



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE
PdM (M = Ni, Cu, Ag) PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO
EM MEIO BÁSICO NA AUSÊNCIA E
PRESENÇA DE ÁLCOOL**

ROBERTA ALVARENGA ISIDORO

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

Orientadora:

Prof. Dra. Elisabete Inácio Santiago

SÃO PAULO

2015



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE
PdM (M = Ni, Cu, Ag) PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO
EM MEIO BÁSICO NA AUSÊNCIA E
PRESENÇA DE ÁLCOOL**

ROBERTA ALVARENGA ISIDORO

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

Orientadora:

Prof. Dra. Elisabete Inácio Santiago

SÃO PAULO

2015

Dedico este trabalho à minha família!

Em especial à minha avó Luiza da Silva Alvarenga (*in memoriam*),

mulher inigualável e com um coração gigante.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha orientadora Dra. Elisabete Inácio Santiago, pela confiança, amizade, paciência e apoio.

Ao Prof. Boniface Kokoh e ao Teko Napporn por terem me recebido na Université de Poitiers durante meu estágio de doutorado, pelas discussões e por confiarem no meu trabalho.

Ao Dr. Fabio pelo empenho em manter a estrutura do CCCH para que tantos trabalhos possam ser realizados.

Aos Professores Estevam e Almir por todos os conselhos dados durante todos esses anos.

À Jhess e à Joana, por sempre se desdobrarem em mil pra me ajudar quando eu precisava de algo, mas acima de tudo pela amizade delas.

Aos amigos de laboratório, que além de ajudarem nas discussões sobre meus dados, sempre tiveram palavras de apoio e incentivo. Serei eternamente grata a todos vocês.

Aos amigos que fiz em Poitiers, que me ajudaram a ser uma pessoa muito melhor e me fizeram ter certeza que ninguém é feliz sozinho. Em especial à melhor equipe de laboratório que alguém poderia ter: Thomas Ichon, Samuel Dessources, Nihat Ege, Ismail e Yaovi Holade.

Ao Rodrigo Garcia pelas discussões no laboratório, pelas conversas, por olhar a vida pelo lado positivo, mas acima de tudo por ser o irmão que eu nunca tive.

Às minhas amigas: Cláudia Bispo, Vanessa Bertolazi e Marisa Gaspar. Minha vida em Poitiers não teria sido tão maravilhosa sem a presença de vocês.

Aos meus amigos Sirlane e Bruno, simplesmente por fazerem parte da minha vida.

Ao Paulo Felix, por ter vivido comigo essa fase tão intensa de fim de doutorado. Obrigada por segurar as pontas comigo.

À minha família, por aceitarem meus sonhos, mesmo que muitas vezes eles parecessem inalcançáveis.

A todas as pessoas que me ajudaram direta ou indiretamente, seja discutindo resultados, ajudando a consertar um equipamento, ajudando nas medidas, indo dar uma volta para desestressar, trazendo comida pra mim quando eu mal tinha tempo pra respirar, enfim, tenham certeza que jamais me esquecerei de nenhum de vocês.

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Células a combustível	1
1.2	Célula a combustível alcalina	5
1.3	Combustíveis líquidos.....	7
1.4	Membranas Alcalinas	10
1.5	Reação de redução de oxigênio	11
1.6	Eletrocatalisadores para RRO	14
2.	OBJETIVO	17
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1	Preparo dos eletrocatalisadores	23
4.2	Caracterizações físicas	25
4.2.1	Análise Termogravimétrica (TG).....	25
4.2.2	Análise de Difração de Raio-X (DRX)	25
4.2.3	Análise de Energia Dispersiva de Raio-X.....	26
4.2.4	Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	26
4.2.5	Análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).....	26
4.3	Caracterizações eletroquímicas	27
4.3.1	Eletrodo rotatório (RDE).....	27
4.3.2	Eletrodo disco-anel rotatório (RRDE).....	28
4.4	Preparação de MEAs e montagem de células a combustível.....	29
4.4.1	Medidas de polarização em células a combustível unitárias alimentadas com metanol ou etanol.....	30
5.	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	32
5.1	Caracterizações físicas dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdM/C produzidos pelo método de aquecimento por micro-ondas.	32
5.2	Análises eletroquímicas.....	46
5.2.1	Voltametria cíclica	46
5.2.2	Reação de Redução de Oxigênio	51
5.2.3	Estabilidade dos eletrocatalisadores	61
5.2.4	Stripping de CO	65
5.2.5	Tolerância ao metanol	67
5.2.6	Tolerância ao etanol	70

5.3	Medidas de Polarização em Células a Combustível Unitárias.....	73
5.3.1	Medidas em Células a Combustível Unitárias e tolerância ao metanol	73
5.3.2	Medidas em Células a Combustível Unitárias e tolerância ao etanol	76
6.	CONCLUSÕES	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Valores de potência e temperatura utilizados durante a produção dos eletrocatalisadores.....	25
Tabela 2 -Caracterizações dos eletrocatalisadores de Pd/C produzidos pelo método de micro-ondas em diferentes potências.	34
Tabela 3 -Parâmetros de DRX dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C.....	37
Tabela 4 -Tamanhos médios de partículas calculados através da MET, tamanho de cristalito obtido através de DRX e porcentagem atômica de metal obtidos através do EDX.	41
Tabela 5 -Composição da região superficial das amostras de PdNi/C, PdAg/C e PdCu/C com razão atômica de 50:50.	43
Tabela 6 -Valores da área eletroquimicamente ativa (AEA) dos eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdAg/C e PdNi/C.....	51
Tabela 7 -Valores de potencial de início da RRO (E_{RRO}), % máxima de H ₂ O ₂ formado durante a RRO, densidade de corrente difusional, número de elétrons por K-L e por RRDE para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C 90:10, 70:30 e 50:50.	56
Tabela 8 -Valores de potencial de início da RRO (E_{RRO}), % máxima de H ₂ O ₂ formado durante a RRO, densidade de corrente difusional, número de elétrons por K-L e por RRDE para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdNi/C 90:10, 70:30 e 50:50.....	58
Tabela 9 -Valores de potencial de início da RRO (E_{RRO}), % máxima de H ₂ O ₂ formado durante a RRO, densidade de corrente difusional, número de elétrons por K-L e por RRDE para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdAg/C 90:10, 70:30 e 50:50.	61

Tabela 10 -Tabela com valores dos potenciais de início da RRO (E_{RRO}) em sistemas na ausência e presença de metanol para eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C..... 70

Tabela 11 -Tabela com valores dos potenciais de início da RRO (E_{RRO}) em sistemas na ausência e presença de etanol para eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C..... 72

Tabela 12 -Valores de potencial de circuito aberto e densidade de potência máxima em célula a combustível alcalina de metanol direto para eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C..... 75

Tabela 13 -Valores de potencial de circuito aberto e densidade de potência máxima em célula a combustível alcalina de etanol direto para eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C..... 80

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1</i> -Gráfico de curva de polarização.....	5
<i>Figura 2</i> -Esquema de uma célula a combustível alcalina.....	6
<i>Figura 3</i> -Estrutura esquemática da membrana condutora aniônica.....	11
<i>Figura 4</i> -Esquema geral da redução de oxigênio em meio alcalino.....	12
<i>Figura 5</i> -Possíveis formas de adsorção da molécula de O ₂ no metal.....	14
<i>Figura 6</i> -Esquema de aquecimento de amostras por micro-ondas.....	16
<i>Figura 7</i> -Micro-ondas utilizado para a síntese dos eletrocatalisadores de Pd/C, PdNi/C, PdCu/C e PdAg/C.....	23
<i>Figura 8</i> -Método de preparo dos eletrocatalisadores por micro-ondas.....	24
<i>Figura 9</i> -Esquema de eletrodo de disco rotatório.....	28
<i>Figura 10</i> -Esquema de eletrodo disco anel rotatório.....	28
<i>Figura 11</i> -Análise termogravimétrica de Pd/C produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas em diferentes potências. T= 165°C, 28 minutos.	32
<i>Figura 12</i> -Análise de difração de raio-X dos eletrocatalisadores de Pd/C produzidos em diferentes potências.	33
<i>Figura 13</i> -Análise de difração de raio-X dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdNi/C em todas as composições estudadas produzidos pelo método de micro-ondas. Potência de 400W, T = 165°C em 28 minutos.	35

<i>Figura 14</i> -Análise de difração de raio-X dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdAg/C em todas as composições estudadas produzidos pelo método de micro-ondas. Potência de 400W, T = 165°C em 28 minutos.....	35
<i>Figura 15</i> -Análise de difração de raio-X dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C produzidos pelo método de micro-ondas. Potência de 400W, T = 180°C em 28 minutos.....	36
<i>Figura 16</i> -Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores de PdNi/C nas composições: a) 90:10, b) 70:30 e c) 50:50.....	38
<i>Figura 17</i> -Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores de PdCu/C nas composições: a) 90:10, b) 70:30 e c) 50:50.....	39
<i>Figura 18</i> -Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores de PdAg/C nas composições: a) 90:10, b) 70:30 e c) 50:50.....	40
<i>Figura 19</i> -Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador de Pd/C.....	41
<i>Figura 20</i> -Espectros de XPS dos eletrocatalisadores de PdAg/C, PdCu/C e PdNi/C na razão atômica 50:50 para todas as composições.....	42
<i>Figura 21</i> -Espectros de O1s para eletrocatalisadores de PdAg/C, PdCu/C e PdNi/C na razão atômica 50:50.....	44
<i>Figura 22</i> -Espectros de Pd3d, Ag3d, Cu2p e Ni2p para eletrocatalisadores de PdAg/C, PdCu/C e PdNi/C na razão atômica 50:50.....	45
<i>Figura 23</i> -Voltamograma cíclico do eletrocatalisador de Pd/C, em solução de NaOH 0,1M, saturada em N ₂ . V = 20mV s ⁻¹	47

<i>Figura 24</i> -Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdCu/C, com diferentes razões atômicas, em solução de NaOH 0,1M, saturados em N ₂ . V = 20 mV s ⁻¹	48
<i>Figura 25</i> -Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdNi/C, em todas as composições estudadas, em solução de NaOH 0,1M, saturados em N ₂	49
<i>Figura 26</i> -Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de PdAg/C em solução de NaOH 0,1M, saturados em N ₂	50
<i>Figura 27</i> -Curvas de polarização em eletrodo de disco anel rotatório para a redução de oxigênio em Pd/C e PdCu/C com diferentes razões atômicas em solução de NaOH 0,1M, saturados em O ₂ . Velocidade de rotação de 1600rpm e potencial do anel de 1,2V. a) correspondente à resposta do anel frente a formação de peróxido, e b) corresponde à resposta do disco para a RRO. V = 10 mV s ⁻¹	54
<i>Figura 28</i> -Graficos de a) Koutechy-Levich e b) Tafel em NaOH 0,1M para eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C com diferentes razões atômicas.	55
<i>Figura 29</i> -Curvas de polarização em eletrodo de disco anel rotatório para a redução de oxigênio em Pd/C e PdNi/C com diferentes razões atômicas em solução de NaOH 0,1M, saturados em O ₂ . Velocidade de rotação de 1600rpm e potencial do anel de 1,2V. a) correspondente à resposta do anel frente a formação de peróxido, e b) corresponde à resposta do disco para a RRO. V = 10 mV s ⁻¹	57
<i>Figura 30</i> -Graficos de a) Koutechy-Levich e b) Tafel em NaOH 0,1M para eletrocatalisadores de Pd/C e PdNi/C com diferentes razões atômicas.....	58
<i>Figura 31</i> -Curvas de polarização em eletrodo de disco anel rotatório para a redução de oxigênio em Pd/C e PdAg/C com diferentes razões atômicas em solução de NaOH 0,1M, saturados em O ₂ . Velocidade de rotação de 1600rpm e potencial do anel de 1,2V. a) correspondente à resposta do anel frente a formação de peróxido, e b) corresponde à resposta do disco para a RRO. V = 10 mV s ⁻¹	59

Figura 32 -Graficos de a) Koutechy-Levich e b) Tafel em NaOH 0,1M para eletrocatalisadores de Pd/C e PdAg/C com diferentes razões atômicas.	60
Figura 33 -Voltametria cíclica do ciclo 200 ao 1000 para os eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C na razão atômica 50:50 para todas as amostras estudadas.	62
Figura 34 -Varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C na razão atômica 50:50 para todas as amostras estudadas. Medidas realizadas em NaOH 0,1M, saturados em O₂ em 1600rpm antes e depois de 1000 ciclos voltamétricos.	64
Figura 35 -Stripping de CO para os eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C em todas as composições estudadas. Solução de NaOH 0,1M e velocidade de varredura de 10mV s⁻¹.	67
Figura 36 -Varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores de Pd/C, a) PdCu/C, b) PdNi/C e c) PdAg/C em todas as razões estudadas, em solução 0,01M de metanol em NaOH 0,1M, saturados em O₂ em 1600rpm.	69
Figura 37 -Varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores de Pd/C, a) PdCu/C, b) PdNi/C e c) PdAg/C em todas as razões estudadas, em solução 0,01M de etanol em NaOH 0,1M, saturados em O₂ em 1600rpm.	71
Figura 38 -Curva de polarização para solução de metanol 1M em NaOH 6M. Anodo com Pt/C comercial e catodo com Pd/C, PdCu/C, PdAg/C e PdNi/C na composição 50:50 produzidos pelo método de aquecimento por micro-ondas. Carga de catalisador de 1mg cm⁻². T_{cel} = 60 °C, T_{MetOH} = ambiente, T O₂ = 60°C, pressão_{MetOH} = 1bar, pressão_{O₂} = 1 bar.	74
Figura 39 -Curva de polarização para solução de etanol 1M em NaOH 1M. Catodo com Pd/Ag/C 50:50, produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas e ânodo com diferentes tipos de catalisadores comerciais: Pt/C, PtSn/C e PtRu/C.	

**Carga de catalisador de 1 mg cm^{-2} . $T_{\text{cel}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{EtOH}} = \text{ambiente}$, $T_{\text{O}_2} = 60^{\circ}\text{C}$,
pressão_{EtOH} = 1bar, pressão_{O₂} = 1 bar. 76**

***Figura 40* -Curva de polarização para solução de etanol 1M em NaOH 1M. Catodo com Pd/C e PdCu/C produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas e ânodo com PtRu/C comercial. Carga de catalisador de 1 mg cm^{-2} . $T_{\text{cel}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{EtOH}} = \text{ambiente}$, $T_{\text{O}_2} = 60^{\circ}\text{C}$, pressão_{EtOH} = 1bar, pressão_{O₂} = 1 bar. 77**

***Figura 41* -Curva de polarização para solução de etanol 1M em NaOH 1M. Catodo com Pd/C e PdNi/C produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas e ânodo com PtRu/C comercial. Carga de catalisador de 1 mg cm^{-2} . $T_{\text{cel}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{EtOH}} = \text{ambiente}$, $T_{\text{O}_2} = 60^{\circ}\text{C}$, pressão_{EtOH} = 1bar, pressão_{O₂} = 1 bar. 78**

***Figura 42* -Curva de polarização para solução de etanol 1M em NaOH 1M. Catodo com Pd/C e PdCu/C produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas e ânodo com PtRu/C comercial. Carga de catalisador de 1 mg cm^{-2} . $T_{\text{cel}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{EtOH}} = \text{ambiente}$, $T_{\text{O}_2} = 60^{\circ}\text{C}$, pressão_{EtOH} = 1bar, pressão_{O₂} = 1 bar. 79**

***Figura 43* -Curva de polarização para solução de etanol 1M em NaOH 1M. Catodo com Pd/C e PdCu/C produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas e ânodo com PtRu/C comercial. Carga de catalisador de 1 mg cm^{-2} . $T_{\text{cel}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{EtOH}} = \text{ambiente}$, $T_{\text{O}_2} = 60^{\circ}\text{C}$, pressão_{EtOH} = 1bar, pressão_{O₂} = 1 bar. 81**

DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE PdM (M = Ni, Cu, Ag) PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM MEIO BÁSICO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE ÁLCOOL

Roberta Alvarenga Isidoro

RESUMO

Eletrocatalisadores baseados em Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C foram produzidos pelo método de micro-ondas para serem utilizados como cátodo na célula a combustível alcalina na ausência e presença de álcool. Este método se mostrou bastante efetivo para a produção dos materiais, uma vez que as partículas apresentaram boa dispersão no suporte de carbono e produziram eletrocatalisadores com tamanho de partícula em torno de 3,5 nm, de acordo com as análises de DRX e MET. A partir das voltametrias cíclicas observa-se que para os eletrocatalisadores de PdCu/C e PdNi/C quanto maior a quantidade de Cu ou Ni, respectivamente, maior a área ativa do material estudado. Análises de disco anel rotatório foram realizadas nos eletrocatalisadores demonstrando que, independente da composição estudada, a quantidade produzida de peróxido foi de no máximo 4%. Estes dados corroboram com as inclinação das retas nas análises de Koutecky-Levich, uma vez que em ambos os casos a RRO ocorre via 4 elétrons. Análises de estabilidade dos materiais demonstraram que todos eles mantiveram ou melhoraram seu desempenho diante da RRO, quando se compara os dados obtidos antes e depois de 1000 ciclos voltamétricos. Testes de tolerância ao metanol e etanol foram realizados em meia célula com todas as composições de eletrocatalisadores produzidos. Na presença tanto de metanol quanto de etanol as composições atômica de 50:50, para todos os materiais estudados, foram as que demonstraram menor influência da presença do álcool durante a varredura linear da RRO. Nas medidas realizadas em célula unitária, com relação à tolerância ao metanol durante a RRO, o eletrocatalisador que demonstrou melhor desempenho foi o PdAg/C 70:30 enquanto que na presença de etanol o eletrocatalisador que demonstrou melhor desempenho foi o PdNi/C 70:30.

DEVELOPMENT OF PdM (M = Ni, Cu, Ag) ELECTROCATALYSTS FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN ALKALINE MEDIUM IN THE ABSENCE AND PRESENCE OF ALCOHOL

Roberta Alvarenga Isidoro

ABSTRACT

Pd/C, PdCu/C, PdNi/C and PdAg/C electrocatalysts were produced by microwave method to be used as cathode in alkaline fuel cell in the absence and presence of alcohol. This method showed to be effective for the materials production, the particles exhibited good dispersion in carbon support and it produced electrocatalysts with a particle size of about 3.5 nm, according to XRD and TEM analysis. In cyclic voltammetry is observed that PdCu/C and PdNi/C electrocatalysts has higher active area with higher amount of Cu and Ni, respectively. Rotating ring disk analysis in the electrocatalysts showed that the amount of peroxide produced was at most 4%. This data is similar to Koutecky-Levich analysis, once for both the ORR occurs via 4 electrons. Materials stability analysis showed that they kept or improve performance in ORR, comparing the data before and after 1000 voltammetric cycles. Tolerance tests in methanol and ethanol were performed in a half cell in all electrocatalysts compositions. In presence of methanol and ethanol the compositions 50:50, to all materials studied, showed less influence in the presence of alcohol in ORR linear scan. In alkaline fuel cell PdAg/C 70:30 showed better performance for ORR in presence of methanol and PdNi/C 70:30 showed better performance for ORR in ethanol presence.

1. INTRODUÇÃO

A geração de energia no mundo está resumida, em sua grande maioria, pelas fontes de energias tradicionais como petróleo, carvão mineral e gás natural. Estas fontes primárias representam cerca de 80% das fontes energéticas do planeta, sendo justamente as fontes responsáveis pela maior parcela da poluição ambiental, além de apresentarem a desvantagem de não serem renováveis. Há controvérsias sobre o tempo da duração dos combustíveis fósseis, porém, nos últimos anos tem havido uma maior cobrança dos países industrializados com relação à diminuição do nível de emissões de poluentes na atmosfera. Diante disso, tem-se alcançado um progresso considerável no desenvolvimento de sistemas de geração de energia, que têm atraído grande atenção por se mostrarem promissores em relação à redução do consumo de energia gerada a partir de combustíveis fósseis, limitação de recursos energéticos na natureza, o aumento do consumo de energia e uma maior conscientização com relação à preservação do meio ambiente.

As energias renováveis são fontes de energia geradas à partir de processos e recursos naturais que são continuamente reabastecidos em tempo hábil, o que faz com que sejam bastante promissoras. As principais fontes de energia renovável são: energia solar, energia geotérmica, energia eólica, energia das marés, energia hídrica, e várias formas de bioenergia (biomassa).

1.1 Células a combustível

As células a combustível apresentam-se como uma tecnologia alternativa de energia elétrica com grande eficiência, por apresentarem uma vasta aplicabilidade que se estende ao uso residencial, comercial, industrial, sistemas de co-geração (com aproveitamento do próprio calor gerado pelo sistema), veículos, alimentação de equipamentos eletro-eletrônicos, entre outras [1-5].

A energia elétrica gerada pelas células a combustível, com baixos níveis de emissões e de ruído, aponta para mercados nos quais interrupções no suprimento são inegavelmente danosas, como: hospitais, aeroportos, centrais de processamento de dados e sistemas de controle. No que se refere às

comunidades isoladas, a geração distribuída é uma das opções tecnológicas que permitiria a inclusão da população sem acesso à eletricidade.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica, ou seja, produzem corrente continuamente pela reação eletroquímica que envolve a oxidação de um combustível, geralmente hidrogênio (H_2), e um oxidante, geralmente oxigênio (O_2), quando estes são supridos continuamente ao sistema.

A primeira célula a combustível foi criada por William Robert Grove em 1839. Porém, somente no início do século XX as pesquisas relacionadas à célula a combustível voltaram a ter projeção, quando Bacon iniciou estudos em células que utilizavam KOH como eletrólito. Somente nos anos 60 ocorreu o grande desenvolvimento das células a combustível, logo após sua utilização na missão Apollo da NASA, a qual possuía um sistema de células a combustível alcalinas. Durante essa época foram realizados muitos testes em pequenos tratores, carros, pequenos barcos, caminhões, entre outros. Porém, por ser uma tecnologia nova e ainda com muitos problemas, a célula a combustível alcalina perdeu competitividade com outras formas de energia existentes, fazendo com que as pesquisas e o desenvolvimento na área diminuíssem [6,7].

Existem vários tipos de células a combustível, sendo a classificação baseada no tipo de eletrólito utilizado e, por consequência, na temperatura de operação. Os tipos existentes são [7]:

Célula a combustível alcalina (AFC – Alkaline Fuel Cell): operam em temperaturas desde ambiente até cerca de $100\text{ }^\circ\text{C}$ e são adequadas para aplicações onde se dispõe de hidrogênio e oxigênio puros e onde se requer alta densidade de potência, como veículos. A grande vantagem da AFC é a possibilidade de utilização de eletrodos produzidos com materiais não nobres, o que diminui bastante seu custo. As AFCs convencionais utilizam solução alcalina (condutor iônico OH^-), contudo, a utilização desse eletrólito líquido passou a ser um limitador da tecnologia, uma vez que é altamente sensível à contaminação por CO_2 , proveniente do ar (fonte de oxigênio), com a formação de íons carbonatos, que proporcionam variações na condutividade iônica do eletrólito e passivação dos eletrodos. Recentemente, o advento das membranas trocadoras de ânions

possibilitou a inserção da célula a combustível de membrana de troca aniônica (AEMFC, do inglês Anion Exchange Membrane Fuel Cell), que surge como uma tecnologia competitiva com as atuais PEMFCs.

Célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell): opera desde temperaturas ambientes até cerca de 100 °C e utiliza como eletrólito uma membrana polimérica onde os prótons (H^+) são responsáveis pela condução iônica. Uma das grandes desvantagens da PEMFC é a utilização de eletrodos constituídos por metais nobres, geralmente a platina (Pt). Além disso, esse tipo de célula só apresenta desempenhos satisfatórios quando da utilização de hidrogênio puro, já que o monóxido de carbono (CO) é considerado um forte agente envenenador de Pt. O emprego de metais nobres e uma membrana de alto valor agregado faz do custo uma limitação, em termos de mercado, dessa tecnologia.

Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell): a PAFC assim como a PEMFC, é uma célula ácida, cuja condução iônica se baseia na condução de prótons. Esse tipo de célula se enquadra nas células a combustível que operam em temperaturas intermediárias, da ordem de 200 °C e, por esse motivo, é mais adequada para aplicações estacionárias. Apesar da maior tolerância ao CO e menores perdas por ativação, a temperatura de operação ainda requer a utilização de metais nobres como eletrocatalisadores.

Célula a combustível de carbonatos fundidos (MCFC – Molten Carbon Fuel Cell): opera em temperaturas da ordem de 600 °C, sendo mais adequados para aplicações estacionárias com co-geração em larga escala. Os íons carbonatos são os condutores iônicos nesse tipo de célula. Neste sistema a carga negativa é transferida do catodo para o anodo e ele possui como característica a necessidade da presença de dióxido de carbono (CO_2). Sua alta temperatura de operação acelera a velocidade de reação, fazendo com que o uso do níquel como catalisador seja eficiente. Sendo assim, o uso de gases como metano diretamente no sistema ocorre sem que haja qualquer reforma externa. Porém possui a desvantagem do eletrólito, que é uma mistura de carbonatos de lítio, potássio e sódio, que acabam degradando os componentes da célula depois de longos períodos de uso.

Célula a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell):

opera em temperatura da região de 600 a 1000 °C e também destina-se a aplicações estacionárias com co-geração em larga escala. Na SOFC a carga negativa é transferida do anodo para o catodo através do eletrólito, assim como na MCFC. Pela temperatura em que é utilizada não se faz necessário o uso de metais nobres como catalisador, além de utilizar outros combustíveis, como o gás natural, diretamente, pelo processo de reforma interna. A desvantagem deste sistema é que os componentes cerâmicos podem apresentar incompatibilidade mecânica entre si, o que resulta em uma série de falhas irreversíveis ao sistema.

Em geral, o desempenho de uma célula a combustível e, por consequência dos seus componentes, é dado em função de curvas de polarização, ou curvas da dependência do potencial com a densidade de corrente, conforme apresentado na Figura 1. O sobrepotencial total de uma célula a combustível é a soma da contribuição de diversos sobrepotenciais individuais, cada qual relacionado a um fenômeno físico-químico, sendo eles: polarização por ativação, por queda ôhmica e por transferência de massa.

A polarização por ativação representa a barreira energética criada para a transferência de elétrons na interface do eletrodo. Esta polarização está relacionada principalmente à reação de redução do oxigênio, considerada a reação mais lenta do processo. A polarização por queda ôhmica é dada pela lei de Ohm e ocorre principalmente quando a condutividade do eletrólito é baixa. A polarização por transporte de massa é observada em altas correntes e decorre do esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo fazendo com que a velocidade do processo seja determinada pela velocidade de chegada da espécie reagente à superfície ativa do eletrodo [8].

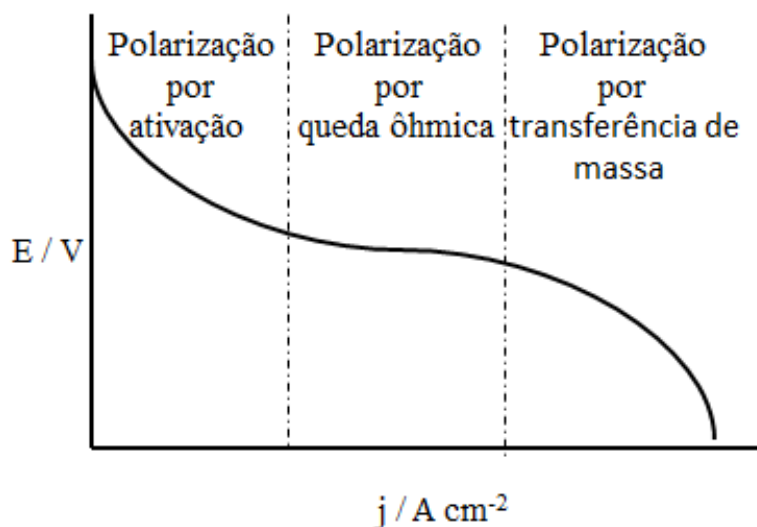
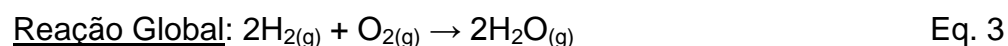
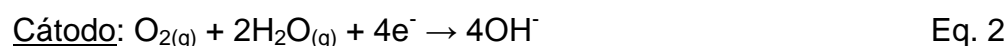
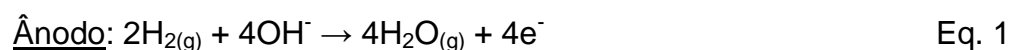


Figura 1 - Gráfico de curva de polarização

1.2 Célula a combustível alcalina

A AFC possui eficiência elétrica elevada, uma vez que a cinética da reação de redução de oxigênio é favorecida em meio alcalino [**Erro! Indicador não definido.**]. Além disso, estudos mostram a possibilidade da diminuição da quantidade de platina (Pt) utilizada, tanto no ânodo quanto no cátodo, ou até mesmo a substituição da Pt por outros materiais, inclusive não nobres, o que diminui consideravelmente o custo da célula a combustível [9-14]. Outra vantagem, é que o meio alcalino é menos corrosivo que o meio ácido, assegurando um potencial de maior duração.

Na Figura 2 temos um esquema simplificado de uma AFC, a qual se baseia na utilização de um eletrólito de troca aniônica, cujas reações envolvidas em AFCs são representadas abaixo:



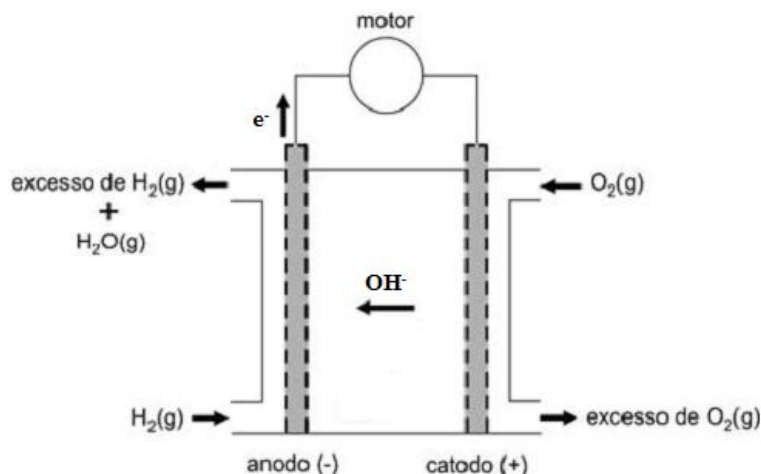


Figura 2 - Esquema de uma célula a combustível alcalina. Adaptado da referência [15]

Inicialmente a AFC operava com eletrólitos líquidos, tais como hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), que são altamente reativos com o dióxido de carbono (CO₂) dissolvido, proveniente do ar atmosférico que alimenta o cátodo, formando carbonatos, como mostram as equações abaixo:



Esse processo de carbonatação causa a queda de desempenho da célula a combustível, decorrente da diminuição da condutividade iônica e também a precipitação de carbonatos que podem bloquear os poros dos eletrodos [**Erro! Indicador não definido.,Erro! Indicador não definido.**]. Outro inconveniente do uso de eletrólito líquido é a formação de água no compartimento anódico durante a reação, que tende a diluir o eletrólito, que, por consequência, diminui a concentração de OH⁻, fazendo com que a condutividade iônica diminua drasticamente em função do tempo. O avanço tecnológico na área de AFC foi retomado com o desenvolvimento de membranas poliméricas trocadoras de ânions (AEM, do inglês anion-exchange membrane), o que tornou o estudo da AFC mais atraente e realista [16-19]. Porém, uma membrana comercial com

desempenho em meio alcalino próximo ao da membrana de Nafion, amplamente utilizada na PEMFC em meio ácido, ainda não está disponível. No entanto, desde o surgimento da AEM comercial, produzida pela Tokuyama, o desempenho e durabilidade das AFCs têm alcançado uma melhora substancial [31]. O uso de um eletrólito sólido traz muitas vantagens: i) a formação de carbonatos é bastante reduzida, já que os ânions OH^- encontram-se na forma não-livre; ii) observa-se um melhor gerenciamento de água, e iii) menor corrosão dos componentes de células, entre outras. Entretanto, problemas associados à condutividade e durabilidade ainda precisam ser resolvidos.

