

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FELLIPE DOS SANTOS PEREIRA

**MECANISMO MEDIADO POR PALÁDIO EM REAÇÃO DE REDUÇÃO DE
OXIGÊNIO E EFEITO DAS VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO: ESTUDO COM
ESTRUTURAS OCAS DE AgPd OBTIDAS POR SUBSTITUIÇÃO GALVÂNICA**

São Luís -MA

2023

FELLIPE DOS SANTOS PEREIRA

**MECANISMO MEDIADO POR PALÁDIO EM REAÇÃO DE REDUÇÃO DE
OXIGÊNIO E EFEITO DAS VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO: ESTUDO COM
ESTRUTURAS OCAS DE AgPd OBTIDAS POR SUBSTITUIÇÃO GALVÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof.^o Dr.^o Auro Atsushi Tanaka.

São Luís – MA

2023

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Pereira, Fellipe dos Santos.

MECANISMO MEDIADO POR PALÁDIO EM REAÇÃO DE REDUÇÃO DE
OXIGÊNIO E EFEITO DAS VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO : ESTUDO COM
ESTRUTURAS OCAS DE AgPd OBTIDAS POR SUBSTITUIÇÃO GALVÂNICA
/ Fellipe dos Santos Pereira. - 2023.

57 p.

Orientador(a): Auro Atsushi Tanaka.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,
2023.

1. AgPd. 2. Bimetálicos. 3. Nanocascas. 4. RRO. 5.
Vacâncias de oxigênio. I. Tanaka, Auro Atsushi. II.
Título.

FELLIPE DOS SANTOS PEREIRA

**MECANISMO MEDIADO POR PALÁDIO EM REAÇÃO DE REDUÇÃO DE
OXIGÊNIO E EFEITO DAS VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO: ESTUDO COM
ESTRUTURAS OCAS DE AgPd OBTIDAS POR SUBSTITUIÇÃO GALVÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: __/__/____

BANCA EXAMINADORA

Prof.º Dr.º Auro Atsushi Tanaka (Orientador)

Departamento de Química/CCET – UFMA

2º Examinador

3º Examinador

Dedico este trabalho aos meus pais, fiéis incentivadores da minha educação e maiores exemplo da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Eliene Santos e Claudinê Pereira, que sempre me apoiaram e estiveram do meu lado, assim como pelo apoio, suporte e também compreensão. Amo muito vocês.

À minha família, sempre acompanhando todo meu caminho, intercedendo pelo meu bem sucesso. Em especial, aos meus avós, Maria das Graças e João Damasceno, e à minha prima, Vanessa de Jesus.

Aos meus amigos, Daysiane Brito, Jorge Pires e Ingrid Silva. Sempre me fazem olhar para frente e estiveram presente em cada momento, seja de sucesso ou não, e mesmo assim, nunca largaram minha mão. Amigos, irmãos, amo cada um.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka, o qual me ofereceu essa oportunidade de experiência e crescimento profissional e inspiração para permanecer e continuar durante a pesquisa. Meus agradecimentos, principalmente, pela confiança e suporte. Todo o conhecimento, não somente aprendido, mas produzido também, contribuíram de forma significativa e única.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia, o qual me ofertou não apenas conhecimento e oportunidades, mas uma amizade concreta. Agradeço sua bondade, sua confiança e, principalmente, sua capacidade abraçar a todos que querem caminhar com você. Minha admiração e orgulho.

Ao Laboratório de Eletroquímica da UFMA, professores e colegas por todo o conhecimento e ajuda compartilhado em conversas. Ao Prof. Dr Roberto Batista Lima e Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior, pela colaboração científica e sempre dispostos a ajudar.

Aos amigos de Laboratório e da vida, Rayse Ferreira, Charbel Nagib e Eleilde Oliveira, por todo suporte, acolhimento, colaboração e bons momentos em todo esse percurso da vida acadêmica. Em especial à Makson Rangel de Melo Rodrigues, sempre aberto a ajudar e a colaborar. Toda vitória e sucesso do mundo para você.

Aos amigos do grupo de pesquisa, Samuel Eduardo, Jhonatan Pinheiro, Marta França, Raissa Penha, Fernando Barros, por todos os momentos vividos e colaborações, assim como pelo acolhimento e suporte.

Aos meus amigos da Universidade Federal do Rio Janeiro, Felipe Anchieta e Eduardo, e ao Prof. Dr. Thenner Silva Rodrigues, pelo apoio e colaboração científica.

À Universidade Federal do Maranhão pela oportunidade de ingresso a Pós-Graduação e por toda o grupo de profissionais qualificado para orientação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) e da Fundação de Amparo a Pesquisa do Maranhão (FAPEMA).

A todos, muito obrigado.

“O importante que estou tentando, tem muitas coisas que estou tentando vencer e acho que já tenho um caminho feito pela frente. eu caminhei mais do que voltei e eu preciso enxergar isso.”

Daysiane Brito (A tempestade que sou)

RESUMO

A catálise desempenha um papel fundamental na conversão de energia limpa em futuras tecnologias sustentáveis. Neste estudo, projetamos nanocascas de AgPd imobilizadas em sílica para um mecanismo ajustável da reação de redução de oxigênio (RRO), baseado em diferentes composições de metais (Ag e Pd) do catalisador por uma abordagem de substituição galvânica. Mais importante, a criação de vacâncias de oxigênios no suporte foi essencial, um resultado inovador explicado pela espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Otimizando a proporção dos metais, verificou-se que o teor de vacâncias de oxigênio acompanhou a diminuição da razão AgPd ao longo do suporte. Assim, o XPS revelou que as espécies de Ag^+ e Pd^{2+} foram essenciais para o aumento das vacâncias observadas. Curiosamente, observamos a diminuição da razão AgPd, em comparação com um catalisador similar apenas com Pd, que trocou o mecanismo de 2 para 4 elétrons, mostrando que o $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$ proporcionou o melhor desempenho catalítico. Além disso, foi realizado um estudo computacional das vacâncias de oxigênio da SiO_2 nas nanocascas de AgPd, o qual verificou-se que as fortes interações entre as nanoestruturas e o suporte levam ao estabelecimento de vacâncias.

Palavras-chave: AgPd; Bimetálicos; Nanocascas; Vacâncias de oxigênio; RRO.

ABSTRACT

Catalysis plays a key role in converting clean energy into sustainable future technologies. In this study, we designed silica-immobilized AgPd nanoshells for a tunable oxygen reduction reaction mechanism (ORR) based on the metal composition (Ag and Pd) by a galvanic substitution approach. Most importantly, creating oxygen vacancies on the support was essential, a breakthrough result explained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) spectroscopy. Optimizing the proportion of metals meant that the oxygen vacancies' content increased the decrease in the AgPd ratio along the support. Thus, the XPS revealed that Ag^+ and Pd^{2+} species were essential for the increase in vacancies. Interestingly, we observed a decrease in the AgPd ratio compared to a similar Pd-only catalyst, which changed the mechanism from 2 to 4 electrons, showing that $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$ delivered the best catalytic performance. Furthermore, a computational study of SiO_2 oxygen vacancies in AgPd nanoshells was carried out, which supported that the strengths between the nanostructures and the support lead to the establishment of vacancies.

Keywords: AgPd; Bimetallic; Nanoshells; Oxygen vacancies; ORR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Funcionamento de uma célula a combustível.	17
Figura 2: Modelos dos mecanismos de adsorção do oxigênio na superfície do eletrodo.	19
Figura 3: Modelos de mecanismo de adsorção da molécula de oxigênio pelo modelo de orbitais.	20
Figura 4. Tipos de materiais com interiores oco.	22
Figura 5. Modelo de Suporte de SiO ₂ utilizado na síntese das AgNps.	26
Figura 6. Etapas para preparação dos eletrocatalisadores Ag _x Pd _y /SiO ₂ .	29
Figura 7. Imagens MET dos eletrocatalisadores de Ag _x Pd _y /SiO ₂	31
Figura 8. Espectros de XPS do levantamento da amostra Ag ₃₈ Pd ₆₂ /SiO ₂ .	33
Figura 9. Espectros XPS da Ag 3d de alta resolução.	33
Figura 10. Espectros XPS do O 1s de alta resolução	34
Figura 11. Espectros XPS da Pd 3d de alta resolução	34
Figura 12. Espectros XPS de Si 2p de alta resolução	35
Figura 13. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ag _x Pd _y a 50mV/s registrados em solução 0,1 mol L ⁻¹ KOH saturada com N ₂ a temperatura ambiente.	36
Figura 14. Voltamograma cíclico do eletrodo Ag ₃₈ Pd ₆₂ a 50mV/s registrados em solução 0,1 mol L ⁻¹ KOH saturada com N ₂ a temperatura ambiente.	37
Figura 15. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra Ag ₉₆ Pd ₄ .	38
Figura 16. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra Ag ₈₇ Pd ₁₃ .	38
Figura 17. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra Ag ₇₄ Pd ₂₆ .	39
Figura 18. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra Ag ₇₀ Pd ₃₀ .	39
Figura 19. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra Ag ₆₃ Pd ₃₇ .	40
Figura 20. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra Ag ₃₈ Pd ₆₂ .	40
Figura 21. Voltamogramas linear dos eletrodos de Ag _x Pd _y a 5 mV/s registrados em solução 0,1 mol L ⁻¹ KOH saturada com O ₂ a temperatura ambiente.	41
Figura 22. Voltamogramas linear dos eletrodos de Ag ₃₈ Pd ₆₂ e Pt/C 20% a 5 mV/s registrados em solução 0,1 mol L ⁻¹ KOH saturada com O ₂ a temperatura ambiente.	42
Figura 23. Gráfico de Tafel.	43

Figura 24. Efeito do cruzamento do metanol para eletrocatalisador $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}$ sobre uma concentração entre 0,05 e 2.0M de metanol em condições de RRO: $\omega = 1600$ rpm, $v = 5$ mV/s em uma solução de KOH 0,1 M com oxigênio saturado.	44
Figura 25. Efeito do cruzamento do metanol para o eletrocatalisador de Pt 20% sobre uma concentração entre 0,05 e 2.0M de metanol em condições de RRO: $\omega = 1600$ rpm, $v = 5$ mV/s em uma solução de KOH 0,1 M com oxigênio saturado.	44
Figura 26. Diagrama de Nyquist.	45
Figura 27. Circuito Equivalente Eletroquímico.	46
Figure 28. Gráfico de Mott-Schottky derivadas dos dados de EIS das amostras de $\text{AgxPd}_y/\text{SiO}_2$.	48
Figure 29. Gráfico de Mott-Schottky derivadas dos dados de EIS das amostras de SiO_2 e Pd/SiO_2 .	49
Figura 30. Curva de energia potencial Ag-O em preto e Pd-O em vermelho, em nível DFT (Density Functional Theory) usando o conjunto de base funcional par PBE0/Lan2DZ.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados do ICP-OES referentes às diferentes razões de AgxPdy.	28
Tabela 2. Quantificação de componentes dos elementos apresentados nas amostras.	35
Tabela 3. Valores de resistência de polarização para as amostras AgxPdy/SiO ₂ .	46
Tabela 4. Valores das inclinações derivadas de Mott-Schottky.	47

LISTA DE SÍMBOLOS E DE ABREVIATURAS

CC	Células a combustível
CCA	Células a combustível alcalina
RRO	Reação de redução de oxigênio
ROH	Reação de oxidação do hidrogênio
NPs	Nanopartículas
HRTEM	<i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
FEG-SEM	<i>Field Emission Gun Electron Microscopy</i> – Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> – Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X
EDR	Eletrodo de disco rotatório
K-L	Koutecky-Levich
DMFCs	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> – Células a combustível de Metanol Direto
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Aspectos sobre Células a Combustível.....	16
1.2 Reação de Redução de Oxigênio.....	18
1.3 Nanomateriais.....	21
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo Geral.....	23
2.2. Objetivos Específicos.....	23
3. SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	24
3.1 Materiais e instrumentos.....	24
3.2 Síntese das nanoesferas de Ag.....	24
3.3 Síntese das nanocascas de AgPd.....	24
3.4 Dopagem das nanocascas de AgPd em SiO₂.....	25
3.5 Estudos eletroquímicos.....	25
3.6 Estudo computacional das vacâncias de oxigênio da SiO₂ nas NPs de AgPd.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 Caracterização física.....	28
4.2 Estudo Eletroquímico.....	36
4.3 Estudo computacional das vacâncias de oxigênio da SiO₂ nas NPs de AgPd.....	50
5. CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

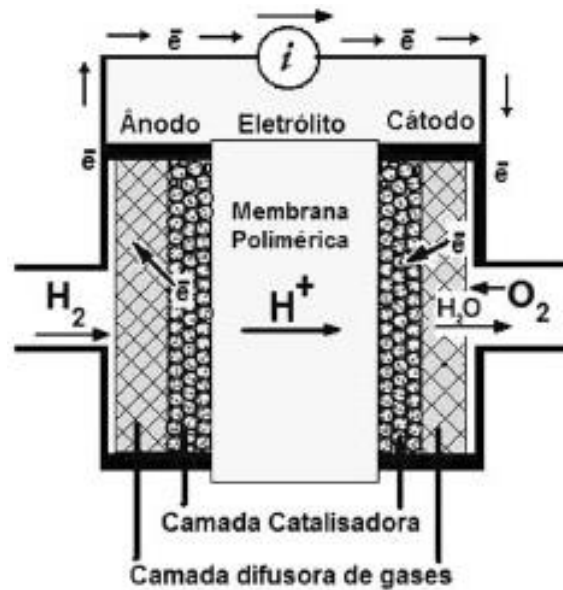
1. INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos sobre Células a Combustível

Fatores como a poluição ambiental e a crise energética tem sido pontos importantes para o desenvolvimento de tecnologias alternativas voltadas para a produção e armazenamento de energia. Entre elas, destaca-se as células a combustível (CCs), dispositivos que apresentam vantagens à algumas das tecnologias convencionais, tais como: maior eficiência de conversão de energia, limpeza, operação silenciosa (sem ruído ou vibração) e aplicação diversificada em geração de energia portátil, estacionária e de transporte. Além dessas vantagens, são dispositivos compatíveis com fontes renováveis [1].

As células a combustíveis são dispositivos cuja operação permanece constante desde que haja fornecimento contínuo de combustível proveniente de uma fonte externa. A operação dessas células acontece sob alta densidade de corrente quando comparadas as células solares ou baterias, tanto que é dada importância ao uso de materiais de baixa resistência para minimizar perdas ôhmicas [2]. Logo, as células a combustíveis são capazes de converter energia química diretamente em energia elétrica de forma contínua e eficiente através de reações eletroquímicas e sem liberação de poluentes. Com uma eficiência que chega a 60%, quase o dobro da eficiência da rede atual, as células a combustível ainda geram calor que, se capturado, pode aumentar essa eficiência energética geral em até 90% [3].

Nos últimos anos, houve uma intensificação quanto ao interesse em células a combustível que se devem, em parte, pelos avanços técnicos nos domínios desses dispositivos. No entanto, a preocupação mundial com a segurança energética, eficiência, sustentabilidade, redução da emissão de gases e também pela dependência dos combustíveis fósseis são questões essenciais. As últimas pesquisas mostram não somente o aumento da comercialização das CCs, mas também o aumento da aplicação e do sucesso de produção de energia a partir delas [4], partindo de critérios como autonomia, custo-benefício, aplicação diversa, oriundas de fontes renováveis e limpa, capaz de atender as necessidades energéticas do consumidor.



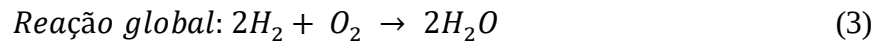
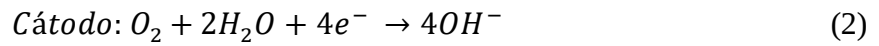
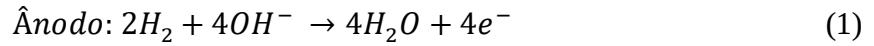
Fonte: Scielo.

Figura 1: Funcionamento de uma célula a combustível.

As CCs, como ilustra a **Figura 1**, devem possuir dois eletrodos (ânodo e cátodo) separados por um eletrólito, ligados por um circuito externo. No ânodo acontece o processo de oxidação do hidrogênio, enquanto no cátodo acontece a redução do oxigênio. A separação espacial entre os reagentes dessa reação força os elétrons provenientes da oxidação do combustível a fluir pelo circuito externo, realizando trabalho elétrico (corrente). A separação do combustível e do oxidante é feita por um eletrólito, material que permite a passagem somente de íons. Assim, todas as reações eletroquímicas acontecem na interface eletrodo/solução, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos [5].

