

THIAGO DE MORAIS MARIANO

Avaliação de nanocatalisadores de Pd e PdCu suportados em materiais de carbono nanoestruturados para reação de oxidação de etanol

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos como requisito para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof.^a Dr.^a Joelma Perez

São Carlos
Janeiro de 2022

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Mariano, Thiago de Moraes

Avaliação de nanocatalisadores de Pd e PdCu suportados em materiais de carbono nanoestruturados para reação de oxidação de etanol / Thiago de Moraes Mariano. — São Carlos, 2022.

86 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Orientadora: Profa. Dra. Joelma Perez

1. Eletrocatalise. 2. Reação de oxidação de álcoois. 3. Célula a combustível.
4. Nanopartículas. 5. Grafeno. I. Título.



DEDICATÓRIA

*Ao meu pai e à minha mãe (in memoriam)
que sempre me incentivaram na busca
pelo conhecimento*

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai e à minha mãe (*in memorian*), que sempre me apoiaram nos estudos e me ajudaram nos momentos mais difíceis.

À Prof.^a Joelma Perez, pela orientação e direcionamento em todo esse processo de doutoramento, por sempre me incentivar a seguir em frente nos momentos difíceis, pela paciência que teve nesses 5 anos.

Ao Prof. Marian Chatenet, por me orientar durante o período de doutorado sanduíche, no *Laboatoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces* (Grenoble, França), pelos ricos ensinamentos e pela paciência em todo o período de um ano e ao Dr. Frédéric Maillard por me receber no LEPMI.

Ao Grupo de Eletroquímica, técnicos e docentes que sempre estiveram prontos a ajudar no desenvolvimento dessa tese. Em especial ao Prof. Fabio H. B. Filho que proporcionou a ida ao doutorado sanduíche, através do projeto CAPES-COFECUB.

A todos os amigos que fiz, Henrique, Pedrão, Lucas BH, Kelly, Jéssica, Paula, Otávio, Aline e Guilherme, Carlos, Fernando, Felaipe, Luciano, pessoal da República Nossa Rep, que me recebeu em um momento que mais precisei e a tantos outros que de uma forma ou de outra, fizeram esse período mais alegre e leve.

À Camila (*in memorian*), com quem construí uma amizade durante o doutorado sanduíche.

Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC – USP) por permitir o desenvolvimento deste trabalho e por aperfeiçoar meu conhecimento durante este doutoramento, bem como disponibilizar toda infraestrutura para tal. Obrigado a todos funcionários, técnicos e docentes.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado concedida, bem como por permitir realizar o doutorado.

Ao projeto CAPES-COFECUB, processo 88887.289030/2018-00, pela bolsa de doutorado sanduíche concedida de 2019 a 2020.

EPÍGRAFE

“Se cheguei até aqui, foi porque me apoiei nos ombros dos gigantes”

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a síntese e a caracterização física e eletroquímica de catalisadores nanoestruturados de Pd e PdCu suportados em carbono Vulcan (C), grafeno (G) e grafeno dopado com nitrogênio (GNc). Estes catalisadores foram empregados na reação de oxidação de etanol (ROE) em camada ultrafina e em célula a combustível unitária. Os catalisadores de Pd e PdCu suportados foram sintetizados utilizando o método BAE (do inglês *Bromine Anion Exchange*) e caracterizados fisicamente pelas técnicas de EDX, TG, DRX, MET e XPS e eletroquimicamente em sistemas com três eletrodos e em célula unitária. A síntese das nanopartículas pelo método BAE rendeu tamanhos médios de partícula variando entre 2,9 e 4,5 nm, tamanhos menores quando comparado a outros métodos de síntese para Pd. Através das medidas de EDX e TG, observou-se que estes catalisadores tiveram ao final da síntese, cerca de 20% de metal total em massa, como havia sido proposto. Pelas análises de DRX, foi possível observar que houve a formação parcial de liga entre Pd e Cu, devido o deslocamento do pico (220) do Pd. Os dados de XPS indicaram que o tanto a presença de Pd metálico quanto oxidado, corroborando com os resultados de DRX. Os catalisadores de PdCu apresentaram sinais de Cu característicos da espécie CuO, indicando a oxidação do Cu. Os resultados eletroquímicos para a ROE mostraram que o catalisador com menor quantidade de Cu com relação ao Pd (80:20) apresentou o melhor resultado, e que com aumento da quantidade de Cu observa-se que atividade para a ROE se aproxima dos catalisadores contendo somente Pd; e com quantidades de Cu superiores a 50 % atômico, tem atividade inferior. Com relação ao suporte a atividade é maior frente quando se muda o suporte de G para GNc. Os dados de envelhecimento acelerado para os catalisadores de Pd e PdCu mostraram que os catalisadores sofrem degradação ao longo do tempo, sendo ainda mais pronunciado nos catalisadores de PdCu. Nos testes em célula combustível alcalina, mais especificamente em configuração de meia célula os catalisadores apresentaram densidades de correntes semelhantes frente a ROE. Em configuração de célula completa, os catalisadores utilizados apresentaram comportamentos diferentes entre si, onde os catalisadores sintetizados neste trabalho, mostraram melhor performance frente ao catalisador comercial de Pd (Pd/C E-TEK), sendo Pd/C > Pd/GNc > Pd₈₀Cu₂₀/GNc > Pd/C E-TEK.