Assim como as células a combustível do tipo PEMFC, as células a combustível alcalinas, que utilizam membranas trocadoras de ânions (AEMFC, do inglês anionic membrane exchange fuel cell), tem como componente importante os conjuntos membrana-eletródo (MEA, do inglês membrane-electrode assembly), constituídos por dois eletrodos de difusão de gás (EDG) separados pela membrana trocadora de ânions, que além do papel de condutor iônico, ainda atua como barreira física aos gases reagentes. Os EDGs são constituídos por uma camada difusora e uma camada catalisadora, sendo a camada difusora uma mistura de carbono e teflon e a camada catalisadora uma mistura de eletrocatalisador com um ionômero (resina de AEM dissolvida em solvente apropriado). A camada difusora é responsável pela distribuição dos gases e na camada catalítica ocorrem as reações eletroquímicas, a saber, reação de oxidação de H_2 (ROH) e reação de redução de O_2 (RRO), além da distribuição dos reagentes para os sítios catalíticos.

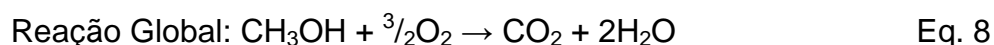
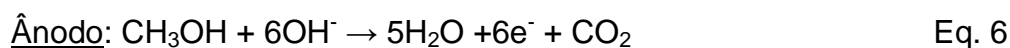
1.3 Combustíveis líquidos

O uso de combustíveis líquidos, em células a combustível, tem sido largamente estudado nos últimos anos, uma vez que eles apresentam vantagens como facilidade de estocagem, manuseio e transporte. Dentre os vários combustíveis líquidos estudados, o metanol e o etanol têm tido bastante destaque [20-25]. Ambos possuem alta densidade de energia teórica, além do que, a oxidação de pequenas moléculas orgânicas é mais eficiente em meio alcalino.

Por ser uma molécula mais simples, o metanol apresenta uma maior facilidade de oxidação. Mesmo assim, a oxidação total de metanol a CO_2 é desfavorecida, principalmente em baixas temperaturas (abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$), com a formação de intermediários, os quais contaminam os sítios catalíticos de platina (Pt), base da maioria dos eletrocatalisadores de células a combustível de baixa temperatura. Além disso, o metanol é considerado tóxico e não-renovável. Em contrapartida, o etanol se apresenta como um combustível líquido promissor em termos de toxicidade e pelo fato de ser ambientalmente amigável. Porém, a incompleta oxidação, com formação de acetaldeído e ácido acético, dada pela dificuldade da quebra da ligação C-C, faz com que as células a combustível alimentadas com etanol apresentem desempenhos muito baixos.

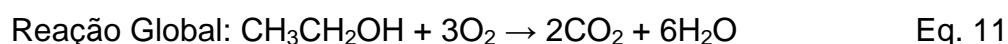
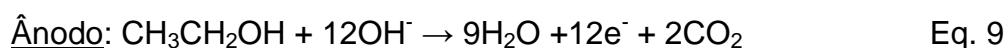
Quando da utilização de combustíveis líquidos o *crossover* é um fenômeno que precisa ser levado em conta. Este processo ocorre devido à permeabilidade da membrana, fazendo com que o combustível líquido, utilizado no ânodo, passe para o cátodo através do polímero. A presença do álcool diminuiu a atividade do cátodo, fazendo com que ocorra uma queda de desempenho do sistema. Entretanto, na AMEFC observas-se uma diminuição do *crossover*, quando comparada com a PEMFC. Isso ocorre devido ao arraste eletro-osmótico, fenômeno através do qual as moléculas de água são arrastadas pelos íons OH^- , do cátodo para o ânodo. Como a direção dos íons, na membrana aniônica, é contrária à direção do *crossover*, acarreta na diminuição deste fenômeno [26,27].

Com relação à célula alcalina de metanol direto as reações envolvidas são [28]:

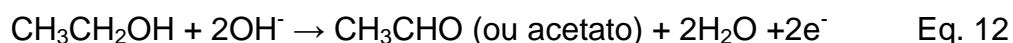


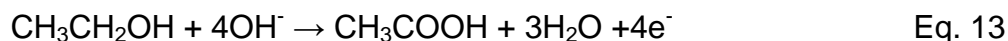
No cátodo observa-se a formação dos íons OH^- , pela redução de oxigênio, que migram até o ânodo, reagindo com o metanol, que sofre a reação de oxidação, gerando como produto final água e dióxido de carbono. Porém, a reação de oxidação de metanol pode assumir rotas reacionais mais complexas em meio alcalino, com formação de intermediários, que podem atuar como bloqueadores de superfície e acarretam perda de desempenho em AFC alimentadas com esse combustível [29].

As reações envolvidas em uma célula a combustível alcalina alimentada com etanol direto são apresentadas a seguir:



Nesse caso, no cátodo ocorre a reação de redução de oxigênio, que envolve 12 elétrons e tem como produto da semi-reação a formação dos íons OH^- . Estes íons são transportados, pelo eletrólito, até o ânodo, onde o etanol é oxidado com a formação de água e dióxido de carbono. Sabe-se que em meio alcalino a oxidação do etanol pode ocorrer por três rotas diferentes, com formação de acetaldeído (Eq. 12), ácido acético (Eq. 13) ou de CO_2 (Eq. 9) como produtos de reação. Como citado, a reação completa de oxidação de etanol não é favorecida em baixas temperaturas e, portanto, em geral, a oxidação é interrompida nas etapas de formação de ácido acético e acetaldeído. Na reação completa de oxidação do etanol, 12 elétrons são produzidos, enquanto que, com a formação dos intermediários, ácido acético e acetaldeído, somente 2 ou 4 elétrons são produzidos, respectivamente, fazendo com o desempenho desse tipo de célula seja inferior.





1.4 Membranas Alcalinas

Recentemente, o desenvolvimento de membranas aniônicas para aplicação como eletrólito em células a combustível alcalinas, ou seja, com o mesmo princípio de funcionamento das membranas trocadoras de prótons, que compõem as PEMFCs, inaugurou um novo campo de pesquisa na área de células a combustível de baixa temperatura [30-31]. Os eletrólitos sólidos, mais especificamente, membranas trocadoras de ânions (AEM do inglês Anion Exchange Membrane) são uma alternativa promissora na área de desenvolvimento de eletrólitos mais eficientes para células a combustível alcalinas, sendo essa nova classe de AFC denominada de célula a combustível de membrana de troca aniônica. Em geral, as AEMs são membranas ionoméricas – assim como as membranas trocadoras de prótons (PEM) – que conduzem íons hidroxila (OH^-) por meio de grupos amônio quaternário e tem como característica um elevado pH equivalente [32]. As principais vantagens, quando comparadas às convencionais AFCs, são: i) não há precipitação de carbonatos, já que os íons transportadores não apresentam mobilidade em solução; ii) não há variação na concentração do eletrólito; iii) gerenciamento de água simplificado, já que água é produzida no ânodo e consumida no cátodo e; (iv) reduzida corrosão de materiais.

As membranas aniônicas são formadas, em geral, por um esqueleto (ou polímero-base) baseado em um polímero, que pode ser não-fluorado, parcialmente fluorado ou totalmente fluorado, com cadeias laterais obtidas pela copolimerização de monômeros baseados em estireno, e funcionalizados com grupo amônio quaternário, como pode ser observado na Figura 3.

Nesse sentido, desde o desenvolvimento da primeira membrana de troca aniônica por cientistas japoneses da empresa Tokuyama Soda utilizando policloropropileno reticulado com divinilbenzeno e funcionalizada com grupos amônio quaternário via trietilamina [30], vários estudos têm sido realizados envolvendo uma ampla variedade de polímeros, processos e técnicas de funcionalização e caracterização, de modo a buscar membranas mais estáveis.

Um ponto fundamental no desenvolvimento das AMEs é a estabilidade química, mecânica e térmica dessas membranas, que são fortemente dependentes da natureza dos grupos funcionais capazes de transportar os ânions hidroxilas e também da cadeia do polímero base [33]. Além da temperatura, a causa principal da degradação de vários grupos aniônicos e cadeias poliméricas é a alcalinidade do meio (pH alto).

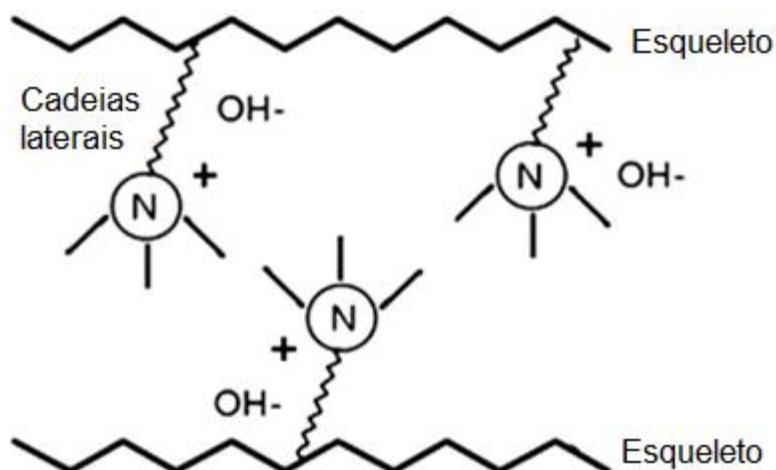


Figura 3 - Estrutura esquemática da membrana condutora aniônica [34].

As membranas aniônicas (AEM) apresentam, em geral, valores de condutividade iônica menores que as correspondentes membranas protônicas (PEM), como por exemplo, o Nafion, que apresentam condutividades na ordem de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, enquanto que as AEMs apresentam condutividades não superiores a $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Essa considerável diferença entre os valores de condutividade iônica se deve, principalmente, pela menor mobilidade dos íons OH^- , quando comparada aos íons H^+ , e também aos baixos níveis de dissociação dos íons OH^- ligados aos grupos catiônicos trocadores de ânions. Os baixos valores de condutividade e baixas estabilidades química e mecânica dessas membranas são considerados, ainda, a maior barreira tecnológica da área [35].

1.5 Reação de redução de oxigênio

Uma das principais limitações de uma célula a combustível de baixa temperatura é a cinética lenta da RRO, fazendo com que os sobrepotenciais de ativação sejam bastante elevados, podendo chegar a cerca de 500 mV.

Na RRO o O_2 pode ser reduzido tanto diretamente a OH^- (mecanismo via 4 elétrons) ou com a formação de intermediário $HO_2^-_{,ads}$ (mecanismo via 2 elétrons). Em seguida, o $HO_2^-_{,ads}$ pode ser, então, reduzido a OH^- (redução em série), decomposto na superfície do eletrodo (decomposição química) ou dessorvido e transportado para a solução, conforme a Figura 4 [36].

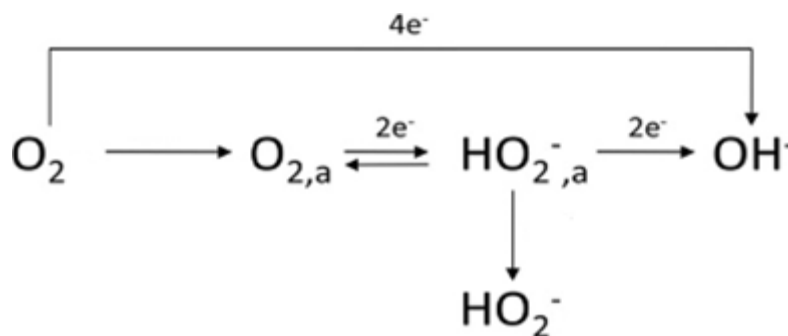


Figura 4 - Esquema geral da redução de oxigênio em meio alcalino [37]

A distinção entre os dois mecanismos é limitada. Isso porque os peróxidos adsorvidos podem estar envolvidos em ambos mecanismos. Portanto, na reação direta também pode haver a formação de peróxido, contanto que fique adsorvido na superfície do eletrodo sem sofrer dessorção ou decomposição e sua redução ocorra na sequência [38]. Este processo total, conhecido como redução em série, também contabiliza 4 elétrons. O mecanismo reagente da RRO é dependente, basicamente, da natureza e das propriedades físico-químicas do eletrocatalisador e as reações descritas podem ser observadas a seguir [39]:

✓ Mecanismo direto via 4 elétrons



✓ Mecanismo peróxido de hidrogênio ou mecanismo via 2 elétrons



✓ Sofrendo redução série



✓ Sofrendo decomposição química



Em geral, a detecção e quantificação do intermediário peróxido dão indícios de qual mecanismo é predominante em determinados eletrocatalisadores e a técnica de disco-anel rotatório tem sido a ferramenta de análise mais utilizada para diferenciar os dois mecanismos. Este método é bastante importante, uma vez que quanto maior a quantidade de peróxido formado durante a RRO em determinado catalisador menos efetivo ele se mostra para ser utilizado no cátodo. A técnica consiste na adição de um segundo eletrodo de trabalho na forma de anel em torno do disco central (1º eletrodo de trabalho). Os dois eletrodos são separados por uma barreira não condutora e conectados a um bipotenciostato através de diferentes conexões, sendo que, o grande diferencial desta técnica é a possibilidade de conduzir experimentos com cada eletrodo agindo de forma independente.

Neste experimento um potencial fixo é aplicado no anel, potencial esse que é capaz de detectar o peróxido gerado no disco durante o processo de RRO em toda a faixa de potencial estudada. Além de detectar é possível quantificar o peróxido produzido, e dizer em que potencial ocorre a maior produção deste intermediário. Este processo ocorre a partir da oxidação do peróxido formado durante a varredura linear, sendo que ambas medidas, varredura e oxidação, ocorrem concomitantemente.

As possíveis rotas reacionais e o número de elétrons envolvidos na RRO estão relacionados com os diferentes tipos de adsorção da molécula de O_2 . Existem três modelos propostos de como a molécula de O_2 pode se adsorver na superfície do metal, sendo os modelos: Griffith, Pauling e Ponte, como vemos na Figura 5 [40].

No modelo de Griffith, os dois átomos de oxigênio, presentes na molécula de O_2 , se adsorvem, concomitantemente, em um único sítio metálico. Já no modelo de Pauling, apenas um átomo de oxigênio se “liga” ao sítio metálico.

Finalmente, no modelo de ponte, os dois átomos de oxigênio se “ligam” a dois sítios metálicos.

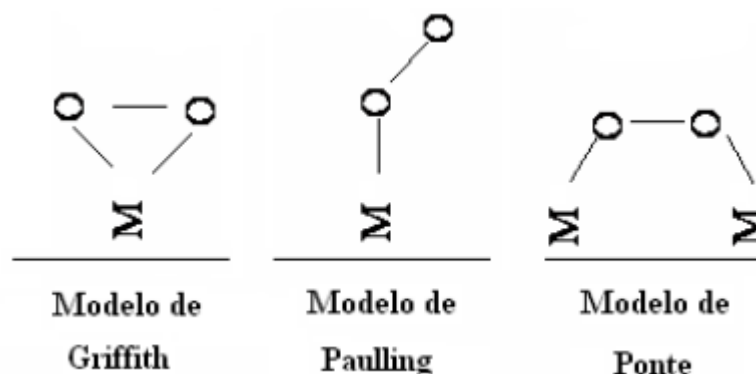


Figura 5 - Possíveis formas de adsorção da molécula de O₂ no metal

Para que a RRO ocorra de forma eficiente, a ligação O-O deve ser enfraquecida, portanto deve haver uma forte interação entre o oxigênio e a superfície do catalisador. Se a adsorção ocorrer segundo os modelos de Griffith ou Ponte, o processo direto é favorecido, uma vez que a ligação O-O é substancialmente enfraquecida. Entretanto, se a adsorção ocorrer segundo o modelo de Pauling a ligação O-O não é suficientemente enfraquecida, favorecendo, portanto, o mecanismo indireto. Vale ressaltar que as etapas de adsorção podem ocorrer de forma simultânea e a predominância de um ou outro mecanismo dependerá de impedimentos estéricos, propriedade eletrônicas e do espaçamento entre os sítios ativos, portanto, dos materiais empregados bem como das condições experimentais utilizadas.

1.6 Eletrocatalisadores para RRO

Como dito anteriormente, o eletrocatalisador de Pt é bastante utilizado em células a combustível, uma vez que ele é o metal que apresenta a maior entalpia de adsorção e maior atividade eletrocatalítica para ROH e RRO em baixas temperaturas [41,42]. Entretanto, especificamente para as AFCs, eletrocatalisadores baseados em metais de transição e óxidos metálicos se destacam como uma alternativa aos convencionais eletrocatalisadores de Pt, principalmente para a RRO, uma vez que a cinética em meio alcalino é aumentada [43-46].

Muitos eletrocatalisadores binários têm sido estudados para o meio alcalino, uma vez que a interação sinérgica entre os componentes produz catalisadores mais ativos tanto para a redução de oxigênio quanto para tolerância ao álcool. Sun e colaboradores, por exemplo, produziram eletrocatalisadores de $\text{CoO}_x\text{-Ag/rGO}$, que demonstraram um desempenho melhor para a RRO e tolerância ao metanol que quando utilizados sozinhos [47].

Além das propriedades intrínsecas dos metais estudados, o método de preparo também deve ser levado em consideração, uma vez que a metodologia influencia, de forma direta, nas propriedades do material produzido, como tamanho de partículas, composição superficial (óxidos, ligas, entre outros) e distribuição das partículas no suporte. Dentre os vários métodos existentes para a produção de eletrocatalisadores, o de micro-ondas tem se mostrado bastante atraente por sua simplicidade operacional, eficiência e redução no tempo de preparo. Este método promove a redução rápida dos precursores metálicos e ainda produz materiais com partículas nanométricas [48-50]. Além disso, a morfologia e tamanho de partícula podem ser controlados através da mudança de parâmetros como a concentração do sal metálico, do solvente, da temperatura de reação, concentração do surfactante, potência utilizada, entre outros [51-52]. Acredita-se que as ondas eletromagnéticas podem aquecer o substrato de forma uniforme, fazendo com que haja uma nucleação mais homogênea dos íons precursores no suporte de carbono [53].

O uso do micro-ondas, para pesquisas em laboratório, teve seu início na segunda metade do século 20 [54]. Entretanto, havia muitos problemas envolvidos, uma vez que os micro-ondas utilizados eram os aparelhos domésticos adaptados. O uso de soluções ácidas e solventes corroía rapidamente o material, além do que, não havia controladores de temperatura, pressão e muito menos um sistema de segurança. Foi por volta dos anos 80 que micro-ondas específicos para pesquisa começaram a ser desenvolvidos, facilitando este tipo de estudo.

As fontes de aquecimento utilizadas para reações químicas são, geralmente, banho de óleo, manta, bico de Bunsen, entre outros, onde a transferência de calor ocorre por convecção ou condução. Porém, esses métodos não são muito eficientes com relação à transferência de calor, uma vez que a

condutividade térmica depende, entre outras coisas, do recipiente onde é realizada a síntese, não havendo aquecimento homogêneo [55]. O aquecimento por micro-ondas, entretanto, ocorre por um processo de superaquecimento instantâneo localizado, ou seja, a energia é transferida diretamente para a amostra, como observado na Figura 6.

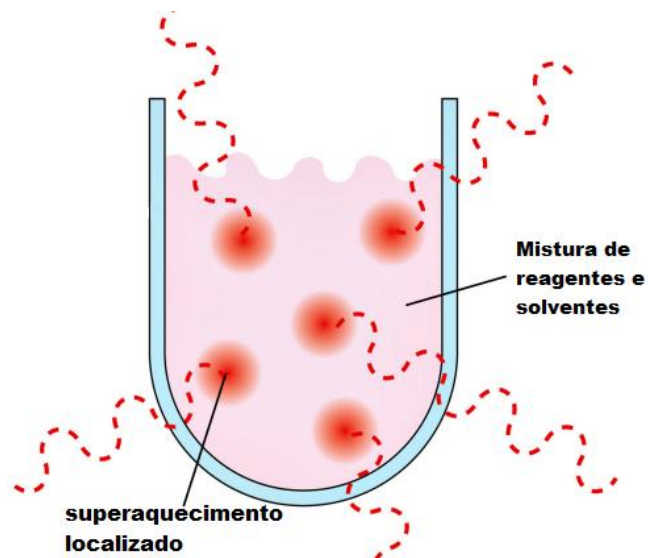


Figura 6 - Esquema de aquecimento de amostras por micro-ondas. Figura adaptada da referência [54].

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de eletrocatalisadores suportados em carbono baseados em PdM (M = Ag, Ni, Cu) produzidos pelo método de micro-ondas e a avaliação dos materiais como cátodos de células a combustível alcalinas alimentadas com H₂/O₂ ou álcool (metanol ou etanol)/O₂.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Com a possibilidade de substituição do eletrólito líquido por uma membrana polimérica aniônica, as pesquisas e desenvolvimentos na área de AFC foram retomados. Muitas membranas começaram, então, a ser produzidas baseadas em uma grande variedade de materiais: poliestireno, polietileno, poliéster, quitosana entre outros [56-60]. No entanto, as membranas produzidas pela Tokuyama, inicialmente, se mostraram promissoras para aplicação em AFC, fazendo com que alguns testes in-situ fossem realizados para investigar seu desempenho, durabilidade, tolerância a CO_2 , absorção de água, entre outros parâmetros [30,61,62]. Entretanto, o uso das membranas Tokuyama é bastante dificultado por dois motivos principais: i) difícil aquisição do polímero, fazendo com que somente alguns grupos restritos de pesquisa consigam utilizá-lo, ii) falta de informações sobre o produto, uma vez que os estudos conduzidos, muitas vezes, são amparados por termos de confidencialidade.

Um dos fatores que demonstra que o desenvolvimento de membranas aniônicas ainda precisa de muitos estudos é a necessidade da utilização de uma fase alcalina (KOH ou NaOH) quando da utilização de combustível líquido. Isso porque a condutividade iônica e a estabilidade dos polímeros são relativamente baixas para que ocorra a completa reação de oxidação do álcool no ânodo.

O paládio (Pd) tem se mostrado bastante promissor como eletrocatalisador para AFC, pois, além de ser abundante é eletroquimicamente estável tanto em meio ácido quanto alcalino [63]. Sabe-se que o Pd tem propriedades similares às da Pt por ser do mesmo grupo na tabela periódica, possuir a mesma estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) e possuir raio atômico próximo ao da Pt. Além disso, estudos recentes mostraram que a banda-d dos eletrocatalisadores de Pd promove a atividade catalítica da RRO de forma equivalente à da Pt. Geralmente, o Pd puro não apresenta boa atividade catalítica para a RRO, porém, sua eficiência melhora diante algumas mudanças como quando na forma de PdO [64], quando o suporte do Pd/C é modificado [65] ou quando utiliza-se um segundo metal associado ao Pd [66,67]. Antolini, por exemplo, fez um levantamento sobre o desempenho de eletrocatalisadores

baseados em Pd/C e um segundo metal e verificou que bimetálicos como PdAu/C e Pd-Sn/C se mostraram mais eficientes que a Pt/C [68].

Li e colaboradores estudaram a adição do Ni ao Pd, com formação de liga, para a RRO [69]. Os autores observaram que a composição Pd-Ni (1:3)/C foi a que se mostrou mais efetiva, tendo o potencial de início da RRO bastante próximo ao do Pd puro. Alguns catalisadores com Cu e Fe também foram estudados para a RRO em meio alcalino [37,70]. He e colaboradores propuseram dois mecanismos operacionais para a RRO nesse sistema. No primeiro mecanismo os autores sugerem que no Fe estão os sítios ativos para a RRO e o Cu funciona como um mediador redox, levando elétrons do eletrodo até o sítio catalítico. No segundo mecanismo o primeiro passo envolve a adsorção do O₂ no Cu e um segundo passo envolve a transferência de um O intermediário ao Fe, seguido pela redução a H₂O. Eletrocatalisadores de Cu também foram produzidos juntamente com Pd, sendo suportados em grafeno, e também demonstraram um aumento da atividade catalítica tanto para a RRO quanto para tolerância a metanol quando comparados ao Pd black [71]. Gopal e colaboradores também produziram eletrocatalisadores de Cu-Pd, e observaram que, dentre as várias composições estudadas, todas as amostras que continham Cu na composição se mostraram melhor para a RRO que o Pd puro e algumas composições se mostraram tolerantes à etanol quando comparadas ao Pd [120].

O combustível que será utilizado na célula a combustível é outro fator bastante importante durante a escolha do eletrocatalisador, para ambos, ânodo e cátodo, devido à alta susceptibilidade ao “*crossover*” do ânodo para o cátodo de combustíveis líquidos através da membrana ainda que, na AFC, ele seja muito menor quando comparado à célula ácida. No cátodo, o combustível é adsorvido na superfície, o que gera um potencial misto, catódico, que interfere diretamente na atividade desse catalisador em relação à RRO, diminuindo, portanto, o potencial da célula. Alguns estudos já demonstraram que o Pd é pouco ativo para a oxidação tanto do metanol quanto do etanol em meio alcalino o que faz com que catalisadores de Pd/C e alguns PdM/C sejam considerados interessantes como cátodos na presença desse combustível [72-75].

Por outro lado, dependendo do segundo metal utilizado juntamente com o paládio, o contrário também pode acontecer, uma vez que alguns catalisadores binários tem mostrado um bom desempenho para a oxidação de álcoois [21, 76-79, 87].

Kim e colaboradores, por exemplo, investigaram a atividade para a RRO de nanopartículas de Pt, Pd e Pd-Sn na presença de metanol [80]. Houve uma diminuição da corrente de redução do oxigênio quando utilizou-se nanopartículas de Pt além de um deslocamento do potencial de início da redução de oxigênio para potenciais mais negativos. Nas nanopartículas de Pd o sobrepotencial foi menor quando comparado à Pt, porém, nas nanopartículas de Pd-Sn não houve qualquer mudança nas curvas de RRO na ausência e presença de metanol, quando comparadas. Maheswari e colaboradores estudaram a RRO de Pd-TiO₂/C na presença de metanol e viram que a adição da titânia tornou o sistema mais tolerante ao metanol [81]. Geraldine e colaboradores, por exemplo, verificaram, por FT-IR in situ, que os eletrocatalisadores de Pd/C, PdSn/MWNTC e Pd/MWNTC produzem grande quantidade de acetato quando comparada com a quantidade de ácido acético e CO₂, durante a oxidação do etanol, demonstrando que esses catalisadores tem uma certa atividade para etanol [82]. Porém, o eletrocatalisador de PdSn/C apresentou alta quantidade de CO₂, quando comparado com os subprodutos formado, indicando que tanto o catalisador quanto o suporte utilizado interferem diretamente na oxidação do combustível.

Outro fator que tem que ser levado em conta é a natureza da fase alcalina utilizada juntamente com o álcool na célula alcalina de álcool direto, uma vez que diferentes solventes ou concentrações da solução alcalina podem aumentar ou diminuir o desempenho do sistema estudado. An e colaboradores, por exemplo, estudaram eletrocatalisadores de PdNi/C para serem utilizados como ânodo para AFC de etanol direto em solução de NaOH 5 M como solvente do etanol obtendo cerca de 90 mW cm⁻² de densidade de potência [61]. Em contrapartida, Shen e colaboradores utilizaram praticamente os mesmo parâmetros, mudando somente o solvente para KOH 1 M, e o valor obtido por eles de densidade de potência foi de cerca de 45 mW cm⁻², ou seja, metade do valor anterior [21].

Além do Pd, outros metais também têm se mostrado um bom candidato para a RRO na AFC. A prata (Ag), por exemplo, além de possuir alta atividade para a RRO, tem um baixo custo, além do que, tem demonstrado tolerância ao metanol e etanol [83-88]. Guo e colaboradores demonstraram que a RRO em eletrocatalisadores catódicos baseados em Ag segue, preferencialmente, o mecanismo via 4 elétrons na RRO [89]. Além disso, o uso da Ag com um segundo metal faz com que a quebra da ligação O-O seja mais eficiente [90,91].

Assim como o eletrólito e o eletrocatalisador, outro ponto que tem sido bastante estudado é a produção dos MEAs e os parâmetros de medida em célula. Com relação aos MEAs o método de limpeza e ativação das membranas, o uso ou não de camada difusora e teflon, a quantidade de catalisador para cada sistema, etc, são fatores que ainda precisam ser aprimorados. Com relação aos parâmetros de célula temos diferenças como temperatura utilizada, fluxo dos combustíveis (tanto H₂/O₂ quanto álcool/O₂) e quantidade de KOH ou NaOH quando da utilização de combustíveis líquidos, entre outros.

Kim e colaboradores, por exemplo, trabalharam com eletrocatalisador de PtRu/C com teflon no cátodo e sem teflon no ânodo, em temperatura ambiente, com membrana Tokuyama, carga de 3 mg cm⁻² de catalisador com H₂/O₂ e obtiveram um máximo de densidade de potência de cerca de 12 mW cm⁻² [20]. Enquanto isso, Li e colaboradores utilizaram basicamente os mesmos parâmetros, modificando a carga de catalisador para 8mg cm⁻² e obtendo um valor máximo de cerca de 40 mW cm⁻² [66]. Li também fez alguns testes com e sem Teflon tanto no ânodo quanto no cátodo e notou que havia uma piora no sistema, quando havia teflon no ânodo, com uma queda substancial na densidade de potência. Em contrapartida, a presença do Teflon no cátodo melhorou o desempenho do sistema em cerca de 100 mW. Os autores sugerem que, para o cátodo, a melhora com a presença do Teflon tenha ocorrido pela diminuição da presença de água no sistema, evitando assim o encharcamento. Porém, no caso do ânodo a água se faz necessária, uma vez que a falta da mesma diminuiria a difusão dos íons hidróxido. Alguns testes de simulação também têm sido realizados, uma vez que alguns pontos são bastante importantes, como

gerenciamento de água, *crossover* na membrana, influência da hidrofobicidade, entre outros parâmetros [92].

Sabe-se que o método de preparo dos eletrocatalisadores influencia diretamente no desempenho do material. Eletrocatalisadores de PdCu/C, por exemplo, foram produzidos pelo método de poliol e borohidreto, e mesmo produzindo materiais com tamanhos diferentes de partículas (10 e 6,2 nm) e por métodos diferentes, apresentaram perfis de polarização semelhantes, chegando a cerca de 150 mW cm^{-2} de densidade de potência máxima [93,94]. Em contrapartida, Alvarez e colaboradores produziram eletrocatalisadores de Pd/C pelo método de impregnação seguido de redução, com diferentes agentes redutores (etilenoglicol, borohidreto e formaldeído) [95]. Os autores observaram que parâmetros como tamanho de partícula e dispersão dos eletrocatalisadores no suporte de carbono, são fortemente influenciados pelo agente redutor empregado e propiciam diferentes perfis de polarização e desempenhos elétricos desses eletrocatalisadores quando em operação. Os materiais produzidos apresentavam elevados tamanhos de partícula (variando entre 5,2 e 11,7 nm) e diferentes cargas metálicas (entre 19,1 e 34,1 % de metal) o que compromete o desempenho de alguns deles. Já Godínez-García e colaboradores [96] compararam diferentes métodos de produção de eletrocatalisadores de PdAg/C demonstrando que o método de ultrassom de alta intensidade, neste caso, se mostrou mais eficiente que o método de redução por borohidreto, produzindo eletrocatalisadores com maior área ativa e mais eficientes para a RRO.

Alguns trabalhos mostram eletrocatalisadores que foram preparados pelo método de micro-ondas onde o tempo de síntese não ultrapassou 6 minutos e os materiais se mostraram mais ativos que os eletrocatalisadores comerciais para oxidação de metanol [97,98]. Chen e colaboradores, por exemplo, conseguiram nanopartículas de Pt de cerca de 4 nm, bem dispersas em carbono e que produziram maiores correntes para a oxidação do metanol que a Pt/C comercial. Boxall e colaboradores produziram eletrocatalisadores de PtRu/C, com cerca de 5 nm, que produziram densidade de corrente maior que o PtRu/C comercial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo dos eletrocatalisadores

Eletrocatalisadores com diferentes razões atômicas (Pd:M 90:10, 70:30 e 50:50, sendo M= Ag, Cu ou Ni) foram preparados por aquecimento assistido por micro-ondas para a obtenção de partículas com dimensões nanométricas.