As células diferem em termos de temperatura de operação, eficiência, aplicação, custos e incorporação de materiais diferentes, mas sua classificação pode se dar também com base no eletrólito utilizado e/ou no combustível empregado. As células a combustível alcalinas (CCAs) possuem uma das maiores eficiências dentre as células conhecidas, mas seu funcionamento acontece somente com o uso de gases com porcentagem de pureza alta, sendo vista como uma desvantagem. O hidróxido de potássio (KOH) é o eletrólito utilizado nesse tipo de células. Uma vantagem quanto ao uso desse eletrólito sobre as células de combustível ácidas é a cinética de redução do oxigênio ser mais rápida, tornando o sistema mais eficiente. Em razão dessas características, essas células foram uma das primeiras a ser utilizada em viagens espaciais, tais como na *Apollo missions*, no programa da *Space Shuttle* e ainda usada no *European Hermes Project* [6].

As CCAs operam sob altas temperaturas, entre 50 a 200°C, sendo os íons OH⁻ portadores de cargas. As reações eletroquímicas que ocorrem são:

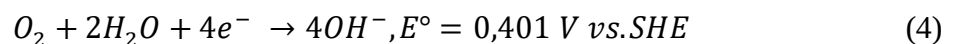


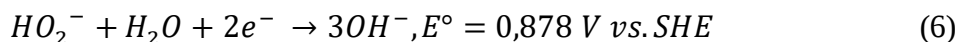
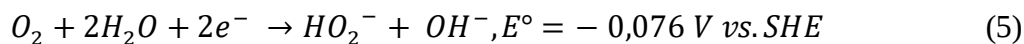
Materiais a base de platina atuam como ótimos catalisadores nesse tipo de célula. No entanto, diferentes metais podem ser utilizados como catalisadores nas células a combustível alcalina, como Ni, Ag, óxidos metálicos e metais nobre. Uma característica crítica dessas células é sua sensibilidade ao CO₂, pois este reage com o eletrólito alcalino formando carbonatos, modificando o meio, contaminando-o e o degradando severamente, prejudicando o desempenho geral da célula. Entretanto, o meio alcalino fornece menor energias de adsorção de ânions, permite processos de transferências de elétrons independentemente da superfície no primeiro estágio da redução de oxigênio, além de ser um ambiente menos corrosivo para os catalisadores [7].

1.2 Reação de Redução de Oxigênio

A reação de redução de oxigênio (RRO) é uma das reações fundamentais para o funcionamento das células a combustível. Trata-se de um processo multieletrônico, composto por muitas etapas elementares de adsorção/dessorção e espécies intermediárias de oxigênio [8]. A RRO em solução aquosa é altamente irreversível e seu aspecto mecanicista é ainda complexo em virtude do envolvimento de transferência de quatro elétrons e quatro prótons para o oxigênio e pela quebra (ou não) da dupla ligação da molécula de O₂. A fim de atingir alta eficiência para essa reação, é necessário que esta esteja o mais próximo de condições reversíveis, ou seja, é imprescindível o uso de eletrocatalisadores que minimizem o sobrepotencial, sendo este o mais próximo de zero [3]. No entanto, sua cinética é um dos obstáculos para a comercialização generalizada desses dispositivos.

A RRO segue dois mecanismos de reação, uma via direta de 4 elétrons e uma via alternativa com duas etapas de 2 elétrons. Em meio alcalino, temos as seguintes reações dessas vias acontecendo:



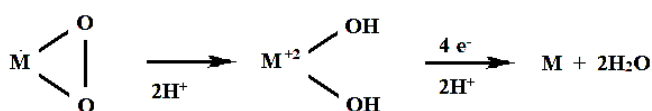


Ou acontece uma decomposição peróxido.

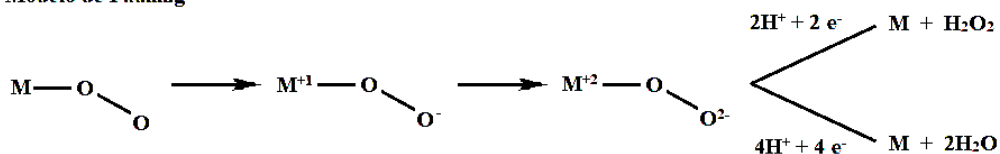


Sobre as superfícies de carbono e platina, foram propostos alguns modelos de interação do oxigênio nesses materiais. A partir dessas interações vistas em complexos foi possível propor alguns modelos de mecanismos de interação [9]. O modelo de Griffith, com interações laterais, mostra que o sítio ativo metálico se liga simultaneamente aos dois átomos da molécula de oxigênio, ocorrendo a dissociação dessa molécula, que se ligam a íons de hidrogênio presentes na solução, tornando-os positivos e retirando densidade eletrônica do metal. Logo após, ocorre a segunda redução do oxigênio, ligando-se a outros íons de hidrogênio e formando água e, fazendo com que, dessa forma, o modelo siga a via de redução de 4 elétrons, regenerando o sítio ativo metálico posteriormente. O modelo de Yeager (ponte) refere-se à interação entre uma molécula de oxigênio em dois sítios metálicos diferentes, promovendo a quebra da ligação. Após isso, segue o mecanismo via 4 elétrons (**Figura 2**).

Modelo de Griffith



Modelo de Paulling



Modelo de Ponte

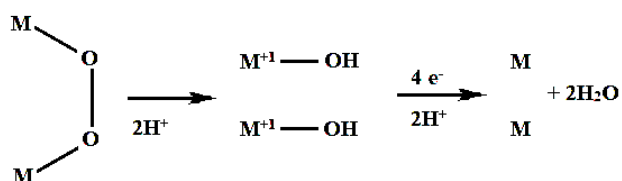


Figura 2: Modelos dos mecanismos de adsorção do oxigênio na superfície do eletrodo.

Para o modelo de Pauling, um átomo de oxigênio é coordenado perpendicularmente a superfície. Quando interage com o sítio ativo metálico, retira densidade eletrônica do metal deixando o átomo de oxigênio mais afastado, negativo, processo na qual possibilita a transferência de dois elétrons. A seguir, dois mecanismos podem acontecer: dois íons de hidrogênio se ligam a cada oxigênio, produzindo H_2O_2 ou cada oxigênio recebe um par de elétrons, rompendo a ligação O-O, ligando-se a outros átomos de hidrogênio.

Alguns mecanismos de interações, em termos de orbitais moleculares, são mostrados na **Figura 3**. No modelo de Yeager, trata-se de um complexo 2:2 de oxigênio, na qual a ligação se origina da interação do orbital do metal com orbitais π^* e π do O_2 . O modelo de Griffith trata de um interação do tipo metal-di-oxigênio 2:1, que pode ser por duas contribuições: a) uma ligação σ forma-se em consequência da sobreposição entre os orbitais π do O_2 e os orbitais d_{z^2} do metal; b) uma ligação π *back-bonding* surge entre os orbitais π d do metal e o orbital π^* parcialmente ocupado do O_2 . Por último, no modelo de Pauling, a interação do metal-oxigênio é do tipo 1:1, na qual a ligação σ forma-se através da doação de densidade eletrônica do orbital σ do di-oxigênio para o orbital aceptor d_{z^2} do metal. Ambos os orbitais d do metal (d_{xz} e d_{yz}) interagem com os orbitais π^* do di-oxigênio, com a correspondente transferência de carga do metal para o O_2 [9,10].

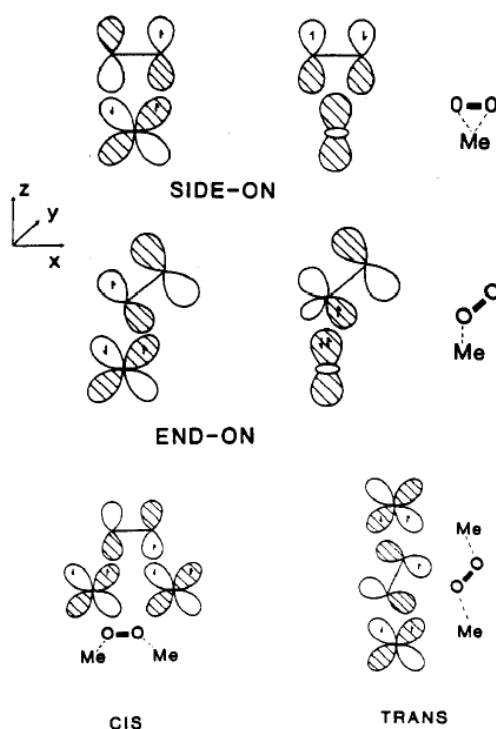


Figura 3: Modelos de mecanismo de adsorção da molécula de oxigênio pelo modelo de orbitais.

Cada etapa de adsorção pode acontecer simultaneamente, dependentes de alguns fatores, tais como impedimento estérico, propriedades eletrônicas, espaço entre os sítios ativos e condições experimentais. Esses fatos evidenciam a importância do estudo do mecanismo que melhor favorece a redução de oxigênio para o produto desejado. A cinética da RRO é mais lenta que a reação de oxidação do hidrogênio (ROH) [7], sendo necessário eletrocatalisadores de RRO mais ativos e duráveis do que os catalisadores de platina (Pt). Isso mostra uma necessidade para o desenvolvimento de catalisadores catódicos avançados, de menor custo, maior atividade e durabilidade.

1.3 Nanomateriais

As reações de oxidação e redução nas CCs de baixa temperatura possuem limitações por meio das enormes barreiras de ativação, mas que podem ser corrigidas com o uso de catalisadores que induzem intermediários de baixa energia [11]. A Pt é um dos metais mais utilizada para a RRO em razão do seu alto desempenho de trabalho e estabilidade. No entanto, o uso universal desse metal é impedido por alguns problemas, tais como a baixa disponibilidade e o alto valor agregado a ele, além da baixa suscetibilidade dele ao metanol. Nesse sentido, há uma crescente preocupação pelo desenvolvimento de catalisadores utilizando nanomateriais com ou sem o uso da Pt, ou, nos melhores dos casos, substituição ou combinação de dois ou mais metais não nobres [12].

Nanopartículas (NPs) de alguns metais, como Prata (Ag) [13,14] e Paládio (Pd) [15, 16], estão ganhando atenção como eletrocatalisadores para a RRO. A Ag tem atividade catalítica ligeiramente menor que a Pt em razão da sua fraca interação com o oxigênio, mas demonstram maiores estabilidade a longo prazo. Informações da literatura mostram que, em estudos de RRO, a Ag segue o mecanismo tanto via de 4 como 2 elétrons e formam óxidos mais estáveis próximos as condições de RRO em meio básico, além de ser mais barato. O uso da Ag em eletrocatalisadores enfrenta o problema desse metal ser menos ativo por sítio de superfície em relação a Pt [17,18,19]. Com relação ao Pd, este apresenta estrutura cristalina semelhante ao da Pt e maior abundância na crosta terrestre (mais barato), ainda possui maior estabilidade eletroquímica e atividade catalítica semelhante a Pt em RRO em meio básico [20, 21, 22].

A literatura mostra que a combinação da Ag e Pd não modula somente a estrutura e as características eletrônicas do paládio, como regula as características da prata, otimizando a adsorção do O₂ com os metais ou com a superfície Ag-Pd, evidenciando uma melhora na

cinética da RRO e no número de elétrons transferidos, manifestando que ambos os metais são uma excelente combinação [23].



Figura 4. Tipos de materiais com interiores oco.

Recentemente, as nanoestruturas ocas vêm sendo objeto de pesquisa em razão de suas características únicas, que poderiam melhorar o desempenho catalítico. Nesse contexto, podemos considerar sua alta reatividade causada maior fração de metais na superfície exposta, o que permite maiores choques, confinando reagentes em locais de nanoescala, além de exigirem menores quantidade de metais nobres (se for o caso), oferecendo um *design* mais econômico [12].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial e a estabilidade catalítica de nanocascas de AgPd sintetizadas sob diferentes concentrações de Pd suportadas em sílica para aplicação em células a combustível e avaliar os efeitos das vacâncias de oxigênio.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar nanoestruturas esféricas de Ag;
- Preparar nanoestruturas bimetálicas de AgPd com interiores ocos;
- Imobilizar essas estruturas em sílica;
- Caracterizar as nanoestruturas obtidas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS);
- Avaliar a atividade catalítica das nanoestruturas em RRO e no efeito crossover de metanol;
- Realizar estudo computacional das vacâncias de oxigênio do SiO₂ nas NPs de AgPd.

3. SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e instrumentos

Nestes estudos foram utilizados reagentes de grau analítico, adquiridos da Sigma-Aldrich, os quais foram: cloreto de paládio (PdCl_2 , 99%), nitrato de prata (AgNO_3 , 99%), etileno glicol (EG, 99,8%), polivinilpirrolidona (PVP, MM. 55.000 g.mol^{-1}), ácido clorídrico (HCl, 37%) e sílica (tamanho de poro 22 Å, $800\text{m}^2\text{g}^{-1}$).

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foram adquiridas usando um microscópio FEI TECNAI G2 F20 (JEOL, Tóquio, Japão) a 200 kV, que foi acoplado à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). As amostras foram preparadas adicionando-se 1 mg de cada material a 2 mL de solução aquoso-etanol (1:1), que foi sonicada por 30 minutos. Em seguida, foram colocados em wafer de silício ou em uma grade de cobre revestida com carbono e secas à temperatura ambiente. O teor de metal de cada amostra foi medido usando espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) no equipamento Arcos (SPECTRO Analytical Instrument, Kleve, Alemanha). Os espectros XPS foram adquiridos com um espectrômetro Scientia Omicron + equipado com um analisador hemisférico EA 125 e uma fonte de raios X monocromática XM 100 (Scientia Omicron, Uppsala, Suécia) na AIK $\alpha(1486.7\text{ eV})$. Para o processamento dos dados, foi utilizado o Software CasaXPS versão 2.3.15 (Casa Software Ltd., Teignmouth, Reino Unido). A pressão de operação na câmara de ultra-alto vácuo (UHV) durante a análise foi de 2×10^{-9} mbar. Passos de energia de 50 e 20 eV foram utilizados para o levantamento e espectros XPS de alta resolução, respectivamente.

3.2 Síntese das nanoesferas de Ag

Em um procedimento padrão, dissolveu-se 5.0 g de polivinilpirrolidona (PVP) em etileno glicol (EG; 37,5mL). Logo após, 200 mg de AgNO_3 foram adicionados à mistura e, após sua dissolução, a mistura foi aquecida a 125 °C e permaneceu nessa temperatura por 2,5 h. A mistura resultante foi deixada em resfriamento até temperatura ambiente e diluída para 125 mL com água.

3.3 Síntese das nanocascas de AgPd

Para sintetizar as nanocascas de AgPd, 5 mL de solução aquosa de PVP a 0,1% e 1 mL das nanoesferas de Ag previamente preparadas foram agitados por 10 min a 100°C em frasco

de fundo redondo. Então, 2 mL de soluções de PdCl_4^{2-} com diferentes concentrações foram adicionadas gota a gota, deixando cada mistura sob agitação a 100°C por 1 h.

3.4 Imobilização das nanocascas de AgPd em SiO_2

Através de uma abordagem de impregnação úmida, foi realizado a dopagem das nanocascas de AgPd (1% em massa com base no Pd) no suporte de sílica. Uma suspensão que continha as nanocascas de AgPd foi adicionada em um béquer contendo sílica comercial, deixando sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Logo após, o sólido resultante foi lavado duas vezes com água e duas vezes com etanol. Em seguida, os catalisadores foram secos por 2 h a 120°C ao ar para produzir o catalisador AgPd/ SiO_2 .

3.5 Estudos eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional com três utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 302/128N equipado com módulo de impedância FRA2 e outro com um rotador Pine ASR acoplado a um computador com software NOVA 2.0. Foram usadas uma célula eletroquímica de três eletrodos, o auxiliar (fio de platina), de referência (Ag/AgCl 3M KCl) e o de trabalho (carbono vítreo modificado por um eletrocatalisador). O eletrodo de trabalho foi polido com lixa (400-2200) e depois modificada com o eletrocatalisador por meio de uma suspensão preparada usando 2,5 mg do catalisador, 1 mL de metanol, 1,4 mL de água e 0,1 mL de Nafion 5,0 wt%, o qual foi deixado em banho ultrassônico por 40 min e deixando em repouso para uso no dia seguinte. Foram gotejados 20 μL da suspensão na superfície do eletrodo de trabalho e deixado secar com auxílio de uma lâmpada. As medidas de volumetria cíclica foram realizadas sob saturação de N_2 e as curvas de polarização de RRO saturada com O_2 , ambas em solução de KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O efeito *crossover* foi realizado sob as mesmas condições da RRO, com a diferença da adição de determinadas concentração do álcool.

Para os gráficos de Koutecky-Levich, a seguinte equação foi utilizada.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (8)$$

Onde i_k é corrente cinética e i_d é corrente limite difusional, dado pela equação:

$$i_d = 0.20nFAD^{2/3}C_Ov^{-1/6}\omega^{1/2} = nB\omega^{1/2} \quad (9)$$

Sendo i_d o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday (96485 C/mol^{-1}), A a área geométrica ($0,196 \text{ cm}^2$), C_O é o valor da solubilidade de O_2 ($1,103 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), D

o valor do coeficiente de difusão do O_2 ($1,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ν é a viscosidade cinemática ($1,01 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e ω é a taxa de rotação em rpm.