ABSTRACT

In this work, the synthesis and physical and electrochemical characterization of Pd and PdCu nanostructured catalysts supported on Vulcan carbon (C), graphene (G) and nitrogen-doped graphene (GNc) were studied. These catalysts were used in the ethanol oxidation reaction (EOR) in an ultrathin layer and in a unitary fuel cell. The supported Pd and PdCu catalysts were synthesized using the BAE method (Bromine Anion Exchange) and characterized physically by the EDX, TG, XRD, TEM and XPS techniques and electrochemically in systems with three electrodes and in a unit cell. The synthesis of nanoparticles by the BAE method yielded average particle sizes ranging between 2.9 and 4.5 nm, smaller sizes when compared to other synthesis methods for Pd. The measurements of EDX and TG showed that these catalysts had, at the end of the synthesis, about 20% of total metal by mass, as had been proposed. Through XRD analyses, it was possible to observe a partial formation of alloy between Pd and Cu, due to the displacement of the peak (220) of Pd. XPS data indicated the presence of both metallic and oxidized Pd, corroborating the XRD results. The PdCu catalysts showed Cu signals characteristic of the CuO species, indicating Cu oxidation. The electrochemical results for the ROE showed that the catalyst with the lowest amount of Cu in relation to Pd (80:20) presented the best result, and that with an increase in the amount of Cu, it is observed that the activity for the ROE approaches the catalysts containing only Pd and catalyst with amounts of Cu greater than 50 atomic %, it has lower activity. Regarding support, the activity is higher when changing support from G to GNc. The accelerated stress test data for the Pd and PdCu catalysts showed that the catalysts undergo degradation over time, being even more pronounced in the PdCu catalysts. In alkaline fuel cell tests, more specifically in half cell configuration, the catalysts presented similar current densities for the EOR. In complete cell configuration, the catalysts used showed different behaviors, where the catalysts synthesized in this work showed better performance against the commercial Pd catalyst (Pd/C E-TEK), being Pd/C > Pd/GNc > Pd₈₀Cu₂₀/GNc > Pd/C E-TEK.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Possíveis rotas para oxidação do etanol.....	12
Figura 2: Micrografia eletrônica de transmissão para o catalisador Pd/CBP sintetizado pelo método do poliol.	25
Figura 3: Micrografias eletrônicas de transmissão para os catalisadores Pd/CBP sintetizados pelo método do poliol modificado: a) primeira, b) segunda e c) terceira tentativa.	26
Figura 4: Decomposição térmica dos catalisadores de Pd e PdCu sintetizados pelo método BAE. Taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e com taxa de gás a 50 mL min^{-1} em atmosfera de AR.	28
Figura 5: Difractogramas de raio x dos catalisadores de Pd e PdCu, preparados pelo método BAE.....	29
Figura 6: Difractogramas de raio x dos picos 220 para o Pd, referente aos catalisadores de Pd e PdCu, preparados pelo método BAE.....	31
Figura 7: Micrografias de transmissão e histogramas dos para os catalisadores: a) Pd/C, b) Pd/G, c) Pd/GNc, d) Pd ₃₀ Cu ₇₀ /C, e) Pd ₅₀ Cu ₅₀ /C, f) Pd ₈₀ Cu ₂₀ /C e g) Pd ₈₀ Cu ₂₀ /GNc.....	33
Figura 8: Espectros XPS dos orbitais do Pd 3d e Cu 2p dos catalisadores de Pd e PdCu. .	35
Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtidos para os catalisadores de a) Pd e b) PdCu em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, 20 mV s^{-1} em atmosfera de Argônio. Densidades de correntes normalizadas por área ativa obtido por stripping de CO.....	38
Figura 10: Stripping de CO em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de potencial de 20 mV s^{-1} , com linha de base já calculada para os catalisadores de Pd e PdCu.....	40
Figura 11: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de a) Pd e b) PdCu em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH + $1,0$ etanol, 10 mV s^{-1} em atmosfera de Argônio. Densidades de correntes normalizadas por área ativa obtido por stripping de CO.....	42
Figura 12: Cronoamperogramas dos catalisadores de Pd e PdCu em 1 mol L^{-1} de NaOH e 1 mol L^{-1} EtOH. Potencial constante de $0,5 \text{ V vs ERH}$ por 7200 s	44
Figura 13: Atividades dos catalisadores de Pd e PdCu. Densidades de corrente tomadas em 1000 s	45
Figura 14: Voltamogramas antes e após os testes de envelhecimento acelerado por 1000 ciclos em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores de Pd e PdCu.	46
Figura 15: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pd e PdCu a 50 mV s^{-1} em configuração de meia célula em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura ambiente.....	48

