DFT concepts to the study of the chemical reactivity of some resveratrol derivatives through the assessment of the validity of the “Koopmans in DFT” (KID) procedure. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, v. 16, n. 01, p. 1750006, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1142/S0219633617500067>>.

FREIRE, R. L. H.; KIEJNA, A.; SILVA, J. L. F. D. Adsorption of water and ethanol on noble and transition-metal substrates: a density functional investigation within van der Waals corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, The Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 42, p. 29526–29536, 2016. ISSN 1463-9076. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6CP05620B>>.

GARCÍA, G. et al. Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and DEMS studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 8, p. 7131–7140, 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911025298>>.

GARDELLA, J. A.; FERGUSON, S. A.; CHIN, R. L.  $\pi^* \leftarrow \pi$  Shakeup Satellites for the Analysis of Structure and Bonding in Aromatic Polymers by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, OSA, v. 40, n. 2, p. 224–232, 1986. Disponível em: <<http://as.osa.org/abstract.cfm?URI=as-40-2-224>>.

GAWENDA, T. et al. Application of Dynamic Analysis Methods into Assessment of Geometric Properties of Chalcedonite Aggregates Obtained by Means of Gravitational Upgrading Operations. *Minerals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 2, p. 180, 2 2020. ISSN 2075-163X. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2075-163X/10/2/180>>.

GERALDES, A. N. et al. Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. *Electrochimica Acta*, v. 111, n. Supplement C, p. 455–465, 2013.

GERALDES, A. N. et al. Palladium and palladium–tin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 275, n. Supplement C, p. 189–199, 2015.

GORZKOWSKI, M. T.; LEWERA, A. Probing the Limits of d-Band Center Theory: Electronic and Electrocatalytic Properties of Pd-Shell–Pt-Core Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 119, n. 32, p. 18389–18395, 2015.

GRAHAM, W. H. W. R. J. B. G. W. Raman investigation of palladium oxide, rhodium sesquioxide and palladium .pdf>. *Journal of Raman Spectroscopy*, Volume 19, n. issue 4, 1988.

GREINER, M. T. et al. Free-atom-like d states in single-atom alloy catalysts. *Nature Chemistry*, v. 10, n. 10, p. 1008–1015, 2018.

GRIMLEY, T. Surface states associated with adsorbed atoms. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Pergamon, v. 14, p. 227–232, 7 1960. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0022369760902341>>.

GUO, J. et al. New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd<sub>2</sub>Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 224, 2018. ISSN 09263373.

HAMMER, B.; MORIKAWA, Y.; NORSEKOV, J. K. CO chemisorption at metal surfaces and overlayers. *Phys Rev Lett*, v. 76, n. 12, p. 2141–2144, 1996.

HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. B. T. A. i. C. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. In: *Impact of Surface Science on Catalysis*. Academic Press, 2000. v. 45, p. 71–129. ISBN 0360-0564. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056402450134>>.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, v. 82, n. 1, p. 270–283, 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.448799>>.

HERRANZ, T. et al. Electrooxidation of CO and methanol on well-characterized carbon supported Pt<sub>x</sub>Sn electrodes. Effect of crystal structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 8, p. 7109–7118, 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911026310>>.

HIRVI, J. T. et al. CO oxidation on PdO surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 133, n. 8, p. 84704, 8 2010. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3464481>>.

HOFMANN, T. et al. Using Photoelectron Spectroscopy and Quantum Mechanics to Determine d-Band Energies of Metals for Catalytic Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 116, n. 45, p. 24016–24026, 2012.

HOLADE, Y. et al. High impact of the reducing agent on palladium nanomaterials: new insights from X-ray photoelectron spectroscopy and oxygen reduction reaction. *RSC Advances*, The Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 15, p. 12627–12637, 2016.

HOLTHAUSEN, P. D. W. K. D. M. C. Electron Density and Hole Functions. In: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001. cap. 2, p. 19–28. ISBN 9783527600045. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527600043.ch2>>.

HOLTHAUSEN, P. D. W. K. D. M. C. The Quest for Approximate Exchange-Correlation Functionals. In: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001. cap. 6, p. 19–28. ISBN 9783527600045. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527600043.ch2https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527600043.ch6>>.

JACOX, M. E. Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules. Supplement B. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, American Institute of Physics, v. 32, n. 1, p. 1–441, 2 2003. ISSN 0047-2689. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1497629>>.

Jon. *ORR Catalysis with Pt-based CSNPs*. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/orrcatalysiswithptbasedcsnps/>>.