Para os gráficos de Tafel usou-se a equação a seguir.

$$\eta = b \log(i) \quad (10)$$

onde η é o sobrepotencial, b a inclinação de Tafel e i a densidade de corrente.

Os experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizados em um sistema Autolab PGSTAT 302N equipado com um módulo de frequência FRA2 (Frequency Response Analyser). Diferentes potências foram aplicadas antes de iniciar as perturbações (100 kHz a mHz, 10 pontos dec^{-1} , $10 \text{ mV}_{\text{RMS}}$). A mesma configuração eletroquímica de perturbações foi utilizada em condições de circuito aberto.

3.6 Estudo computacional das vacâncias de oxigênio da SiO_2 nas NPs de AgPd

Os modelos das nanopartículas em formato de cascas de AgPd que foram usadas no presente estudo foram feitas utilizando o módulo de construção de nanopartículas bimetálicas esféricas de tal forma que refletissem o padrão de mistura das ligas; os átomos de Ag e Pd foram dispostos de forma randômica na estrutura, obedecendo as porcentagens de Ag e Pd na liga. A construção do suporte de SiO_2 foi feita a partir da expansão do arquivo de informação cristalográfica (cif), nas direções x e y, de tal forma que a supercélula final tivesse um tamanho de $4 \times 4 \times 1$, cuja estrutura da supercélula é dada na **Figura 5**.

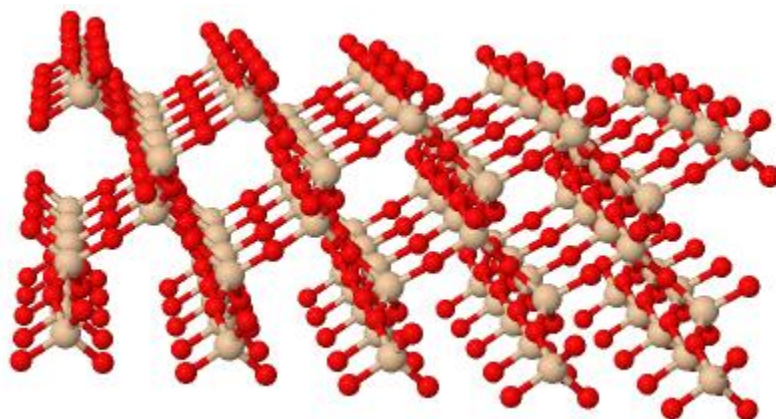


Figura 5. Modelo de Suporte de SiO_2 utilizado na síntese das AgNps.

A otimização das nanoestruturas e suporte foram realizadas em nível DFTB (*Density Functional Tight-Binding*) utilizando o Hamiltoniano GFN1-xTB, conforme implementado no software xTB. Para o estudo da intensidade da interação Ag-O e Pd-O utilizou-se *geometry*

scan com 100 pontos em nível DFT, usando o funcional lanl2dzp-ECP para os átomos envolvidos no sistema.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química

Para o preparo das amostras, seguiu-se o esquema da **Figura 6**: i) síntese das nanoesferas de Ag; ii) redução e deposição de átomos de Pd na superfície de Ag (com oxidação e dissolução simultânea das nanoesferas de Ag) por meio de uma abordagem de substituição galvânica; iii) imobilização das nanocascas sobre SiO₂. Após o processo de impregnação úmida (para obter 1,0 % em massa de Pd), os catalisadores foram designados como Ag_xPd_y/SiO₂, em que x e y referem às razões atômicas dos metais. Nossos estudos utilizaram razões Ag_xPd_y para compreender seis eletrocatalisadores diferentes. Para tanto, foram utilizadas soluções aquosas de PdCl₄²⁻ de diferentes concentrações, conforme a **Tabela 1**. Concentrações intermediárias - 2,0, 3,0 e 4,0 mmol.L⁻¹ de PdCl₄²⁻ não foram incluídos nos testes realizados, por não apresentarem nanocascas substancialmente diferentes (em composição, tamanho e estrutura) das obtidas com 1,0 mmol.L⁻¹ de PdCl₄²⁻; no entanto, diferenças foram observadas quando 5,0 mmol.L⁻¹ de PdCl₄²⁻ foram usados. As análises de ICP-OES (**Tabela 1**) indicam diferentes porcentagens atômicas de Pd e Ag, com o aumento da concentração de íons de PdCl₄²⁻.

Tabela 1. Dados do ICP-OES referentes às diferentes razões de Ag_xPd_y.

[PdCl ₄] ²⁻	Ag (mol %)	Pd (mol %)	Razão Atômica
0,2	96	4	Ag ₉₆ Pd ₄
0,4	87	13	Ag ₈₇ Pd ₁₃
0,6	74	26	Ag ₇₄ Pd ₂₆
0,8	70	30	Ag ₇₀ Pd ₃₀
1,0	63	37	Ag ₆₃ Pd ₃₇
5,0	38	62	Ag ₃₈ Pd ₆₂

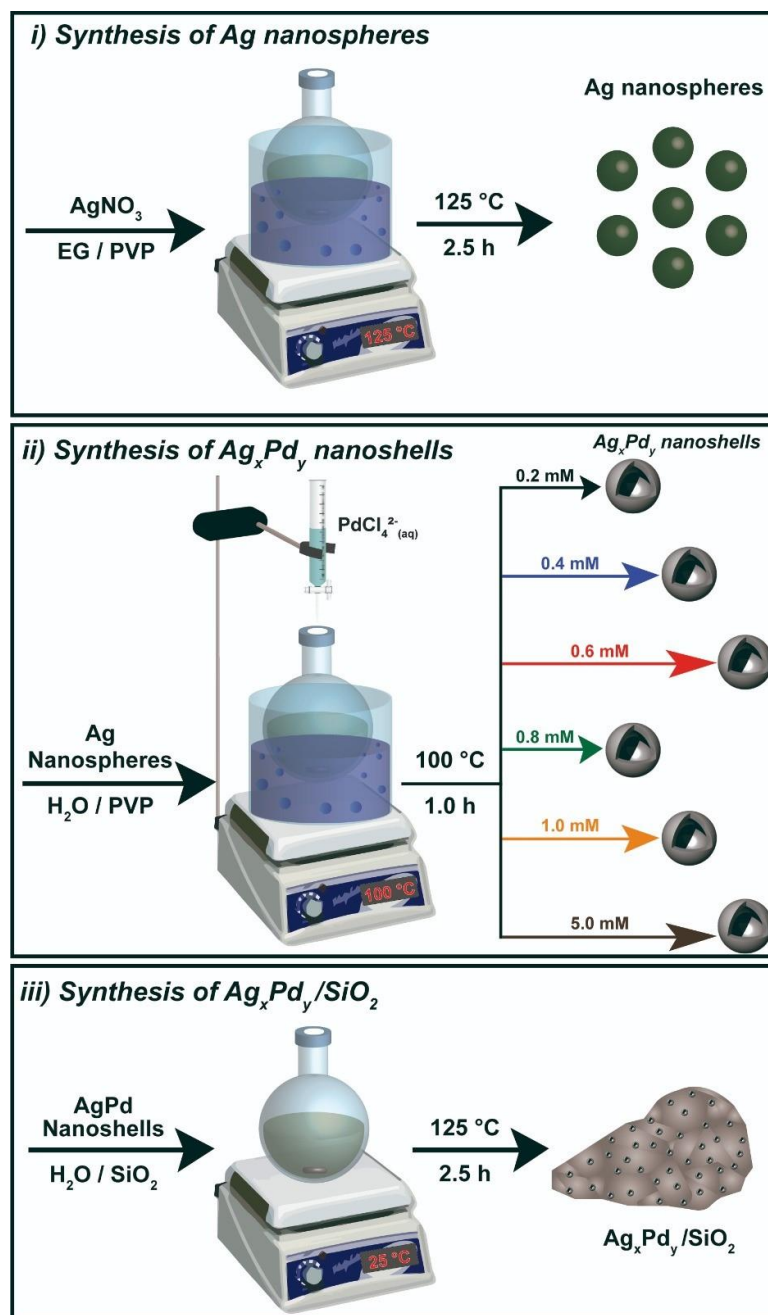


Figura 6. Etapas para preparação dos eletrocatalisadores Ag_xPd_y/SiO_2 .

A **Figura 7** apresenta as imagens de MET das diferentes nanocascas de Ag_xPd_y policristalinas antes da imobilização em SiO_2 . Através do método polioli sintetizou-se as NPs esféricas de Ag ($32,0 \pm 3,0$ nm) usadas como moldes de sacrifício para reagir com íons de Pd. A **Figura 7** detalha a evolução morfológica e a distribuição do tamanho das nanocascas após a adição de diferentes concentrações da solução de íons de $PdCl_4^{2-}$. Embora em algumas partículas não fosse observado alterações após a adição de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $PdCl_4^{2-}$, seu tamanho após tal processo foi de $70,6 \pm 11,5$ nm, mais que o dobro do tamanho obtidos para as NPs de Ag. Além disso, devido à diferença no contraste massa-espessura, que decorre do maior número

atômico (Z) em algumas regiões da nanoestrutura, áreas mais escuras nas bordas das nanocascas de AgPd foram observadas para algumas partículas. Pode-se observar que as partículas apresentaram uma superfície mais rugosa, atestando o crescimento que ocorreram em diferentes regiões das partículas devido ao processo galvânico. Com mais adição de PdCl_4^{2-} ($0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$), a formação da nanocasca parece ocorrer em maior extensão, com tamanhos agora atingindo $69,5 \pm 12,6 \text{ nm}$. Esse processo é observado com o aumento da concentração de íon de metais nobre até 1 mmol.L^{-1} , com dimensões de $76,6 \pm 12,8 \text{ nm}$ ($0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de PdCl_4^{2-}), $81,3 \pm 13,2 \text{ nm}$ ($0,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ de PdCl_4^{2-}) e $110,5 \pm 30,5 \text{ nm}$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de PdCl_4^{2-}). Embora nenhuma dessas sínteses tenha alcançado uniformidade para a obtenção das partículas ocas, quando utilizada a concentração de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de PdCl_4^{2-} , as NPs apresentaram maior controle.

Ao preparar as nanocascas, evitou-se o colapso das nanoestruturas; assim, seguimos cuidadosamente a formação da nanocasca para selecionar a melhor concentração de íons PdCl_4^{2-} . Ao utilizar a concentração de íons PdCl_4^{2-} 2,0, 3,0 e 4,0 mmol.L^{-1} , inesperadamente, não foram observadas mudanças no tamanho ou na forma (estruturas não mostradas aqui); entretanto, com o aumento da concentração de íons para 5,0 mmol.L^{-1} , observou-se um aumento significativo no tamanho das partículas ($123,9 \pm 25,4 \text{ nm}$). No entanto, mais interessante, a formação de nanocascas parece ser menor ou menos detectável devido à alta concentração de Pd. Assim, embora a forma esperada das partículas não seja claramente observada, o ICP-OES garante que ainda temos Ag em sua composição sem danos à forma arredondada das partículas. Devido a tais diferenças nas partículas após a modificação na concentração dos íons de PdCl_4^{2-} , esse foi o último processo galvânico realizado antes da imobilização nas estruturas em SiO_2 .

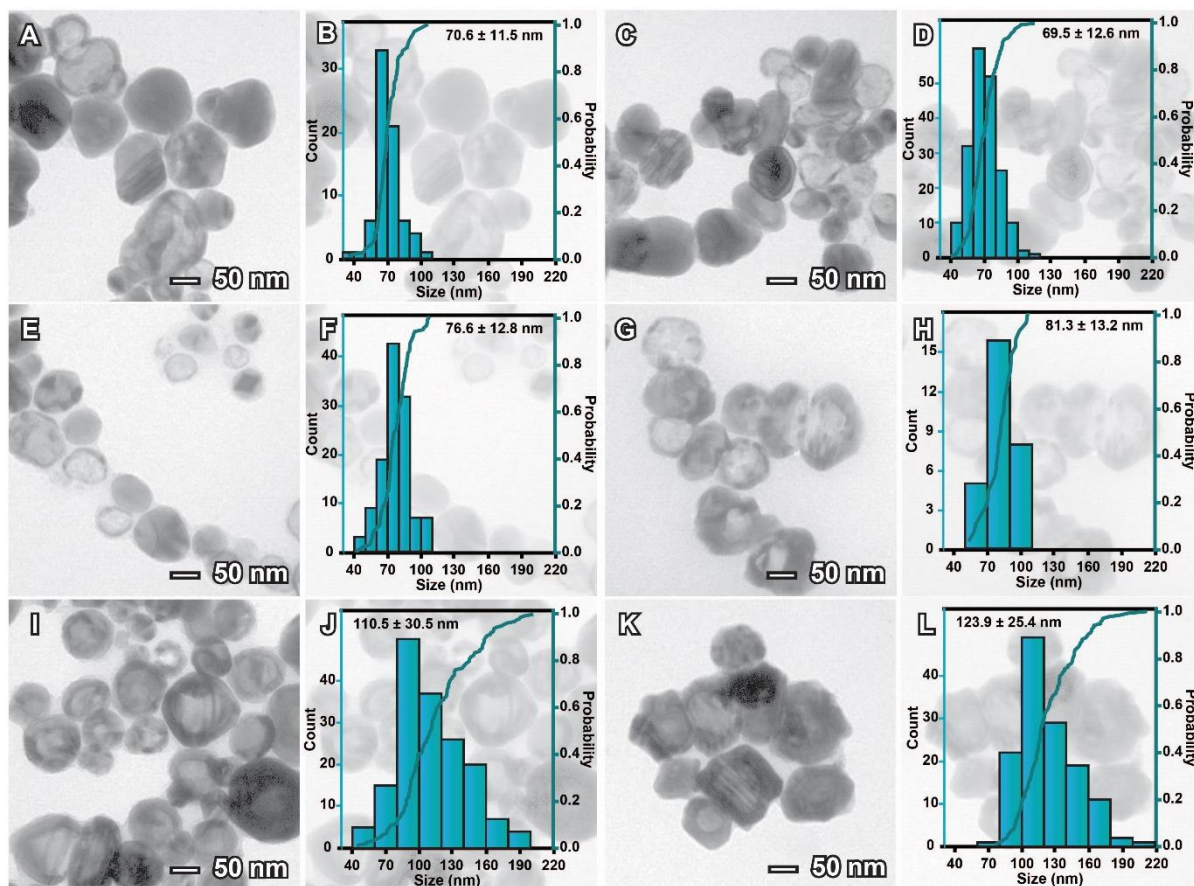


Figura 7. Imagens MET dos eletrocatalisadores de AgxPd/SiO₂.

A análise de XPS foi utilizada para identificar a composição química, a energia de ligação (*binding energy* - BE) e o estado de oxidação dos elementos apresentados nos materiais. A **Figura 7** mostra os espectros de XPS da amostra Ag₃₈Pd₆₂/SiO₂; os elementos Ag 3d, Pd 3d, Pd 3p, Si 2s, Si 2p, O 1s e O 2s foram identificados para todas as amostras. Os BEs foram obtidos calibrando os espectros através do pico de C 1s a 285 eV. O pico de contaminação por C 1s observado pode ser atribuído ao hidrocarboneto adventício. Levantamento da quantificação dos espectros XPS foi realizado para obter a razão atômica dos elementos constituintes das amostras. A **Tabela 2** lista a porcentagem atômica de cada elemento. A porcentagem de O 1s (em torno de 50%) e Si 2p (em torno de 40%) são quase constantes, enquanto para Ag 3d e Pd 3d, como esperado, há grande variação, considerando a abordagem de substituição galvânica utilizada.