Os sais utilizados para a produção dos eletrocatalisadores foram tetracloropaladato de potássio (K_2PdCl_4 , Aldrich), nitrato de prata ($AgNO_3$, Aldrich), cloreto de níquel hexahidratado ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich) e cloreto de cobre ($CuCl_2$, Aldrich) e como agente redutor foi utilizado o etilenoglicol. Esses sais foram misturados ao etilenoglicol e colocados sob agitação por 15 minutos mais ultrassom por 5 minutos. Os sais foram dissolvidos separadamente, sendo que, após dissolução completa dos mesmos, o pH das soluções foi ajustado para 11 com solução de NaOH 0,1 M. As soluções foram então misturadas, de acordo com a composição desejada, e foi adicionado o suporte (carbono Vulcan XC-72R) em quantidade suficiente para se obter catalisadores com carga de 20% de metal em massa. Essa mistura final ficou sob agitação por mais 5 minutos e foi, então, colocada em um micro-ondas (MARS – CEM) por 28 minutos.

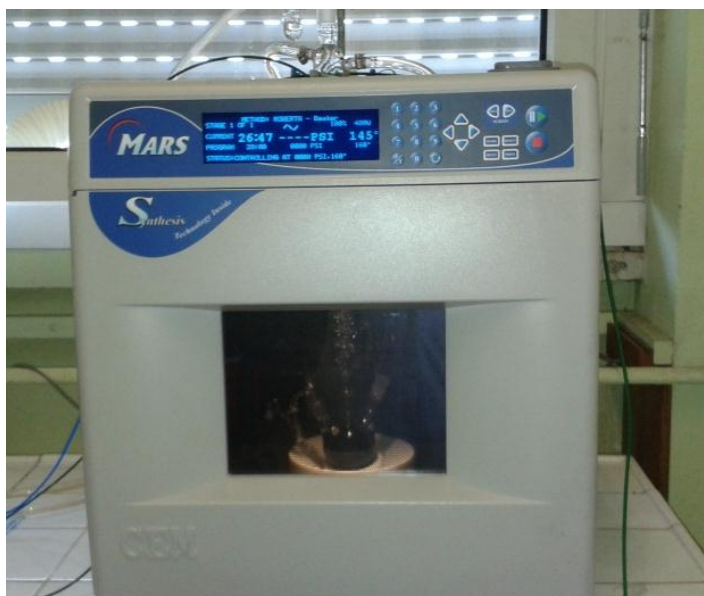


Figura 7 - Micro-ondas utilizado para a síntese dos eletrocatalisadores de Pd/C, PdNi/C, PdCu/C e PdAg/C.

A solução foi filtrada e lavada com água deionizada e os produtos sólidos foram secados em estufa, a 60 °C, por 12 horas. A Figura 8 apresenta um esquema de síntese de eletrocatalisadores por micro-ondas.

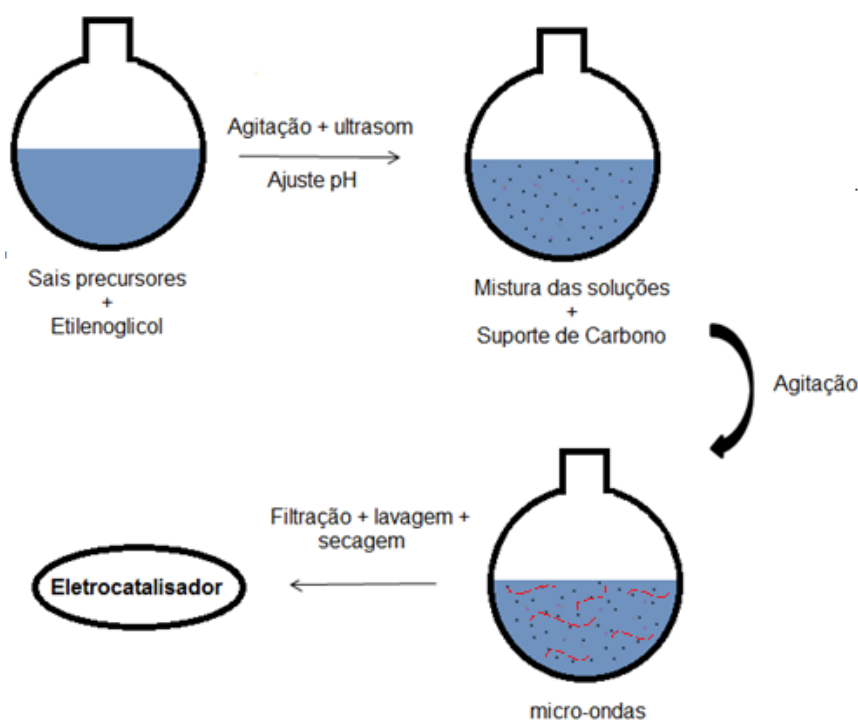


Figura 8 - Método de preparo dos eletrocatalisadores por micro-ondas

A potência de aquecimento do micro-ondas e temperatura reacional foram parâmetros de estudo. Particularmente, os eletrocatalisadores de Pd/C foram produzidos em três potências diferentes, uma vez que um dos objetivos era obter uma metodologia de produção de eletrocatalisadores produzidos por micro-ondas, que pudesse ser utilizada, também, na síntese dos eletrocatalisadores binários. A temperatura reacional, nesse caso, foi mantida em 165 °C. Apesar de já existir na literatura estudos de preparação de eletrocatalisadores pelo método de micro-ondas, a mudança de equipamento muitas vezes faz com que a metodologia precise ser adaptada, uma vez que a mudança de parâmetros como potência, temperatura e pressão interferem diretamente no material produzido. Vale ressaltar que um sistema de refluxo foi utilizado durante a produção dos materiais.

Tabela 1 - Valores de potência e temperatura utilizados durante a produção dos eletrocatalisadores

Catalisador	Potência (W)	Temperatura (°C)
<i>Pd/C</i>	400, 800, 1600	165
<i>Pd_xNi_y/C</i>	400	165
<i>Pd_xAg_y/C</i>	400	165
<i>Pd_xCu_y/C</i>	400	180

4.2 Caracterizações físicas

4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é uma técnica de análise instrumental que mede a variação de massa da amostra em relação à temperatura e/ou tempo enquanto é submetido a uma programação controlada. Esta técnica possibilita conhecer a temperatura em que a amostra se decompõe e o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição etc. Nesse trabalho, especificamente, a técnica de TG foi empregada com o intuito de avaliar a carga de metal no suporte de carbono.

A análise de TG dos eletrocatalisadores foi realizada no equipamento Mettler/Toledo sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ no intervalo de 25 °C a 800 °C, em atmosfera de ar.

4.2.2 Análise de Difração de Raio X (DRX)

A DRX foi realizada com objetivo de identificar as fases formadas e estimar o tamanho de cristalito a partir da equação de Scherrer [99]:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B_{(2\theta)} \cdot \cos \theta} \quad \text{Eq. 18}$$

Sendo, d: o tamanho de cristalito; λ : o comprimento de onda; θ : o ângulo de Bragg do pico; B: a largura do pico à meia altura do pico (220), onde não interferência do carbono, e/ou pico (111) após ajuste polinomial da linha de base (background).

As medidas foram feitas em um difratômetro Rigaku Multiflex com radiação $\text{CuK}\alpha$ no intervalo de 2θ de 20° - 90° e velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

4.2.3 Análise de Energia Dispersiva de Raio X

As análises de energia dispersiva de raio X (EDX) foram realizadas para avaliar a razão atômica entre os metais dos eletrocatalisadores binários de PdAg/C, PdCu/C e PdNi/C produzidos pelo método de micro-ondas. Para a análise, uma fina camada do eletrocatalisador foi depositada sobre um porta-amostras de alumínio e introduzido no microscópio. As medidas foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura com EDX integrado, modelo JSM-6010LA, JEOL.

4.2.4 Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As microscopias eletrônicas de transmissão foram realizadas para verificar a distribuição das partículas no suporte de carbono bem como tamanho médio das partículas. As amostras foram dispersas em grade de cobre e as micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200kV).

4.2.5 Análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas para a obtenção de informações químicas e análises elementares da superfície dos eletrocatalisadores. A análise foi realizada em espectrômetro UNI-SPECS UHV numa pressão de base de 5×10^{-7} Pa, no equipamento alocado no Instituto de Química da UNESP-Araraquara. Para a análise de XPS a amostra é colocada em porta amostras, sob ultra-vácuo. A linha Mg $\text{K}\alpha$ foi utilizada ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. A excitação induzida na amostra produz a emissão de foto elétrons das camadas interiores dos átomos da superfície. A energia desses elétrons é característica para cada elemento. A área dos picos característicos é uma medida quantitativa da concentração de cada elemento existente na amostra e permite, por meio do

estado de oxidação e interação entre os elementos, avaliar as espécies que compõem a superfície do eletrocatalisador.

4.3 Caracterizações eletroquímicas

Para os testes eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica convencional, com platina/platinizada como contra-eletródo e um eletródo de hidrogênio (ERH) como referência. Foram utilizados dois eletródos de trabalho diferentes, de acordo com os testes realizados, sendo eles: eletródo rotatório e eletródo disco anel rotatório. A tinta catalítica, para confecção do eletródo de trabalho, foi preparada com a dispersão do eletrocatalisador em isopropanol e Nafion com homogeneização em banho de ultra-som. Os experimentos foram realizados em solução de NaOH 0,1 M e o eletrólito foi saturado em N₂ ou O₂, dependendo do experimento realizado. A velocidade de varredura utilizada para as medidas foi de 20 mV s⁻¹ em um intervalo de potencial entre 0,35 e 1,3 V para as voltametrias cíclicas e 5 mV s⁻¹ em um intervalo entre 1,2 e 0,3 V para as varreduras de redução de oxigênio. As medidas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato (PGSTAT 128N – AUTOLAB) e as diferentes rotações (100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm) foram realizadas com um equipamento PINE (ASR Speed Control).

4.3.1 Eletródo rotatório (RDE)

O RDE é composto de um eletródo de carbono vítreo onde foi depositada a tinta catalítica, como se observa na Figura 9. A tinta catalítica, previamente preparada, foi depositada sobre o disco de grafite com área de 0,196 cm² e secada sob nitrogênio, sendo que a massa de catalisador utilizada foi de 90,3 µg cm⁻² para todos os materiais estudados. Este eletródo foi utilizado para a realização dos testes de tolerância ao metanol ou etanol dos eletrocatalisadores durante a redução de O₂. Para tanto, foram realizadas varreduras lineares, nas rotações citadas anteriormente, na presença de 0,01 M do álcool estudado.

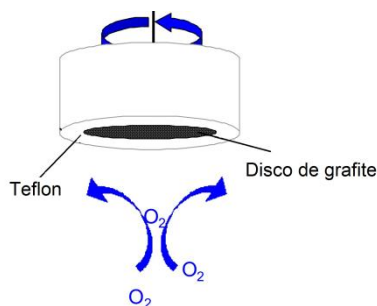


Figura 9 - Esquema de eletrodo de disco rotatório

4.3.2 Eletrodo disco-anel rotatório (RRDE)

O RRDE é composto de dois eletrodos, sendo o primeiro eletrodo, correspondente ao disco, de carbono vítreo e um segundo, em forma de anel, que nesse estudo era de Pt. Os dois eletrodos são separados por uma barreira não condutora (teflon), como representado na Figura 10, e conectados ao potenciostato através de diferentes ligações.

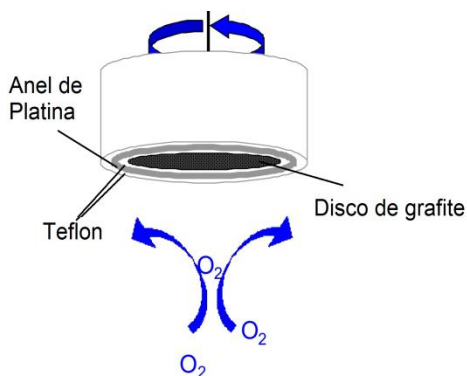


Figura 10 - Esquema de eletrodo disco anel rotatório

A solução previamente preparada, contendo o eletrocatalisador e o Nafion, foi depositada sobre o disco de grafite e secada sob nitrogênio, até a obtenção de uma massa de eletrocatalisador de $90,3 \mu\text{g cm}^{-2}$ para todos os materiais estudados. O RRDE é uma ferramenta importante, uma vez que é capaz de medir a quantidade de H_2O_2 formada durante a redução do O_2 . O grande diferencial desta técnica é a possibilidade de conduzir experimentos com cada eletrodo agindo de forma independente. Quando utiliza-se o RRDE um potencial é aplicado ao anel para que ocorra a oxidação do peróxido formado.

Neste caso, o potencial aplicado foi de 1,2 V, no qual a corrente de redução ou geração de oxigênio é negligenciável.

Sabe-se que nem todo produto gerado no disco é detectado no eletrodo anel, uma vez que parte pode se difundir para o seio da solução. Na realidade, verifica-se que, independente da velocidade de rotação, apenas uma fração constante do produto é detectada no anel, fração essa que é conhecida como fator de eficiência (N). Experimentalmente, através de um processo eletroquímico muito bem definido, N pode ser obtido. Neste trabalho N foi obtido a partir de uma solução $K_3(FeCN)_6$ 5mM, sendo que, a escolha deste sistema se deu pelo fato de ser altamente reversível e possuir cinética reacional rápida. As condições de medidas foram exatamente as mesmas citadas anteriormente, utilizando, inclusive, as mesmas rotações. A determinação da eficiência se deu através da razão entre a corrente do eletrodo anel (I_A) e a corrente do disco de grafite (I_D), sendo:

$$N = \frac{I_A}{I_D} \quad \text{Eq. 19}$$

4.4 Preparação de MEAs e montagem de células a combustível

Eletrodos de difusão gasosa foram formados por camada difusora e camada catalisadora, independentes. A camada difusora foi preparada pela deposição por filtração em ambas as faces de um substrato de tecido de carbono (Panex 30, PW03 – Zoltek) de uma mistura de pó de carbono (Vulcan XC-72R, Cabot) e emulsão de PTFE com proporção mássica 85:15, com posterior tratamento térmico a 280 e 330 °C por 30 minutos. A camada catalisadora foi formada pela deposição quantitativa (pintura) de uma mistura de eletrocatalisador e solução de ionômero sobre uma das faces da camada difusora para a formação dos eletrodos (ânodos e cátodos). Os solventes da tinta foram evaporados por secagem em estufa a 80 °C por 2h.

Os conjuntos membrana-eletrodos, com área geométrica de 2,0 cm², foram preparados por meio de prensagem a quente do ânodo e cátodo aos eletrólitos, na temperatura de 125 °C e 2500 kg cm⁻² por 10 minutos. As células a combustível unitárias foram compostas, ainda, por placas monopolares de grafite

com canais do tipo serpentina e placas metálicas de aço inoxidável resistentes à corrosão em ambiente alcalino.

4.4.1 Medidas de polarização em células a combustível unitárias alimentadas com metanol ou etanol

Para os estudos de tolerância ao álcool, os eletrocatalisadores de PdM/C foram testados como cátodos em célula alcalina de metanol e etanol direto. A camada catalisadora foi formada por uma mistura do eletrocatalisador com o ionômero do Nafion (solução de Nafion 5%, Dupont) e depositados sobre a camada difusora, sendo que a relação, em massa, catalisador : ionômero foi de 6:4. A carga de catalisador utilizada foi de 1 mg cm^{-2} . Para o ânodo, nos testes de tolerância ao etanol, foram realizados testes com três eletrocatalisadores comerciais diferentes (Pt/C, PtSn/C 75:25 e PtRu/C 50:50 – Basf com 20% de metal em massa), enquanto no cátodo foi utilizado o PdAg/C 50:50. Dentre estes, o que apresentou melhor desempenho para a oxidação do álcool utilizado, foi escolhido como eletrocatalisador para o ânodo nas demais medidas, com os eletrocatalisadores PdM/C produzidos pelo método de aquecimento por micro-ondas. Nos testes de tolerância ao metanol e etanol, optou-se por utilizar membranas de Nafion 115 (125 μm , DuPont), uma vez que altos sobrepotenciais decorrentes da eletro-oxidação incompleta desses álcoois em baixa temperatura, com a formação de intermediários envenenadores de superfície, e por consequência, as baixas correntes, poderiam ser imensuráveis se somada à baixa condutividade das membranas Tokuyama nas condições empregadas. O Nafion é o eletrólito polimérico utilizado em PEMFC e que apresenta excelente estabilidade química e mecânica em meios ácido e alcalino, um polímero que já foi bastante estudado e possui características importantes como estabilidade química e mecânica [100].

A membrana de Nafion foi pré-tratada por em solução de NaOH 6 M por 24 horas, em temperatura ambiente, e logo após lavada em água destilada até total remoção de NaOH. Cabe ressaltar que, nesse caso específico, a membrana de Nafion atua somente como separador (barreira física entre o combustível e o oxidante). A função de condutor iônico, ou seja, de eletrólito, é

dada pela solução de NaOH. Para que a condução dos íons OH^- fosse garantida, utilizou-se uma solução mista de metanol ou etanol e NaOH. A concentração de álcool, de NaOH foram otimizados previamente e as concentrações escolhidas para serem utilizados neste trabalho foram de 1 M de álcool (tanto metanol quanto etanol) e 6 M NaOH.

As medidas de polarização foram realizadas com O_2 puro no cátodo (200 mL min^{-1}) e uma solução de metanol ou etanol com NaOH no ânodo com fluxo de 1 mL min^{-1} .

Tanto para o metanol quanto para o etanol a polarização ocorreu com a passagem do combustível, em NaOH 6 M, pelo sistema. Porém, a estabilidade dos sistemas ocorre de forma diferente. Para o metanol a estabilidade do sistema é de cerca de 10 horas, enquanto para o etanol a estabilização – tempo necessário para que se alcance o estado estacionário – ocorreu de forma diferente em células alimentadas com metanol e etanol. Para o metanol a estabilidade do sistema foi de cerca de 10 horas, enquanto para o etanol a estabilidade foi de cerca de 90 minutos. A temperatura do gás e da célula foi de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e a umidade relativa do O_2 foi mantida em 100% com pressão de 1 bar.

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Caracterizações físicas dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdM/C produzidos pelo método de aquecimento por micro-ondas.

Foram realizados experimentos de termogravimetria com o intuito de avaliar o comportamento térmico das eletrocatalisadores de Pd/C produzidos pelo método do micro-ondas e também determinar a relação mássica entre o eletrocatalisador e o suporte de carbono. A Figura 11 mostra os gráficos de análise termogravimétrica dos eletrocatalisadores de Pd/C produzidos pelo método micro-ondas em três potencias diferentes (400, 800 e 1600 W).

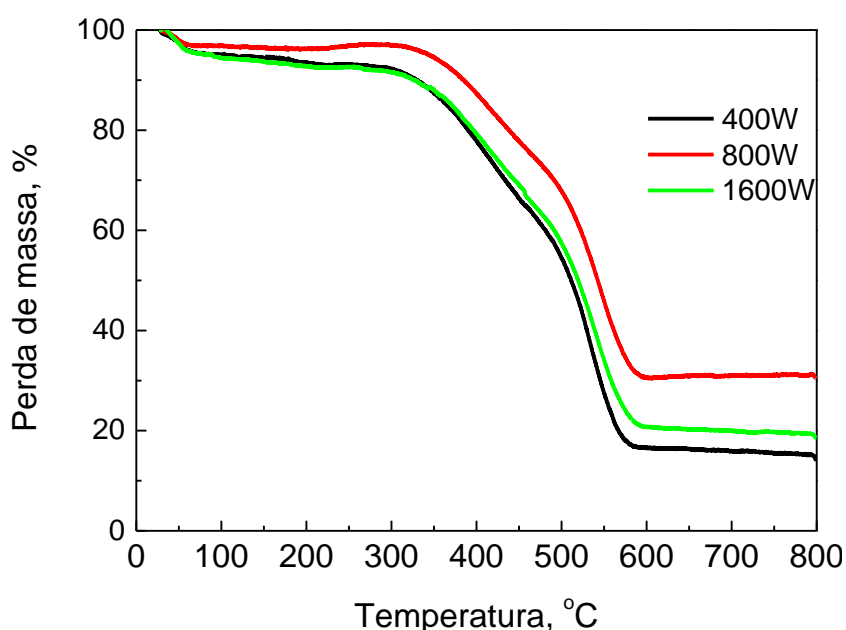


Figura 11 - Análise termogravimétrica de Pd/C produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas em diferentes potências. T= 165°C, 28 minutos.

Observa-se que, independentemente da potência utilizada no micro-ondas, os eletrocatalisadores de Pd/C apresentam o mesmo perfil de perda de massa em função da temperatura, que é composta por duas perdas de massa principais: uma até 250 °C e outra no intervalo de temperatura de 350 até 550 °C, que correspondem à evaporação de água e combustão do suporte de carbono, respectivamente [83]. Ainda por análise de TG, pode-se estimar se a quantidade de metal na composição do eletrocatalisador, considerando-se que a combustão do suporte foi total. Os eletrocatalisadores de Pd/C obtidos por micro-ondas nas

potências de 400 W e 1600 W apresentaram uma carga de metal próxima de 20% em massa, o que corresponde à carga nominal.

Com o objetivo de identificar as fases formadas, medidas de difração de raio-X foram realizadas. Na Figura 12 são apresentados os gráficos de difração de raios-X dos eletrocatalisadores de Pd/C produzidos pelo método de micro-ondas em diferentes potências. Pode-se observar 4 picos principais em $\sim 40^\circ$, 47° , 68° e 82° correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) do Pd. Não foram identificados picos sugestivos de fases óxidas de Pd, contudo, observa-se uma diminuição na intensidade dos picos com o aumento da potência. Apesar da diminuição da intensidade o alargamento dos picos é bastante evidente, indicando, assim, uma possível diminuição do tamanho de cristalito.

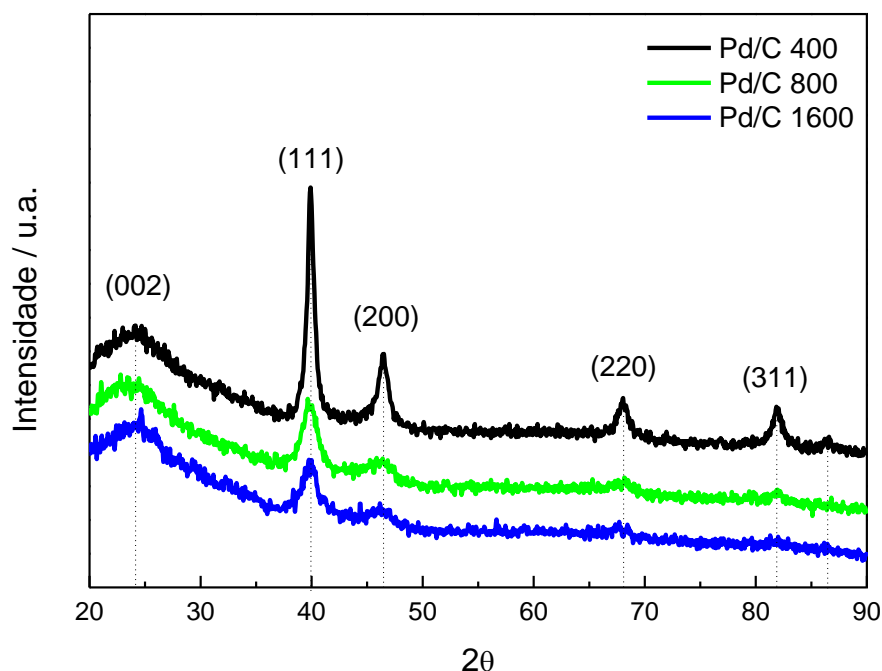


Figura 12 - Análise de difração de raio-X dos eletrocatalisadores de Pd/C produzidos em diferentes potências.

Os cristalitos dos eletrocatalisadores de Pd/C, estimados pela equação de Scherrer, para as diferentes potências, utilizando o plano (111) para essa determinação, ficou entre 6 e 9 nm, como apresentado na Tabela 2, ocorrendo uma ligeira diminuição do tamanho de cristalito com o aumento da potência. O parâmetro de rede dos catalisadores foi calculado a partir da Eq. 20, que

correlaciona o parâmetro de rede com o ângulo de Bragg, cujo valor encontrado de 3,89Å para todos os eletrocatalisadores de Pd/C, é consistente com o valor teórico encontrado na literatura para o Pd puro.

$$a = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\text{sen}\theta} \quad \text{Eq. 20}$$

Tabela 2 - Caracterizações dos eletrocatalisadores de Pd/C produzidos pelo método de micro-ondas em diferentes potências.

Potência do micro-ondas (W)	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)	% metal
400	9,0	3,89	16,2
800	5,6	3,89	30,9
1600	6,7	3,89	19,9

Para a síntese dos eletrocatalisadores binários de PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C decidiu-se utilizar a menor potência estudada (400 W), uma vez que ela se mostrou tão eficiente quanto as outras estudadas. Como os eletrocatalisadores escolhidos para este trabalho possuem características bastante diferentes, o uso de uma potência alta poderia formar aglomerados ou produzir eletrocatalisadores com tamanhos de partículas maior que o esperado.

Nas Figuras 13, 14 e 15 são apresentados os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores baseados em Pd_xNi_y/C, Pd_xAg_y/C e Pd_xCu_y/C. O difratograma de raios X para Pd/C é apresentado para efeito de comparação. Excepcionalmente para esses eletrocatalisadores, cujos picos referentes ao plano (220), ideal para cálculo de tamanhos de cristalino, foram indetectáveis, empregou-se o pico (111) para estimativa de tamanhos de cristalito, após ajuste polinomial da linha base (*background*).

Para os eletrocatalisadores de PdNi/C observa-se picos associados à estrutura cfc do Pd, sem qualquer pico adicional ou deslocamentos sugestivos de formação de fases metálicas, óxidas ou ligas metálicas. O baixo grau de liga (percentual de Ni na rede do Pd) já era esperado, uma vez que para produção de ligas de Ni é necessária a utilização de altas temperaturas [69, 101-103].

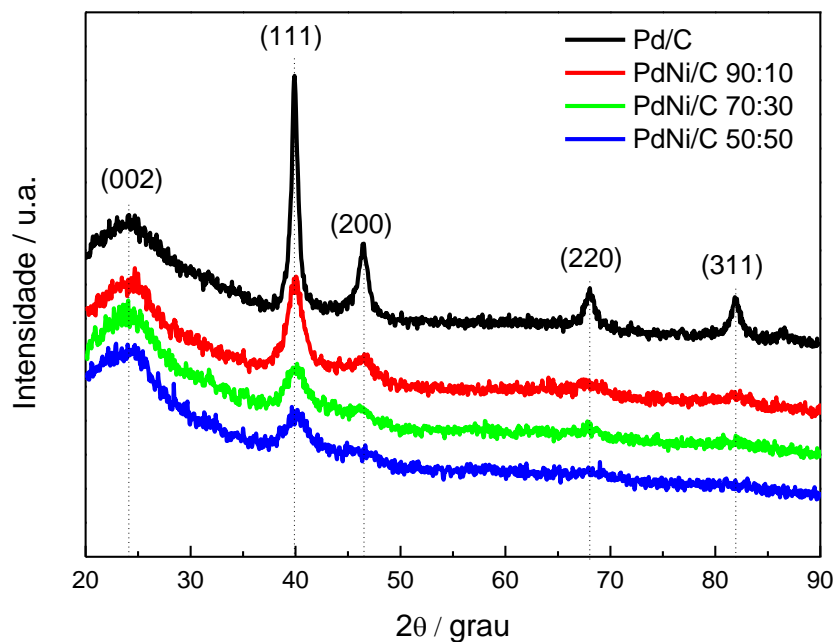


Figura 13 - Análise de difração de raio-X dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdNi/C em todas as composições estudadas produzidos pelo método de micro-ondas. Potência de 400W, $T = 165^\circ\text{C}$ em 28 minutos.

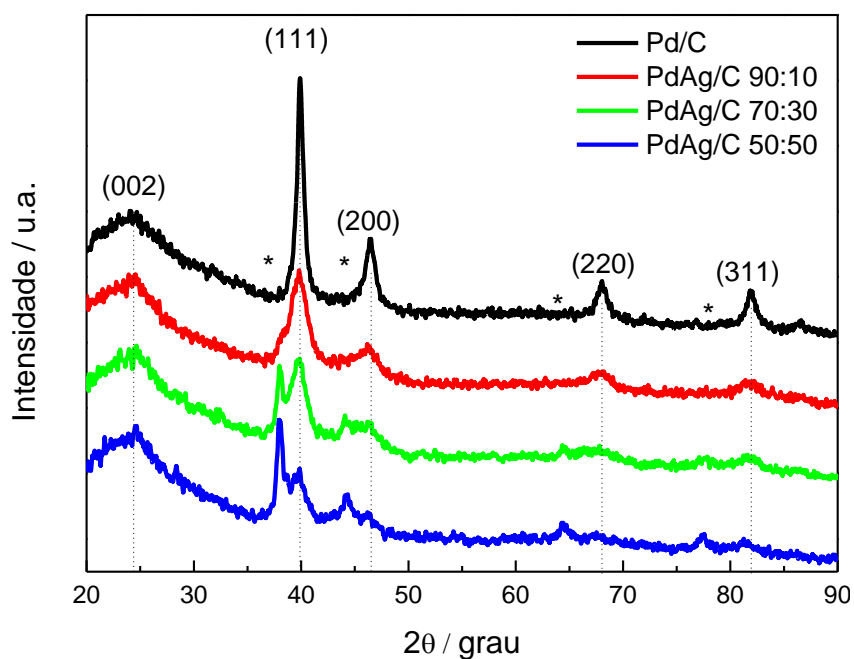


Figura 14 - Análise de difração de raio-X dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdAg/C em todas as composições estudadas produzidos pelo método de micro-ondas. Potência de 400W, $T = 165^\circ\text{C}$ em 28 minutos.

Similarmente ao PdNi/C, os eletrocatalisadores de PdAg/C apresentam a estrutura fcc característica do Pd. Picos de difração associados à Ag, mais

precisamente, da estrutura cfc da Ag, foram identificados nos ângulos de Bragg em 38, 44, 64 e 77° correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) respectivamente [104]. Esses picos estão associados à presença de fases segregadas de Ag, principalmente para os eletrocatalisadores ricos em Ag, tais como o PdAg/C 70:30 e PdAg/C 50:50.

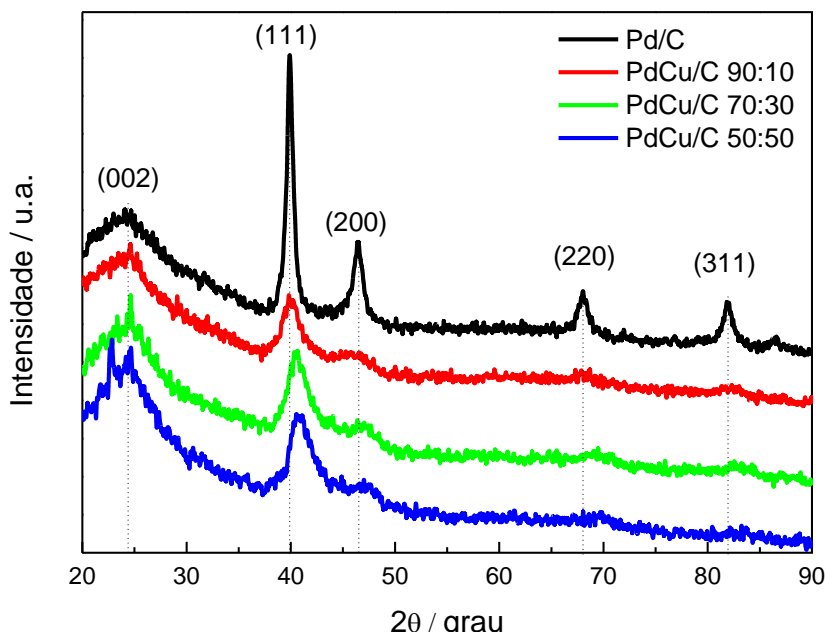


Figura 15 - Análise de difração de raio-X dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C produzidos pelo método de micro-ondas. Potência de 400W, T = 180°C em 28 minutos.