JUDD, B. R. The Theory of the Jahn-Teller Effect BT - Vibronic Processes in Inorganic Chemistry. In: FLINT, C. D. (Ed.). Dordrecht: Springer Netherlands, 1989. p. 79–101. ISBN 978-94-009-1029-4. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-94-009-1029-4\\_5](https://doi.org/10.1007/978-94-009-1029-4_5)>.

KAMARUDIN, M. et al. Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, v. 38, n. 22, p. 9438–9453, 7 2013. ISSN 03603199. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319912016369>>.

KELEMEN, S. R.; ROSE, K. D.; KWIATEK, P. J. Carbon aromaticity based on XPS II to II signal intensity. *Applied Surface Science*, v. 64, n. 2, p. 167–174, 1993. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016943329390276H>>.

KERBER, S. J. et al. The complementary nature of x-ray photoelectron spectroscopy and angle-resolved x-ray diffraction Part I: Background and theory. *Journal of*



*Materials Engineering and Performance*, v. 7, n. 3, p. 329–333, 1998. ISSN 1544-1024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1361/105994998770347765>>.

KIRICHKOV, M. V. et al. X-ray and optical characterization of the intermediate products in the Au<sup>3+</sup> reduction process by oleylamine. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 11 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>.

LAI, S. C. et al. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 154, n. 1-2, p. 92–104, 9 2010. ISSN 0920-5861. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586110000829>>.

LAMBERT, D. K. Vibrational Stark effect of adsorbates at electrochemical interfaces. *Electrochimica Acta*, v. 41, n. 5, p. 623–630, 1996. ISSN 0013-4686. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468695003495>>.

LARKIN, P. Chapter 1 - Introduction: Infrared and Raman Spectroscopy. In: LARKIN, P. B. T. I.; SPECTROSCOPY, R. (Ed.). Oxford: Elsevier, 2011. p. 1–5. ISBN 978-0-12-386984-5. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123869845100011>>.

LARKIN, P. Chapter 2 - Basic Principles. In: LARKIN, P. B. T. I.; SPECTROSCOPY, R. (Ed.). Oxford: Elsevier, 2011. p. 7–25. ISBN 978-0-12-386984-5. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123869845100023>>.

LASCOVICH, J. C.; GIORGI, R.; SCAGLIONE, S. Evaluation of the sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES. *Applied Surface Science*, v. 47, n. 1, p. 17–21, 1991.

LAZZARINI, A. et al. A comprehensive approach to investigate the structural and surface properties of activated carbons and related Pd-based catalysts. *Catalysis Science & Technology*, The Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 13, p. 4910–4922, 2016.

LEE, M. *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*. Apple Academic Press, 2017. ISBN 9781315361970. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=fWxdDgAAQBAJ>>.

LEWARS, E. G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. [S.l.: s.n.], 2011. 1–664 p.

LI, C. et al. Au@Pd core-shell nanoparticles: A highly active electrocatalyst for amperometric gaseous ethanol sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 171-172, p. 1192–1198, 2012.

LI, C. et al. *Au@Pd core-shell nanoparticles: A highly active electrocatalyst for amperometric gaseous ethanol sensors*. [S.l.: s.n.], 2012. v. 171-172. 1192–1198 p.

LI, H. et al. Ethanol Decomposition on Pd–Au Alloy Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 122, n. 38, p. 22024–22032, 9 2018. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08150>>.

LI, M. et al. Decomposition of Ethanol on Pd(111): A Density Functional Theory Study. *Langmuir*, American Chemical Society, v. 26, n. 3, p. 1879–1888, 2 2010. ISSN 0743-7463. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la902641t>>.

LI, Z. Chapter 5 - Scanning Transmission Electron Microscopy Studies of Mono- and Bimetallic Nanoclusters. In: JOHNSTON, R. L.; WILCOXON, J. P. B. T. F. o. N. (Ed.). *Metal Nanoparticles and Nanoalloys*. Elsevier, 2012. v. 3, p. 213–247. ISBN 1876-2778. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080963570000029>>.

LIU, Y. Synthesis of AuPd alloy nanoparticles on ZnO nanorod arrays by sputtering for surface enhanced Raman scattering. *Materials Letters*, v. 224, p. 26–28, 2018. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X18306748>>.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012.

MA, H.-C. et al. Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 24, p. 8593–8597, 2006. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205016387>>.

MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, v. 37, n. 15, p. 11185–11194, 8 2012. ISSN 03603199. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319912010257>>.

MA, X.-Y. et al. Electrocatalytic oxidation of ethanol and ethylene glycol on cubic{,} octahedral and rhombic dodecahedral palladium nanocrystals. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, v. 54, n. 20, p. 2562–2565, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7CC08793D>>.