Posteriormente, um espectro de XPS de alta resolução de cada elemento foi realizado para analisar os materiais. Os espectros XPS de alta resolução do O 1s são apresentados na **Figura 10**. Três componentes localizados em 532,9, 534,4 e 535,9 foram ajustados nos dados experimentais. O componente em 532,9 eV pode ser atribuído ao oxigênio reticulado na SiO₂

(espécies de O^{2-}), enquanto os componentes centrados em 534,5 eV e 535,9 eV correspondem ao oxigênio adsorvido (como carbonatos) e espécies de oxigênio fracamente ligadas (como espécies hidroxila/água), respectivamente. [24]. Os espectros de XPS de alta resolução Ag 3d são observados na **Figura 9**. Os espectros apresentam dois picos em 367,0 e 373,0 eV devido aos orbitais Ag 3d_{5/2} e Ag 3d_{3/2}, respectivamente. Dois componentes de deconvolução localizados em 367,8 e 373,8 eV ($\Delta = 6,0$ eV) estão relacionados as espécies metálicas de Ag⁰ [25, 26, 27]. Os espectros de XPS de alta resolução do Pd 3d são mostrados na **Figura 11**. Os espectros apresentam dois picos centrados em 348,0 eV e 351,0 eV devido aos orbitais Pd 3d_{5/2} e Pd 3d_{3/2}, respectivamente. Enquanto os picos 3d do Pd têm formas de pico assimétricas para metais, o óxido de Pd tem formas de pico simétricas. Então, dois componentes em 347,8 eV e 351,5 eV revelam a existência de Pd⁰ metálico, e dois componentes com energia de ligação em 348,6 eV e 353,3 eV podem ser atribuídos às espécies de Pd²⁺ [28, 29]. O pico do Si 2p tem componentes spin-órbita bem espaçadas ($\Delta=0,63$ eV), comumente atribuídos ao Si elementar. Portanto, componentes spin-órbita não são considerados para picos de Si 2p de compostos de silício. A **Figura 12** exibe espectros de XPS de alta resolução para o Si 2p das amostras. Observou-se um único pico centrados em 103,7 eV e apenas um componente de Si 2p_{3/2} atribuído ao estado de oxidação de Si⁴⁺ foi ajustado/fixado, o que é devido ao SiO₂ [30, 31].

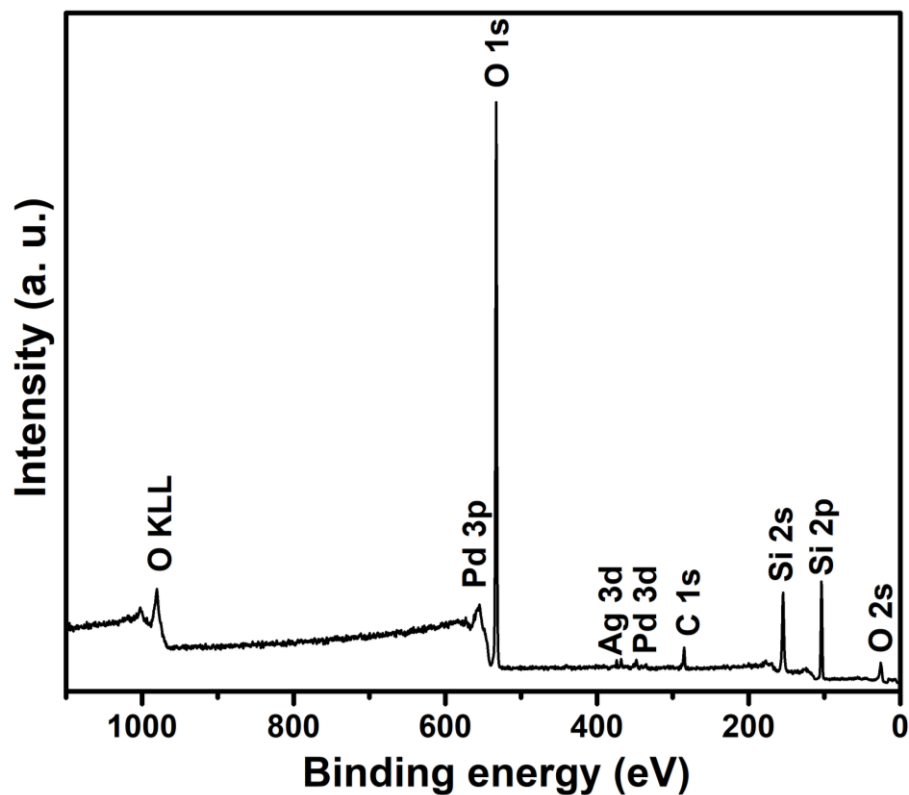


Figura 8. Espectros de XPS da amostra $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$.

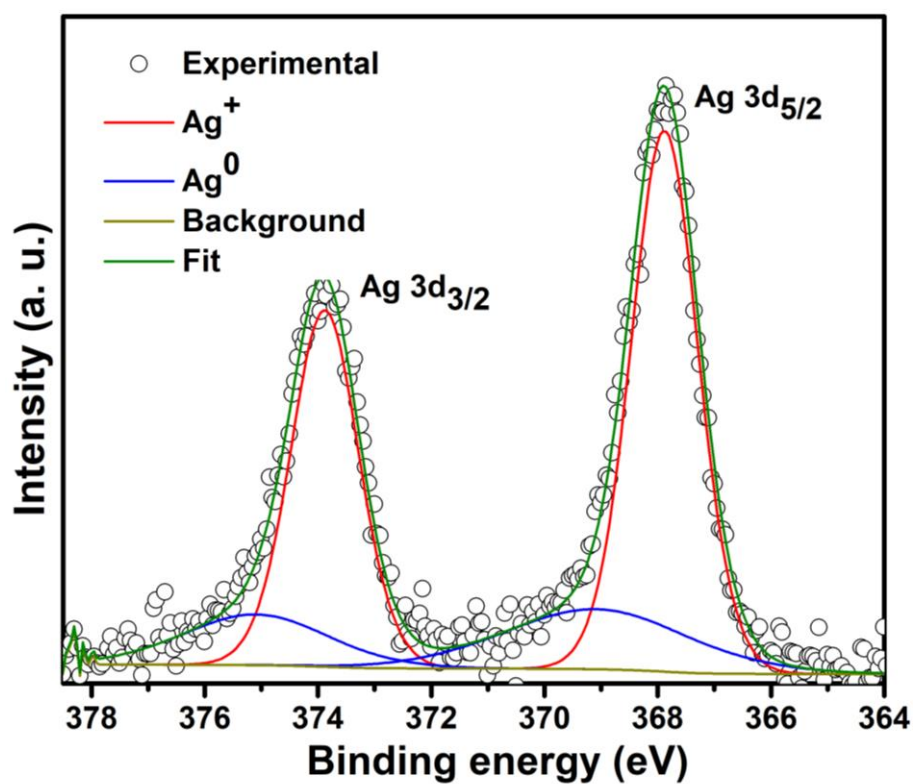


Figura 9. Espectros XPS do Ag 3d de alta resolução da amostra $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$.

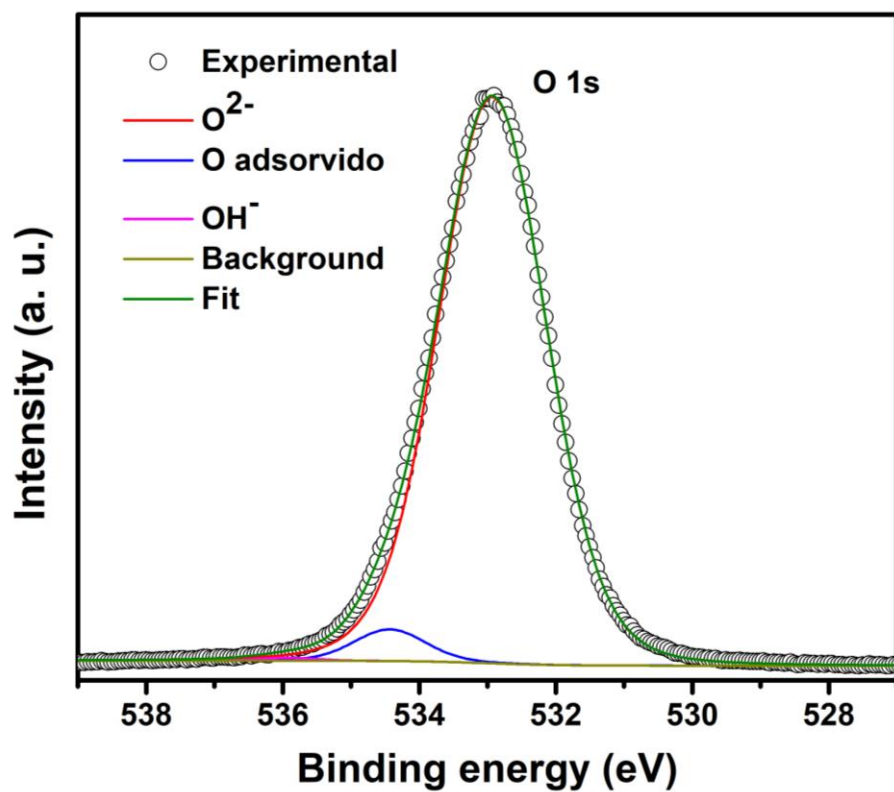


Figura 10. Espectros XPS do O 1s de alta resolução da amostra $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$.

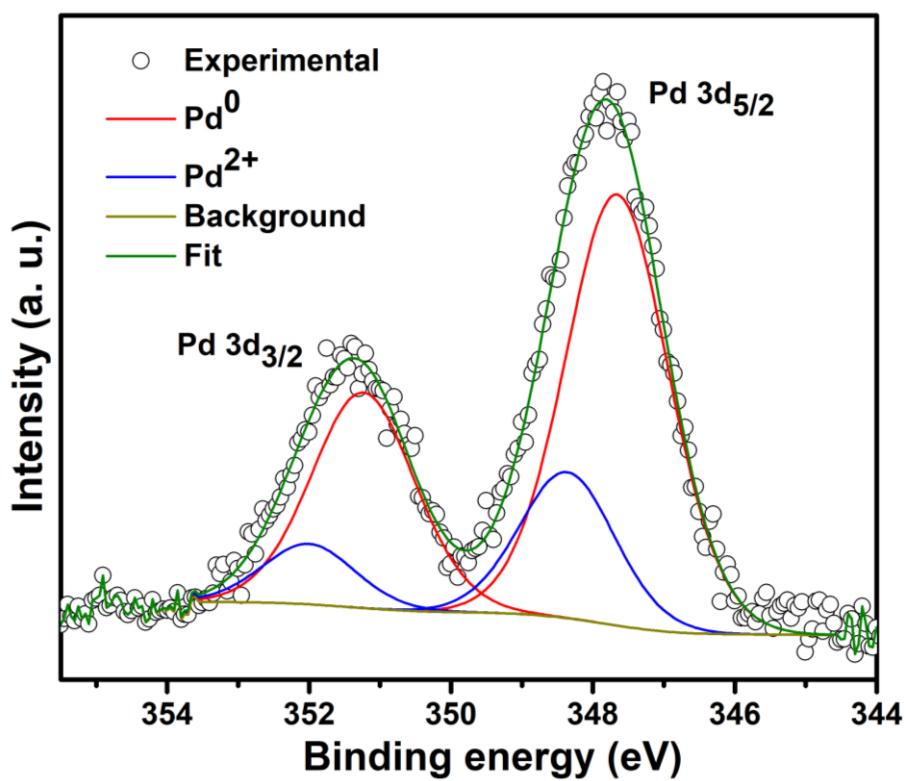


Figura 11. Espectros XPS da Pd 3d de alta resolução da amostra $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$.

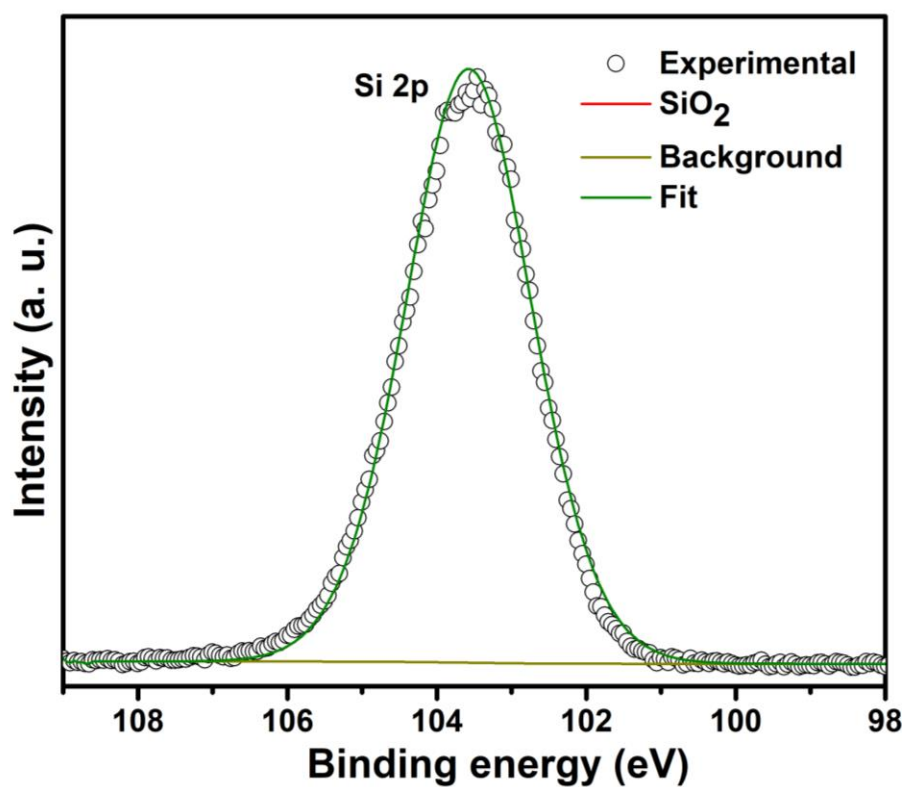


Figura 12. Espectros XPS de Si 2p de alta resolução da amostra $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$.

Tabela 2. Quantificação de componentes dos elementos apresentados nas amostras.

Amostras	Quantificação (%)						
	Ag		Pd		O		
	Ag^0	Ag^{1+}	Pd^0	Pd^{2+}	O^{2-}	Oxigênio adsorvido	OH^-
$\text{Ag}_{96}\text{Pd}_4/\text{SiO}_2$	62,01	37,99	80,66	19,34	95,40	4,36	0,24
$\text{Ag}_{87}\text{Pd}_{13}/\text{SiO}_2$	28,36	71,64	86,15	13,85	93,72	5,06	1,22
$\text{Ag}_{74}\text{Pd}_{26}/\text{SiO}_2$	30,60	69,04	85,54	14,46	90,86	8,46	0,68
$\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}/\text{SiO}_2$	53,38	46,62	59,24	40,76	90,91	8,56	0,53
$\text{Ag}_{63}\text{Pd}_{37}/\text{SiO}_2$	83,23	16,77	76,59	23,41	84,06	5,37	10,58
$\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$	23,34	76,66	63,45	36,55	96,19	3,55	0,26

4.2 Estudo Eletroquímico

Afim de avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrocatalisadores preparados, as curvas de voltametria cíclica (VC) foram obtidas. A **Figura 13-14** mostra as curvas (de -0,03 a 0,87 V) para o carbono vítreo modificado com os eletrocatalisadores com diferentes concentrações de Pd em uma solução 0,1M de KOH saturado com N₂. O eletrodo modificado com o material de maior concentração de Pd (Ag₃₈Pd₆₂) apresentou picos redox mais evidentes. A **Figura 13** mostra picos de oxidação entre a faixa de potencial de 1,02 e 1,27 V, indicando a dissolução da Ag para [Ag(OH)₂]⁻ e a formação da monocamada de Ag₂O [32, 33], além de um pico intenso em 1,62 V, evidenciando mais formação de óxidos [30]. Na varredura catódica, o pico registrado em 1,54 V indica a redução simultânea tanto de óxidos de Ag quanto de Pd [34], enquanto o pico em 0,39 V indica a redução do PdO₂ em Pd e o pico em 0,796 V mostra a redução da Ag₂O em Ag [2,35], sugerindo que o eletrocatalisador possui melhor atividade redutora de combustível do que oxidativa em virtude da eletroatividade de ambos os metais na superfície.

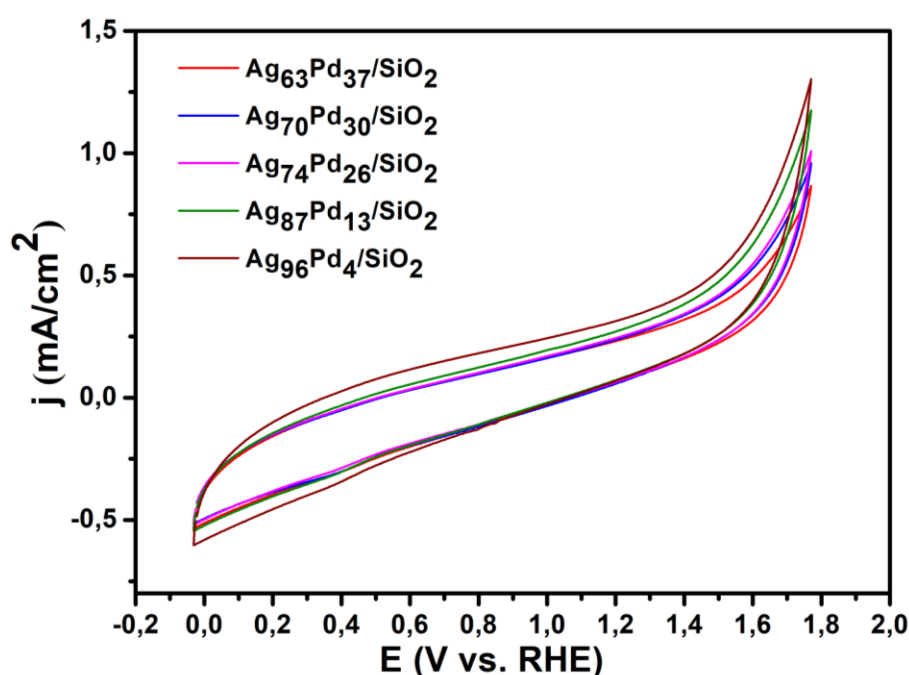


Figura 13. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ag_{xx}Pd_{yy} a 50mV/s registrados em solução 0,1 mol L⁻¹ KOH saturada com N₂ a temperatura ambiente.