Os eletrocatalisadores de PdCu/C também apresentam padrão cristalográfico característico da estrutura cfc do Pd. Porém, a posição do pico (111) do PdCu/C é deslocada para ângulos maiores à medida que se aumenta a quantidade de cobre na composição do catalisador, causando uma diminuição tanto do parâmetro de rede quanto da distância interplanar (d_{hkl}) entre Pd-Pd, como observado na Tabela 3.

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Eq. 21}$$

Tabela 3 - Parâmetros de DRX dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C.

Catalisador	Parâmetro de rede (Å)	Distância interplanar (Å)
Pd/C	3,89	2,25
PdCu/C 90:10	3,89	2,25
PdCu/C 70:30	3,86	2,23
PdCu/C 50:50	3,84	2,22

Na Tabela 4 observa-se as porcentagens atômicas dos bimetálicos, obtidas por EDX. Em geral, os eletrocatalisadores binários apresentam a composição atômica determinada por EDX, muito próxima à composição nominal, evidenciando que a metodologia de preparação dos eletrocatalisadores por aquecimento por micro-ondas é satisfatória em termos de composição. Entretanto, dentre as composições estudadas os eletrocatalisadores com composição atômica 50:50 foram os que apresentaram os valores mais distantes do esperado, em especial o de PdAg/C, que apresentou a composição ~76:24. Este comportamento está, possivelmente, relacionado à incompleta redução dos íons Ag durante o processo de síntese e/ou formação de fases segregadas de Ag.

Nas Figura 14, 15, 16 e 17 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e os correspondentes histogramas dos eletrocatalisadores de Pd/C, PdNi/C, PdCu/C e PdAg/C, respectivamente, nas composições Pd:M de 90:10, 70:30 e 50:50. Para todas as composições estudadas as micrografias mostraram uma boa dispersão do metal no suporte de carbono com aglomerações em algumas regiões.

Na Tabela 4 são mostrados os valores médios dos tamanhos de cristalito, obtidos pelo DRX e de partículas obtidos pela contagem de 150 partículas em regiões diversas das imagens de MET. Pelos histogramas, observa-se que há uma maior incidência de partículas de tamanhos de ~3nm. Os eletrocatalisadores de Pd/C apresentaram tanto tamanhos de partículas quanto de cristalito, ligeiramente, maiores que os eletrocatalisadores bimetálicos. É importante salientar que os tamanhos médios de partículas obtidos por MET diferem significativamente dos tamanhos de cristalito estimados por DRX, sendo que os valores obtidos por MET podem ser considerados, em termos de medição,

mais precisos, uma vez que a estimativa de tamanhos de cristalino pela equação de Scherrer requer aproximações.

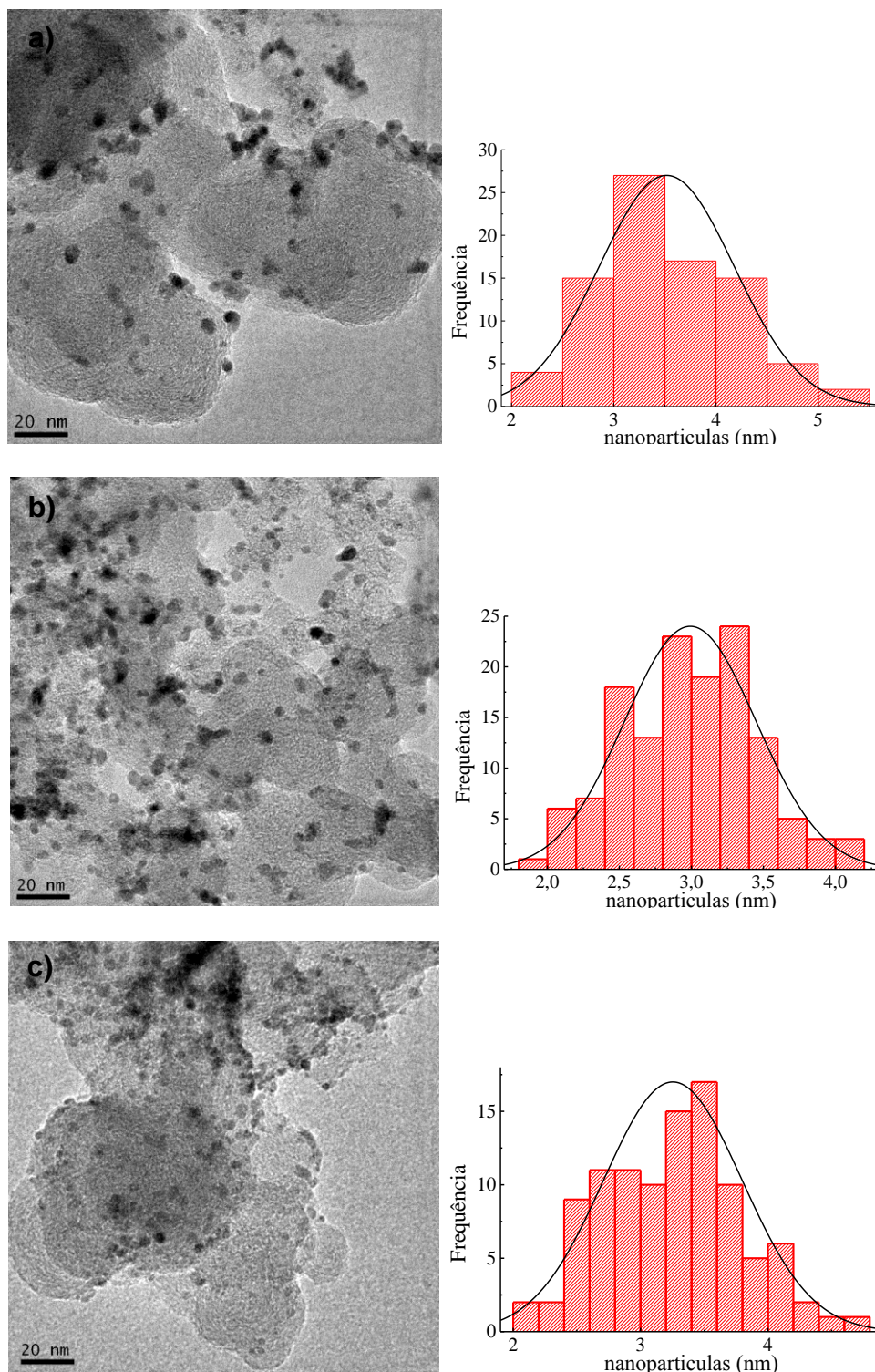


Figura 16 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores de PdNi/C nas composições: a) 90:10, b) 70:30 e c) 50:50

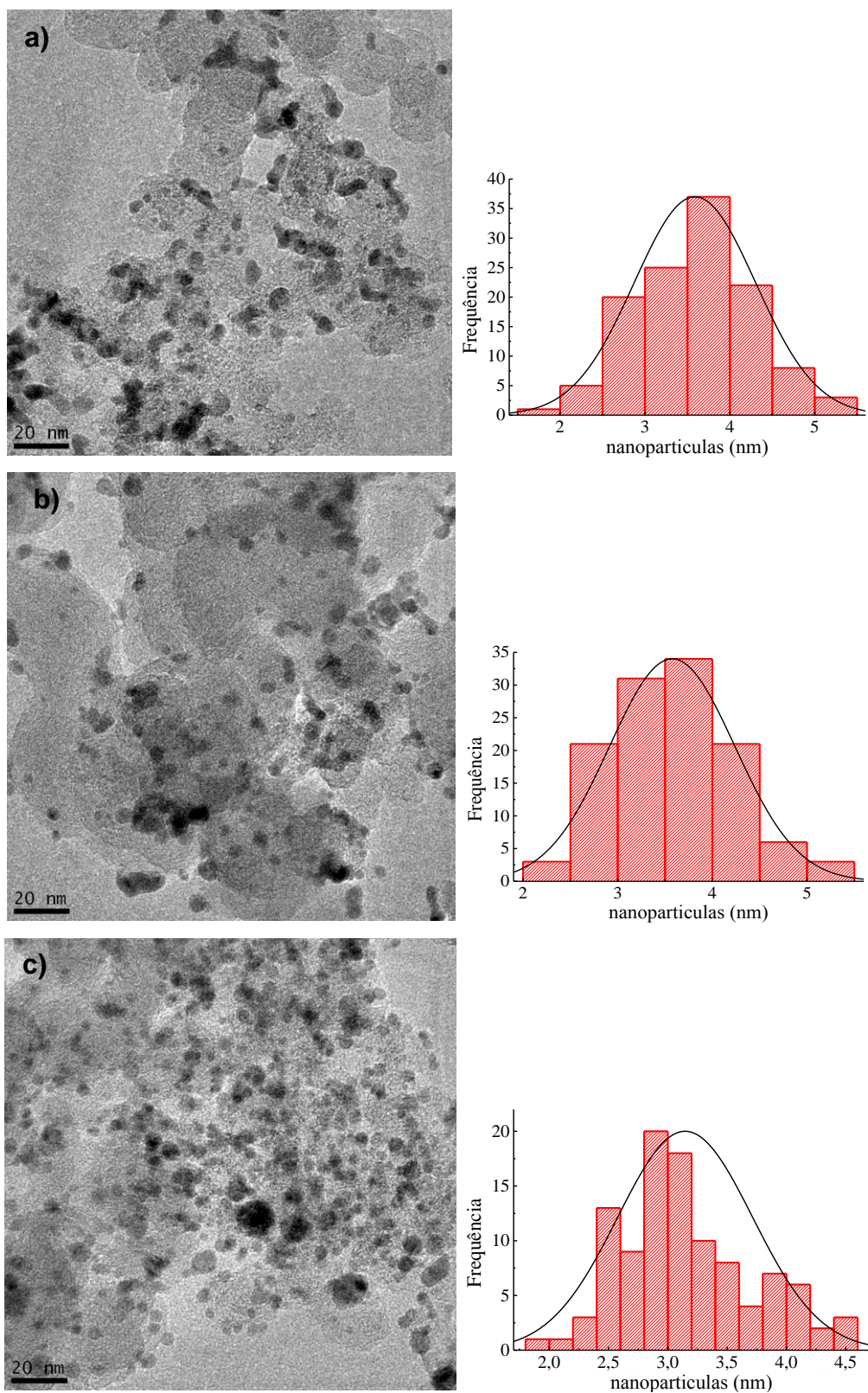


Figura 17 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores de PdCu/C nas composições: a) 90:10, b) 70:30 e c) 50:50

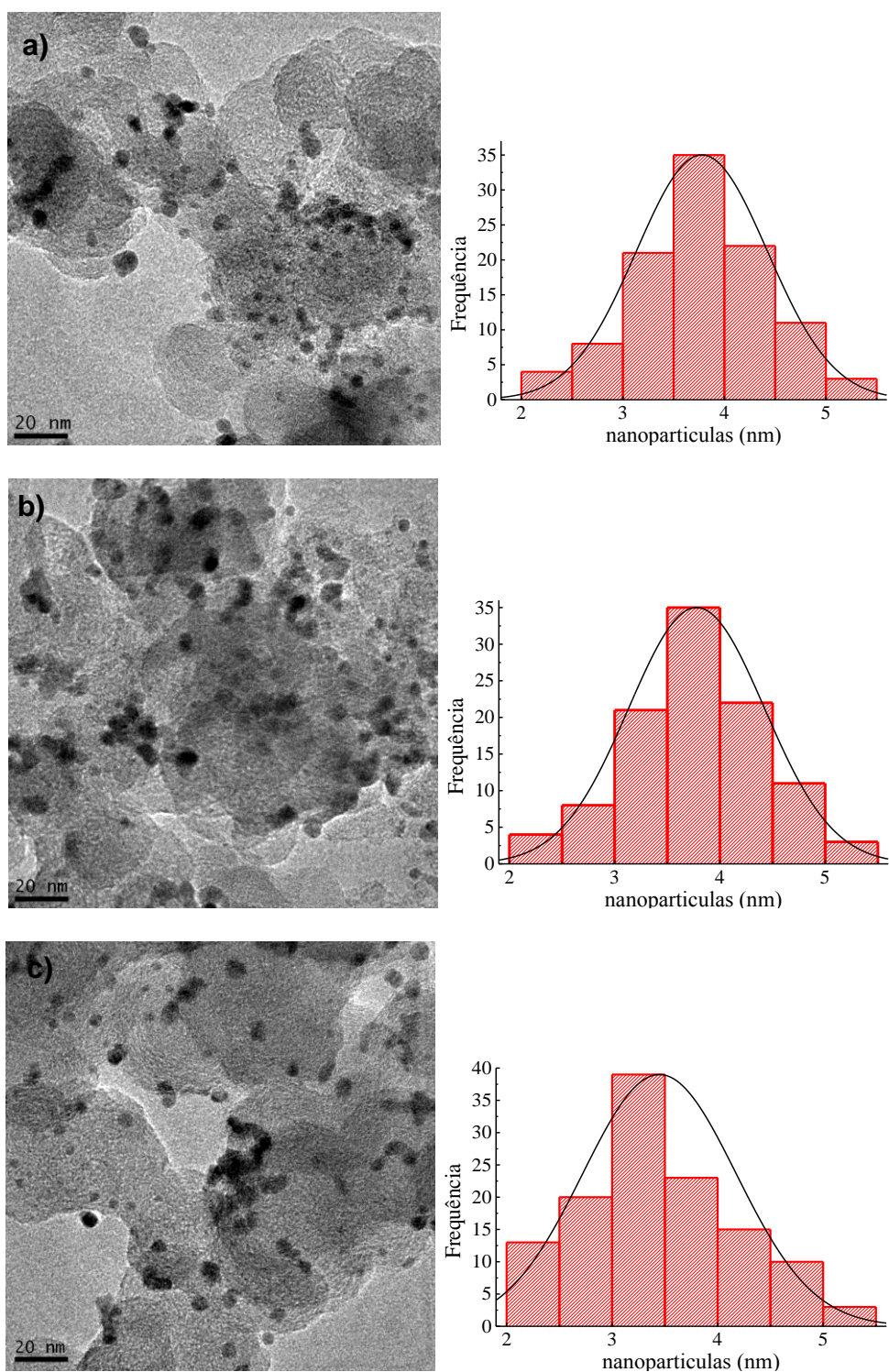


Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores de PdAg/C nas composições: a) 90:10, b) 70:30 e c) 50:50

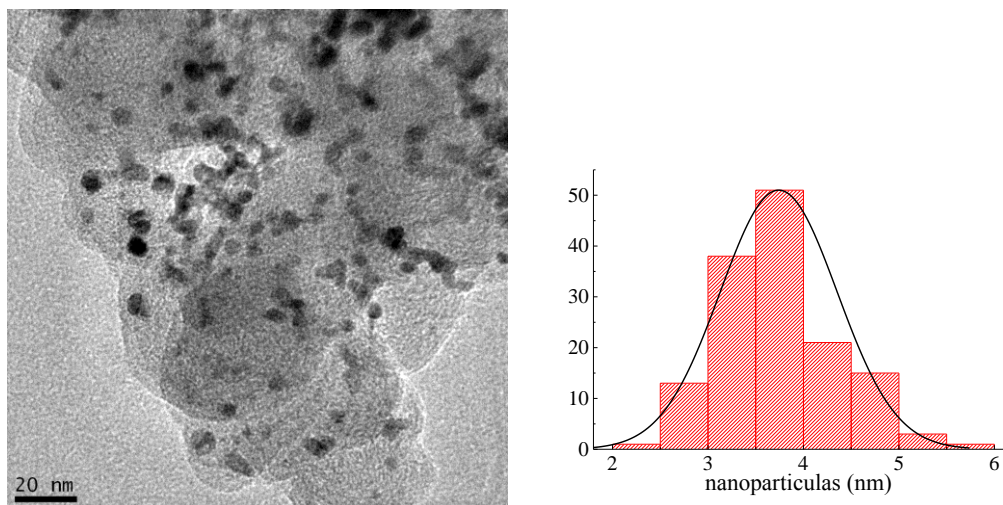


Figura 19 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador de Pd/C.

Tabela 4 - Tamanhos médios de partículas calculados através da MET, tamanho médio de cristalito obtido através de DRX e porcentagem atômica de metal obtidos através do EDX.

Eletrocatalisador	EDX		Tamanho médio de partícula (nm)	Tamanho médio de cristalito (nm)
		% atômica Pd / M		
<i>Pd/C</i>		-	4	9
<i>PdNi/C</i>	<i>90:10</i>	90 / 10	4	5
	<i>70:30</i>	68 / 32	3	5
	<i>50:50</i>	58 / 42	3	5
<i>PdCu/C</i>	<i>90:10</i>	94 / 6	4	5
	<i>70:30</i>	73 / 27	4	5
	<i>50:50</i>	62 / 38	3	4
<i>PdAg/C</i>	<i>90:10</i>	87 / 13	4	5
	<i>70:30</i>	68 / 32	4	5
	<i>50:50</i>	76 / 24	4	4

Na Figura 20 são apresentados os gráficos das análises de XPS para todos os bimetálicos de PdNi/C, PdAg/C e PdCu/C na composição atômica 50:50.

Os elementos analisados, assim como a composição de cada um na superfície das amostras, são apresentados na Tabela 5.

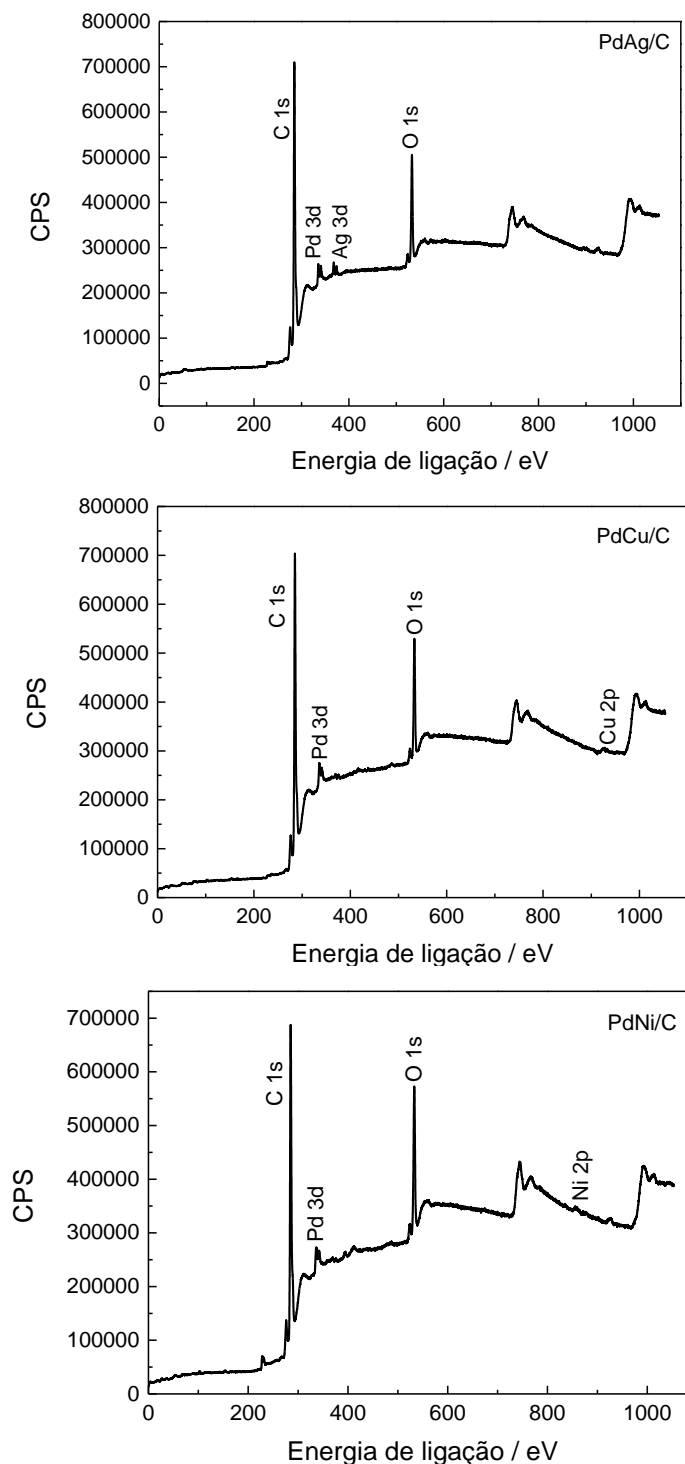


Figura 20 - Espectros de XPS dos eletrocatalisadores de PdAg/C, PdCu/C e PdNi/C na razão atômica 50:50 para todas as composições.

Para todas as amostras a quantidade de oxigênio presente tem porcentagem atômica entre 16 e 18%. Porém, somente uma fração menor que 0,5% está ligada a algum dos metais que compõe o material (Pd, Ag, Ni ou Cu), enquanto o restante se encontra ligado de alguma forma ao carbono. Isso indica que, assim como observado pelo DRX a fase óxida para qualquer um dos metais é baixa ou está no “*bulk*” da amostra.

Tabela 5 - Composição da região superficial das amostras de PdNi/C, PdAg/C e PdCu/C com razão atômica de 50:50.

Elementos	% atômica		
	PdAg/C	PdCu/C	PdNi/C
Oxigênio (O 1s)	15,7	15,7	17,7
Ag, Ni ou Cu (3d)	0,2	0,2	0,2
Paládio (Pd 3d)	0,6	0,7	0,8
Carbono (C 1s)	83,5	83,4	81,3

Os espectros relacionados ao O presente nas amostras de PdNi/C, PdAg/C e PdCu/C com razão atômica 50:50 são mostrados na Figura 21.

Os picos mais evidentes são atribuídos às ligações entre oxigênio e carbono, onde observa-se os grupos álcool/éter a 532,4 eV e carboxila a 533,7 eV. A presença de metais na composição é observada na baixa energia de ligação onde observa-se O^{-2} a 530 eV, referente aos óxidos: O-Pd, O-Ag, O-Cu ou O-Ni. Como a concentração dos metais é similar, as intensidades dos picos dos óxidos são parecidas. O pico menos evidente, que aparece na região de alta energia de ligação, pode ser associado à água molecular na superfície das partículas.

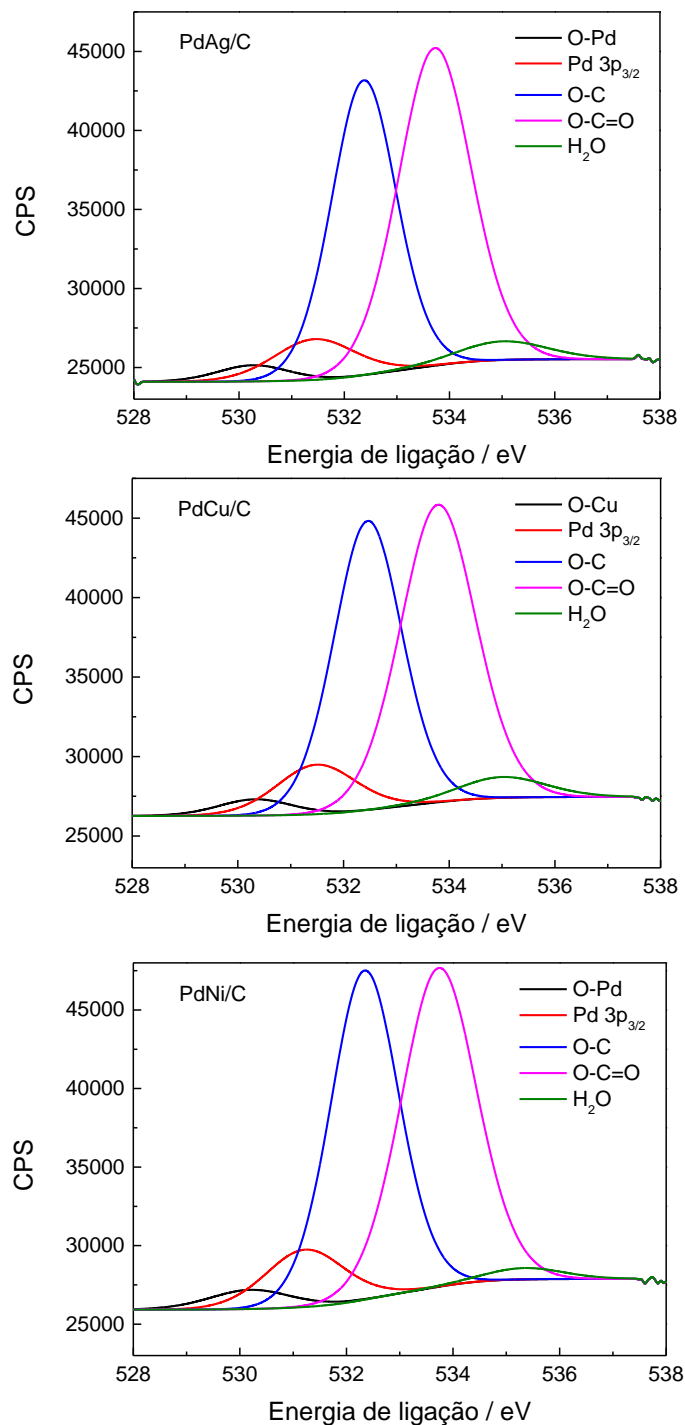


Figura 21 - Espectros de O1s para eletrocatalisadores de PdAg/C, PdCu/C e PdNi/C na razão atômica 50:50.

Os espectros de XPS dos metais presentes nos eletrocatalisadores de Pd/C, PdNi/C e PdAg/C na composição atômica 50:50 são visualizadas na Figura 22.

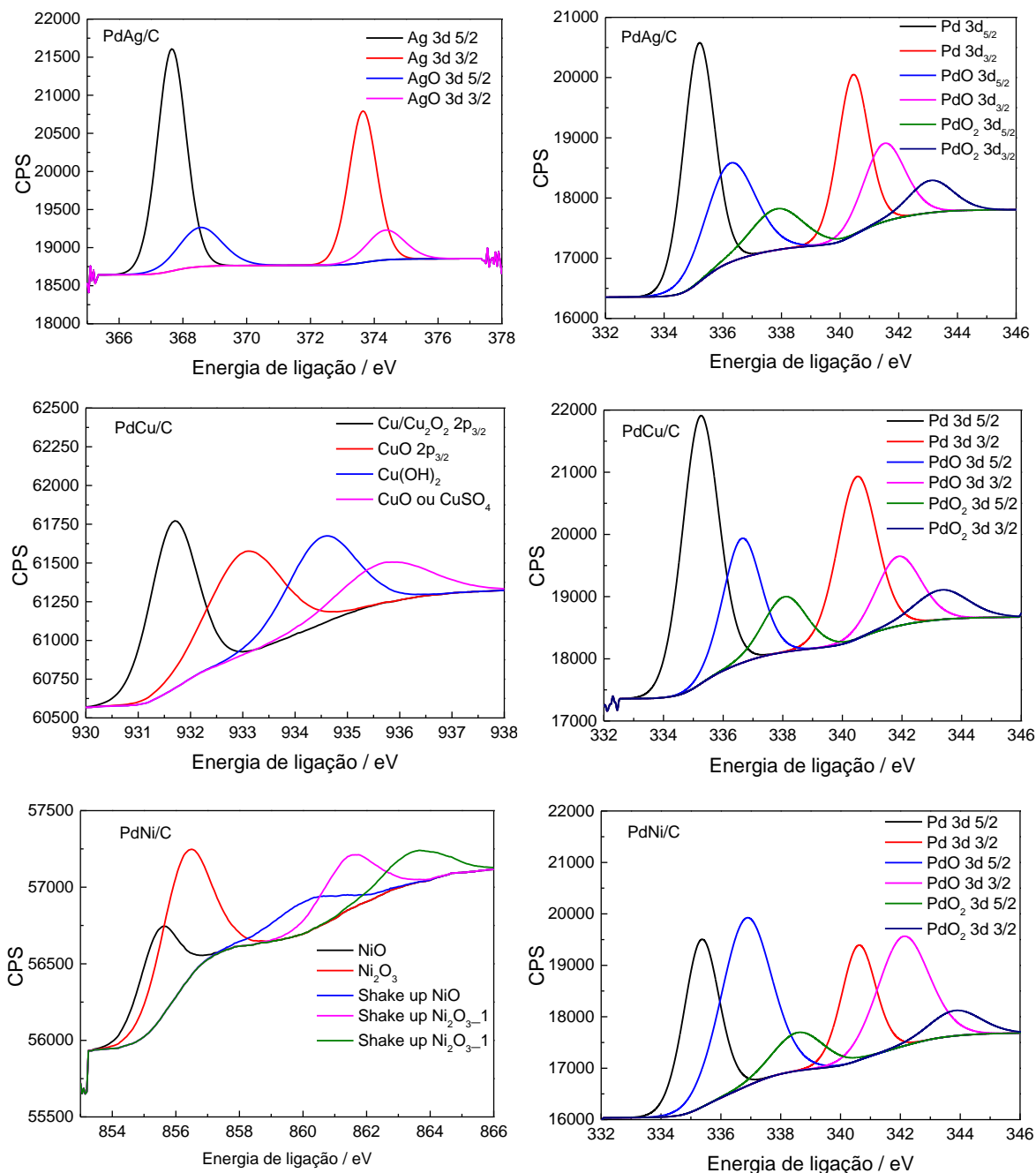


Figura 22 - Espectros de Pd3d, Ag3d, Cu2p e Ni2p para eletrocatalisadores de PdAg/C, PdCu/C e PdNi/C na razão atômica 50:50.

Com relação ao espectro de Pd, a posição do pico em 335,2 eV corresponde ao Pd metálico, em 336,6 eV ao PdO e em 338 eV ao PdO₂. Observa-se que para o PdAg/C e PdNi/C os espectros possuem o mesmo perfil, com picos mais intensos para Pd metálico do que para óxidos de Pd, diferentemente do que acontece com o eletrocatalisador de PdNi/C, no qual

observa-se um aumento significativo da fase óxida. Com relação à prata, um pico mais intenso na posição 367,6 eV relacionado a Ag metálica e um menos intenso também na posição 268,5 eV que está relacionada ao AgO são identificados. Com relação ao cobre observa-se picos em 931,7 eV, que pode ser atribuído à fase Cu_2O ou Cu metálico, em 933 eV atribuído ao CuO, em 934,5 correspondente ao $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e em 935,7 ao CuSO_4 . Nesse mesmo espectro, observa-se, ainda uma quantidade bastante reduzida de S, com porcentagem atômica de no máximo 0,1%. Com relação ao Ni, foram identificados um pico em 856,3 eV que pode ser atribuído à fase Ni_2O_3 e um pico menos evidente em baixa energia de ligação da fase NiO em 856,2 eV, além das intensidades encontradas em alta energia de ligação que estão relacionadas aos satélites shake-up dos óxidos de Ni^{2+} e Ni^{3+} .

5.2 Análises eletroquímicas

5.2.1 Voltametria cíclica

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdM/C obtidos por micro-ondas, com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico das amostras. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em meio de NaOH 0,1 M numa velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . O potencial inicial utilizado para todos os eletrocatalisadores nas diferentes composições foi de 0,35 V, a fim de evitar a região de adsorção e dessorção do hidrogênio, uma vez que, alguns estudos demonstraram que, o hidrogênio adsorvido pode entrar na rede do paládio modificando sua estrutura cristalina [105,106]. Para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C, o intervalo de potencial utilizado foi de 0,35 a 1,3 V, para os eletrocatalisadores de PdNi/C o intervalo foi entre 0,35 e 1,6 V e para os eletrocatalisadores de PdAg/C foi entre 0,35 e 1,5 V.