MAMATKULOV, M. et al. Pd Segregation on the Surface of Bimetallic PdAu Nanoparticles Induced by Low Coverage of Adsorbed CO. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 123, n. 13, p. 8037–8046, 4 2019. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07402>>.

Masome Mirzapour. *How can I recognize core@shell structure in TEM images?* 2020. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/post/How\\_can\\_I\\_recognize\\_coreshell\\_structure\\_in\\_TEM\\_images](https://www.researchgate.net/post/How_can_I_recognize_coreshell_structure_in_TEM_images)>.

MENEGAZZO, F. et al. Looking for the “Dream Catalyst” for Hydrogen Peroxide Production from Hydrogen and Oxygen. *Catalysts*, v. 9, p. 251, 3 2019.

MIAO, B. et al. DFT studies on the key competing reaction steps towards complete ethanol oxidation on transition metal catalysts. *Computational Materials Science*, v. 156, p. 175–186, 2019.

MOULDER, J. F.; CHASTAIN, J. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. [S.l.]: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992. ISBN 9780962702624.

MOXFYRE, b. o. w. o. U. *Molecular energy levels and Raman effect*. 2009. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/File:Raman\\_energy\\_levels.svg#metadata](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Raman_energy_levels.svg#metadata)>.

MUN, B. S. et al. Electronic structure of Pd thin films on Re(0001) studied by high-resolution core-level and valence-band photoemission. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 71, n. 11, p. 115420, 2005.

NANDENHA, J. et al. Direct oxidation of methane at low temperature using Pt/C, Pd/C, Pt/C-ATO and Pd/C-ATO electrocatalysts prepared by sodium borohydride reduction process. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 46, n. 9, p. 1137–1145, 2018.

NAVA, P.; SIERKA, M.; AHLRICH, R. Density functional study of palladium clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 16, p. 3372–3381, 2003. ISSN 1463-9076. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B303347C>>.

NEWS, D. M. Self-Consistent Model of Hydrogen Chemisorption. *Physical Review*, American Physical Society, v. 178, n. 3, p. 1123–1135, 1969.

NGUYEN, S. T. et al. Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electro-oxidation in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, n. 1, p. 507–515, 2009. ISSN 0926-3373. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337309002574>>.

NILSSON, A.; PETTERSSON, L. G.; NORSKOV, J. K. *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. [S.l.: s.n.], 2008. 520 p. ISBN 9780444528377.

NØRSKOV, P. N. *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. [S.l.]: Elsevier, 2008.

PAENGNKORN, P. et al. Infrared spectroscopy of the nitrogenase MoFe protein under electrochemical control: potential-triggered CO binding. *Chem. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 2, p. 1500–1505, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6SC02860H>>.

PECH-RODRÍGUEZ, W. J. et al. Electrochemical and in situ FTIR study of the ethanol oxidation reaction on PtMo/C nanomaterials in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 203, p. 654–662, 2017. ISSN 0926-3373. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316308220>>.

PEREIRA, A. O.; MIRANDA, C. R. Atomic scale insights into ethanol oxidation on Pt, Pd and Au metallic nanofilms: A DFT with van der Waals interactions. *Applied Surface Science*, v. 288, p. 564–571, 2014.

PEREZ, A.; RIBADENEIRA, R. Modeling with DFT and Chemical Descriptors Approach for the Development of Catalytic Alloys for PEMFCs. In: . [S.l.: s.n.], 2019. ISBN 978-1-78985-167-0.



PÉREZ, A. E.; RIBADENEIRA, R. Use of chemical descriptors approach and DFT to analyze the CC bond cleavage on Pt<sub>3</sub>Re<sub>1</sub> alloy in the ethanol oxidation reaction for fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 791, p. 185–195, 2017. ISSN 1572-6657. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665717301868>>.

PHILLIPS, J. C. Generalized Koopmans' Theorem. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 123, n. 2, p. 420–424, 7 1961. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.123.420>>.

QI, D.-b. et al. Catalytic oxidation of CO on Pd<sub>38</sub> cluster and Pd slab, a computational study. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 48, n. 4, p. 432–439, 2020. ISSN 1872-5813. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872581320300177>>.

REITHMAIER, J. P. et al. *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*. Springer Netherlands, 2011. (NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics). ISBN 9789400709034. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=-S4RBwAAQBAJ>>.

RENJITH, A.; LAKSHMINARAYANAN, V. One step preparation of 'ready to use' Au@Pd nanoparticle modified surface using deep eutectic solvents and a study of its electrocatalytic properties in methanol oxidation reaction. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 6, p. 3019–3028, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4TA05302H>>.