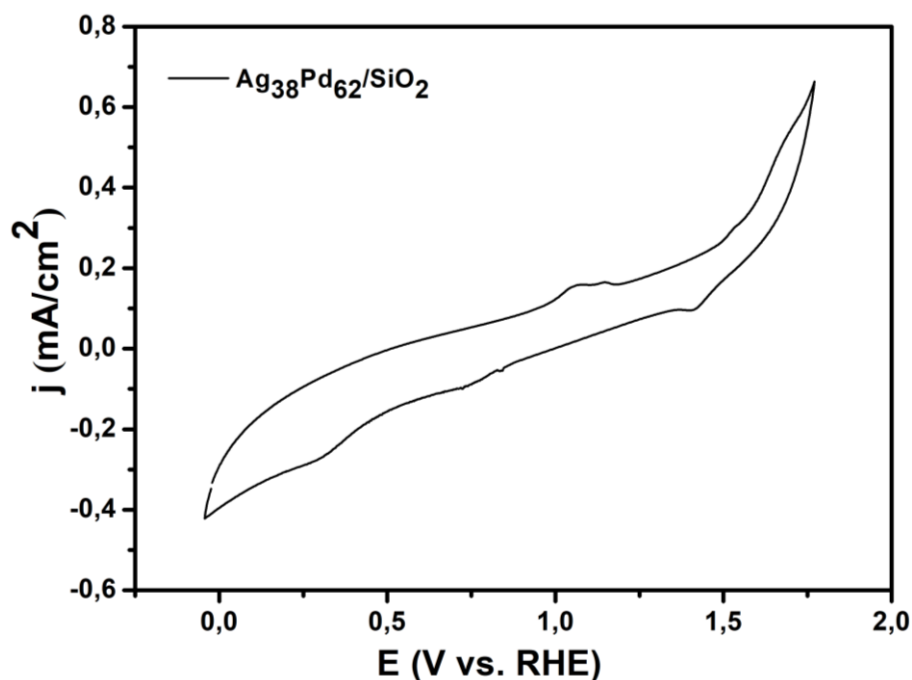


Figura 14. Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}$ a 50mV/s registrados em solução 0,1 mol L^{-1} KOH saturada com N_2 a temperatura ambiente.

As curvas de polarização de redução de oxigênio foram obtidas em um eletrodo de disco rotativo, de 400 a 2500 rpm, com visível aumento de densidade de corrente em razão da redução da camada de difusão pelo aumento da velocidade de rotação. Os gráficos de Koutechy-Levich (K-L) foram obtidos em diferentes potenciais e apresentaram ótima linearidade. O número de elétrons (n) calculado, a partir das inclinações de K-L (**Figuras 15-20**), foram $n = 2,07$ para amostra de $\text{Ag}_{93}\text{Pd}_4$, $n = 3,03$ para $\text{Ag}_{87}\text{Pd}_{13}$, $n = 2,78$ para $\text{Ag}_{74}\text{Pd}_{26}$, $n = 2,60$ para $\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}$, $n = 3,1$ para $\text{Ag}_{63}\text{Pd}_{37}$ e $n = 3,88$ para $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}$. Esses resultados mostram o aumento do número de elétrons proporcionalmente ao aumento da concentração do Pd. O eletrocatalisador com maior n tem seu mecanismo de 4 e- similar ao do catalisador comercial de Pt/C. Ainda assim, é importante esclarecer que o catalisador comercial de Pt/C possui 20% de Pt.

Os valores do parâmetro b para os eletrocatalisadores $\text{Ag}_{96}\text{Pd}_4/\text{SiO}_2$ e $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$ seguem os valores para o mecanismo de 2 e 4e-, respectivamente. Os eletrocatalisadores intermediários (**Figuras 16-19**) tem seus valores variando entre valores próximas ao de 2 e 4 e-, evidenciando que esses eletrocatalisadores que seguem o mecanismo via 3e- tem seus produtos de reação variando entre o peróxido e a água.

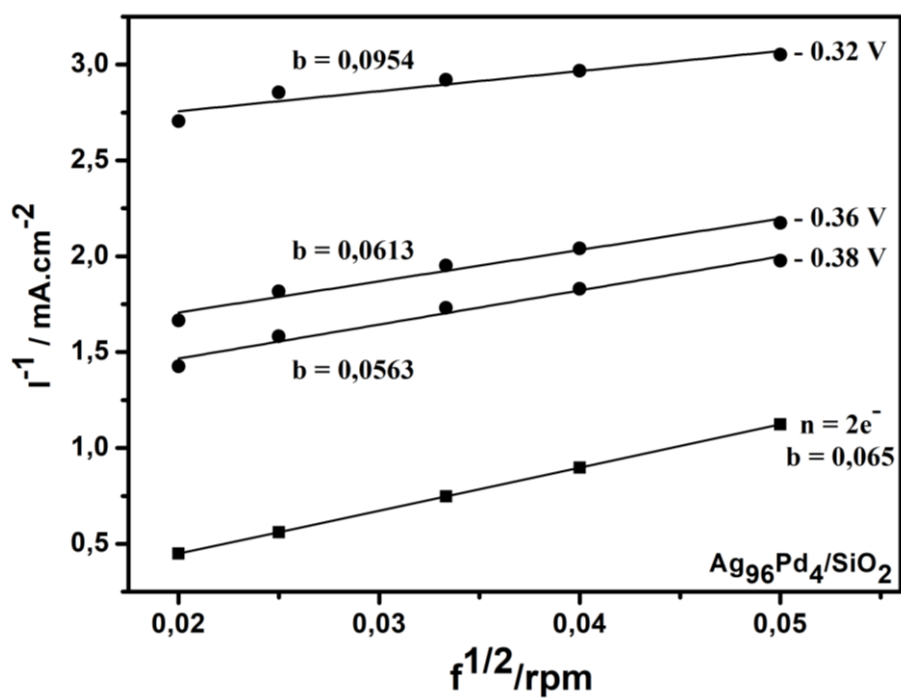


Figura 15. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra $\text{Ag}_{96}\text{Pd}_4$.

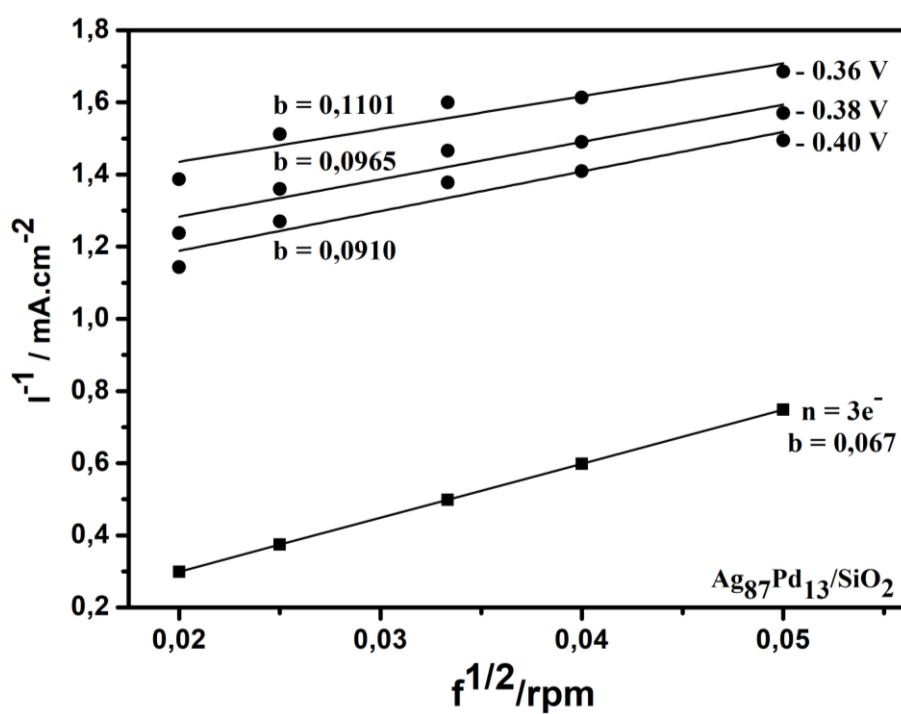


Figura 16. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra $\text{Ag}_{87}\text{Pd}_{13}$.

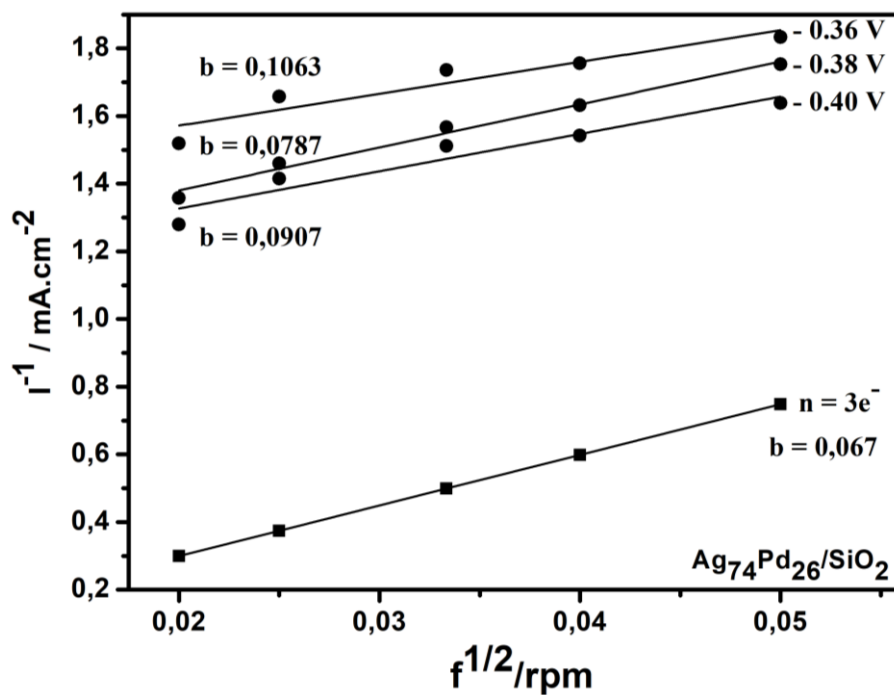


Figura 17. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra $\text{Ag}_{74}\text{Pd}_{26}$.

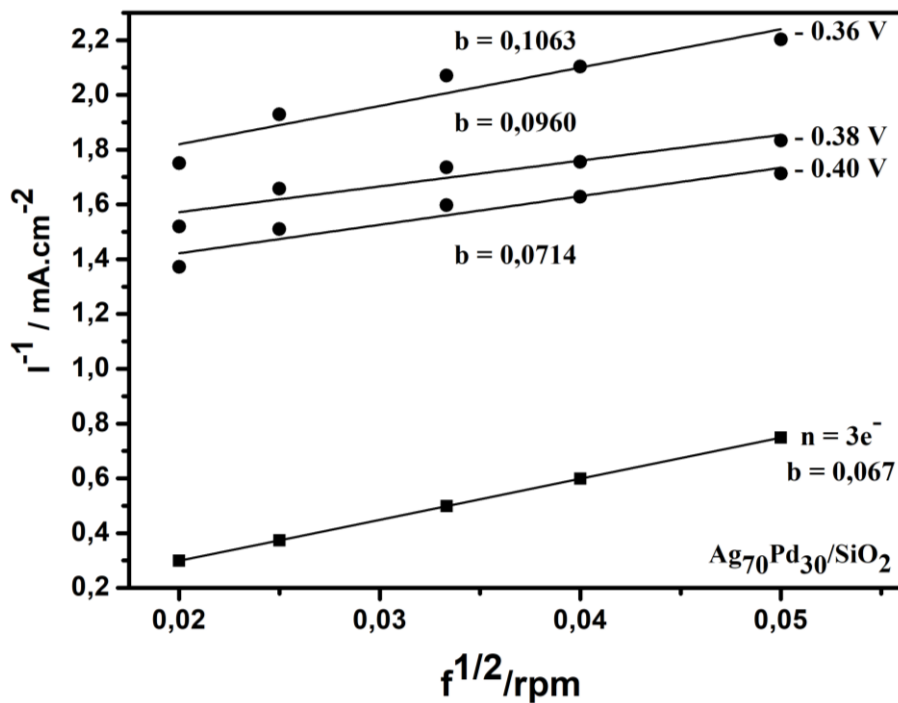


Figura 18. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra $\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}$.

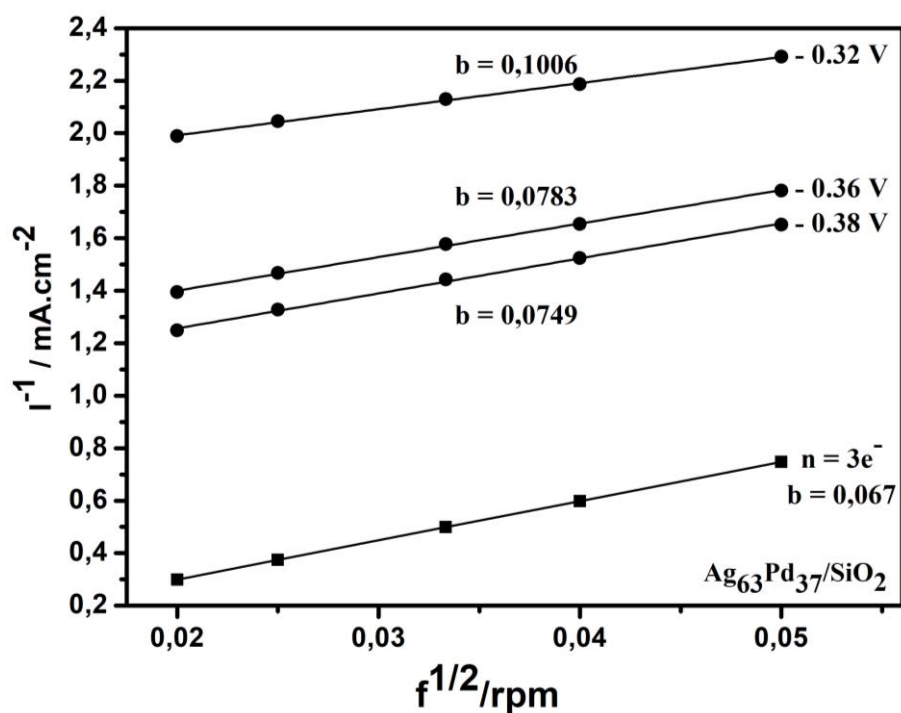


Figura 19. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra $\text{Ag}_{63}\text{Pd}_{37}$.

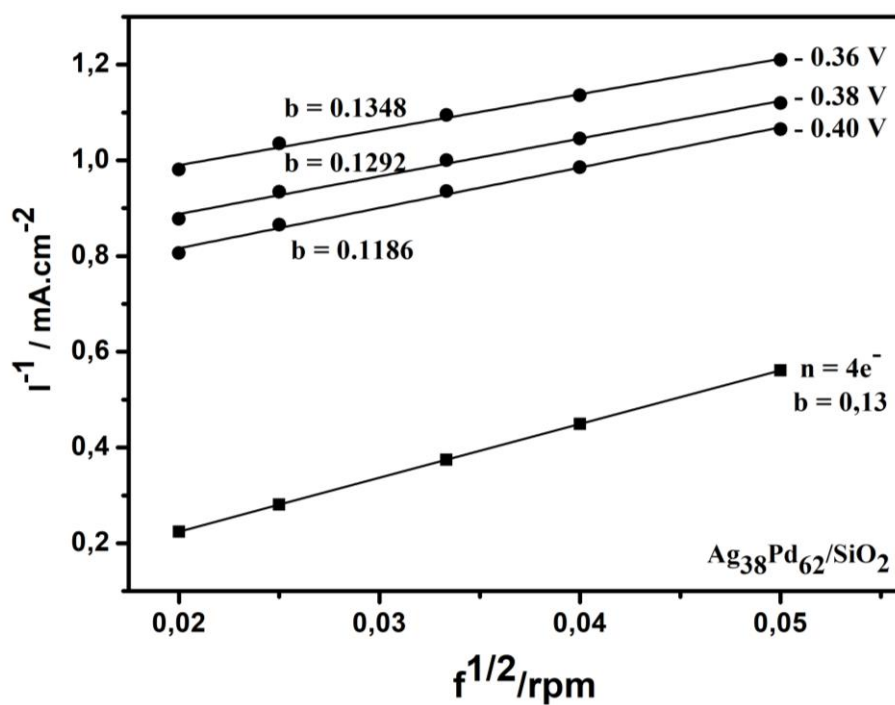


Figura 20. Gráfico de Koutecky-Levich para a amostra $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}$.