O voltamograma cíclico do eletrocatalisador de Pd/C é mostrado na Figura 23. No intervalo de 0,35 a 0,6 V, no sentido anódico, não são evidenciados picos de oxidação, mas somente corrente não-faradaica referente ao carregamento da dupla camada elétrica. No potencial a partir de 0,6 V ocorre, inicialmente, a adsorção de OH^- no paládio ($\text{Pd-OH}_{\text{ads}}$) e logo após a formação de

PdO $\sim 0,8$ V. Como o processo de formação de PdO é quase reversível, observa-se, na varredura catódica, a redução do óxido de paládio em torno de $0,67$ V [107].

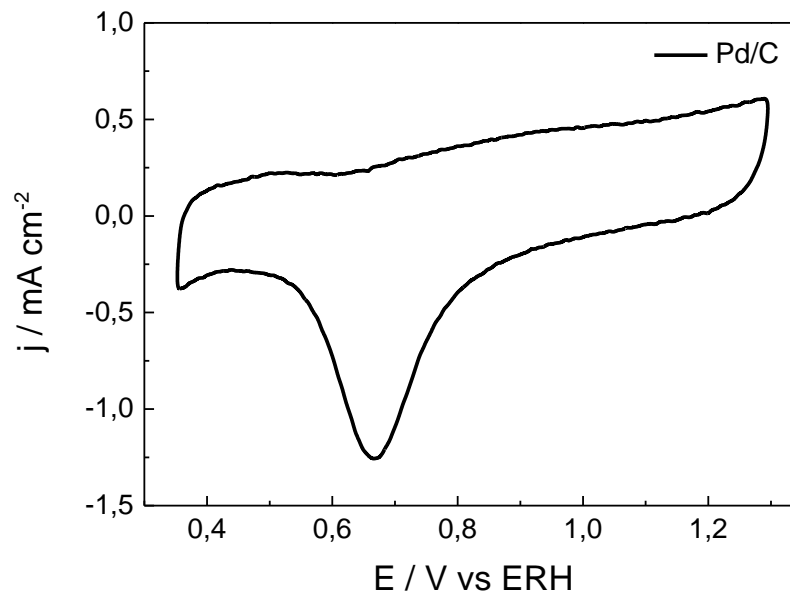


Figura 23 - Voltamograma cíclico do eletrocatalisador de Pd/C, em solução de NaOH 0,1M, saturada em N_2 . $V = 20\text{mV s}^{-1}$.

Na Figura 24 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdCu/C, com diferentes razões atômicas. Na varredura anódica, mais uma vez, não são observados picos faradaicos na região de $0,35$ e $0,6\text{V}$. O pico de oxidação em $\sim 0,9$ V é mais evidente e com uma tendência clara de aumento de intensidade com o aumento de Cu na composição do eletrocatalisador. Esse pico em $\sim 0,9$ V, está relacionado à oxidação de Cu ou Cu_2O a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [108]. Ainda, percebe-se que, quanto maior a quantidade de cobre presente na amostra o início de formação da fase óxida se dá em potenciais mais negativos. Porém, não se pode negligenciar a formação de PdO que se encontra na mesma faixa de potencial de formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. No sentido catódico, em torno de $0,67$ V, evidencia-se o pico de redução do óxido de paládio sendo que, os valores de corrente dos picos são maiores de acordo com o aumento da quantidade de cobre na composição do catalisador. Acredita-se que a presença de óxido de cobre na superfície faz com que a formação de $\text{Pd-OH}_{\text{ads}}$

seja cineticamente favorável, produzindo portanto correntes maiores na varredura catódica.

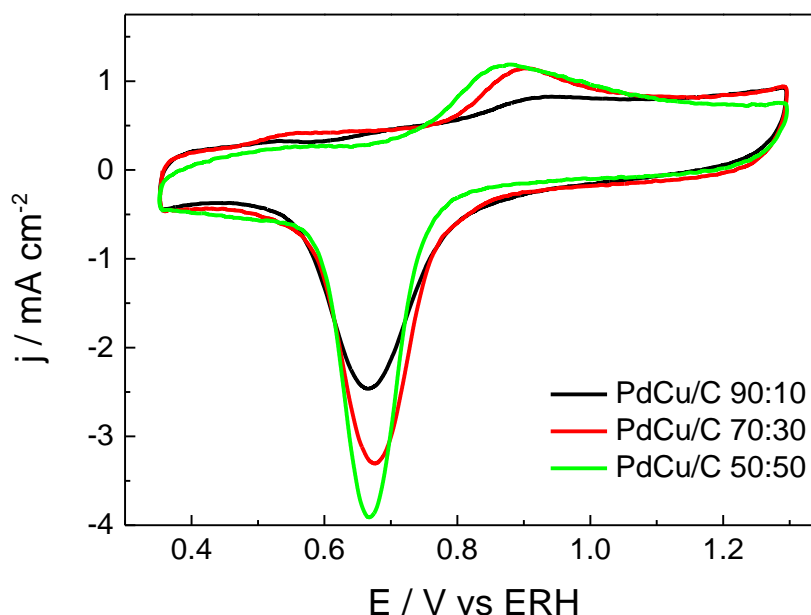


Figura 24 - Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdCu/C, com diferentes razões atômicas, em solução de NaOH 0,1M, saturados em N₂. V = 20 mV s⁻¹.

A Figura 25 apresenta os voltamogramas dos eletrocatalisadores de PdNi/C, com diferentes razões atômicas, obtidos na faixa de potencial entre 0,35 e 1,6 V. Essa faixa de potencial foi escolhido pelo fato de abranger tanto a região de formação/redução de PdO quanto a região de oxidação/redução de óxidos de níquel, de acordo com dados previamente observados na literatura. Por volta de 1,42 V, na varredura anódica, observa-se o pico de formação de NiOOH, enquanto que na varredura catódica observa-se um pico localizado em ~1,3 V que está relacionado à redução do óxido-hidróxido de níquel a Ni(OH)₂ [24]. Sabe-se que durante as medidas pode ocorrer a transição da fase α para a fase β de Ni(OH)₂, sendo que estas duas fases podem oxidar formando produtos diferentes [109,110]. Portanto, para os eletrocatalisadores de PdNi/C 90:10 e 70:30 um segundo pico, em torno de 0,76 V, na varredura catódica possivelmente está associado à oxidação de uma segunda fase óxida formada durante a varredura anódica. Este segundo pico não é evidente na composição de PdNi/C 90:10 uma vez que a quantidade de Ni na composição do material é baixa. Observa-se

também um ombro relacionado à redução do óxido de paládio por volta de 0,58 V, que apesar de ser pouco intenso na varredura anódica é bastante expressivo na varredura catódica.

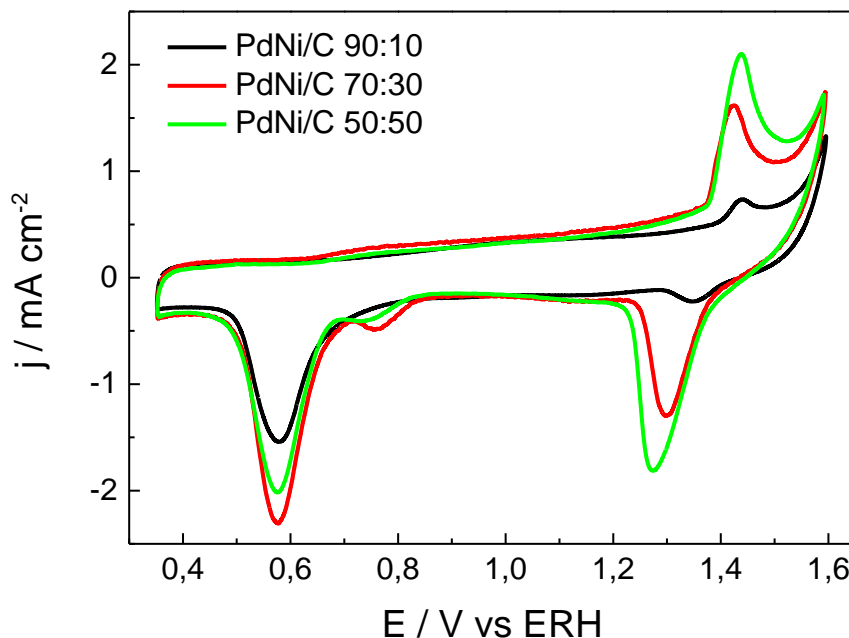


Figura 25 - Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdNi/C, em todas as composições estudadas, em solução de NaOH 0,1M, saturados em N₂.

Os voltamogramas cíclicos de PdAg/C são mostrados na Figura 26. No voltamograma do eletrocatalisador de PdAg/C 90:10 nenhum pico relacionado à Ag é observado, porém, com o aumento da concentração de prata na amostra, esse pico se torna mais evidente. No sentido da varredura anódica, o eletrocatalisador de PdAg/C 70:30 apresenta pico ~1,32 V, enquanto que para o eletrocatalisador de PdAg/C 50:50 observa-se, além deste mesmo pico, a presença de um “ombro” por volta de 1,25 V, sendo que os picos estão relacionados à formação de uma camada de óxido de prata mais compacta e uma camada de óxido de prata hidratada, respectivamente [110]. Possivelmente, no caso do PdAg/C 70:30, ambos os processos estão convoluídos no único pico observado. Na varredura catódica, a redução dos óxidos de prata é evidenciada no potencial de 1,1V.

Para todos os eletrocatalisadores estudados foi realizado o cálculo de área eletroquimicamente ativa (AEA), a partir das voltametrias cíclicas utilizando a equação 22 [111].

$$AEA = \frac{Q_O}{Q_{Pd} \cdot m_{Pd}} \quad \text{Eq. 22}$$

Onde, Q_O representa a carga de redução de paládio do catalisador estudado, Q_{Pd} a carga necessária para reduzir uma monocamada de PdO e m_{Pd} a quantidade de paládio presente na amostra.

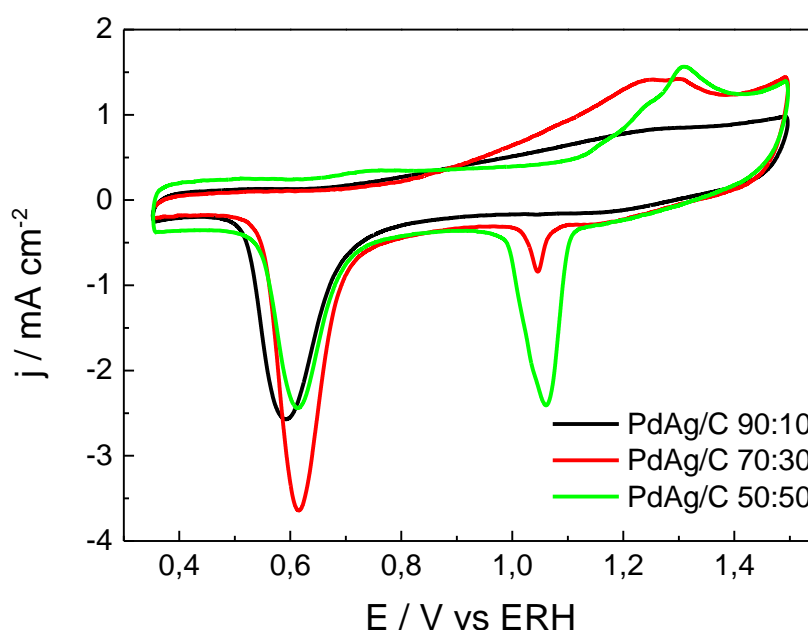


Figura 26 - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de PdAg/C em solução de NaOH 0,1M, saturados em N_2 .

Uma vez que a área do Pd não pode ser obtida a partir da região de adsorção/dessorção de hidrogênio, a região utilizada para essa determinação foi a de redução do PdO [112]. Essa abordagem utiliza o valor de $424 \mu C \text{ cm}^{-2}$ como densidade de carga associada com a redução da monocamada de PdO [112]. Porém, para que esse cálculo fosse realizado, fez-se necessária a utilização de um intervalo de potencial fixo para todos os materiais estudados. Diante disso, a faixa de potencial escolhida foi entre 0,35 e 1,2 V, sendo que os valores obtidos podem ser vistos na Tabela 6.

Para os eletrocatalisadores de PdCu/C e PdNi/C foi identificado um aumento significativo da área eletroquimicamente ativa com o aumento da quantidade de Cu e Ni, respectivamente. Porém, para os eletrocatalisadores de PdCu/C esse aumento foi significativamente maior do que para qualquer outro bimetálico produzido. Como na presença de cobre têm-se uma maior formação de Pd-OH, como visto anteriormente, conseqüentemente a área relativa à redução de PdO aumenta.

Tabela 6 - Valores da área eletroquimicamente ativa (AEA) dos eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdAg/C e PdNi/C.

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>AEA / m² g⁻¹</i>
Pd/C	10,0
PdAg/C 90:10	7,9
PdAg/C 70:30	9,1
PdAg/C 50:50	8,9
PdCu/C 90:10	29,3
PdCu/C 70:30	38,2
PdCu/C 50:50	51,7
PdNi/C 90:10	9,2
PdNi/C 70:30	19,4
PdNi/C 50:50	26,5

5.2.2 Reação de Redução de Oxigênio

A reação de redução de oxigênio foi estudada por meio de voltametria de varredura linear catódica em solução de NaOH 0,1 M utilizando uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹, no intervalo de potencial entre 1,2 e 0,35 V. As voltametrias foram realizadas com rotações de 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm em eletrodo de disco-anel rotatório para avaliar tanto a redução de oxigênio quanto a produção de H₂O₂ durante o processo de redução. Desta forma, todas as medidas realizadas com RRDE possuem dois gráficos de $E \times j$ (potencial vs densidade de corrente), sendo $E \times j_A$ correspondente à relação do potencial com a densidade de corrente de redução, referente à resposta do anel quanto à formação de peróxido, e $E \times j_D$ correspondente à relação do potencial com a

densidade de corrente referente à resposta do disco para a RRO. Para que os eletrocatalisadores pudessem ser avaliados entre si os gráficos obtidos na rotação de 1600 rpm foram utilizados como padrão.

Tanto o número de elétrons envolvidos na RRO quanto a porcentagem de H_2O_2 produzido foram calculados a partir das correntes geradas no disco e no anel, utilizando as seguintes equações, respectivamente [113,114].

$$n = \frac{4I_D}{I_D + I_A / N} \quad \text{Eq. 23}$$

$$H_2O_2\% = \frac{200I_A / N}{I_D + I_A / N} \quad \text{Eq. 24}$$

, onde N é o fator de eficiência do eletrodo disco-anel rotatório (neste caso 0,26), n é o número de elétrons, I_D é a corrente no disco e I_A a corrente no anel.

Os dados de polarização obtidos nas várias velocidades de rotação e potenciais estudados foram utilizados na construção de curvas de Koutecky-Levich (K-L), sendo que o número de elétrons envolvido na reação é inversamente proporcional à inclinação da reta. Esses gráficos foram baseados nas seguintes equações [64]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_k} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{ik} \quad \text{Eq. 25}$$

$$B = 0,62nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6} \quad \text{Eq. 26}$$

$$n = \frac{1}{0,62FAD_0^{2/3}C_0\nu^{-1/6}\omega^{1/2}Tg\alpha} \quad \text{Eq. 27}$$

, onde, i é a densidade de corrente medida experimentalmente, i_k e i_d são as densidades de corrente cinética e difusional, respectivamente; F a constante de Faraday, C_0 a concentração de oxigênio dissolvido, D_0 o coeficiente de difusão do oxigênio em solução, ν a viscosidade cinemática do eletrólito, ω a rotações utilizada, n o número de elétrons, A a área do eletrodo e $Tg\alpha$ a tangente medida à partir do gráfico de K-L. Os valores empregados para a solução de NaOH 0,1 M foram:

$$D = 1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1};$$

$$v = 1,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1};$$

$$C_{\text{O}} = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}.$$

Os valores de densidade de corrente utilizados para a construção das curvas de K-L foram obtidos no potencial de maior geração de elétrons, sendo os resultados sumarizados nas tabelas seguintes, com os respectivos números de elétrons produzidos. Para todos os materiais estudados as rotações utilizadas foram 100, 400, 900, 1600 e 2500rpm.

Diagramas de Tafel, na rotação de 1600rpm, também foram construídos para todos os eletrocatalisadores estudados. De acordo com a literatura, para o eletrocatalisador de Pd, em meio alcalino, o coeficiente angular de Tafel tem valor em torno de -60 mv dec^{-1} em baixas densidades de corrente, portanto, em potenciais acima de 0,85 V [115].

Na Figura 27 observa-se os voltamogramas de varredura linear de formação de peróxido (Fig. 27a) e redução de oxigênio (Fig. 27b) dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C. Os valores de potencial de início da RRO (E_{RRO}), % máxima de H_2O_2 formado durante a RRO, densidade de corrente difusional, número de elétrons por K-L e por RRDE para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C 90:10, 70:30 e 50:50 estão sumarizados nas Tabelas 7.

Para o eletrocatalisador de Pd/C o potencial de início da RRO se encontra em torno de 0,93 V, potencial mais positivo que para os eletrocatalisadores de PdCu/C, que se encontra por volta de 0,895 V, como pode ser observado na Tabela 8. Dentre os eletrocatalisadores binários de PdCu/C a razão atômica 90:10 é a que apresenta potencial de início da RRO em valor mais positivo quando comparado com as razões atômicas 70:30 e 50:50, sendo os potenciais 0,898, 0,893 e 0,891 V, respectivamente. Além disso, o eletrocatalisador de PdCu/C 90:10 é o que apresenta maior densidade de corrente limite, por volta de $6,11 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo esse valor superior até mesmo ao eletrocatalisador de Pd/C, que ficou por volta de $5,13 \text{ mA cm}^{-2}$. O valor de densidade de corrente difusional próximo ao do paládio foi encontrado para os eletrocatalisadores de PdCu/C 70:30 e 50:50, demonstrando uma perda de corrente com o aumento de cobre na composição do catalisador. Isso indica que,

possivelmente, haja uma quantidade limite de cobre para que o eletrocatalisador seja efetivo para a reação de redução de oxigênio em meio alcalino.

Por meio das análises de disco anel rotatório (Fig. 27a) foi possível quantificar o H_2O_2 produzido durante a RRO. Para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C a quantidade de peróxido produzida tem valores bastante baixos, indicando que o mecanismo via 4 elétrons é mandatário. Esse dado está em concordância os números de elétrons encontrados utilizando a equação 23, que mostraram valores próximos de 4 elétrons para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C.

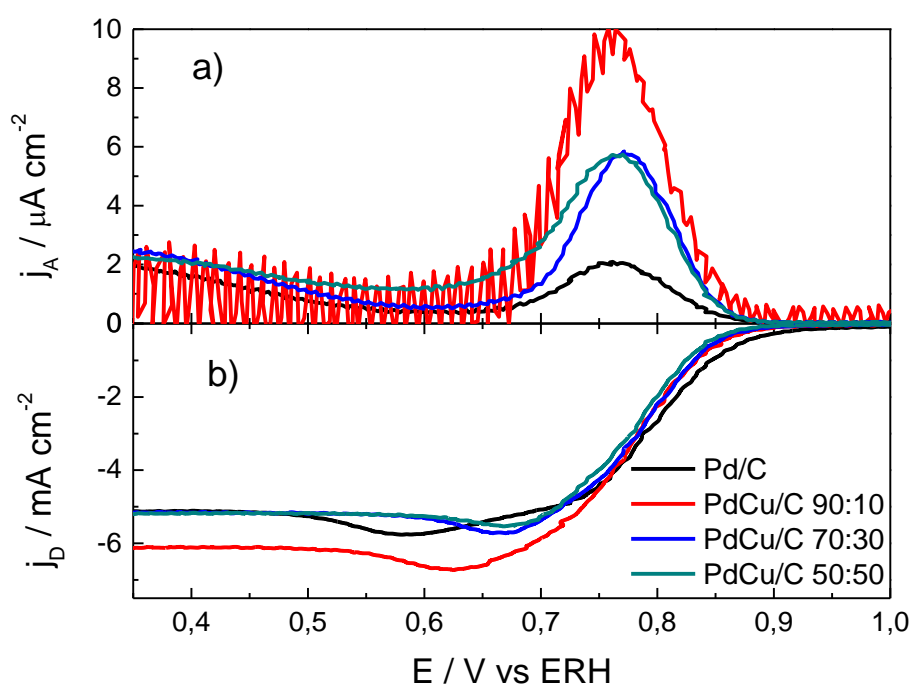


Figura 27 - Curvas de polarização em eletrodo de disco anel rotatório para a redução de oxigênio em Pd/C e PdCu/C com diferentes razões atômicas em solução de NaOH 0,1M, saturados em O_2 . Velocidade de rotação de 1600rpm e potencial do anel de 1,2V. a) correspondente à resposta do anel frente a formação de peróxido, e b) corresponde à resposta do disco para a RRO. $V = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Os gráficos de K-L e Tafel para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C são apresentados na Fig. 28. A partir do gráfico de K-L foi possível calcular a quantidade de elétrons formados durante a RRO através da inclinação da reta j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ nas diferentes rotações utilizadas. Os valores para o eletrocatalisador de Pd/C, diferentemente dos dados encontrados na medida de

RRDE, o número de elétrons formados ficou em torno de 3. Enquanto isso, para todas as composições do eletrocatalisador de PdCu/C os valores encontrados foram superiores ao do Pd puro, indicando uma maior propensão da RRO ocorrer via 4 elétrons nos bimetálicos. Essa diferença entre o número de elétrons calculados pelas curvas de K-L e curvas de RRDE se deve pela dificuldade de identificar, com precisão, o potencial onde a RRO ocorre com maior velocidade de transferência de elétrons.

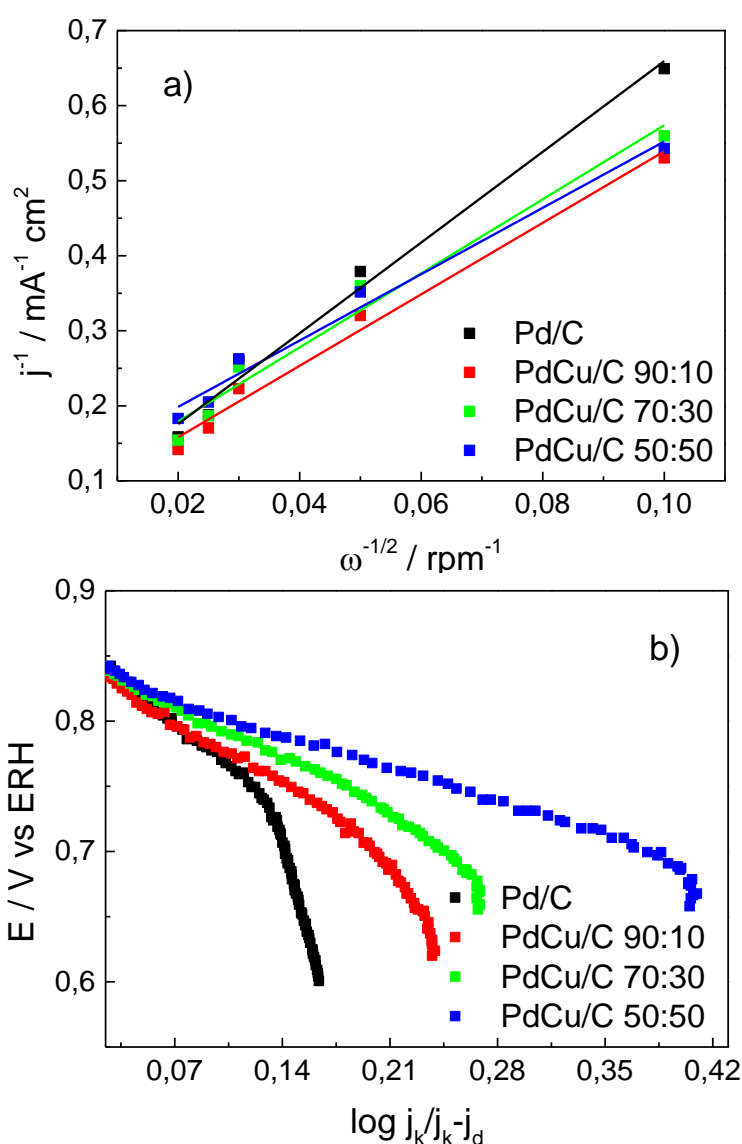


Figura 28 - Graficos de a) Koutechy-Levich e b) Tafel em NaOH 0,1M para eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C com diferentes razões atômicas.

Para o gráfico de Tafel, observa-se que o a inclinação de Tafel encontrada para o eletrocatalisador de Pd/C foi de -97 mV dec^{-1} , valor de inclinação superior ao esperado, uma vez que na literatura o valor médio se encontra em torno de -60 mV dec^{-1} . Por outro lado, para os eletrocatalisadores bimetalicos a inclinação de Tafel observada foi bastante próxima ao valor teórico, sendo que os valores encontrados para o eletrocatalisador de PdCu/C 90:10, 70:30 e 50:50 foram -69 , -60 e -50 mV dec^{-1} , respectivamente, indicando que a RRO pelo mecanismo via 4 elétrons é favorecida nesses binários com relação ao Pd puro.

Tabela 7 - Valores de potencial de início da RRO (E_{RRO}), % máxima de H_2O_2 formado durante a RRO, densidade de corrente difusional, número de elétrons por K-L e por RRDE para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C 90:10, 70:30 e 50:50.

Eletrocatalisador	E_{RRO} mV	i_d mA cm⁻²	Tafel b mV dec⁻¹	e^- RRDE	e^- K-L	E_{K-L} mV	H_2O_2 %
<i>Pd/C</i>	930	5,13	-97	3,98	3,00	700	0,9
<i>PdCu/C 90:10</i>	898	6,11	-69	3,91	3,72	700	4,2
<i>PdCu/C 70:30</i>	893	5,13	-60	3,94	3,59	720	2,9
<i>PdCu/C 50:50</i>	891	5,13	-50	3,99	4,00	660	2,8

Na Figura 29 são apresentados os voltamogramas de varredura linear da RRO dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdNi/C. Na Tabela 8 são apresentados os valores de potencial de início da RRO (E_{RRO}), % máxima de H_2O_2 formado durante a RRO, densidade de corrente difusional, número de elétrons por K-L e por RRDE para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdNi/C 90:10, 70:30 e 50:50 obtidos a partir dos dados de RRDE.

O processo de redução de oxigênio para os eletrocatalisadores bimetalicos tem seu início em potenciais mais negativos quando comparados ao Pd puro, sendo que o potencial dos eletrocatalisadores de PdNi/C ficou em torno de $0,91 \text{ V}$ enquanto o de Pd/C ficou em torno de $0,93\text{V}$. Apesar desse deslocamento para potenciais mais negativos, que indica que a RRO é favorecida no Pd/C puro, o eletrocatalisador de PdNi/C 50:50 foi o que apresentou maior densidade de corrente limite, em torno de $5,71 \text{ mA cm}^{-2}$, quando comparado às

outras razões de PdNi/C e ao Pd/C. Para todos os eletrocatalisadores estudados a quantidade de H_2O_2 formada é bastante baixa (abaixo de 2,2%), indicando que o processo de RRO, nesses eletrocatalisadores, ocorre preferencialmente pelo mecanismo via 4 elétrons. Isso é comprovado a partir do cálculo de quantidade de elétrons formados através da RRDE, sendo que para todas as composições os valores ficam bastante próximos de 4.

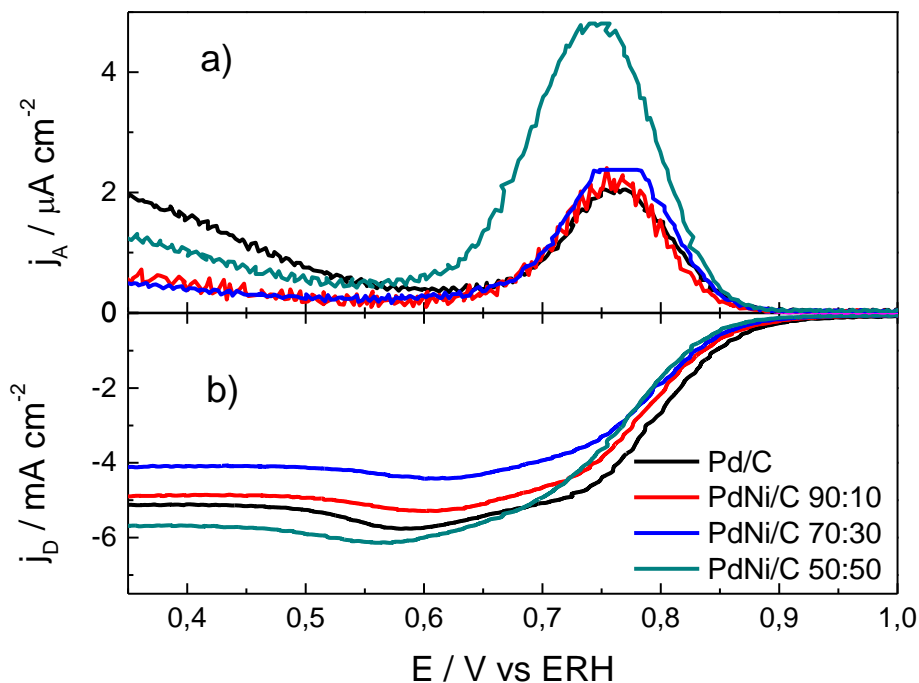


Figura 29 - Curvas de polarização em eletrodo de disco anel rotatório para a redução de oxigênio em Pd/C e PdNi/C com diferentes razões atômicas em solução de NaOH 0,1M, saturados em O_2 . Velocidade de rotação de 1600rpm e potencial do anel de 1,2V. a) correspondente à resposta do anel frente a formação de peróxido, e b) corresponde à resposta do disco para a RRO. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 30 observa-se os gráficos de K-L e Tafel para os eletrocatalisadores de PdNi/C em comparação com o Pd/C. A partir do número de elétrons calculados pela inclinação da reta de K-L observa-se uma maior tendência da reação ocorrer via 4 elétrons nos eletrocatalisadores com maior quantidade de níquel na composição. Com relação à inclinação do gráfico de Tafel, observa-se uma maior atividade para a RRO nos eletrocatalisadores binários com maior proporção de Ni na composição (PdNi/C 50:50).

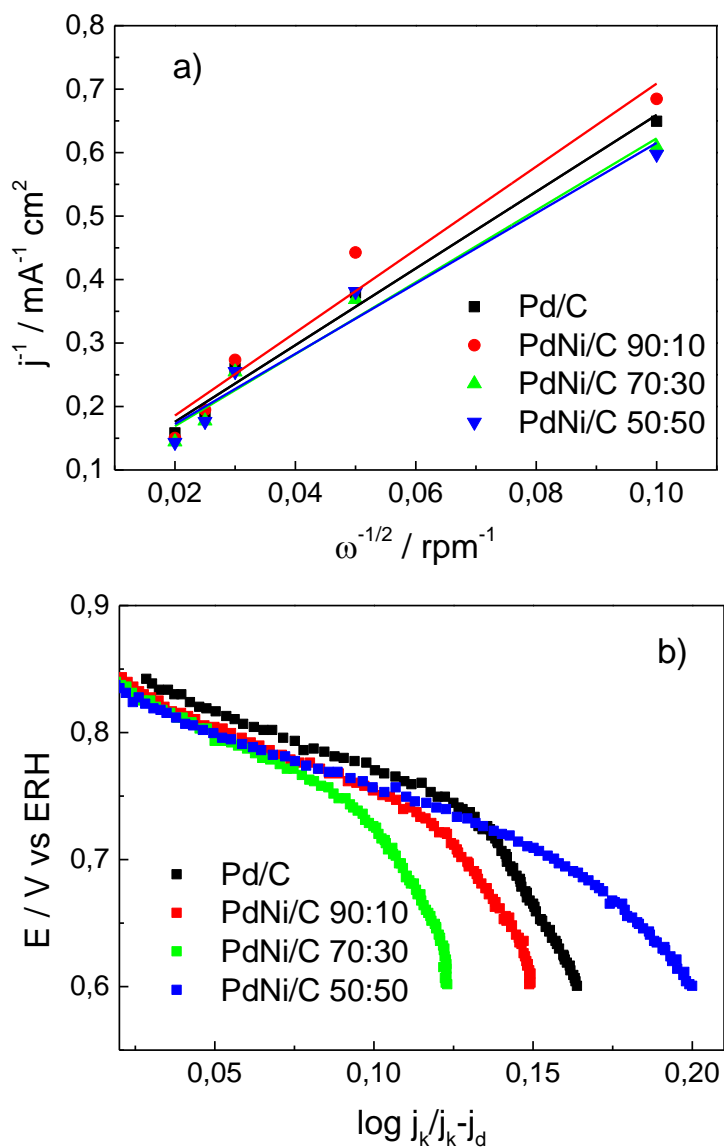


Figura 30 - Graficos de a) Koutechy-Levich e b) Tafel em NaOH 0,1M para eletrocatalisadores de Pd/C e PdNi/C com diferentes razões atômicas.