RICHARDS, W. G. The use of Koopmans' Theorem in the interpretation of photoelectron spectra. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, v. 2, n. 6, p. 419–424, 1969. ISSN 0020-7381. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0020738169800409>>.

ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L. A. B. Towards ProAlcool II—a review of the Brazilian bioethanol programme. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, n. 2, p. 115–124, 1998. ISSN 0961-9534. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953497100204>>.

ROUSSEAU, S. et al. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 158, n. 1, p. 18–24, 7 2006. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305012024>>.

RUIZ-CAMACHO, B. et al. Pt supported on mesoporous material for methanol and ethanol oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 24, p. 12365–12373, 2019. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919303398>>.

SANTASALO-AARNIO, A. et al. The activity of ALD-prepared PtCo catalysts for ethanol oxidation in alkaline media. *Journal of Catalysis*, v. 309, p. 38–48, 2014. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84884689091&doi=10.1016%2Fj.jcat.2013.08.027&partnerID=40&md5=7c931c3c4b63afc3aa8363b2242ccd4c>>.

SAPUTRO, A. G. et al. DFT study of adsorption of CO<sub>2</sub> on palladium cluster doped by transition metal. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, v. 739, p. 12083, 2016.

SCHALLER, C. P. et al. Reactivity II: A Second Foundation-Level Course in Integrated Organic, Inorganic, and Biochemistry. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society, v. 93, n. 8, p. 1383–1390, 8 2016. ISSN 0021-9584. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00116>>.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012. ISSN 1548-7105. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>>.

SCOFIELD, J. H. *Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV*. United States, 1973.

SHARD, A. G. A Straightforward Method For Interpreting XPS Data From Core–Shell Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 116, n. 31, p. 16806–16813, 2012.

SHIRLEY, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 5, n. 12, p. 4709–4714, 6 1972. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.4709>>.

SILVA, L. S. et al. AuPd/C core–shell and alloy nanoparticles with enhanced catalytic activity toward the electro-oxidation of ethanol in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 251, p. 313–325, 8 2019. ISSN 0926-3373. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337319302899>>.

SILVA, L. S. R. et al. AuPd/C core–shell and alloy nanoparticles with enhanced catalytic activity toward the electro-oxidation of ethanol in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 251, p. 313–325, 2019.

SILVA, L. S. R. et al. AuPd/C core–shell and alloy nanoparticles with enhanced catalytic activity toward the electro-oxidation of ethanol in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 251, p. 313–325, 2019.

SILVA, S. da et al. Fuel cell and electrochemical studies of the ethanol electro-oxidation in alkaline media using PtAu/C as anodes. *Ionics*, v. 23, n. 9, 2017. ISSN 18620760.

SILVA, T. A. G. et al. Volcano-like Behavior of Au-Pd Core-shell Nanoparticles in the Selective Oxidation of Alcohols. *Scientific Reports*, v. 4, n. 1, p. 5766, 2014. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep05766>>.

SOUZA, C. D. D.; NOGUEIRA, B. R.; ROSTELATO, M. E. C. M. Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 798, p. 714–740, 2019. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881931833X>>.

SOUZA, F. M. et al. Pd<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub> electrocatalysts for DEFC in alkaline medium: Stability, selectivity and mechanism for EOR. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 9, p. 4505–4516, 2018.

SOUZA, T. F. M. de et al. Unsymmetrical zinc (II) phthalocyanine and zinc (II) naphthalocyanine with 2,3-Dicyano-1,4-diphenylnaphthalene precursor. *Dyes and Pigments*, v. 172, p. 107824, 2020.

STAMENKOVIC, V. et al. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 45, n. 18, p. 2897–2901, 4 2006. ISSN 1433-7851 (Print).

SUN, D. et al. Plant-Mediated Fabrication and Surface Enhanced Raman Property of Flower-Like Au@Pd Nanoparticles. *Materials (Basel, Switzerland)*, MDPI, v. 7, n. 2, p. 1360–1369, 2 2014. ISSN 1996-1944. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28788518https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5453105/>>.

TANG, Y. et al. A facile synthesis of Pd/C cathode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 1, p. 725–731, 2011. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910018240>>.

TORMENA, M. M. L.; PONTES, R. M. A DFT/EDA study of ethanol decomposition over Pt, Cu and Rh metal clusters. *Molecular Catalysis*, v. 482, p. 110694, 2020. ISSN 2468-8231. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468823119305528>>.

TRIPKOVIĆ, A.; POPOVIĆ, K.; LOVIĆ, J. The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C1–C4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, Pergamon, v. 46, n. 20-21, p. 3163–3173, 7 2001. ISSN 0013-4686. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468601006089>>.