A cinética da RRO dos materiais foi estudada comparando-as sob as mesmas condições, usando um eletrodo de disco rotatório (EDR) em uma rotação de 1600 rpm. O potencial de meia onda ($E_{1/2}$) para $\text{Ag}_{93}\text{Pd}_4$, $\text{Ag}_{87}\text{Pd}_{13}$, $\text{Ag}_{74}\text{Pd}_{26}$, $\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}$, $\text{Ag}_{63}\text{Pd}_{37}$ e $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}$ foram -0,388, -

0,378, -0,368, -0,368, -0,368 e -0,363 mV, respectivamente. O material com maior concentração de Pd tem potencial de meia onda mais negativo, sugerindo melhor atividade catalítica para RRO. Esse efeito se dar em razão do efeito sinérgico de adsorção da molécula de O_2 nos átomos de paládio, assim como rápida dessorção e transporte de elétrons na superfície da liga AgPd, aumentando a cinética da reação para a redução de oxigênio, assim como o número de elétrons transferidos (**Figura 21-22**) [36]. Concomitante a diminuição do $E_{1/2}$, há um decréscimo do potencial de início entre as amostras, sugerindo a presença de sítios ativos de superfícies significativamente mais ativos para a RRO, levando-nos a acreditar que quando o Pd for a espécie majoritária no catalisador, os sítios ativos destes estão sendo aprimorados.

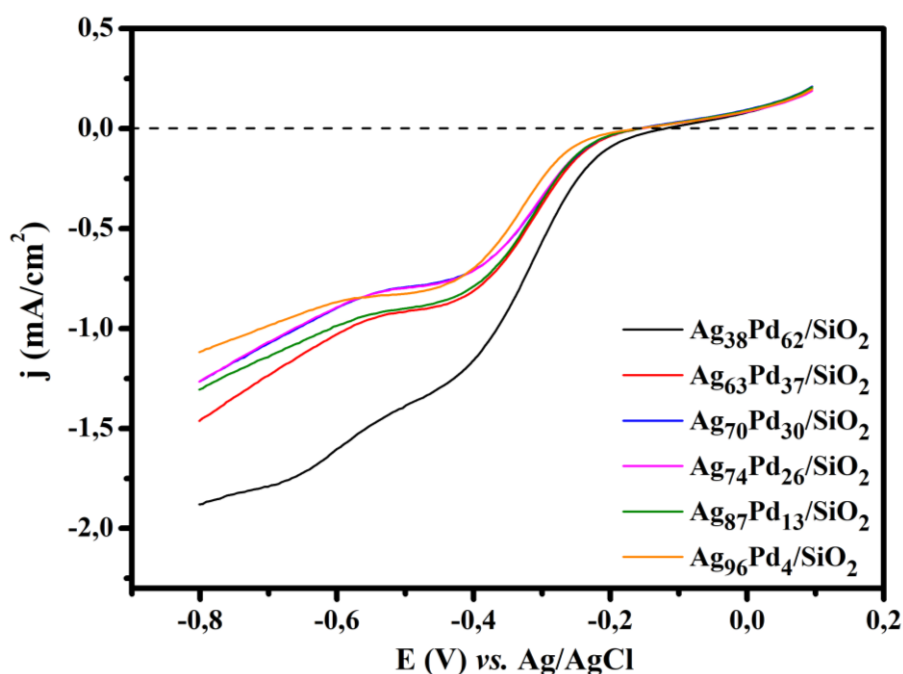


Figura 21. Voltamogramas linear dos eletrodos de AgxPdy a 5 mV/s registrados em solução 0,1 mol L⁻¹ KOH saturada com O_2 a temperatura ambiente.

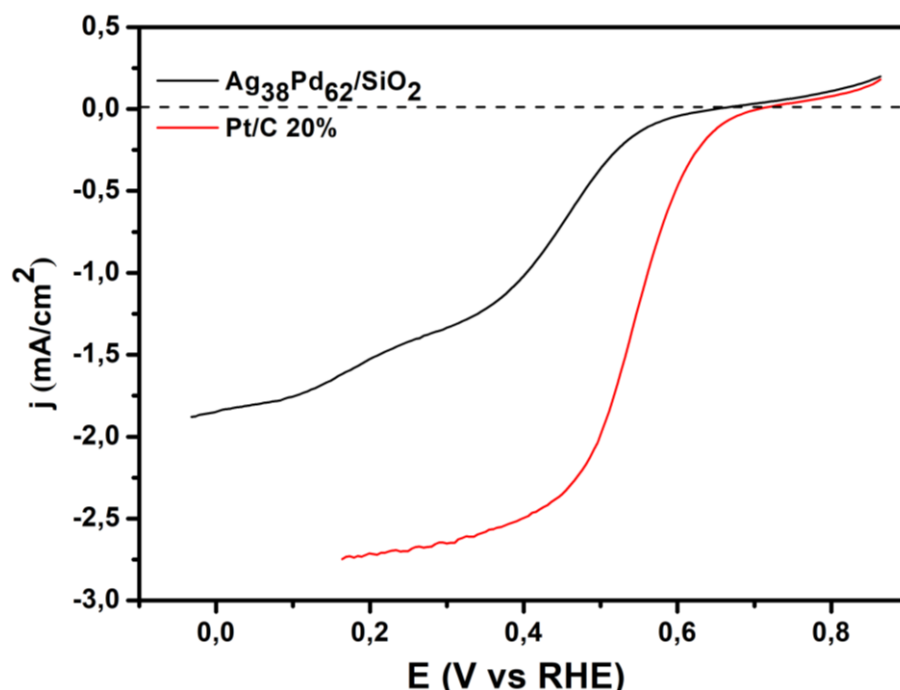
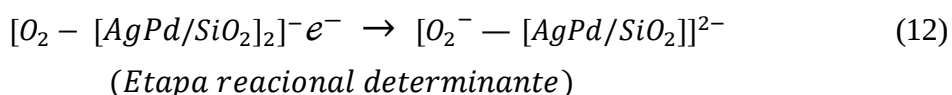
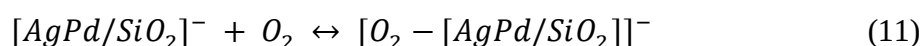
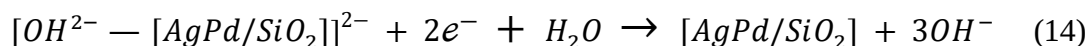
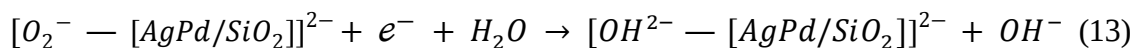


Figura 22. Voltamogramas linear dos eletrodos de $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}$ e Pt/C 20% a 5 mV/s registrados em solução 0,1 mol L⁻¹ KOH saturada com O_2 a temperatura ambiente.

Para melhor elucidação da atividade catalítica e dos mecanismos de reação, o gráfico de Tafel de RRO foi gerado a partir das densidades de corrente cinética em razão do potencial. A **Figura 23** mostra a inclinação de Tafel para todos os materiais. O gráfico de Tafel nos sugere que todos possuem como etapa reacional determinante a primeira transferência de elétrons, pois a forma e a inclinação de Tafel são próximas tanto do eletrocatalisador Pt/C como do Pd/C. Essa aproximação dos resultados ocorre em razão da cinética entre o Pd e a Pt serem semelhante, embora o Pd tenha menor atividade catalítica em RRO [4, 37, 38], seguindo os dados da literatura [39, 40]. A inclinação mais acentuada foi observada na amostra $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$, mais próximo da inclinação de Pd puro, podendo-se ao fato dos sítios ativos desses catalisadores, baseado em Pd, serem aumentos por átomos de Ag dentro da rede via ligante e/ou efeitos de tensão [41]. Além disso, para o $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}$, esses dados corroboram com as curvas de K-L, que confirmam a via de transferência de 4e⁻. Isto sugere um mecanismo de transferência 2 + 2, ou seja, a primeira etapa segue com produção de peróxido e a segunda a redução desse produto em água. Dessa forma, segue um mecanismo baseado nesses dados:





Ainda, observa-se que à medida que a concentração de Pd aumenta nos eletrocatalisadores, tem-se um aumento no efeito da inclinação de Tafel (Figura 10), refletindo nas mudanças cinéticas de RRO.

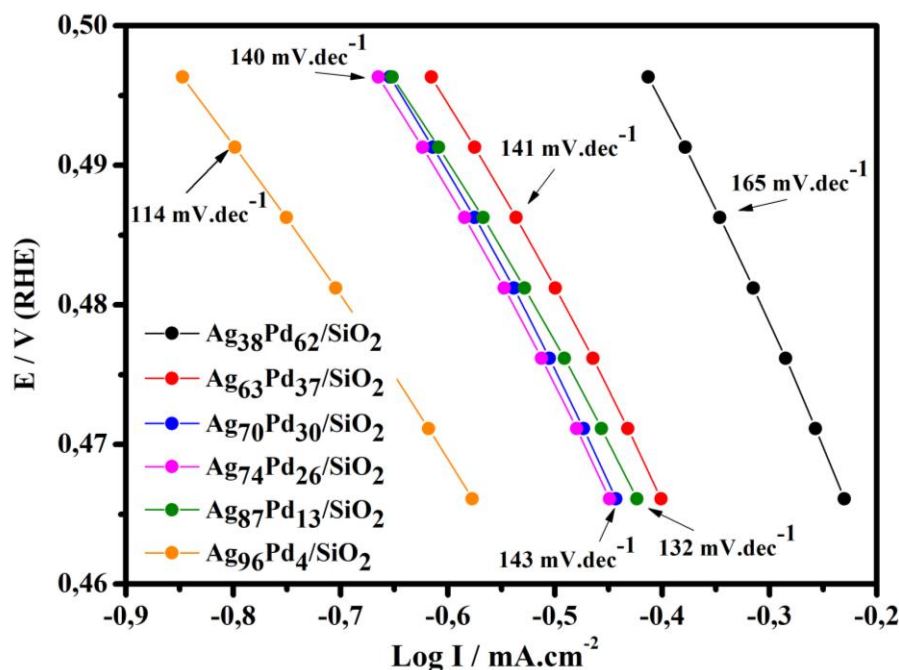


Figura 23. Gráfico de Tafel.

As células à combustível de metanol direto (DMFCs) são dispositivos que vem sendo considerados promissores devido a sua alta densidade de energia e de armazenamento. No entanto, o cruzamento do metanol limita a reação de redução de oxigênio, pois exige mais potencial para esta reação ocorrer. A fim de avaliar o comportamento frente a oxidação desse álcool, a amostra que melhor apresentou resultado para redução de oxigênio, foi testado para verificar sua resistência ao cruzamento do metanol usando voltametria de varredura linear em diferentes concentrações do álcool (**Figura 24**). Quando avaliamos o eletrocatalisador em diferentes concentrações de metanol (0 a 2.0M), observamos uma alta seletividade a RRO, indicada pela densidade de corrente limite e pelos potenciais de início mantidos quando comparados com o sistema sem metanol. Esse efeito sugere que o sistema resiste ao efeito do cruzamento do metanol. Tal resposta do nosso eletrocatalisador foi comparada com catalisador comercial de Pt/C (**Figura 25**), usualmente utilizado em RRO sob as mesmas condições. Observa-se que, com o aumento da concentração do metanol, há alteração significativa para a

Pt/C, enquanto para o nosso eletrocatalisador, esse efeito não se mostrou tão elevado, evidenciando a alta seletividade e resistência no sistema.

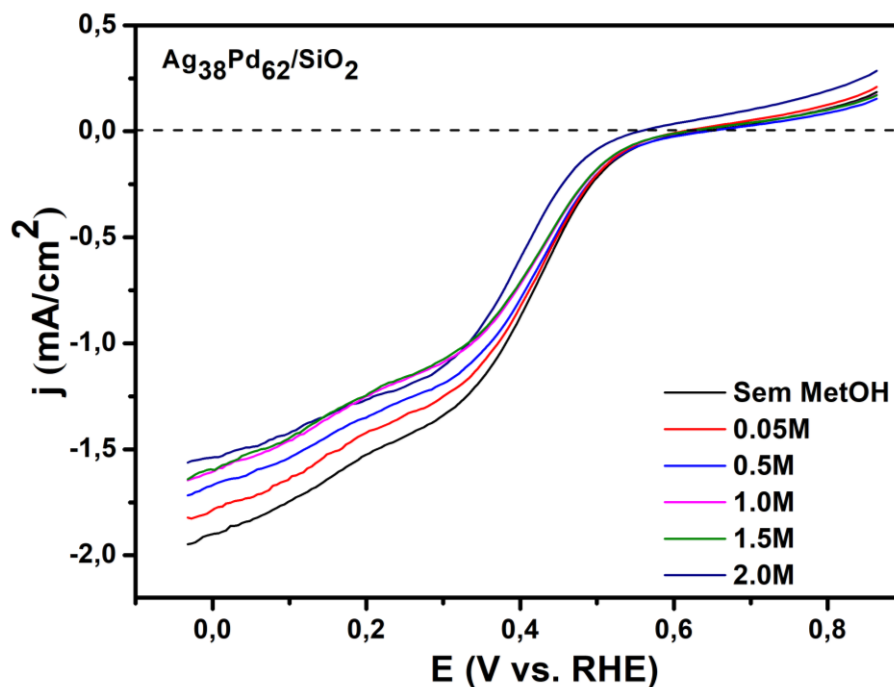


Figura 24. Efeito do cruzamento do metanol para eletrocatalisador $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}$ sobre uma concentração entre 0,05 e 2.0M de metanol em condições de RRO: $\omega = 1600$ rpm, $v = 5$ mV/s em uma solução de KOH 0,1 M com oxigênio saturado.

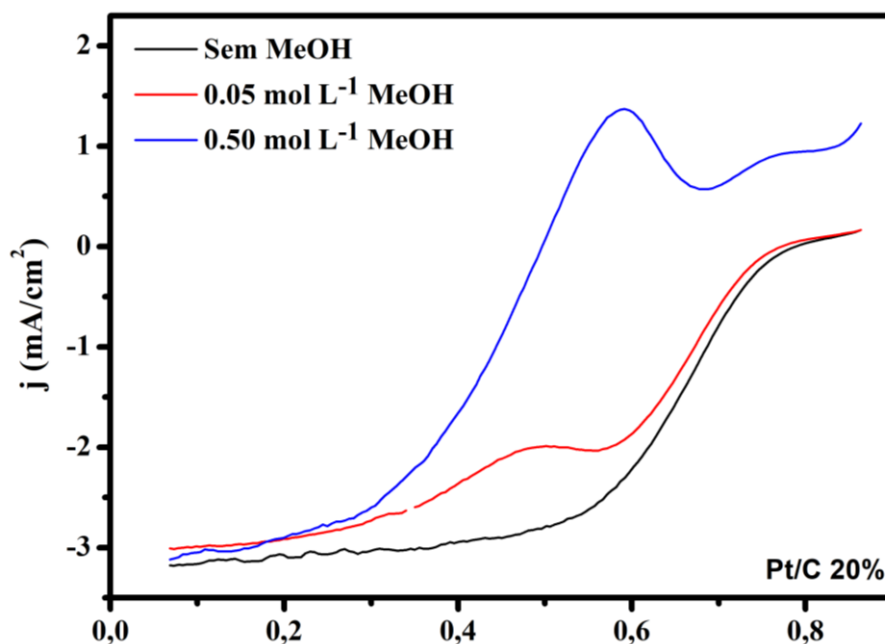


Figura 25. Efeito do cruzamento do metanol para o eletrocatalisador de Pt 20% sobre uma concentração entre 0,05 e 2.0M de metanol em condições de RRO: $\omega = 1600$ rpm, $v = 5$ mV/s em uma solução de KOH 0,1 M com oxigênio saturado.