Tabela 8 - Valores de potencial de início da RRO (E_{RRO}), % máxima de H_2O_2 formado durante a RRO, densidade de corrente difusional, número de elétrons por K-L e por RRDE para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdNi/C 90:10, 70:30 e 50:50.

Eletrocatalisador	E_{RRO} mV	i_d mA cm⁻²	Tafel b mV dec⁻¹	e^- RRDE	e^- K-L	E_{K-L} mV	H_2O_2 %
Pd/C	930	5,13	-97	3,98	3,00	700	0,9
PdNi/C 90:10	912	4,86	-97	3,98	2,90	660	1,1
PdNi/C 70:30	909	4,09	-90	3,97	3,12	640	1,4
PdNi/C 50:50	905	5,71	-85	3,96	3,20	640	2,2

Para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdAg/C os gráficos de RRO são apresentados na Figura 31, sendo que e os dados de potencial de início da RRO (E_{RRO}), % máxima de H_2O_2 formado durante a RRO, densidade de corrente difusional, número de elétrons por K-L e por RRDE para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdAg/C 90:10, 70:30 e 50:50 são sumarizados na Tabela 9.

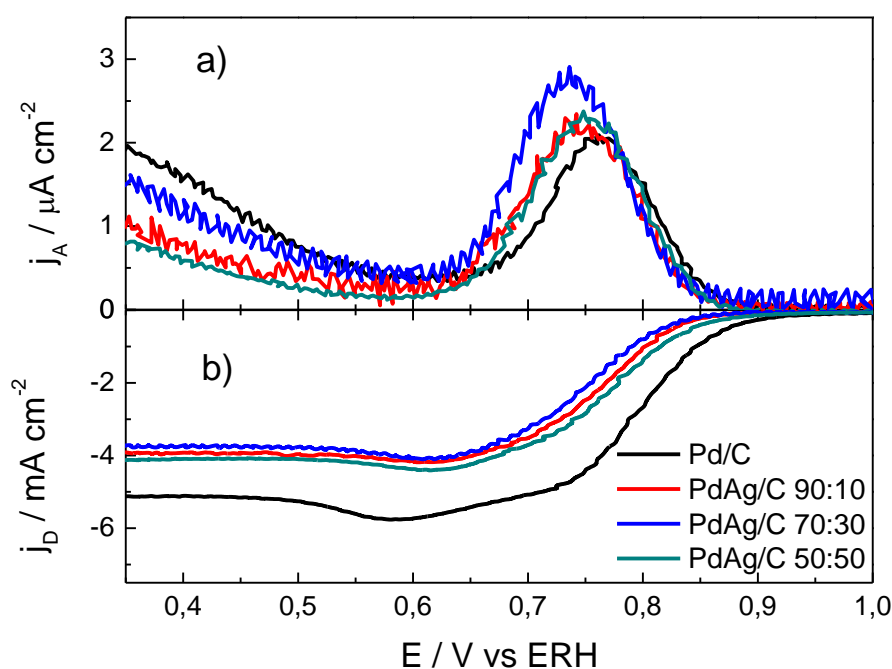


Figura 31 - Curvas de polarização em eletrodo de disco anel rotatório para a redução de oxigênio em Pd/C e PdAg/C com diferentes razões atômicas em solução de NaOH 0,1M, saturados em O_2 . Velocidade de rotação de 1600rpm e potencial do anel de 1,2V. a) correspondente à resposta do anel frente a formação de peróxido, e b) corresponde à resposta do disco para a RRO. $V = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

O potencial de início da RRO nos eletrocatalisadores de PdAg/C ocorre em valores mais negativos que para o eletrocatalisador de Pd/C além de apresentarem valores de densidade de corrente limite menores que para o paládio puro, ou seja, 4,09, 3,72 e 3,98 mA cm^{-2} para os eletrocatalisadores de PdAg/C 90:10, 70:30, 50:50 enquanto que para o Pd/C o valor da densidade de corrente limite é de e 5,13 mA cm^{-2} . Esses resultados sugerem que, teoricamente, os eletrocatalisadores de PdAg/C apresentam baixa atividade frente a RRO, quando comparados com os eletrocatalisadores de Pd/C. O número de elétrons

calculado para todos os catalisadores de Pd/C e PdAg/C por meio de medidas de disco anel rotatório, foi em torno de 4 elétrons para todas as composições estudadas, demonstrando que, independentemente da baixa atividade eletrocatalítica, o mecanismo via 4 elétrons é predominante nesses eletrocatalisadores. Mais uma vez, os dados de porcentagem de H₂O₂ indicam que há a formação de baixas quantidades (menores que 2%) desse intermediário.

Os gráficos de K-L e Tafel dos eletrocatalisadores de Pd/C e PdAg/C podem ser visualizados na Figura 32.

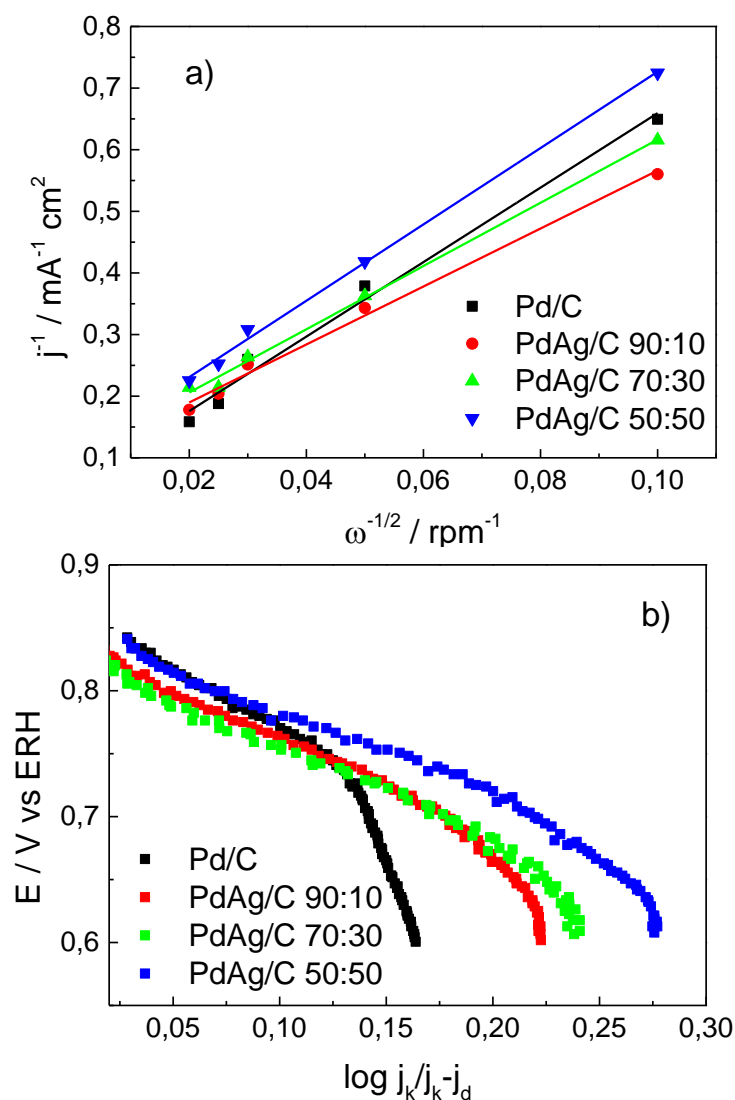


Figura 32 - Gráficos de a) Koutechy-Levich e b) Tafel em NaOH 0,1M para eletrocatalisadores de Pd/C e PdAg/C com diferentes razões atômicas.

A partir do gráfico de K-L observa-se um aumento do coeficiente angular da inclinação de Tafel com o aumento da quantidade de prata na composição do eletrocatalisador o que sugere uma diminuição na quantidade de elétrons formados durante a RRO. As inclinações de Tafel para os eletrocatalisadores de PdAg/C tiveram valores bem próximos, sendo eles para os eletrocatalisadores com razão atômica de 90:10, 70:30 e 50:50, 77, 76 e e 100 mV dec⁻¹, respectivamente. Esse resultado está em concordância com os dados de número de elétrons obtidos pelas curvas de formação de H₂O₂, que mostram que a RRO ocorre, preferencialmente, pelo mecanismo via 4 elétrons, com baixa formação do intermediário de H₂O₂ (menos de 2%).

Tabela 9 - Valores de potencial de início da RRO (E_{RRO}), % máxima de H₂O₂ formado durante a RRO, densidade de corrente difusional, número de elétrons por K-L e por RRDE para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdAg/C 90:10, 70:30 e 50:50.

Eletrocatalisador	E_{RRO} mV	i_d mA cm⁻²	Tafel b mV dec⁻¹	e^- RRDE	e^- K-L	E_{K-L} mV	H₂O₂ %
<i>Pd/C</i>	930	5,13	-97	3,98	3,00	700	0,9
<i>PdAg/C 90:10</i>	883	3,98	-77	3,97	3,77	700	1,5
<i>PdAg/C 70:30</i>	877	3,72	-76	4,00	3,45	700	1,9
<i>PdAg/C 50:50</i>	900	4,09	-70	3,97	3,00	700	1,4

5.2.3 Estabilidade dos eletrocatalisadores

Testes de estabilidade foram realizados para eletrocatalisador de Pd/C, PdCu/C 50:50, PdNi/C 50:50 e PdAg/C 50:50. Para verificar a estabilidade dos materiais foram realizadas varreduras catódicas nas amostras, antes e após ciclagem (1000 ciclos voltamétricos). As voltametrias foram realizadas numa velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ em solução de NaOH 0,1 M, enquanto as varreduras lineares catódicas foram realizadas na velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

Na Figura 33 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores estudados no intervalo entre 0,35 V e 1,2 V vs. ERH a cada 200 ciclos voltamétricos.

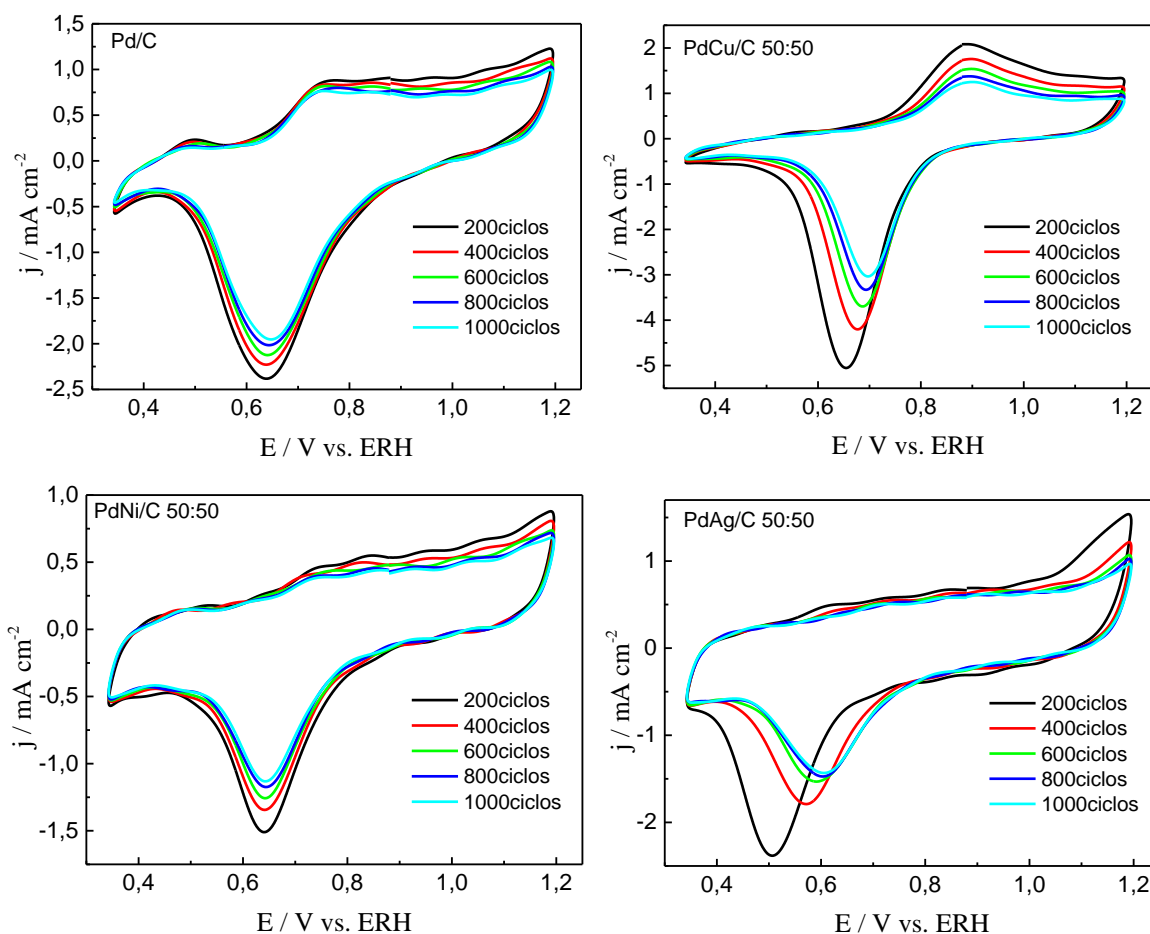


Figura 33 - Voltametria cíclica do ciclo 200 ao 1000 para os eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C na razão atômica 50:50 para todas as amostras estudadas. Solução de NaOH 0,1M, saturados em O₂. Velocidade de varredura: 50mV s⁻¹.

Para todos os eletrocatalisadores observa-se uma diminuição do pico de PdO, sendo este decréscimo mais evidente nos eletrocatalisadores de PdAg/C e PdCu/C. No caso específico do PdAg/C, é possível observar, que a intensidade do pico voltamétrico a 1,1 V, referente a oxidação de Ag a AgO, mostra uma tendência de diminuição de corrente com o aumento do número de ciclos, resultante, provavelmente, da lixiviação de Ag. Nos ciclos iniciais, observa-se, ainda, que a redução de PdO ocorre em ~0,5 V, enquanto que nos eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/ e PdNi/C, esse processo de redução ocorre em ~0,65 V. Este dado sugere que a Ag apresenta algum tipo de interação com Pd nos eletrocatalisadores binários, de modo a interferir nos processos eletrocatalíticos do Pd. Por outro lado, com o aumento do número de ciclos,

observa-se um deslocamento do pico de redução de PdO, na varredura catódica, para potenciais mais positivos ou, mais precisamente, para o potencial de redução de PdO característico de Pd puro, o que comprova, mais uma vez, perda de Ag durante a ciclagem.

Além disso, para o eletrocatalisador de PdCu/C observa-se a diminuição do pico da fase de óxidos de cobre formada durante a varredura anódica, indicando um possível enriquecimento de Pd na superfície do eletrodo durante a ciclagem. Para os eletrocatalisadores de Pd/C e PdNi/C observa-se perfis voltamétricos similares durante a ciclagem, sem qualquer deslocamento do pico de redução do PdO. Em termos de densidade de corrente, não se observou uma diminuição considerável nesses valores para os eletrocatalisadores de PdNi/C, indicando que não há perda de Ni por lixiviação havendo, portanto, uma excelente estabilidade do PdNi/C.

Na Figura 34 observa-se os gráficos de varredura linear catódica da RRO dos eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C na razão atômica 50:50. Através da comparação das varreduras inicial e final, foi possível verificar modificação no desempenho dos eletrocatalisadores ocasionadas por possíveis modificações na superfície dos eletrodos após 1000 ciclos voltamétricos. Uma comparação entre os voltamogramas lineares inicial e final mostra que o potencial de início da RRO manteve-se constante após o teste de estabilidade. Para o eletrocatalisador de Pd/C o perfil da varredura linear se manteve inalterado, mas com uma ligeira diminuição da densidade de corrente limite, resultante, provavelmente da diminuição da área ativa do catalisador.

Com relação ao PdCu/C, não foram identificadas mudanças no valor da densidade de corrente limite, apesar dos voltamogramas durante ciclagem indicarem perda de cobre (Figura 33). No entanto, o perfil da curva na região de 0,65 V se mostrou muito similar ao perfil observado para o Pd puro. Esse resultado indica que houve uma modificação da superfície do eletrocatalisador sem alteração de atividade eletrocatalítica.

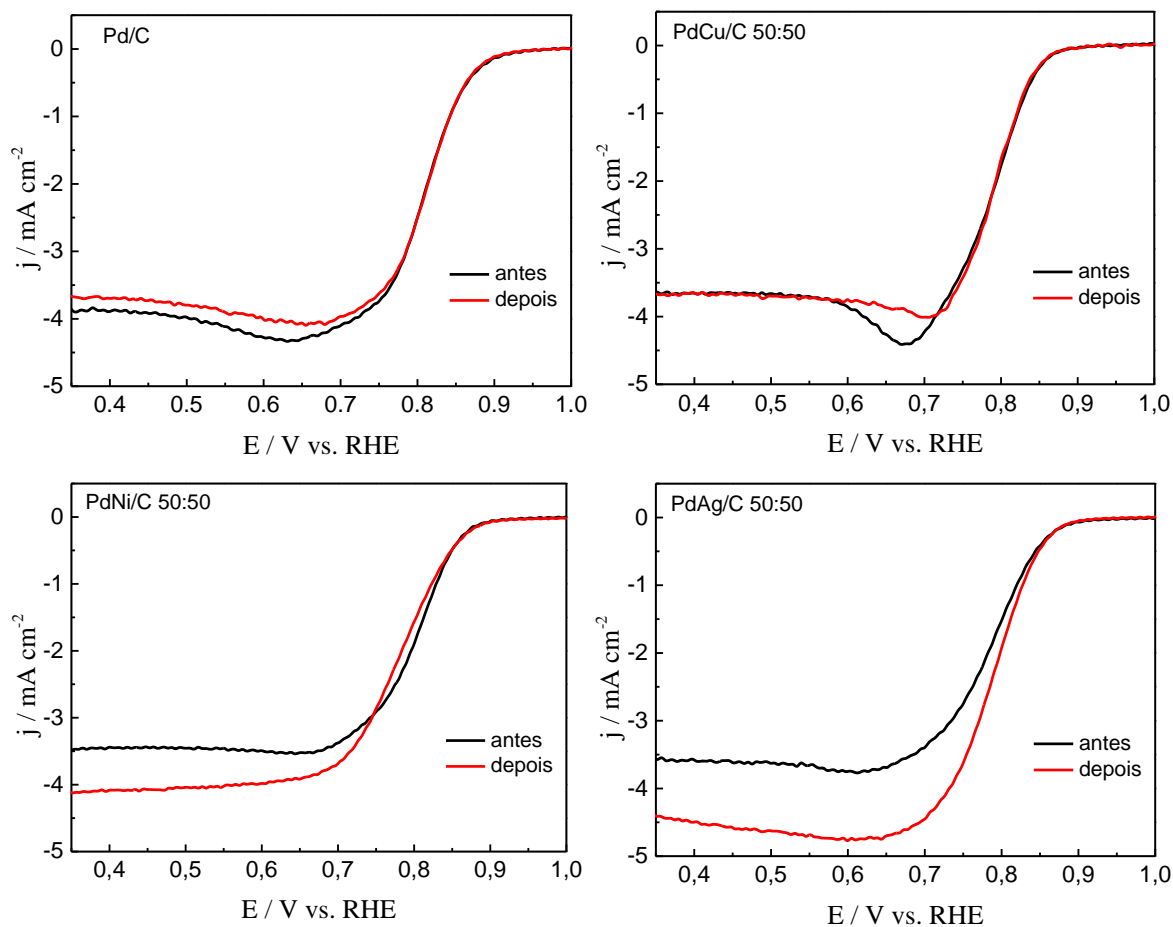


Figura 34 - Varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C na razão atômica 50:50 para todas as amostras estudadas. Medidas realizadas em NaOH 0,1M, saturados em O₂ em 1600rpm antes e depois de 1000 ciclos voltamétricos.

Para os eletrocatalisadores de PdNi/C e PdAg/C houve um aumento da densidade de corrente limite além de uma mudança no perfil da curva de varredura linear. Dados prévios de estabilidade do PdAg/C indicaram uma perda (lixiviação) de Ag na superfície do binário PdAg/C. Por sua vez, a perda de Ag pode gerar um enriquecimento de Pd na superfície - o que explicaria o perfil voltamétrico similar ao Pd após ciclagem (Figura 33) – e também, o aumento da densidade corrente limite em função do aumento do número de sítios de Pd para adsorção e redução de oxigênio.

Assim como ocorre com o PdAg/C, o eletrocatalisador de PdNi/C também apresenta uma tendência de aumento de densidade de corrente limite com o número de ciclos voltamétricos. A correlação entre os dados de XPS, que

mostram a formação majoritária de fase segregada de NiO, com dados de estabilidade, que mostram, praticamente, nenhuma perda de Ni durante ciclagem, sugere que, particularmente os eletrocatalisadores produzidos por aquecimento por micro-ondas apresentam NiO estável na composição, que resultaria em um aumento da atividade eletrocatalítica para a RRO, justificando, assim, o aumento da densidade de corrente limite. Esta suposição é suportada pelo trabalho de Shumilova e colaboradores [116], que reporta que eletrocatalisadores baseados em NiO estável apresentam boa atividade eletrocatalítica para a RRO em meio alcalino.

5.2.4 Stripping de CO

Os eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C foram produzidos para serem testados como cátodo em três sistemas distintos: H₂/O₂, Etanol/O₂ e Metanol/O₂. Em sistemas que utilizam combustíveis líquidos, tais como metanol e etanol, o efeito de cruzamento de combustível do ânodo para o cátodo, que causa envenenamento do eletrocatalisador cátodo e perdas de desempenho, deve ser considerado. O monóxido de carbono (CO) é um intermediário da oxidação incompleta, particularmente do metanol, em células a combustível de baixa temperatura, e é considerado um “envenenador” de superfície. Nesse contexto, realizou-se um estudo de tolerância ao CO nos eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdAg/C e PdNi/C com o objetivo de avaliar o comportamento desses eletrocatalisadores como cátodos contaminados com metanol ou etanol provenientes do *crossover* de combustível.

Foram realizados testes de voltametria de varredura linear de oxidação de CO, também chamado de *stripping* de CO, com o objetivo de prever quais catalisadores se mostrariam mais efetivos para a oxidação do metanol. Em geral, a avaliação de tolerância ao CO se dá em termos de potencial inicial de oxidação de CO, sendo que quanto mais negativo for o potencial de início da oxidação do CO adsorvido do catalisador, melhor será seu desempenho para a oxidação do álcool. Os testes de stripping de CO foram realizados com a adsorção de CO no potencial de 0,1 V por 30 minutos. Então foi realizada uma varredura anódica no

intervalo de potencial entre 0,1 e 0,9 V em solução de NaOH 0,1 M e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Na Figura 35 são apresentados os gráficos de stripping de CO para os eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C em todas as composições atômicas estudadas. O *stripping* de CO para o eletrocatalisador de Pd/C apresenta um pico de oxidação único em 0,83 V, o que é considerado um potencial bastante elevado em sistemas contaminados com CO. O PdCu/C 90:10 apresenta um pico de oxidação de CO bem definido em 0,78 V e um “ombro” em 0,65 V. A presença de dois picos de oxidação em strippings de CO é sugestivo da adsorção de CO linear e CO ponte. No CO linear (CO_L), uma molécula de CO é adsorvida em um sítio de Pd, enquanto que no CO ponte (CO_B), uma molécula de CO é adsorvida em dois sítios de Pd. A interação Pd- CO_L é mais forte que a interação Pd- CO_B , sendo o seu potencial de oxidação mais positivo que o potencial de oxidação do CO_B . Nesse sentido, o “ombro” em 0,65 V está associado à dessorção (oxidação) do CO_B e, por consequência, o pico em 0,78 V está associado à dessorção do CO_L nesses eletrocatalisadores.

Para os eletrocatalisadores de PdCu/C 70:30 e 50:50 observa-se os mesmos picos de oxidação observados no PdCu/C 90:10, no entanto, com menores valores de corrente. Os elementos não-nobres têm baixa afinidade com o CO e, portanto, uma superfície enriquecida com Cu, provavelmente, terá uma baixa adsorção de CO, que justificaria as baixas correntes de oxidação.

Com relação aos eletrocatalisadores de PdNi/C observa-se que o início da oxidação do CO se dá sem potenciais mais negativos que para o Pd/C. Para os eletrocatalisadores de PdNi/C 90:10 e 70:30 observa-se um pico por volta de 0,75 V, enquanto que para a razão atômica 50:50 são identificados três picos de oxidação nos potenciais em torno de 0,43, 0,64 e 0,71 V, com valores de corrente bastante intensos. Esse resultado demonstra que os eletrocatalisadores de PdNi/C são altamente susceptíveis à adsorção de CO em meio alcalino e o Ni (ou NiO) atua como co-catalisador eficiente na oxidação de CO. Uma vez que a adsorção do CO não é desejável no cátodo, o PdNi/C pode ser considerado um eletrocatalisador pouco efetivo para ser utilizado como cátodo para célula a combustível alcalina de metanol direto.

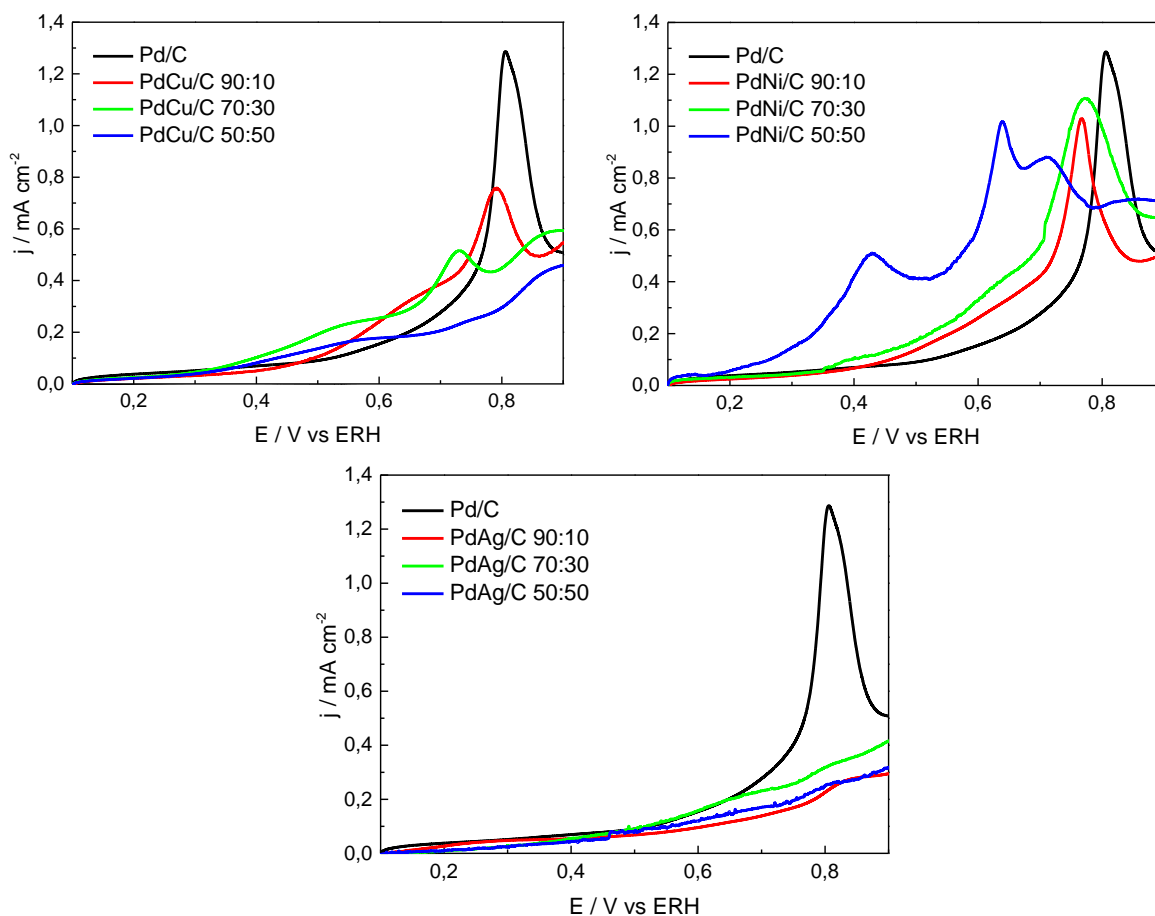


Figura 35 - Stripping de CO para os eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C em todas as composições estudadas. Solução de NaOH 0,1M e velocidade de varredura de 10mV s^{-1} .

Para os eletrocatalisadores de PdAg/C observa-se que não há qualquer pico relacionado à oxidação do CO, indicando uma baixa susceptibilidade de adsorção de CO nessas superfícies. Nesse contexto, os eletrocatalisadores de PdAg/C podem ser considerados eletrocatalisadores eficientes como cátodo tolerante ao metanol.

5.2.5 Tolerância ao metanol

Medidas de voltametria de varredura linear da RRO na ausência e presença de metanol foram realizadas com o objetivo de avaliar a tolerância ao álcool dos eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C. Essas medidas foram realizadas em solução de metanol 0,01M em NaOH 0,1M com uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , no intervalo de potencial entre 1,2 e 0,35 V.

As voltametrias foram realizadas com rotações entre 400 e 2500 rpm em eletrodo rotatório. Para que os eletrocatalisadores pudessem ser avaliados entre si os gráficos obtidos na rotação de 1600 rpm foram utilizados como padrão. Os valores de potencial de início da RRO na ausência e presença de metanol estão dispostos na Tabela 10.

Os voltamogramas de varredura linear da RRO na presença de metanol para Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C, para todas as composições, são apresentados na Figura 36. O Pd/C apresenta um potencial de início de RRO na ausência do metanol de $\sim 0,93$ V. Com a adição do metanol, o potencial de início da RRO se desloca ligeiramente para potenciais mais negativos, $\sim 0,919$ V. Por outro lado, o potencial de início da RRO dos eletrocatalisadores de PdCu/C não é deslocado, quando da adição de metanol, exceto para o PdCu/C 50:50, que apresenta um potencial de início da RRO em torno de 0,874 V em meio de metanol e 0,891 V na ausência de metanol. Um pico de oxidação, referente à oxidação do metanol, é observado no potencial de $\sim 0,57$ V para Pd/C, assim como para os eletrocatalisadores de PdCu/C 90:10 e 70:30. Contudo, o PdCu/C 50:50 não apresenta esse pico de oxidação de metanol no intervalo de potencial estudado. Esse dado está em concordância com o estudo de tolerância ao CO, que demonstra que superfícies ricas em Cu apresentam baixa susceptibilidade ao envenenamento por CO e, por consequência, ao metanol.

Em relação ao potencial de início da RRO na presença de metanol para os eletrocatalisadores de PdNi/C não se observa qualquer deslocamento quando comparados ao potencial na ausência de metanol. Todas as composições estudadas de PdNi/C apresentam perfis bastante parecidos, porém, para as composições com maior quantidade de níquel um pico de oxidação de metanol por volta de 0,55 V é observado. Assim como ocorre nos eletrocatalisadores de PdCu/C, o PdNi/C 50:50 não apresenta o pico de oxidação de metanol, indicando tolerância ao metanol. Entretanto, esse dado se contrapõe aos dados de tolerância ao CO, que mostram uma alta adsorção do PdNi/C ao monóxido de carbono.