TSUNEDA, T. et al. On Koopmans' theorem in density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, n. 17, p. 174101, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3491272>>.

VIANA, L. B.; CIAPINA, E. *ADVC: Free software for the determination of the real surface area of Fuel Cells electrocatalysts Available at: <http://www2.feg.unesp.br/#!/paginas-pessoais/fisica-e-quimica/prof-eduardo-goncalves-ciapina/english-version/software-for-the-determination-of->* [S.l.: s.n.], 2017.

VIANNA; J.D.M. / CANUTO; S. / FAZZIO; A. *TEORIA QUÂNTICA DE MOLÉCULAS E SÓLIDOS*. 1a.ed. 200. ed. [S.l.]: Livraria da Física, 2004. 330 p. ISBN 9788588325166.

VLAEV, S. Z. Semi-empirical Anderson-Newns-Grimley model for qualitative study of metal clusters adsorbed on metal substrates. *Surface Science*, v. 274, n. 1, p. 185–189, 1992.

VOJVODIC, A.; NØRSKOV, J. K.; ABILD-PEDERSEN, F. Electronic Structure Effects in Transition Metal Surface Chemistry. *Topics in Catalysis*, v. 57, n. 1, p. 25–32, 2014. ISSN 1572-9028. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11244-013-0159-2>>.

VOLLATH, D. *Nanoparticles - Nanocomposites Nanomaterials: An Introduction for Beginners*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2013.

WAGNER, C. D. et al. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and Interface Analysis*, Heyden & Son Ltd., v. 3, n. 5, p. 211–225, 1981.

WANG, S. et al. Brønsted–Evans–Polanyi and Transition State Scaling Relations of Furan Derivatives on Pd(111) and Their Relation to Those of Small Molecules. *ACS Catalysis*, American Chemical Society, v. 4, n. 2, p. 604–612, 2 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cs400942u>>.

WATTS, J. F. High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database. G. Beamson and D. Briggs. 280pp., £65. John Wiley & Sons, Chichester, ISBN 0471 935921, (1992). *Surface and Interface Analysis*, John Wiley & Sons Ltd., v. 20, n. 3, p. 267, 1993.

WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley, 2019. ISBN 9781119417583. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=kDy5DwAAQBAJ>>.

WEI, J. et al. Understanding the strain effect of Au@Pd nanocatalysts by in situ surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, v. 55, n. 60, p. 8824–8827, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9CC02639H>>.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. The Instrument BT - Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. In: WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. (Ed.). Boston, MA: Springer US, 2009. p. 141–171. ISBN 978-0-387-76501-3. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3\\_9](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_9)>.

XIN, H. et al. Effects of  $d$ -band shape on the surface reactivity of transition-metal alloys. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, n. 11, p. 115114, 3 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.115114>>.

YANG, B. et al. Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Study of Cr<sub>n</sub>Si<sub>15-n</sub> (n = 1–3): Effects of Doping Cr Atoms on the Structural and Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society, v. 122, n. 51, p. 9886–9893, 2018.

YUAN, X.-Z.; WANG, H. PEM Fuel Cell Fundamentals BT - PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications. In: ZHANG, J. (Ed.). London: Springer London, 2008. p. 1–87. ISBN 978-1-84800-936-3. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3_1)>.

ZANELLO, P. *Inorganic Electrochemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2003. X001-X004 p. ISBN 978-0-85404-661-4. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/9781847551146>>.

ZANTI, G.; PEETERS, D. DFT Study of Bimetallic PalladiumGold Clusters Pd<sub>n</sub>Au<sub>m</sub> of Low Nuclearities (n + m = 14). *The Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society, v. 114, n. 38, p. 10345–10356, 9 2010. ISSN 1089-5639. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp1041298>>.

ZHANG, H. W. X.-Z. Y. J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications-Springer-Verlag London* . [S.l.]: Springer, 2008.

ZHANG, L. et al. Microstructure and composition of hybrid Pd-Nafion membranes. *Materials Chemistry and Physics*, v. 127, n. 1, p. 62–69, 2011. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411000290>>.

ZHANG, Z. et al. Pd–Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 20, p. 12686–12697, 2011.

ZHOU, W. P. et al. Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, v. 110, n. 27, p. 13393–13398, 2006.

ZHOU, Z.-Y. et al. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 27, p. 7995–7999, 11 2010. ISSN 00134686. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468610003464>>.

ZUO, J.-M. et al. Lattice and strain analysis of atomic resolution Z-contrast images based on template matching. *Ultramicroscopy*, v. 136, p. 50–60, 2014.

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.