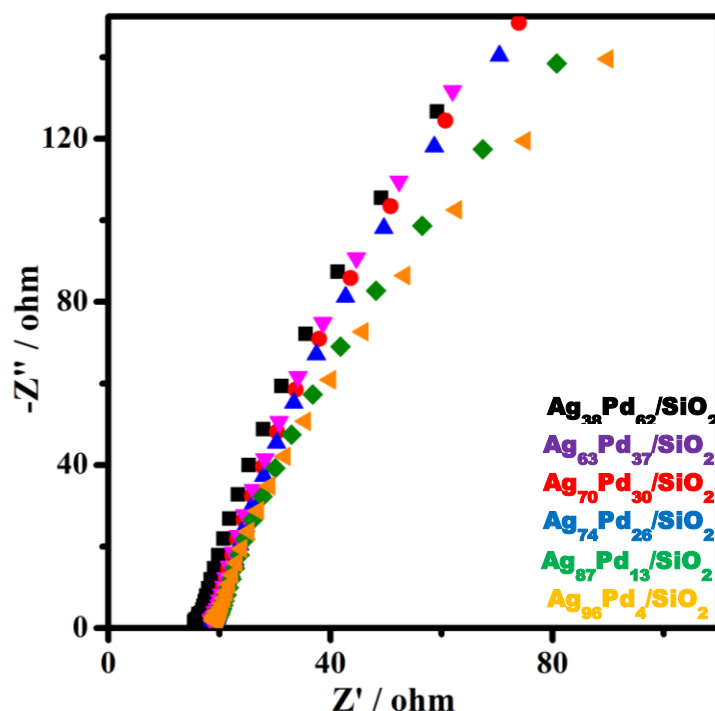


Figura 26. Diagrama de Nyquist.

Os dados da técnica de Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS) foram utilizados para melhor caracterizar os catalisadores. A **Figura 26** mostra o diagrama de Nyquist obtido para cada material testado, em condições de potencial do circuito aberto. Como mostra o diagrama, os eletrocatalisadores exibem tendências semelhantes, com formação de semicírculos. Observa-se também uma constante de tempo (TC) capacitiva mais fechada, com alta resistência de polarização. As medidas de resistência de polarização (**Tabela 3**) sofre diminuições significativas a medida que maior concentração de Pd é determinada nas amostras. Representando os dados em um circuito eletroquímico equivalente (EEC) (**Figura 27**), um componente capacitivo em paralelo a um resistor [RQ] pode ser usado, onde o componente capacitivo (Qdl) está relacionado a capacitâncias da dupla camada e o resistor à resistência de transferência de carga (Rct). Em todos os casos também foi observada uma segunda [RQ], relacionada aos intermediários adsorvidos. Tendo em vista que nenhum capacitor ideal teve lugar no circuito, os elementos capacitivos foram modelados por fases constante (CPE), possivelmente relacionado as várias etapas de reação para cada material. Dessa forma, sugerimos que os intermediários do oxigênio contribuem com vários circuitos e que as respostas para a impedâncias são semelhantes, sendo a ECC incapaz de visualizar modelos de EEC individuais [42].

Tabela 3. Valores de resistência de polarização para as amostras $\text{Ag}_{xx}\text{Pd}_{yy}/\text{SiO}_2$.

Amostras	Resistência de polarização ($\text{k}\Omega$)
$\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$	17,1
$\text{Ag}_{63}\text{Pd}_{37}/\text{SiO}_2$	23,0
$\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}/\text{SiO}_2$	18,3
$\text{Ag}_{74}\text{Pd}_{26}/\text{SiO}_2$	19,9
$\text{Ag}_{87}\text{Pd}_{13}/\text{SiO}_2$	30,9
$\text{Ag}_{96}\text{Pd}_4/\text{SiO}_2$	28,1

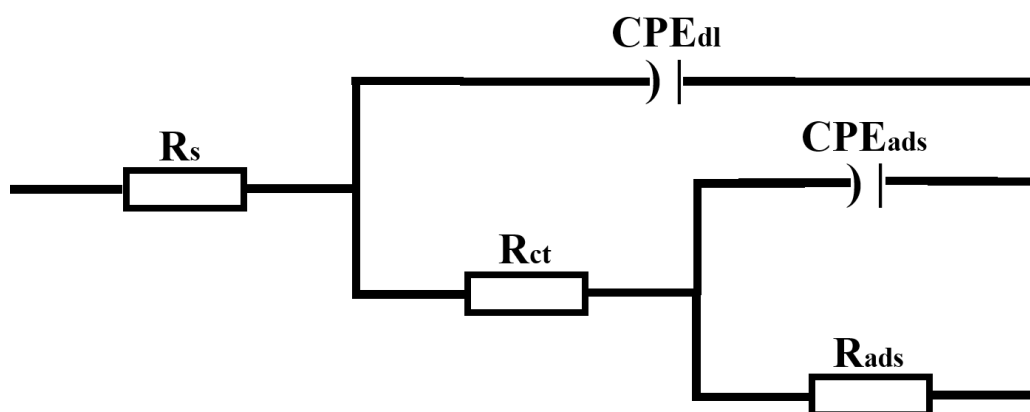


Figura 27. Circuito Equivalente Eletroquímico.

Como o eletrólito é sempre o mesmo e a área do eletrodo também é CTE, a variação da resistência de polarização está associada a condutividade dos catalisadores. Logo, a amostra com melhor resposta cinética para RRO apresenta maior condutividade entre os materiais, visível também no diagrama ampliado na região de alta frequência. As demais amostras apresentaram valores de resistência significativamente mais altas, interferindo na condutividade, influenciando em uma cinética de RRO mais lenta. Essa característica pode se dar em virtude da dopagem das cascas em SiO_2 , em razão da baixa condutividade, e menor concentração do metal nobre (Pd).

Como não coube ao óxido um capacitor real, foi necessária uma variação multifrequência para que fosse possível investigar a mudança da capacitância no óxido com a frequência e obter dados mais precisos. No entanto, de acordo com a literatura [43], os valores de Qdl não são comparáveis, então uma conversão para capacitância efetiva, C', deve ser feita. Para isso, por não utilizar uma distribuição de área não ideal, usamos o modelo de Brug [44].

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} \left(\frac{R_e R_t}{R_e + R_t} \right)^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (15)$$

Onde C_{eff} é capacitância efetiva do CPE, Q é a impedância da CPE, o termo entre parênteses representa a resistência total e α é o expoente do CPE.

Em razão dos diferentes valores de α encontrados para Qads, uma comparação direta não é possível. Para resolver isso, substituímos R_s por $R_s + R_{ct}$ no primeiro termo entre parêntese e R_{ct} por R_{ads} no segundo termo para converter Qads em C'ads. Sendo assim, a conversão dos valores para as mesmas unidades (Fcm^{-2}) permite uma avaliação qualitativa dos dados.

A partir disso, é possível utilizar uma abordagem que utiliza de dados de impedância na ausência de processos faradaicos para investigar semi-condutores, como Mott-Schottky. Esse estudo é baseado no exame da interface do semiconductor/solução e na medida da capacitância em função da tensão aplicada, pela seguinte equação.

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \right) \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (16)$$

Onde, C é a capacitância do óxido, e é a carga do elétron, ϵ é a constante dielétrica do SiO_2 , ϵ_0 é a permissividade do vácuo, k é constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, N_D é a concentração do aceitador do semiconductor do tipo n, E é o potencial aplicado e E_{FB} é o potencial de banda plana.

Tabela 4. Valores das inclinações derivadas de Mott-Schottky.

Amostras	Valores das inclinações
Ag₉₆Pd₄/SiO₂	9,318x10 ⁹
Ag₈₇Pd₁₃/SiO₂	7,537x10 ⁹
Ag₇₄Pd₂₆/SiO₂	9,491x10 ⁹
Ag₇₀Pd₃₀/SiO₂	1,845x10 ¹⁰

$\text{Ag}_{63}\text{Pd}_{37}/\text{SiO}_2$	$7,186 \times 10^9$
$\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$	$3,009 \times 10^9$
SiO_2	$4,409 \times 10^{10}$
Pd/SiO_2	$4,455 \times 10^{11}$

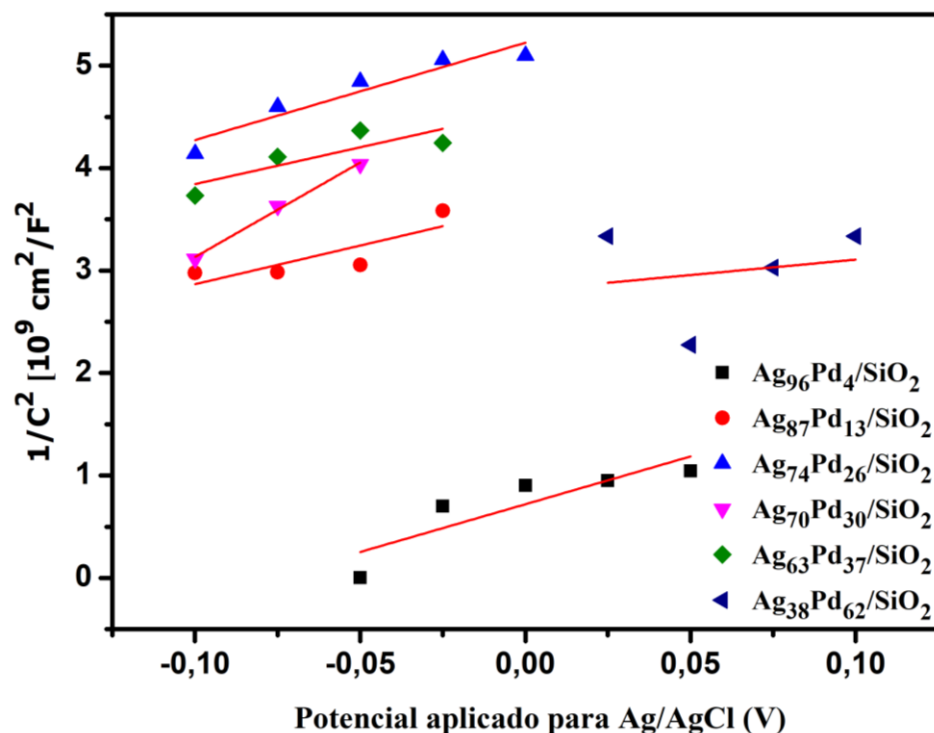


Figure 28. Gráfico de Mott-Schottky derivadas dos dados de EIS das amostras de AgxPdy/SiO₂.

Como mostra a **Tabela 4**, todas as inclinações positivas das amostras demonstram que o semicondutor intrínseco é do tipo n, indicando a existência de vacâncias de oxigênio [45]. Ao comparar as inclinações derivadas de Mott-Schottky qualitativamente (**Figura 28-29**), a amostra que demonstrou melhor desempenho catalítico ($\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$) apresentou menor inclinação em comparação as demais amostras, indicando maiores densidades de portadores de carga (densidade eletrônica). Esse elevado nível de doadores é consequência do nível alto de vacâncias de oxigênio. A amostra $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}/\text{SiO}_2$ possui uma diferença de 2,8 vezes a quantidade de vacâncias de oxigênio com o material que apresentou pior atividade catalítica. Uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio leva a uma redução da energia de ativação, contribuindo de forma significativa no desempenho da reação em estudo, como foi possível ser

vistos nas voltametrias linear [46]. Esse resultado para o semicondutor indica uma excelente atuação desse material como suporte quando acoplado as cascas de AgPd, melhorando não apenas o transporte de carga, mas também a transferência de elétrons. Como consequência, vemos um aumento na atividade catalítica do material quando associado as amostras bimetálicas.

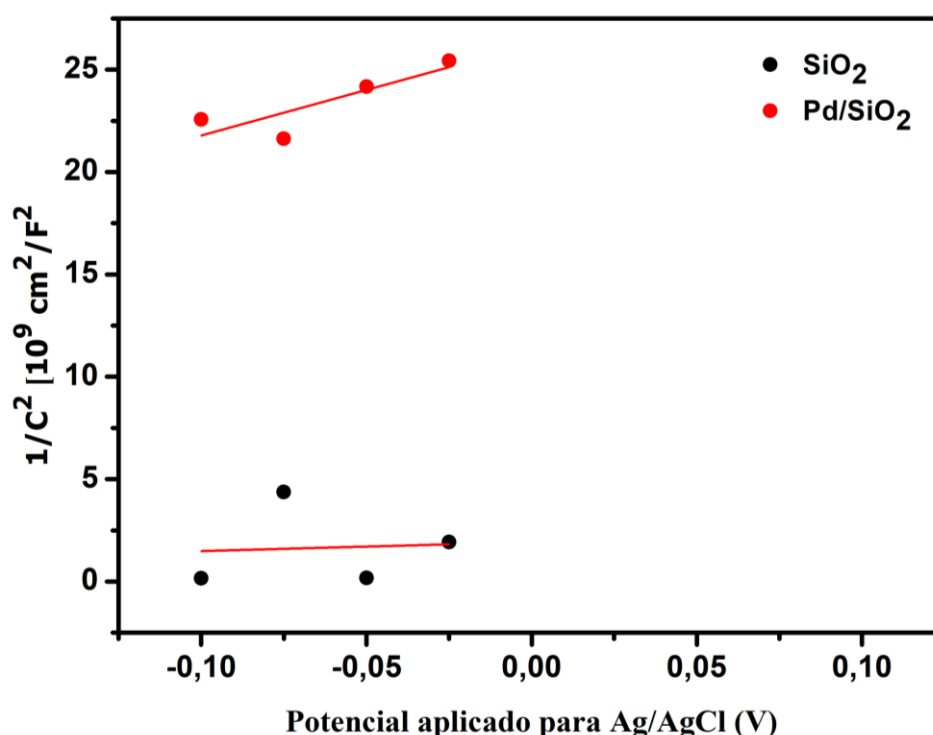


Figure 29. Gráfico de Mott-Schottky derivadas dos dados de EIS das amostras de SiO₂ e Pd/SiO₂.

A **Tabela 4** mostra os valores das inclinações do eletrocalisador imobilizado no SiO₂ somente com Pd, assim como apenas do SiO₂. Os valores apontam para inclinações superiores aos catalisadores projetados nesse trabalho, indicando que as vacâncias obtidas após a imobilização das cascas no suporte foram maiores, significativamente, em todos os casos

Essa resposta do material pode dar-se em razão da combinação do material bimetálico e o suporte de SiO₂. Dados da literatura mostram que a espécie móvel da Ag, no suporte, é o íon Ag⁺, por meio da baixa energia de incorporação e menor barreira de difusão dessa espécie em comparação a Ag⁰, em determinado tamanho do anel do SiO₂. Em cálculos de DFT, Patel et al. (2019) sugere que a Ag induz a formação de “vazios” quando demonstra que a passagem da Ag causa um aumento nesses anéis, ocasionando a quebra da ligação Si-O. Esse fenômeno pode ser explicado pela baixa afinidade da Ag com a rede de O, exigindo menos distorção da

rede por causa do seu raio efetivo menor. E de acordo com dados de XPS das amostras sintetizadas, espécies de Ag^+ permanecem no meio após sua oxidação depois de ocorrer o processo de reação galvânica. Logo, elas seriam responsáveis pela formação de mais vacâncias de oxigênio no suporte de SiO_2 a medida que maiores quantidades de Pd fossem utilizadas durante a síntese. Em consequência da formação de mais vacâncias de oxigênio, seria energeticamente favorável a formação de um complexo entre a Ag e as vacâncias de oxigênio $[\text{Ag} + \text{Vo}]^+$. Dessa forma, uma melhora na interação entre o material bimetálico e o suporte permite melhores respostas catalíticas, vista em nossos testes eletroquímico [47,48]. O Pd também contribuiu essencialmente para a interação do suporte e as nanopartículas. O metal nobre, ao aproximar-se das vacâncias de oxigênio, interage mais fortemente com esses defeitos do suporte, cuja a ligação do Pd, localizado entre átomos de Si $[\text{Si-Vo-Si}]$, é amplamente covalente com esses átomos, mostrando um acúmulo de carga no metal [49].

4.3 Estudo computacional das vacâncias de oxigênio da SiO_2 nas NPs de AgPd

Ao realizarmos as otimizações de geometria das nanocascas de AgPd suportadas em sílica, observa-se que a sílica interage predominantemente com os átomos de Ag, e de acordo com a composição e tamanho das nanocascas, gerando como consequência, a mobilidade de oxigênio da sílica para regiões da nanopartícula próximas ao suporte. Ao analisarmos as ordens de ligação de Ag-O existentes nas nanoestruturas, encontramos átomos nas proximidades da nanoestrutura com ordens de ligação igual a 0,577 para a nanoestrutura $\text{Ag}_{96}\text{Pd}_4$, 0,502 para a $\text{Ag}_{74}\text{Pd}_{13}$, 0,583 para a $\text{Ag}_{74}\text{Pd}_{26}$, 0,728 para $\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}$, 0,643 para $\text{Ag}_{63}\text{Pd}_{37}$ e 0,650 para $\text{Ag}_{38}\text{Pd}_{62}$, o que é um indicativo de interações relativas intensas entre o suporte e as nanoestruturas, uma vez que se aproximam de intensidades de ordem de ligação típicas de compostos covalentes, que usualmente apresentam ordem de ligação a partir de 1,0. As fortes interações entre as nanoestruturas e o suporte levam ao estabelecimento de vacâncias no suporte e migrações de oxigênio da sílica para regiões na nanoestrutura próximas ao suporte, que tendem a interagir preferencialmente pelo oxigênio, uma vez que a interação Ag-O é mais intensa que a Pd-O, conforme podemos observar no estudo computacional qualitativo da força da ligação M-O (M=Ag,Pd), onde a curva Ag-O apresenta energia mais baixa, portanto mais intensa (**Figura 30**). Essa preferência é obedecida mesmo para estruturas ricas em Pd, onde o oxigênio até pode ligar-se à átomos de Pd, próximos aos de Ag e não à face enriquecida com Pd.