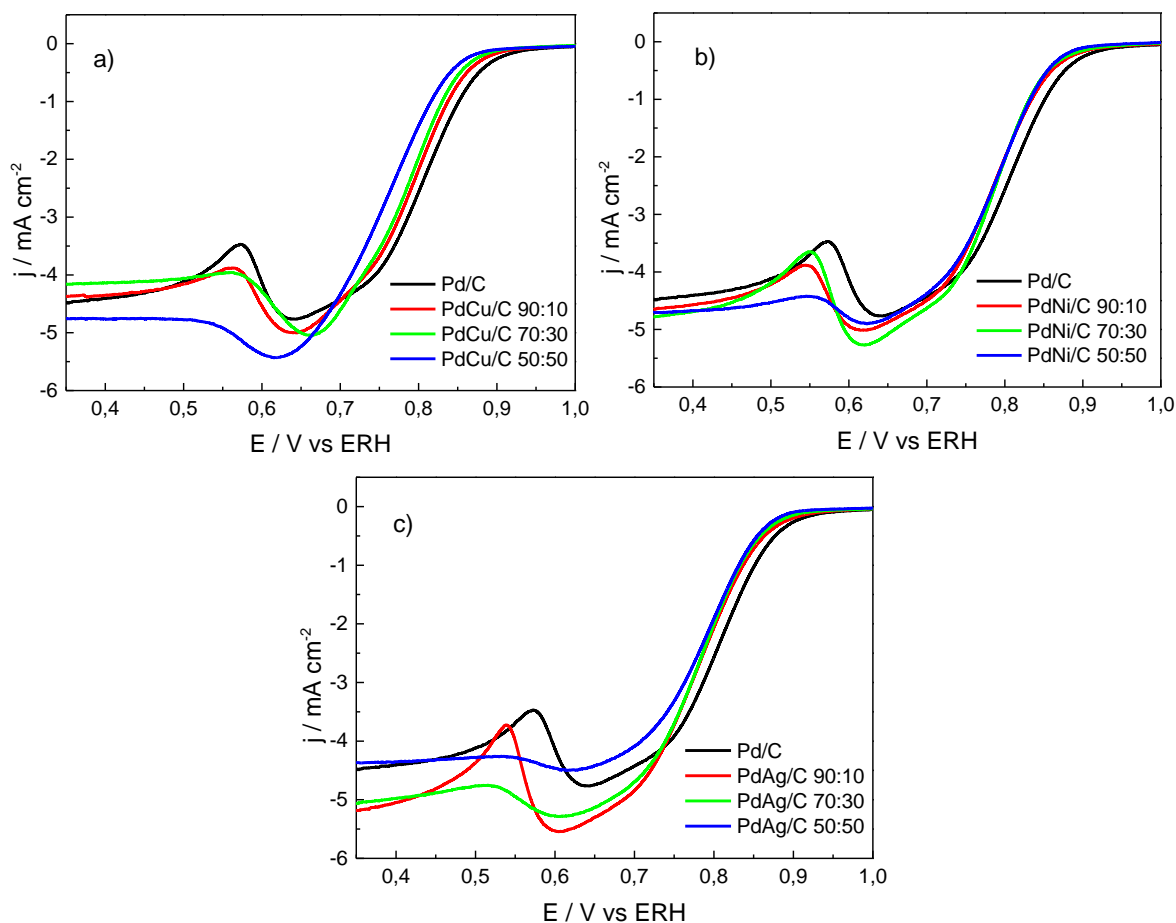


Figura 36 - Varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores de Pd/C, a) PdCu/C, b) PdNi/C e c) PdAg/C em todas as razões estudadas, em solução 0,01M de metanol em NaOH 0,1M, saturados em O_2 em 1600rpm.

Para os eletrocatalisadores de PdAg/C nenhum deslocamento no potencial de início da RRO é observado, na ausência e presença de metanol, para nenhuma das composições estudadas. Um pico relativo à oxidação de metanol é observado em torno de 0,54 V para o eletrocatalisador de PdAg/C 90:10, porém para as demais composições, as correntes referentes à oxidação de metanol são negligenciáveis. Dados de stripping de CO mostraram que os eletrocatalisadores de PdAg/C tem baixa susceptibilidade ao envenenamento superficial por CO, o que justificaria a tolerância ao metanol encontrada nesses catalisadores, e está em boa concordância com dados da literatura. [117,118].

Tabela 10 - Tabela com valores dos potenciais de início da RRO (E_{RRO}) em sistemas na ausência e presença de metanol para eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C.

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>E_{RRO} (ausência de metanol)</i>	<i>E_{RRO} (presença de metanol)</i>
	<i>mV</i>	<i>mV</i>
Pd/C	930	919
PdCu/C 90:10	898	898
PdCu/C 70:30	893	893
PdCu/C 50:50	891	874
PdNi/C 90:10	912	912
PdNi/C 70:30	909	909
PdNi/C 50:50	905	905
PdAg/C 90:10	883	883
PdAg/C 70:30	877	877
PdAg/C 50:50	900	900

5.2.6 Tolerância ao etanol

Voltametrias de varredura linear da RRO foram realizadas na presença de etanol para verificar a tolerância dos eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C ao álcool. Foi utilizada uma solução 0,01M de etanol em NaOH 0,1M com uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , no intervalo de potencial entre 1,2 e 0,35 V. As voltametrias foram realizadas com rotações entre 400 e 2500 rpm num eletrodo rotatório. Para que os eletrocatalisadores pudessem ser avaliados entre si os gráficos obtidos na rotação de 1600 rpm foram utilizados como padrão.

Na Figura 37 são apresentados os voltamogramas de varredura linear da RRO dos eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C na presença de etanol. Os valores de potencial de início da RRO, na ausência e presença de etanol são mostrados na Tabela 11.

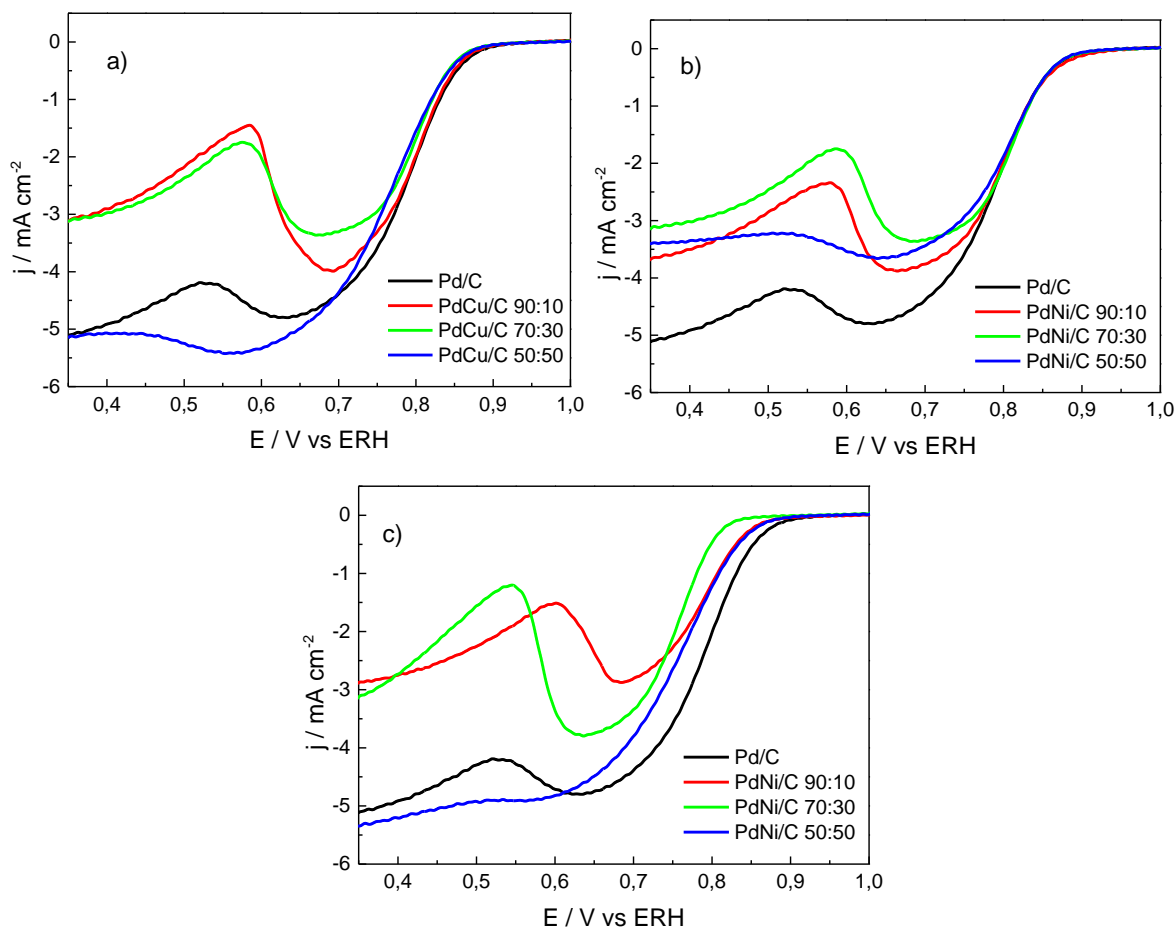


Figura 37 - Varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores de Pd/C, a) PdCu/C, b) PdNi/C e c) PdAg/C em todas as razões estudadas, em solução 0,01M de etanol em NaOH 0,1M, saturados em O₂ em 1600rpm.

O Pd/C mostra um deslocamento do potencial de início da RRO, na presença de etanol, para valores mais negativos (~30 mV). Em contrapartida, para os eletrocatalisadores de PdCu/C esse deslocamento não é observado. O Pd/C, assim como o PdCu/C 90:10 e 70:30, apresenta um pico de oxidação de etanol bem definido, na região de potenciais de 0,5 a 0,65 V, enquanto que para o PdCu/C 50:50 esse pico não é observado. Esse resultado mostra uma tendência de tolerância ao álcool dos eletrocatalisadores ricos em elementos não-nobres quando eletrodos ativos para a RRO.

Os eletrocatalisadores de PdNi/C (Figura 37b) apresentam um ligeiro deslocamento do potencial da RRO para potenciais negativos, quando da adição de etanol ao meio. Esses deslocamentos de potencial de RRO indicam uma

competição nos processos de adsorção de O_2 e o álcool, que interfere diretamente na RRO. Com relação à oxidação de etanol os eletrocatalisadores de PdNi/C 90:10 e 70:30 apresentam um pico de oxidação por volta de 0,57 V, indicando que eles são pouco efetivos como tolerantes ao etanol durante a RRO. Esses dados corroboram com a literatura que demonstra que os eletrocatalisadores baseados em Ni são bastante efetivos para a oxidação de álcoois e, portanto, pouco tolerantes ao etanol quando aplicados como cátodos. O mesmo comportamento não é observado para o PdNi/C 50:50, que não apresenta pico associado a oxidação de etanol.

Tabela 11 - Tabela com valores dos potenciais de início da RRO (E_{RRO}) em sistemas na ausência e presença de etanol para eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C.

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>E_{RRO} (ausência de etanol)</i>	<i>E_{RRO} (presença de etanol)</i>
	<i>mV</i>	<i>mV</i>
Pd/C	930	900
PdCu/C 90:10	898	898
PdCu/C 70:30	893	893
PdCu/C 50:50	891	891
PdNi/C 90:10	912	900
PdNi/C 70:30	909	900
PdNi/C 50:50	905	900
PdAg/C 90:10	883	879
PdAg/C 70:30	877	827
PdAg/C 50:50	900	879

Nos eletrocatalisadores de PdAg/C observa-se um deslocamento de potencial de início da RRO para valores mais negativos, quando na presença de etanol. Esse deslocamento é maior para o PdAg/C 70:30, ~ 50 mV, indicando que o etanol interfere significativamente no mecanismo da RRO. Além disso, esses eletrocatalisadores apresentam o pico de oxidação de etanol bastante intenso, resultante de uma baixa tolerância ao álcool.

5.3 Medidas de Polarização em Células a Combustível Unitárias

Nesta seção serão apresentadas medidas de polarização, em estado estacionário, de células a combustível unitárias alimentadas com metanol e etanol no ânodo e O₂ em cátodos de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C. Para a confecção dos eletrodos a carga de eletrocatalisador utilizada foi de 1mg_{cat} cm⁻² para todos os eletrocatalisadores estudados, independentemente de sua composição.

Os parâmetros de concentração de NaOH, metanol e etanol, além da temperatura da célula e fluxo do álcool, foram previamente avaliados com o objetivo de minimizar as perdas operacionais. Os valores encontrados para essas variáveis foram: NaOH 6M, metanol 1M, etanol 1M, fluxo de 1mL min⁻¹ e temperatura de 60°C. Portanto, essas foram as condições ótimas encontradas para os testes em célula a combustível alcalina de metanol/etanol direto.

Como citado anteriormente, utilizou-se membranas de Nafion-Na⁺ com alimentação contínua do combustível em solução alcalina. Nesse sentido, a membrana de Nafion atua somente como uma barreira física ao *crossover* de combustível e oxidante e a solução de NaOH, proveniente da alimentação do combustível, atua como eletrólito de suporte.

5.3.1 Medidas em Células a Combustível Unitárias e tolerância ao metanol

Os testes de voltametria de varredura linear demonstraram que para todos os eletrocatalisadores estudados a composição 50:50 foi a que apresentou maior tolerância ao metanol durante a RRO. Portanto, essa foi a composição escolhida para ser utilizada no cátodo para os testes em célula a combustível alcalina de metanol direto.

Na Figura 38 são apresentadas as curvas de polarização, e respectivas curvas de densidade de potência, dos cátodos de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C, obtidas em células a combustível unitárias, alimentadas com metanol e O₂ no ânodo e cátodo, respectivamente. As curvas de polarização mostram que dois sobrepotenciais predominam na acentuada perda de desempenho, quando comparadas à PEMFC, por exemplo, a saber: i) efeito de *crossover* (potencial misto) e ii) sobrepotencial de ativação.

O efeito de *crossover* é dado, basicamente, pela permeabilidade da membrana de trocadora. As membranas de Nafion são altamente permeáveis a álcoois, tais como metanol e etanol, o que justificaria esse elevado valor de sobrepotencial. No entanto, o sobrepotencial causado pelo *crossover*, ou mais precisamente, o sobrepotencial gerado pela competição da reação de oxidação do álcool e a RRO pode ser minimizado com o emprego de cátodos tolerantes ao álcool.

O sobrepotencial de ativação de decorre da lenta cinética da etapa determinante de velocidade. Em células a combustível de baixa temperatura alimentadas com H_2/O_2 , a etapa determinante de velocidade é a RRO. Em células a combustível de álcool direto, a oxidação do álcool passa a ser a etapa determinante da velocidade.

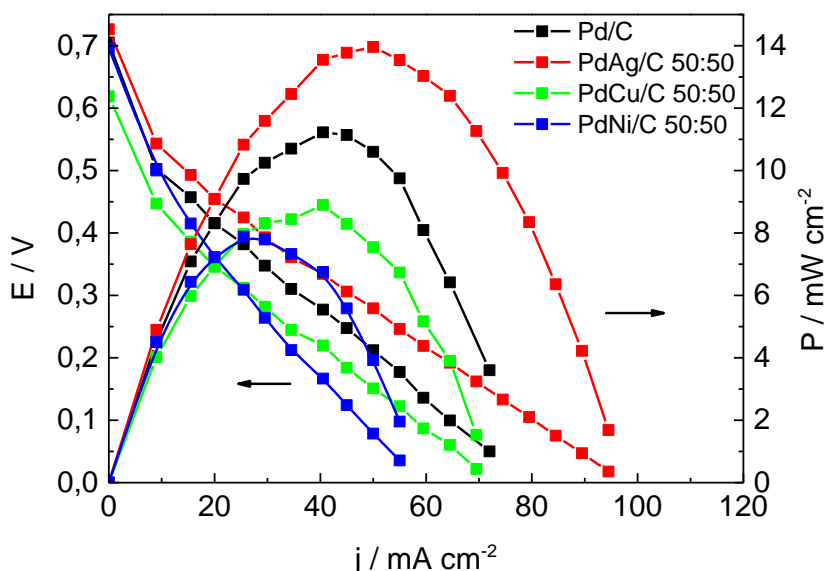


Figura 38 - Curva de polarização para solução de metanol 1M em NaOH 6M. Anodo com Pt/C comercial e catodo com Pd/C, PdCu/C, PdAg/C e PdNi/C na composição 50:50 produzidos pelo método de aquecimento por micro-ondas. Carga de catalisador de 1 mg cm^{-2} . $T_{\text{cel}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{MetOH}} = \text{ambiente}$, $T_{\text{O}_2} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, pressão_{MetOH} = 1bar, pressão_{O₂} = 1 bar.

Todos os eletrocatalisadores estudados demonstram um elevado sobrepotencial por efeito de *crossover*, sendo que o PdAg/C apresentou maior potencial de circuito aberto ($E_{\text{ocv}} = 0,73 \text{ V}$). Considerando que os ânodos das células estudadas bem como a membrana de Nafion utilizada foram os mesmos,

pode-se concluir que as mudanças no perfil de polarização e/ou desempenho são dadas, restritamente pelo cátodo. Neste contexto o eletrocatalisador de PdAg/C apresenta maior tolerância ao metanol dentre os eletrocatalisadores estudados. Esse resultado corrobora com os dados de varredura linear para os eletrocatalisadores de PdAg/C, que mostraram baixa susceptibilidade de adsorção de metanol. A maior tolerância ao metanol de PdAg/C, refletiu também, em desempenho, sendo esse eletrocatalisador o que apresentou a maior densidade de potência (14 mW cm^{-2}). O eletrocatalisador de PdNi/C apesar de não ter apresentado o menor potencial de circuito aberto, dentre os eletrocatalisadores estudados, foi o que apresentou o menor valor de densidade de potência (8 mW cm^{-2}), como observado na Tabela 12.

Tabela 12 -Valores de potencial de circuito aberto e densidade de potência máxima em célula a combustível alcalina de metanol direto para eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C.

Eletrocatalisador	E_{ocv} mV	Densidade de potência_{max} mW cm⁻²
Pd/C	705	11
PdCu/C	620	9
PdNi/C	700	8
PdAg/C	720	14

Alguns estudos utilizando PdNi/C como ânodo em células a combustível de metanol direto, mostraram boa atividade do PdNi/C para oxidação do metanol. Esse comportamento explicaria o baixo desempenho deste catalisador como cátodo na presença de metanol, dado pela competição entre a redução de oxigênio e a oxidação do metanol [22]. Em contrapartida o bom desempenho para o eletrocatalisador PdAg/C era esperado, uma vez que alguns estudos demonstraram que o uso da Ag com um segundo metal ou até mesmo sozinha, tem apresentado bons resultados quanto à redução de oxigênio na presença de metanol [86,118,119]. Fazendo uma comparação com os dados de stripping vemos que o eletrocatalisador que apresentou maior densidade de potência foi o que não apresentou qualquer pico relacionado à oxidação do CO.

5.3.2 Medidas em Células a Combustível Unitárias e tolerância ao etanol

Previamente aos testes com cátodos, foram testados materiais de ânodo mais efetivos para oxidação de etanol em meio alcalino. Os materiais testados foram Pt/C, PtRu/C e PtSn/C, para ver qual apresentava melhor desempenho em meio alcalino para a oxidação de etanol. Para essa medida, o eletrocatalisador PdAg/C 50:50 foi utilizado como cátodo.

As curvas de polarização e respectivas curvas de densidade de potência dos ânodos baseados em eletrocatalisadores comerciais de Pt/C, PtRu/C (20% em massa, 80:20, Basf, $1\text{mg}_{\text{catalisador}}\text{ cm}^{-2}$) e PtSn/C (20% em massa, 70:30, Basf, $1\text{mg}_{\text{catalisador}}\text{ cm}^{-2}$) são apresentadas na Figura 39.

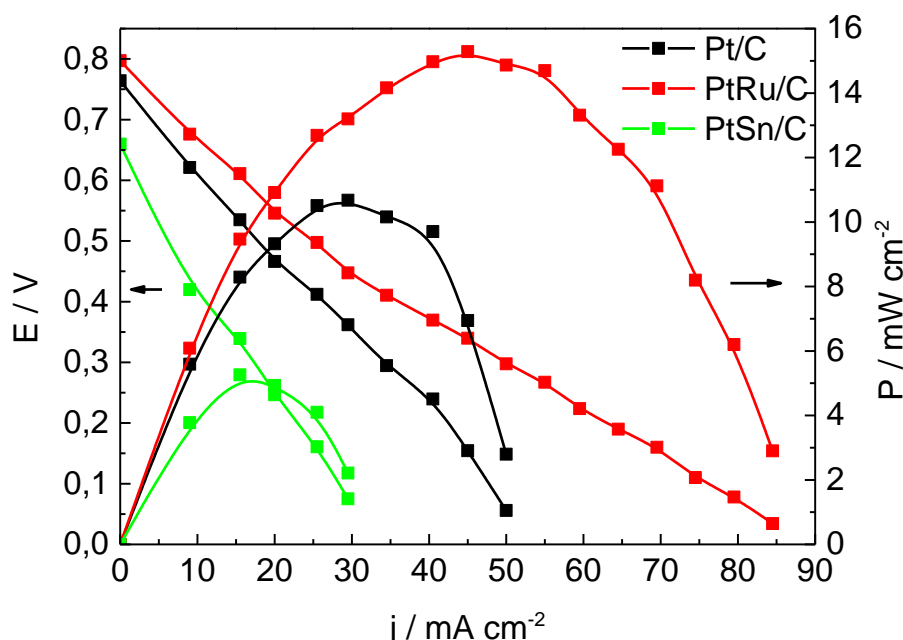


Figura 39 - Curva de polarização para solução de etanol 1M em NaOH 1M. Catodo com Pd/Ag/C 50:50, produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas e ânodo com diferentes tipos de catalisadores comerciais: Pt/C, PtSn/C e PtRu/C. Carga de catalisador de 1mg cm^{-2} . $T_{\text{cel}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{EtOH}} = \text{ambiente}$, $T_{\text{O}_2} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressão_{EtOH} = 1bar, pressão_{O₂} = 1 bar.

As curvas de polarização mostram que o eletrocatalisador PtRu/C é mais efetivo para a reação de oxidação de etanol em meio alcalino, seguido de Pt/C e PtSn/C, sendo os valores de densidade de potência observados de 15 mW cm^{-2} para o PtRu/C, $10,5\text{ mW cm}^{-2}$ para Pt/C e 5 mW cm^{-2} para PtSn/C. Com base nesses resultados o PtRu/C foi empregado como ânodo nos estudos de

polarização de cátodos de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C. O potencial de circuito aberto e valores máximos de densidade de potência para cada catalisador estudados podem ser melhor visualizados na Tabela 13.

Na Figura 40 são apresentadas as curvas de polarização e respectivas curvas de densidade de potência da célula unitária dos electrocatalisadores de Pd/C e PdCu/C nas proporções 90:10, 70:30 e 50:50. O PdCu/C 70:30 possui maior potencial de circuito aberto ($\sim 0,83$ V) e de densidade de potência (~ 20 mW cm^{-2}) quando comparado ao Pd/C e às outras composições de PdCu/C estudadas. Apesar da melhora do sistema com a adição de cobre, percebe-se que existe uma quantidade limite, uma vez que a composição de PdCu/C 50:50 apresenta densidade de potência em torno de 12 mW cm^{-2} , valor inferior ao encontrado para o electrocatalisador de PdCu/C 70:30. Gobal e colaboradores já haviam demonstrado que a adição de cobre ao Pd só se mostrou efetiva em composição com um máximo de 25% de cobre, uma vez que, acima disso ele tornava um material mais suscetível ao envenenamento por etanol durante a RRO [120].

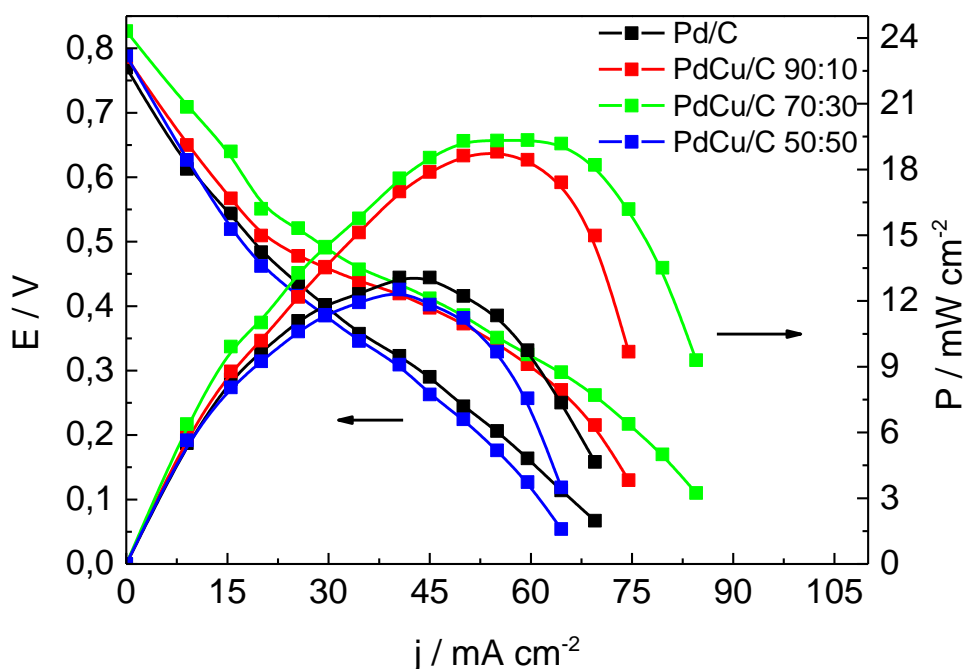


Figura 40 - Curva de polarização para solução de etanol 1M em NaOH 1M. Catodo com Pd/C e PdCu/C produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas e ânodo com PtRu/C comercial. Carga de catalisador de 1 mg cm^{-2} . $T_{\text{cel}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{EtOH}} = \text{ambiente}$, $T_{\text{O}_2} = 60^\circ\text{C}$, pressão $_{\text{EtOH}} = 1 \text{ bar}$, pressão $_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.

Na Figura 41 são mostradas as curvas de polarização e respectivas curvas de densidade de potência dos eletrocatalisadores de PdNi/C nas razões atômicas 90:10, 70:30 e 50:50. As curvas de polarização de cátodos de Pd/C foram adicionadas para efeito de comparação. Todas as composições de PdNi/C, apresentaram melhor desempenho quando comparados ao eletrocatalisador de Pd/C. O PdNi/C 70:30 foi o que apresentou maior densidade de potência, em torno de 30 mW cm^{-2} , cerca de três vezes maior que a densidade de potência obtida pelo Pd/C. Entretanto, este estudo sugere a existência de um limite da quantidade de níquel no bimetálico para obtenção de um bom desempenho em célula, uma vez que, para o eletrocatalisador de PdNi/C 50:50 observa-se uma queda significativa no desempenho do catalisador.

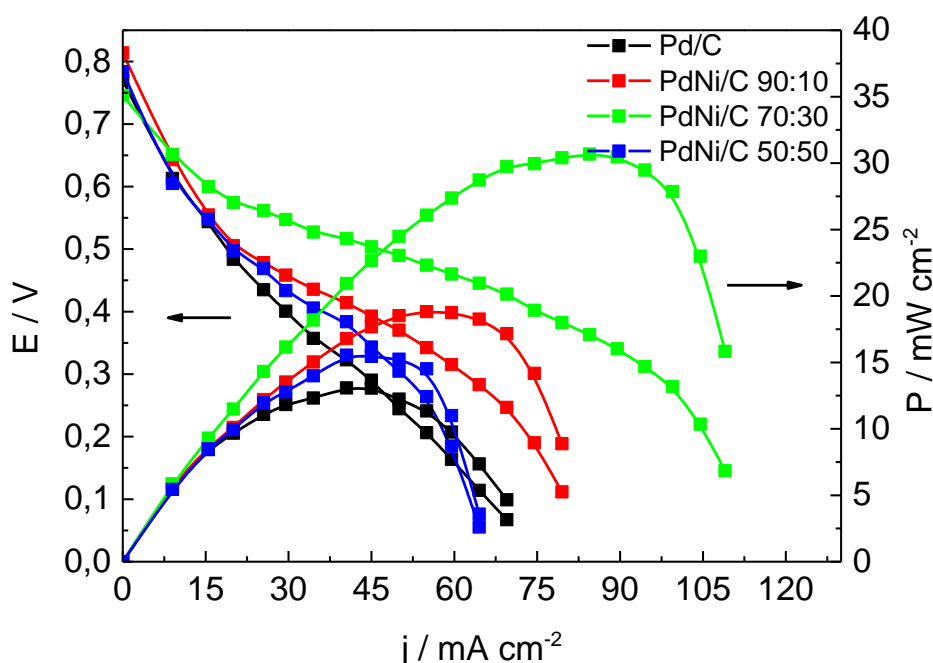


Figura 41 - Curva de polarização para solução de etanol 1M em NaOH 1M. Catodo com Pd/C e PdNi/C produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas e ânodo com PtRu/C comercial. Carga de catalisador de 1 mg cm^{-2} . $T_{\text{cel}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{EtOH}} = \text{ambiente}$, $T_{\text{O}_2} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, pressão_{EtOH} = 1bar, pressão_{O₂} = 1 bar.

Estudos relacionados ao níquel em meio alcalino mostram que ele quando produzido em baixas temperaturas, geralmente forma óxido-hidróxido instáveis que lixiviam facilmente. Em contraste, resultados de XPS desse trabalho mostram formação de fases segregadas de Pd e Ni, que na superfície encontra-

se na forma de NiO, uma fase estável do Ni, que provavelmente apresenta atividade à RRO.

A Figura 42 apresenta as curvas de polarização e respectivas curvas de densidade de potência dos eletrocatalisadores de PdAg/C nas proporções 90:10, 70:30 e 50:50, além do Pd/C para efeito de comparação. O potencial de circuito aberto é praticamente o mesmo para todas as composições estudadas, porém os bimetálicos apresentam melhor desempenho que o eletrocatalisador de Pd/C para a redução de oxigênio na presença de etanol.

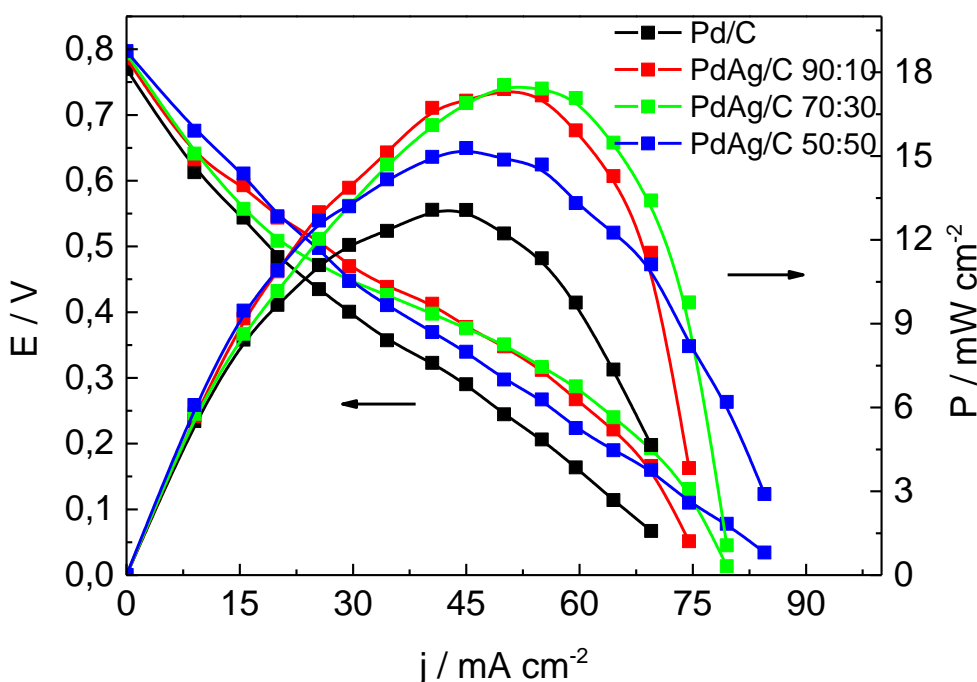


Figura 42 - Curva de polarização para solução de etanol 1M em NaOH 1M. Catodo com Pd/C e PdCu/C produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas e ânodo com PtRu/C comercial. Carga de catalisador de 1 mg cm^{-2} . $T_{\text{cel}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{EtOH}} = \text{ambiente}$, $T_{\text{O}_2} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressão_{EtOH} = 1bar, pressão_{O₂} = 1 bar.

Para as composições de PdAg/C 90:10 e 70:30 o perfil de polarização e desempenhos são similares, apresentando valores de densidade de potencial por volta de 17 mW cm^{-2} . Já para o eletrocatalisador de PdAg/C 50:50 observa-se uma ligeira perda de desempenho (15 mW cm^{-2}), quando comparada às demais composições.

Tabela 13 -Valores de potencial de circuito aberto e densidade de potência máxima em célula a combustível alcalina de etanol direto para eletrocatalisadores de Pd/C, PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C.

Eletrocatalisador	E_{ocv} mV	Densidade de potência_{max} mW cm⁻²
<i>Pd/C</i>	770	13
<i>PdCu/C 90:10</i>	790	19
<i>PdCu/C 70:30</i>	830	19
<i>PdCu/C 50:50</i>	790	13
<i>PdNi/C 90:10</i>	810	19
<i>PdNi/C 70:30</i>	745	30
<i>PdNi/C 50:50</i>	780	15
<i>PdAg/C 90:10</i>	790	17
<i>PdAg/C 70:30</i>	790	17
<i>PdAg/C 50:50</i>	800	15

Na Figura 43 são apresentados os gráficos de curvas de polarização e respectivas densidades de potências comparativas do Pd/C e dos bimetálicos de PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C na composição de 70:30, que foi a proporção que apresentou melhores resultados em célula unitária.

É possível notar que os eletrocatalisadores bimetálicos apresentam melhor desempenho eletrocatalítico para a RRO na presença de etanol que o Pd/C. Dentre os materiais estudados, o PdNi/C foi o eletrocatalisador que apresentou melhor densidade de potência (30 mW cm⁻²), o que representa um aumento de ~200% com relação ao Pd/C. Como citado anteriormente, o bom desempenho se deve à maior atividade para a RRO juntamente como maior tolerância ao etanol.

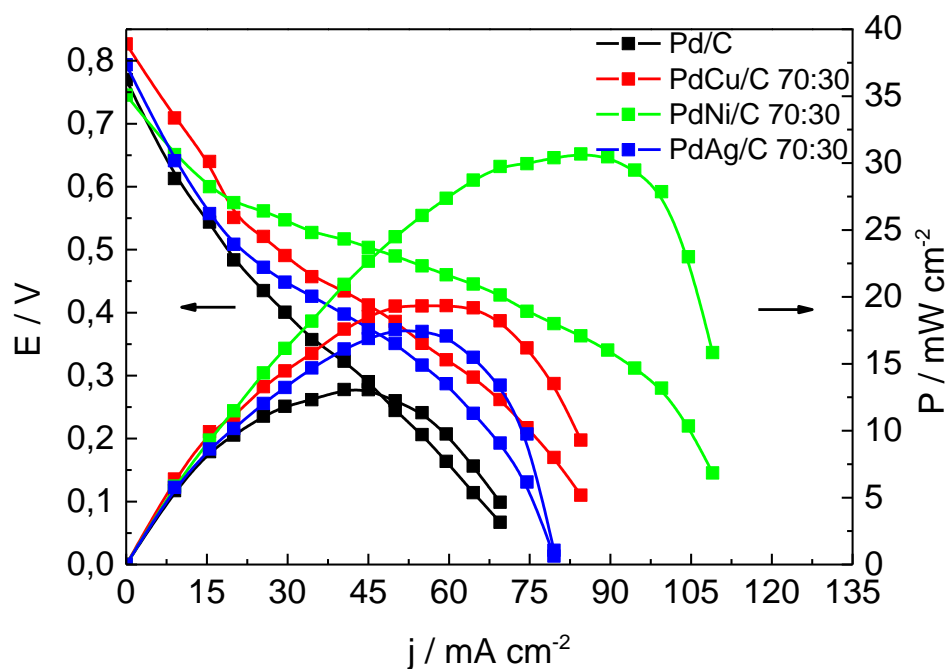


Figura 43 - Curva de polarização para solução de etanol 1M em NaOH 1M. Catodo com Pd/C e PdCu/C produzido pelo método de aquecimento por micro-ondas e ânodo com PtRu/C comercial. Carga de catalisador de 1mg cm^{-2} . $T_{\text{cel}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{EtOH}} = \text{ambiente}$, $T_{\text{O}_2} = 60^\circ\text{C}$, pressão $_{\text{EtOH}} = 1 \text{bar}$, pressão $_{\text{O}_2} = 1 \text{bar}$.

6. CONCLUSÕES

O método de aquecimento por micro-ondas se mostrou efetivo para a produção dos eletrocatalisadores, produzindo materiais com tamanho de partícula em torno de 4nm.

A análise de XPS demonstrou que para todas as composições estudadas houve a formação de fase óxida.

Os testes de RRDE demonstraram que todos os eletrocatalisadores produzidos reduzem o oxigênio via mecanismo 4 elétrons.

Todos os eletrocatalisadores submetidos ao teste de estabilidade se demonstraram estáveis após os 1000 ciclos voltamétricos.

Observa-se que para os eletrocatalisadores de PdCu/C, PdNi/C e PdAg/C a razão atômica 50:50, foi a que demonstrou maior tolerância tanto com relação ao metanol quanto ao etanol diante da RRO.

Nas medidas em célula a combustível alcalina de metanol direto os eletrocatalisadores de PdAg/C 50:50 apresentam maior tolerância ao metanol, com densidade de potência em torno de 14mW cm^{-2} .

Com relação às medidas em célula a combustível alcalina de etanol direto o eletrocatalisador que apresentou melhor desempenho foi o PdNi/C 70:30, com densidade de potência em torno de 30 mW cm^{-2} .

TRABALHOS FUTUROS

- Realizar medidas em célula a combustível de metanol direto com os eletrocatalisadores de PdAg/C, PdNi/C e PdCu/C nas razões 90:10 e 70:30 a fim de comparar os resultados com as medidas já realizadas.

- Realizar medidas em célula a combustível unitária de etanol direto utilizando o PdNi/C 70:30 como cátodo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]HAMADA, Y., NAKAMURA, M., KUBOTA, H., OCHIFUJI, K., MURASE, M., GOTO, R. Field performance of a polymer electrolyte fuel cell for a residential energy system. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***. v. 9, p. 345, 2004.
- [2]SATTLER, G. Fuel Cells going on board. ***Journal of Power Sources***, v.86, p. 61, 2000.
- [3]APPLEBY, A. J. The electrochemical engine for vehicles. ***Scientific American***, v. 281, p. 58, 1999.
- [4]CHARNAH, A. J. Fuel Cell drives for road vehicles. ***Journal of Power Sources***, v. 86 p. 130, 2000.
- [5]RASTLER, D. Challenges for fuel cells as stationary power source in the evolving energy enterprise. ***Journal of Power Sources***, v. 86, p. 34, 2000.
- [6]LINARDI, M., Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível, Ed ArtLiber, 1ª edição, 2010.
- [7]LARMINIE, J.; DICKS, A., ***Fuel Cell System Explained 2nd Edition***, cap. 5, p. 141, 2003.
- [8]TICIANELI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações, Edusp, 2005
- [9]LI, X.; POPOV, B. N.; KAWAHARA, T.; YANAGI, H., Non-precisous metal catalysts synthesized form precursor of carbon, nitrogen and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells. ***Journal of Power Sources***, v. 196, p. 1717, 2011.
- [10]OHYAMA, J.; SATO, T.; SATSUMA, A., High performance of Ru nanoparticles supported on carbon for anode electrocatalyst of alkaline anion exchange membrane fuel cell. ***Journal of Power Sources***, v. 225, p. 311, 2013.
- [11]BO, X.; ZHANG, Y.; LI, M.; NSABIMANA, A.; GUO, L., NiCo₂O₄ spinel/ordered mesoporous carbons as noble-metal free electrocatalysts for oxygen reduction reaction and the influence of structure of catalyst support on the electrochemical activity of NiCo₂O₄. ***Journal of Power Sources***, v. 288, p. 1, 2015.
- [12]LEE, K.; AHMED, M. S.; JEON, S., Electrochemical deposition of silver on manganese dioxide coated reduced graphene oxide for enhanced oxygen reduction reaction. ***Journal of Power Sources***, v. 288, p. 261, 2015.

[13]QUEIROZ, A. C.; LIMA, F. H. B., Electrocatalytic activity and stability of Co and Mn-based oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 707, p. 142, 2013.

[14]YANG, Z.; WU, J.; ZHENG, X.; WANG, Z. ; YANG, R., Enhanced catalytic activity for the oxygen reduction reaction with co-doping of phosphorus and iron in carbon. **Journal of Power Sources**, p. 277, v. 161, 2015.

[15]<http://filoquimica.blogspot.com.br/p/fuvest.html>

[16]LIU, L.; TONG, C.; HE, Y.; ZHAO, Y.; LÚ, C., Enhanced properties of quaternized graphenes reinforced polysulfone based composite anion exchange membranes for alkaline fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 487, p. 99, 2015.

[17]LAI, A. N.; WANG, L. S.; LIN, C. X.; ZHUO, Y. Z.; ZHANG, Q. G.; ZHU, A. M., Benzylmethyl-containing poly(arylene ether nitrile) as anion exchange membranes for alkaline fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 481, p. 9, 2015.

[18]ABUIN, G. C.; FRANCESCHINI, E. A.; NONJOLA, P.; MATHE, M. K.; MODIBEDI, M.; CORTI, H. R., A high selectivity quaternized polysulfone membrane for alkaline direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 279, p. 450, 2015.

[19]LIN, X.; LIU, Y.; POYNTON, S. D.; ONG, A. L.; VARCOE, J. R.; WU, L.; LI, Y.; LIANG, X.; LI, Q.; XU, T., Cross-linked anion exchange membranes for alkaline fuel cells synthesized using a solvent free strategy. **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 259, 2013.

[20]KIM, J.; MOMMA, T.; OSADA, T., Cell performance of Pd-Sn catalyst in passive direct methanol alkaline fuel cell using anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, p. 189, v. 999, 2009.

[21]SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; LI, Y. S., Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, p. 195, v. 1001, 2010.

[22]KANNAN, R.; KARUNAKARAN, K.; VASANTHKUMAR, S., PdNi-coated manganite nanorods as catalyst for electrooxidation of methanol in alkaline medium. **Application Nanoscience**, v. 2, p. 149, 2012.

[23]ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R., Alkaline direct alcohol fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3431, 2010.

[24]ZHANG, Z.; XIN, L.; SUN, K.; LI, W., Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 12686, 2011.

[25]GHOURI, Z. K.; BARAKAT, N. A. M.; PARK, M.; KIM, B-S.; KIM, H. Y., Synthesis and characterization of Co/SrCO₃ nanorods-decorated carbon nanotubes as novel electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline medium. *Ceramics International*, v. 41, p. 6575, 2015.

[26]VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T., Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells. *Fuel Cells*, v. 5, p. 187, 2005.

[27]DYER, C. K.; MOSELEY, P. T.; OGUMI, Z.; RAND, D. A. J.; SCROSATI, B., *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Newnes, 2013.

[28]YU, E. H.; SCOTT, K., Developmente of direct methanol alkaline fuel cells using anion exchange membranes. *Journal of Power Sources*, v. 37, p. 248, 2004.

[29]COHEN, J. L.; VOLPE, D. J.; ABRUÑA, H. D., Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, p. 49, 2007.

[30]YAMAMOTO M.; TOI K., (assigned to Tokuyama Soda KK) JP Patent 61192311 (1986).

[31]GUILLAUME C., ALI A.,FRÉDÉRIC B., BRUNO A., Polymeric materials as anion exchange membranes for alkaline fuel cells. *Progress in Polymer Science*, v. 36, p. 1521, 2011.

[32]BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIKARAS, P., PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 43, p. 119, 2013.

[33]HERMAN H., SLADE R. C. T.,VARCOE J.R. The radiation-grafting of vinybenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes: optimization of the experimental conditions and characterization. *Journal of membrane Science*, v. 218, p. 147, 2003.

[34]DUAN, Q.; GE, S.; WANG, C-Y., Water uptake, ionic conductivity and swelling properties of anion-exchange membrane. *Journal of Power Sources*, v. 243, p. 773, 2013.

[35]VARCOE, J. R.; ATANASSOV, P.;DEKEL, D. R.; HERRING, A. M.; HICKNER, M. A.; KOHL, P. A.; KUCERNAK, A. R.; MUSTAIN, W. E.; NIJMEIJER, K.;

SCOTT, K.; XU, T.; ZHUANG, L., Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems., *Energy & Environmental Science*, v. 7., p. 3135, 2014.

[36]SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; ARENZ, M.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; JR., Oxygen electrocatalysis in alkaline electrolyte: Pt(hkl), Au(hkl) and the effect of Pd-modification. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3765, 2002.

[37]HE, Q.; YANG, X.; HE, R.; BUENO-LÓPEZ, A.; MILLER, H.; REN, X.; YANG, W.; KOEL, B. E., Electrochemical and spectroscopic study of novel Cu and Fe-based catalysts for oxygen reduction in alkaline media. *Journal of Power Sources*, v. 213, p. 169, 2012.

[38]RASCIO, D. C.; DE SOUZA, R.F.B.; NETO, E.T.; SUFFREDINI, H.B.; SANTOS, M.C.; CALEGARO, M.L. Reaproveitamento de óxidos de manganês de pilhas descartadas para eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em meio básico. *Química Nova*, v. 33, n. 3, 2010.

[39]YEAGER, E., Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochimica Acta*, v. 29, p. 152, 1984.

[40]CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O'M.; YEAGER, E.; KHAN, S. U. M.; WHITE, R. E.. Comprehensive treatise of electrochemistry. *New Yor: Plenum Press*, v. 7, p. 301, 1983.

[41]JAKSIC, J. M.; RISTIC, N. M.; KRSTAJIC, N. V.; JAKSIC, M. M., Electrocatalysis for hydrogen electrode reactions in the light of fermi dynamics and structural bonding FACTORS—I. individual electrocatalytic properties of transition metals *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 23, p. 1121, 1998.

[42] MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N., Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring DiskPt(hkl) Studies. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 100, p. 6715, 1996.

[43]SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; ARENZ, A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N., Oxygen electrocatalysis in alkaline electrolyte: Pt(hkl), Au(hkl) and the effect of Pd-modification. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3765, 2002.

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

[45]CHATENET, M.; GENIES-BULTEL, L.; AUROUSSEAU, M.; DURAND, R.; ANDOLFATTO, F., Oxygen reduction on silver catalysts in solutions containing various concentrations of sodium hydroxide – comparison with platinum. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 32, p. 1131, 2002.

[46]CALEGARO, M. L.; LIMA, F. H. B.; TICIANELLI, E. A., Oxygen reduction reaction on nanosized manganese oxide particles dispersed on carbon in alkaline solutions. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 735, 2006.

[47]SUN, F.; ZHANG, G.; XU, Y.; CHANG, Z.; WAN, P.; LI, Y.; SUN, X., Promoted Oxygen Reduction Activity of Ag/Reduced Graphene Oxide by Incorporated CoOx. **Electrochimica Acta**, v. 132, p. 136, 2014.

[48]ZHANG, W.; CHEN, J.; SWIEGERS, G. F.; MA, Z-F.; WALLACE, G. G., Microwave-assisted synthesis of Pt/CNT nanocomposite electrocatalysts for PEM fuel cells, **Nanoscale**, v. 2, p. 282, 2010.

[49]HSIEH, C-T.; CHEN, W-Y.; CHEN, I-L.; ROY, A. K., Deposition and activity stability of Pt-Co catalysts on carbon nanotube-based electrodes prepared by microwave-assisted synthesis. **Journal of Power Sources**, v. 199, p. 94, 2012.

[50]HSIEH, C-T.; HUNG, W-M.; CHEN, W-Y.; LIN, J-Y., Microwave-assisted polyol synthesis of Pt-Zn electrocatalysts on carbon nanotube electrodes for methanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 2765, 2011.

[51]ALMEIDA, T. S.; PALMA, L. M.; LEONELLO, P. H.; MORAIS, C.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R., An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 215, p. 53, 2012.

[52]TSUJI, M.; HASHIMOTO, M.; NISHIZAWA, Y.; KUBOKAWA, M.; TSUJI, T., Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution, **Chemistry European Journal**, v. 11, p. 440, 2005.

[53]BÖNNEMANN, H.; RICHARDS, R., Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces, *Marcel Dekker, Inc*, 1st edition, chapter 10, 2003.

[54]HAYES, B. L., Microwave Synthesis, Chemistry at the Speed of Light, 2002.

[55]HORIKOSHI, S.; SERPONI, N., Microwaves in Nanoparticle Synthesis - Fundamentals and Applications, 2011.

[56]WAN, Y.; CREBER, K. A. M.; PEPPEY, B.; BUI, V. T., Ionic conductivity of chitosan membranes. **Polymer**, v. 44, p. 1057, 2003.

[57]GARCÍA-CRUZ, L.; CASADO-COTERILLO, C.; INIESTA, J.; MONTIEL, V.; IRABIEN, A., Preparation and characterization of novel chitosana-based mixed matrix membranes resistant in alkaline media. **Applied Polymer**, v.2, p. 34, 2015.

[58]SONG, F.; FU, Y.; GAO, Y.; LI, J.; QIAO, J.; ZHOU, X-D.; LIU, X., Novel Alkaline Anion-exchange Membranes Based on Chitosan/Ethenylmethylimidazoliumchloride Polymer with Ethenylpyrrolidone

Composites for Low Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, v. p. 2015.

[59] YANG, C.; WANG, S.; MA, W.; JIANG, L.; SUN, G., Comparison of alkaline stability of quaternary ammonium- and 1,2-methylimidazolium-based alkaline anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 487, p. 12, 2015.

[60] LI, Z.; JIANG, Z.; TIAN, H.; WANG, S.; ZHANG, B.; CAO, Y.; HE, G.; LI, Z.; WU, H., Preparing alkaline anion exchange membrane with enhanced hydroxide conductivity via blending imidazolium-functionalized and sulfonated poly(ether ether ketone). *Journal of Power Sources*, v. 288, p. 384, 2015.

[61] AN, L.; ZHAO, T. S.; LI, Y.; WU, Q., Charge carriers in alkaline direct oxidation fuel cells. *Energy and Environmental Science*, v. 5, p. 7536, 2012.

[62] LENG, Y.; CHEN, G.; MENDOZA, A. J.; TIGHE, T. B.; HICKNER, M. A.; WANG, C-Y., Solid-State Water Electrolysis with an Alkaline Membrane. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, p. 9054, 2012.

[63] SEO, M. H.; Choi, S. M.; SEO, J. K.; NOH, S. H.; KIM, W. B.; HAN, B. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.129, p.163–171, 2013.

[64] WU, Q.; RAO, Z.; YUAN, L.; LIANG, L.; SUN, G.; RUAN, J.; ZHOU, Z.; SANG, S., Carbon supported PdO with improved activity and stability for oxygen reduction reaction in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, v. 150, p. 157, 2014.

[65] XUE, Y. H.; ZHANG, L.; ZHOU, W. J.; CHAN, S. H., Pd nanoparticles supported on PDDA-functionalized carbon black with enhanced ORR activity in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 8449, 2014.

[66] LI, B.; PRAKASH, J., Oxygen reduction reaction on carbon supported Palladium-Nickel alloys in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, v. 11, p. 1162, 2009.

[67] DIABATÉ, D.; NAPPORN, T. W.; SERVAT, K.; HABRIOUX, A.; ARRIL-CLACENS, S.; TROKOUREY, A.; KOKOH, K. B., Kinetic Study of Oxygen Reduction Reaction on Carbon Supported Pd-Based Nanomaterials in Alkaline Medium. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 160 (6), p. H302, 2013.

[68] ANTOLINI, E., Palladium in fuel cell catalysis. *Energy and Environmental Science*, v. 2, p. 915, 2009.

[69] LI, B.; PRAKASH, J., Oxygen reduction reaction on carbon supported Palladium–Nickel alloys in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, v. 11, p. 1165, 2009.

[70]HE, Q.; YANG, X.; REN, X.; KOEL, B. E.; RAMASWAMY, N.; MUKERJEE, S.; KOSTECKI, R., A novel CuFe-based catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 7404, 2011.

[71]LV, J-J.; LI, S-S.; WANG, A-J.; MEI, L-P.; FENG, J-J.; CHEN, J-R.; CHEN, Z., One-pot synthesis of monodisperse palladium-copper nanocrystals supported on reduced graphene oxide nanosheets with improved catalytic activity and methanol tolerance for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 104, 2014.

[72]DU, W.; MACKENZIE, K. E.; MILANO, D. F.; DESKINS, N. A.; SU, D.; TENG, X., Palladium–Tin Alloyed Catalysts for the Ethanol Oxidation Reaction in an Alkaline Medium **ACS Catalysis**, v. 2, p. 287, 2012.

[73]LI, N.; ZENG, Y. X.; XU, C. W.; SHEN, P. K., Ethanol oxidation on Pd/C enhanced by MgO in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 16015, 2014.

[74]YAN, H.; BAI, Z.; CHAO, S.; YANG, L.; CUI, Q.; WANG, K.; NIU, L., Synthesis of a low palladium dosage catalyst and its high performance promoted by Fe₂O₃ for ethanol electrooxidation, **RCS Advances**, v. 3, p. 20332, 2013.

[75]SHEN, P. K.; XU, C., Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 184, 2006.

[76]SEKOL, R. C.; CARMO, M.; KUMAR, G.; GITTLESON, F.; DOUBEK, G.; SUN, K.; SCHROERS, J.; TAYLOR, A. D., Pd-Ni-Cu –P metallic glass nanowires for methanol and ethanol oxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 11248, 2013.

[77]AN, H.; PAN, L.; CUI, H.; LI, B.; ZHOU, D.; ZHAI, J.; LI, Z., Synthesis and performance of palladium-based catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 79, 2013.

[78]VERJULIO, R. W.; ALCAIDE, F.; ÁLVAREZ, G.; SABATÉ, N.; TORRES-HERRERO, N.; ESQUIVEL, J. P.; SANTANDER, J., A micro alkaline direct ethanol fuel cell with platinum-free catalysts. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 23, p. 115006, 2013.

[79]GERALDES, A. N.; DA SILVA, D. F.; PINO, E. S.; DA SILVA, J. C. M.; SOUZA, R. F. B.; HAMMER, P.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M.; SANTOS, M. C., 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, p. 455, 2013.

[80]KIM, J.; PARK, J-E.; MOMMA, T.; OSAKA, T., Synthesis of Pd–Sn nanoparticles by ultrasonic irradiation and their electrocatalytic activity for oxygen reduction ***Electrochimica Acta***, v. 54, p. 3412, 2009.

[81]MAHESWARI, S.; SRIDHAR, P.; PITCHUMANI, S., Pd-TiO₂ as a methanol tolerant catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline medium. ***Electrochemistry Communications***, v. 26, p. 97, 2013.

[82]GERALDES, A. N.; DA SILVA, D. F.; DA SILVA, J. C. M.; SÁ, O. A.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C., Palladium and palladiumtin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell. ***Journal of Power Sources***, v. 275, p. 189, 2015.

[83]KOSTOWSKYJ, M. A.; KIRK, D. W.; THORPE, S. J., Ag and Ag-Mn nanowire catalysts for alkaline fuel cells. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 35, p. 5666, 2010.

[84]GUO, J.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R., Improving Oxygen Reduction Reaction Activities on Carbon-supported Ag Nanoparticles in Alkaline Solutions, ***Journal of Physical Chemistry***, v. 114, p. 4324, 2010.

[85]XU, X.; TAN, C.; LIU, H.; WANG, F.; LI, Z.; LIU, J.; LI, J., Carbon black supported ultra-high loading silver nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction in alkaline medium. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 696, p. 9, 2013.

[86]DEMARCONNAY, L.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J-M., Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts defect of the presence of methanol. ***Electrochimica Acta***, v. 49(25), p. 4513, 2004.

[87]OLIVEIRA, M. C.; REGO, R.; FERNANDES, F. S.; TAVARES, P. B., Evaluation of the catalytic activity of Pd–Ag alloys on ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium. ***Journal of Power Sources***, v. 196, p. 6092, 2011.

[88]JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R., A highly active Pd coated Ag electro catalyst for oxygen reduction reactions in alkaline media. ***Electrochimica Acta***, v. 55, p. 4506, 2010.

[89]GU, J. S.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R., Improving oxygen reduction reaction activities on carbon-supported Ag nanoparticles in alkaline solutions. ***Journal of Physical Chemistry C***, v. 114(10), p.4324, 2010.

[90]SONG, X.; ZHANG, D., Bimetallic Ag e Ni/C particles as cathode catalyst in AFCs (alkaline fuel cells). ***Energy***, v. 70, p. 223, 2014.

[91]WU, Q-M.; RUAN, J-M.; ZHOU, Z-C.; SANG, S-B., Effect of preparation routes on activity of Ag-MnOx/C as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, p. 510, 2015.

[92]DENG, H.; JIAO, D.; ZU, M.; CHEN, J.; JIAO, K.; HUANG, X., Modeling of passive alkaline membrane direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 430, 2015.

[93]PIRES, F. I.; VILLULLAS, H. M.; Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity, International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 17052, 2012

[94]MARTÍNEZ-CASILLAS, D. C.; VÁZQUEZ-HUERTA, G.; PÉREZ-ROBLES, J. F.; SOLORZA-FERIA, O., Electrocatalytic reduction of dioxygen on PdCu for polymer electrolyte membrane fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 4468, 2011.

[95]ALVAREZ, G. F.; MAMLOUK, M.; SENTHIL KUMAR, S. M.; SCOTT, K., Preparation and characterisation of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells, **Journal of Applied Electrochemistry**, p. 41, v. 925, 2011

[96]GODINÉZ-GARCIA, A.; PÉREZ-ROBLES, J. F.; MARTÍNEZ-TEJADA, H. V.; SOLORZA-FERIA, O., Characterization and electrocatalytic properties of sonochemical synthesized PdAg nanoparticles, Materials Chemistry and Physics, v. 134, p. 1013, 2012.

[97]BOXALL, D. L.; DELUGA, G. A.; KENIK, D. A.; KING, W. D.; LUKEHART, C. M., Rapid Synthesis of a Pt₁Ru₁/Carbon Nanocomposite Using Microwave Irradiation: A DMFC Anode Catalyst of High Relative Performance, **Chemical Materials**, v. 13, p. 891, 2001.

[98]CHEN, W. X.; LEE, J. Y.; LIU, Z., Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications. **Chemical Communications**, v. 21, p. 2588, 2002.

[99]CULLITY, B.D., Elements of X-ray Diffraction, 1st ed., Addison-Wesley, 1967.

[100]MAURITZ, K.A.; MOORE, R.B., State of understanding of Nafion. Chemistry Review, v. 104, p. 4535-4585, 2004.

[101]FREITAS, M.B.J.G., Nickel hydroxide powder for NiO·OH/Ni(OH)₂ electrodes of the alkaline batteries **Journal of Power Sources**, v. 93, p. 163, 2001.

[102]SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C., Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for

chemicals and energy cogeneration **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 93, p. 354, 2010.

[103]LI, R.; WEI, Z.; YU, A., Ultrasonic-assisted synthesis of Pd–Ni alloy catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid electrooxidation. **Electrochim. Acta**, p. 56, v. 6860, 2011.

[104]GUO, J.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R., Improving Oxygen Reduction Reaction Activities on Carbon-Supported Ag Nanoparticles in Alkaline Solutions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 4324, 2010.

[105]ONANA-FOUDA, F.; BAH, S.; SAVADOGO, O., Palladium-copper alloys as catalysts for the oxygen reduction reaction in na acid media I: Correlation between the ORR kinetic parameters and intrinsic physical properties of the alloys, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 636, p. 1, 2009.

[106]HOLADE, Y.; MORAIS, C.; ARRIL-CLACENS, S.; SERVAAT, K.; NAPPORN, T.W.; KOKOH, K.B., New Preparation of PdNi/C and PdAg/C Nanocatalysts for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium. **Electrocatalysis**, v. 4, p. 167, 2013.

[107]GOBAL, F.; ARAB, R., A preliminary study of the electro-catalytic reduction of oxygen on Cu–Pd alloys in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 647, p. 66, 2010.

[108]MUKHERJEE, P.; ROY, P.S.; MANDAL, K.; BHATTACHARJEE, D.; DASGUPTA, S.; BHATTACHARYA, S. K., Improved catalysis of room temperature synthesized Pd-Cu alloy nanoparticles for anodic oxidation of ethanol in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 447, 2015.

[109]AYTAÇ, A.; GÜRBÜZ, M.; SANLI, A. E., Electrooxidation of hydrogen peroxide and sodium borohydride on Ni deposited carbon fiber electrode for alkaline fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 10013, 2011.

[110]HAHN, F.; BEDEN, B.; CROISSANT, M. J.; LAMY, C., In situ UV visible reflectance spectroscopic investigation of the nickel electrode-alkaline solution interface. **Electrochimica Acta**, v. 31, p. 335, 1986.

[111]XUE, Y. H.; ZHANG, L.; ZHOU, W. J.; CHAN, S. H., Pd nanoparticles supported on PDDA-functionalized carbon black with enhanced ORR activity in alkaline medium, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 8449, 2014.

[112]GRDEN, M.; LUKASZEWSKI, M.; JERKIEWICZ, G.; CZERWINSKI, A., Electrochemical behavior of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. **Electrochimica Acta**. V. 53, p. 7598, 2008.

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

[114]ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; DE SOUZA, R.F.B.; RASCIO, D.C.; SILVA, J.C.M.; CALEGARO, M.L.; GAUBER, I.; PAIXÃO, T.R.L.C.; HAMMER. P.; LANZA, M.R.V.; SANTOS, M.C., A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbono supports, *Carbon*, v. 49, p. 2842, 2011.

[115]VRACAR, L. M.; SEPA, D. B.; DAMJANOVIC, A., Palladium Electrode in Oxygen-Saturated Aqueous Solutions: Potential Dependent Adsorption of Oxygen Containing Species and Their Effect on Oxygen Reduction. *Electrochemical Society*, p.136, v. 1973, 1989.

[116]SHUMILOVA, N.A.; BAGOTZKY, V.S., Oxygen ionization on nickel in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. v.13, p. 285, 1968.

[117]JIANG, R.; MOTON, E.; MCCLURE, J. P.; BOWERS, Z., A Highly Active and Alcohol-Tolerant Cathode Electrocatalyst Containing Ag Nanoparticles Supported on Graphene, *Electrochimica Acta*, v. 127, p. 146, 2014.

[118]LEE, C-L.; CHIOU, P-H.; SYU, C-M.; LIU, C-R.; YANG, C-C.; SYU, C-C., Displacemente triangular Ag/Pd nanoplate as methanol-tolerant electrocatalyst in oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 12706, 2011.

[119]JIANG, R.; MOTON, E.; MCCLURE, J. P.; BOWERS, Z., A Highly Active and Alcohol-Tolerant Cathode Electrocatalyst Containing Ag Nanoparticles Supported on Graphene. *Electrochimica Acta*, v. 127, p. 146, 2014.

[120]GOBAL, F.; ARAB, R., A preliminary study of the electro-catalytic reduction of oxygen on Cu–Pd alloys in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 647, p. 66, 2010.