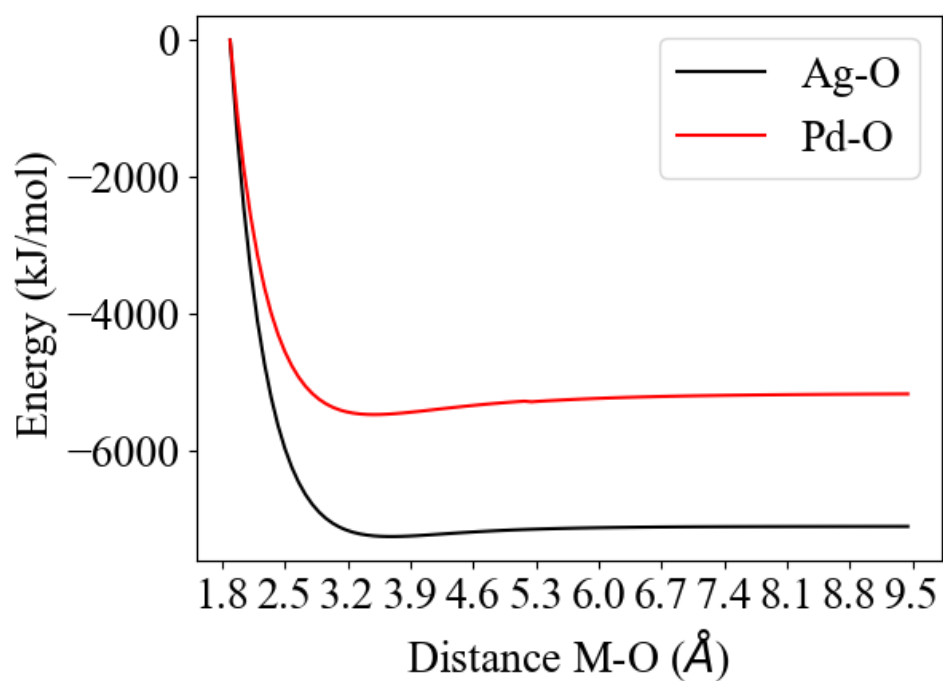


Figura 30. Curva de energia potencial Ag-O em preto e Pd-O em vermelho, em nível DFT (Density Functional Theory) usando o conjunto de base funcional par PBE0/Lan2DZ.

5. CONCLUSÃO

A síntese das nanocascas de AgPd, com diferentes concentrações de Pd, foram realizadas com êxito. A investigação observou que com o aumento do metal na superfície houve melhora na seletividade para a reação de redução de oxigênio, sendo observada tanto no potencial de início como na densidade de corrente limite, tendo um aumento bastante significativo entre os materiais. O mecanismo em questão também foi afetado, na qual o de melhor atividade correspondeu ao de maior concentração de Pd, seguindo uma via de $4e^-$, metal o qual tem papel fundamental na avaliação, mas combinado a Ag esse potencial como eletrocatalisador se mostra promissor.

Atestamos a interferência das espécies de Ag^+ e Pd^{2+} para a produção de vacâncias de oxigênio. Visualizamos, qualitativamente, o aumento das vacâncias à medida que as razões dos metais fossem alteradas durante a síntese. O eletrocatalisador $Ag_{38}Pd_{62}/SiO_2$ apresentou maior quantidade de vacâncias, sendo um dos fatores a contribuir com o desempenho catalítico do material. A produção de vacância foi confirmada por um estudo computacional, na qual as fortes interações entre as nanoestruturas e o suporte levaram ao estabelecimento de vacâncias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lixin Fan, Zhengkai Tu, Siew Hwa Chan. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. *Energy Reports*, 7 (2021), pp. 8421-8446.
- [2] França, M.C., Ferreira, R.M., dos Santos Pereira, F. et al. Galvanic replacement managing direct methanol fuel cells: AgPt nanotubes as a strategy for methanol crossover effect tolerance. *J Mater Sci* 57, 8225–8240 (2022).
- [3] Kumar, A. and Sehgal, M., "Hydrogen Fuel Cell Technology for a Sustainable Future: A Review," SAE Technical Paper 2018-01-1307, 2018.
- [4] M. Rangel de Melo Rodrigues, R. Machado Ferreira, F. dos Santos Pereira, F. Anchieta e Silva, A. César Azevedo Silva, H. Aguilar Vitorino, J. de Jesus Gomes Varela Júnior, A. Atsushi Tanaka, M. Aurélio Suller Garcia, T. Silva Rodrigues. Application of AgPt Nanoshells in Direct Methanol Fuel Cells: Experimental and Theoretical Insights of Design Electrocatalysts over Methanol Crossover Effect. *ChemCatChem* 2022.
- [5] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), pp. 981-989.
- [6] Carrette, L., Friedrich, K.A. and Stimming, U. (2000), *Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications*. *ChemPhysChem*, 1: 162-193.
- [7] Xiaoming Ge, Afriyanti Sumboja, Delvin Wu, Tao An, Bing Li, F. W. Thomas Goh, T. S. Andy Hor, Yun Zong, and Zhaolin Liu. *ACS Catalysis* 2015 5 (8), 4643-4667.
- [8] Gómez-Marín, A.M., and J.M. Feliu. "Oxygen Reduction on Platinum Single Crystal Electrodes." *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Elsevier, 2018. 820-30.
- [9] Ernest Yeager. Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure. *Journal of Molecular Catalysis* 38 (1986) Issues 1–2, pp.5-25.
- [10] Lee, Chi & Lee, Sang Uck. (2018). Theoretical Basis of Electrocatalysis. 10.5772/intechopen.77109.
- [11] W. Xia, A. Mahmood, Z. Liang, R. Zou, S. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 2650.
- [12] ark J, Kwon T, Kim J et al (2018) Hollow nanoparticles as emerging electrocatalysts for renewable energy conversion reactions. *Chem Soc Rev* (47), pp. 8173–8202.
- [13] Shi, F., He, J., Zhang, B., Peng, J., Ma, Y., Chen, W., ... Wu, J. (2019). Plasmonic-Enhanced Oxygen Reduction Reaction of Silver/Graphene Electrocatalysts. *Nano Letters*, 19(2), pp. 1371–1378.
- [14] Yingjun Sun, Bolong Huang, Nuoyan Xu, Yingjie Li, Mingchuan Luo, Chunji Li, Yingnan Qin, Lei Wang, Shaojun Guo. Rh-doped PdAg nanoparticles as efficient methanol

tolerance electrocatalytic materials for oxygen reduction. *Science Bulletin* 64-1 (2019), pp. 54-62.

[15] Yao Yang, Guanyu Chen, Rui Zeng, Andrés Molina Villarino, Francis J. DiSalvo, R. Bruce van Dover, and Héctor D. Abruña. *Journal of the American Chemical Society* 2020 142 (8),pp. 3980-3988.

[16] Shi, Jianchao & Wang, Jie & Chen, Yumei & Sun, Yulong & Fan, Yanping. (2020). Ag–Pd core-shell electrocatalysts for ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium. *Journal of Physics: Materials*.4-1.

[17] Chien-Liang Lee, Hsueh-Ping Chiou, Ciou-Mei Syu, Chia-Ru Liu, Chia-Chen Yang, Chia-Chieh Syu. Displacement triangular Ag/Pd nanoplate as methanol- tolerant electrocatalyst in oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 36-20 (2011), pp. 12706-12714.

[18] Yizhong Lu, Wei Chen. Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction. *Journal of Power Sources* 197 (2012), pp. 107-110.

[19] T. Van Cleve, E. Gibara, S. Linic, Electrochemical Oxygen Reduction Reaction on Ag Nanoparticles of Different Shapes. *ChemCatChem* 2016, 8, 256.

[20] Lüsi M, Erikson H, Treshchalov A, Rähn M, Merisalu M, Kikas A, Kisand V, Sammelselg V and Tammeveski K (2020). Oxygen reduction reaction on Pd nanocatalysts prepared by plasma-assisted synthesis on different carbon nanomaterials. *Nanotechnology* 32-035401.

[21] Madis Lüsi, Heiki Erikson, Kaido Tammeveski, Alexey Treshchalov, Arvo Kikas, Helle-Mai Piirsoo, Vambola Kisand, Aile Tamm, Jaan Aruväli, Jose Solla-Gullón, Juan M. Feliu. Oxygen reduction reaction on Pd nanoparticles supported on novel mesoporous carbon materials. *Electrochimica Acta* 394 (2021) ,139132.

[22] M. G. Hosseini, F. Hosseinzadeh, P. Zardari & Omer Mermer (2018) PdNi nanoparticle supported on reduced graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes as electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26:10, 675-687.

[23] J. Shi, J. Wang, Y. Chen, Y. Sun, B. Liu, and Y. Fan, "Ag-Pd core-shell electrocatalysts for ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium," *Journal of Physics: Materials*, vol. 4, no. 1, Article ID 014002, 2021.

- [24] Borges, L.R.; da Silva, A.G.M.; Braga, A.H.; Rossi, L.M.; Suller Garcia, MA; Vidinha, P. Towards the Effect of Pt⁰/Pt^{δ+} and Ce³⁺ Species at the Surface of CeO₂ Crystals: Understanding the Nature of the Interactions under CO Oxidation Conditions. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 1340–1354.
- [25] Prieto, P.; Nistor, V.; Nouneh, K.; Oyama, M.; Abd-Lefdil, M.; Díaz, R. XPS Study of Silver, Nickel and Bimetallic Silver-Nickel Nanoparticles Prepared by Seed-Mediated Growth. *Appl Surf Sci* **2012**, *258*, 8807–8813.
- [26] Pinatti, I.M.; Tello, A.C.M.; Pereira, P.F.S.; Trench, A.B.; Teodoro, M.D.; Rosa, I.L.V.; da Silva, A.B.F.; Longo, E.; Andrés, J.; Simões, A.Z. Towards a Relationship between Photoluminescence Emissions and Photocatalytic Activity of Ag₂SeO₄: Combining Experimental Data and Theoretical Insights. *Dalton Transactions* **2022**, *51*, 11346–11362.
- [27] Pinatti, I.; Trench, A.; Tello, A.; Pereira, P.; Souza, J.; Teodoro, M.; Rosa, I.; Andrés, J.; Longo, E.; SIMÕES, A. Structure, Photoluminescence Emissions, and Photocatalytic Activity of Ag₂SeO₃: A Joint Experimental and Theoretical Investigation. *Inorg Chem* **2021**, *60*, 5937–5954.
- [28] Yousaf, A. Bin; Imran, M.; Farooq, M.; Kasak, P. Interfacial Phenomenon and Nanostructural Enhancements in Palladium Loaded Lanthanum Hydroxide Nanorods for Heterogeneous Catalytic Applications. *Sci Rep* **2018**, *8*, 1–9.
- [29] Wang, Y.; Yang, X.; Yu, J. A Polysalen Based on Polyacrylamide Stabilized Palladium Nanoparticle Catalyst for Efficient Carbonylative Sonogashira Reaction in Aqueous Media. *RSC Adv* **2017**, *7*, 31850–31857.
- [30] Sublemontier, O.; Nicolas, C.; Aureau, D.; Patanen, M.; Kintz, H.; Liu, X.; Gaveau, M.A.; Le Garrec, J.L.; Robert, E.; Barreda, F.A.; et al. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Isolated Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 3399–3403.
- [31] Santoveña-Urbe, A. & Maya-Cornejo, J. & Bahena, D. & Ledesma, J. & Perez-Campos, Ramiro & Esparza, Rodrigo. (2020). Synthesis and Characterization of AgPd Bimetallic Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Electrocatalysis*.
- [32] Daniel A. Slanac, William G. Hardin, Keith P. Johnston, and Keith J. Stevenson. Atomic Ensemble and Electronic Effects in Ag-Rich AgPd Nanoalloy Catalysts for Oxygen Reduction in Alkaline Media. *Journal of the American Chemical Society* **2012** *134* (23), 9812-9819.
- [33] Abd, SS; Rehim, E.; Hassan, H.H.; Ibrahim, M.A.M.; Amin, M.A. *Electrochemical Behaviour of a Silver Electrode in NaOH Solutions*; 1998; Vol. 129;.

- [34] Santoveña-Urbe, A.; Maya-Cornejo, J.; Bahena, D.; Ledesma, J.; Pérez, R.; Esparza, R. Synthesis and Characterization of AgPd Bimetallic Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Electrocatalysis* **2021**, *11*, 536–545.
- [35] Shircliff, R.A.; Stradins, P.; Moutinho, H.; Fennell, J.; Ghirardi, M.L.; Cowley, S.W.; Branz, H.M.; Martin, I.T. Angle-Resolved XPS Analysis and Characterization of Monolayer and Multilayer Silane Films for DNA Coupling to Silica. *Langmuir* **2013**, *29*, 4057–4067.
- [36] J. Shi, J. Wang, Y. Chen, Y. Sun, B. Liu, and Y. Fan, "Ag-Pd core-shell electrocatalysts for ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium," *Journal of Physics: Materials*, vol. 4, no. 1, Article ID 014002, 2021.
- [37] K. Mohanrajua; L. Cindrella. Impact of alloying and lattice strain on ORR activity of Pt and Pd based ternary alloys with Fe and Co for Proton Exchange Membrane Fuel cell applications. *RSC Adv.*, 2014,4, 11939-11947.
- [38] Lin, Xin. The Kinetic and Mechanism of The Oxygen Reduction Reaction on Pt, Au, Cu, PtCu/C and CuAu/C in Alkaline Media. 2016 (Master of Science) - School of The Ohio State University, Ohio – EUA, 2016.
- [39] Roshan Nazir, Pragati Fageria, Mrinmoyee Basu, and Surojit Pande. Decoration of Carbon Nitride Surface with Bimetallic Nanoparticles (Ag/Pt, Ag/Pd, and Ag/Au) via Galvanic Exchange for Hydrogen Evolution Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C* 2017 121 (36), 19548-19558.
- [40] Yang, X., Liang, Z., Chen, S., Ma, M., Wang, Q., Tong, X., Zhang, Q., Ye, J., Gu, L., Yang, N., A Phosphorus-Doped Ag@Pd Catalyst for Enhanced C–C Bond Cleavage during Ethanol Electrooxidation. *Small* 2020, 16, 2004727.
- [41] Zamora Zeledón, J.A., Stevens, M.B., Gunasooriya, G.T.K.K. et al. Tuning the electronic structure of Ag-Pd alloys to enhance performance for alkaline oxygen reduction. *Nat Commun* 12, 620 (2021).
- [42] André H.B. Dourado, Susana I Córdoba de Torresi, Electrochemical impedance spectroscopy for studying the SO₂ electrocatalytic oxidation on Pt electrodes, *Electrochimica Acta*, 446 (2023), 142125, 0013-4686.
- [43] Orazem, M.E., Tribollet, B. A tutorial on electrochemical impedance spectroscopy. *ChemTexts* 6, 12 (2020).
- [44] Bryan Hirschorn, Mark E. Orazem, Bernard Tribollet, Vincent Vivier, Isabelle Frateur, Marco Musiani. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta*, 55 (2010), 6218-6227, 0013-4686.

- [45] Bengas, R., Lahmar, H., Redha, K. M., Mentar, L., Azizi, A., Schmerber, G., & Dinia, A. Electrochemical synthesis of n-type ZnS layers on p-Cu₂O/n-ZnO heterojunctions with different deposition temperatures. *RSC Advances*, 2019, 9(50), 29056–29069.
- [46] Ming-Ding Li, Xin-Gui Tang, Si-Ming Zeng, Yan-Ping Jiang, Qiu-Xiang Liu, Tian-Fu Zhang, Wen-Hua Li. Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation behaviours and impedance spectroscopy of Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ modified BaTiO₃ ferroelectric ceramics. *Journal of Materiomics* 2018, 4 (3), 194-201, 2352-8478.
- [47] Fei Wang, Limin Mao, Xiao Qi, Lixue Xia, Hongtao Xie, Jian Mao. Sulfur-induced abundant oxygen vacancies in hollow silica microsphere toward super anode. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418, 129397.
- [48] Patel, K., Cottom, J., Bosman, M., Kenyon, A. J., & Shluger, A. L. An oxygen vacancy mediated Ag reduction and nucleation mechanism in SiO₂ RRAM devices. *Microelectronics Reliability*, 2019, 98, 144–152.
- [49] Lopez, Nuria, Francesc Illas, and Gianfranco Pacchioni. "Adsorption of Cu, Pd, and Cs atoms on regular and defect sites of the SiO₂ surface." *Journal of the American Chemical Society* 121.4 (1999): 813-821.