Figura 16: a) Voltametria Linear a 1 mV s^{-1} e b) Cronoamperometria em $0,5 \text{ V s}$ vs ERH e 3600 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para o estudo de concentração de NaOH:EtOH $1,0:1,0$; $3,0:1,0$; $6,0:1,0$; $6,0:2,0$ e $6,0:3,0 \text{ mol L}^{-1}$, para o catalisador Pd/C E-TEK. Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica (1 cm^2).....	49
Figura 17: a) voltamograma de varredura linear a 1 mV s^{-1} e b) cronoamperograma a $0,5 \text{ V}$ vs ERH para ROE dos catalisadores de Pd e PdCu a alimentados pela mistura NaOH/etanol $6,0 \text{ mol L}^{-1} / 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica (1 cm^2).....	50
Figura 18: a) curvas de polarização e b) curvas de densidade de potencial em função da densidade de corrente para os catalisadores de Pd e PdCu em meio NaOH:EtOH $6:3 \text{ mol L}^{-1}$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$	51
Figura 19: Difratograma para os catalisadores PdPt/C e PdNi/C.....	60
Figura 20: Micrografias eletrônicas de transmissão e histogramas para o catalisador PdPt/C: a) e b) pré envelhecimento acelerado, c) e d) pós envelhecimento acelerado.....	62
Figura 21: Micrografias eletrônicas de transmissão e histogramas para o catalisador PdNi/C: a) e b) pré envelhecimento acelerado, c) e d) pós envelhecimento acelerado.....	63
Figura 22: Micrografia do catalisador PdNi/C, indicando em vermelho os cristais de Ni(OH)_2	64
Figura 23: Voltamogramas da reação de oxidação de hidrogênio a 1 mV s^{-1} , em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH saturado com H_2 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidade de rotação de 400 , 900 , 1600 e 2500 rpm para os catalisadores a) PdPt/C e b) PdNi/C.....	65
Figura 24: Comparação dos voltamogramas pré e após teste de envelhecimento acelerado para o catalisador PdPt/C, em em $6,6 \text{ mol L}^{-1}$ KOH em atmosfera de N_2 e H_2 ; com intervalo de potencial de a) $-0,1$ a $0,25 \text{ V}$ vs ERH e b) 0 a $0,25 \text{ V}$ vs ERH; velocidade de varredura 5 mV s^{-1} ; velocidade de rotação 900 rpm ; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$	66
Figura 25: Comparação dos voltamogramas pré e após teste de envelhecimento acelerado para o catalisador PdPt/C, em em $6,6 \text{ mol L}^{-1}$ KOH em atmosfera de N_2 e H_2 ; com intervalo de potencial de a) $-0,1$ a $0,25 \text{ V}$ vs ERH e b) 0 a $0,25 \text{ V}$ vs ERH; velocidade de varredura 5 mV s^{-1} ; velocidade de rotação 900 rpm ; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$	67
Figura 26: Comparação da ROH pré e pós envelhecimento acelerado em atmosfera de a) H_2 e b) N_2 para o catalisador PdPt/C em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH; Intervalo de potencial 0 a $0,25 \text{ V}$ vs ERH; velocidade de varredura 1 mV s^{-1} ; velocidade de rotação 900 rpm ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	68
Figura 27: Comparação da ROH pré e pós envelhecimento acelerado em atmosfera de a) H_2 e b) N_2 para o catalisador PdNi/C em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH; Intervalo de potencial 0 a $0,25 \text{ V}$ vs ERH; velocidade de varredura 1 mV s^{-1} ; velocidade de rotação 900 rpm ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela de massas dos sais precursores de Pd e Cu e KBr para a síntese dos catalisadores de PdCu pelo método BAE.....	18
Tabela 2: Porcentagens metálicas (m/m) totais obtidas por EDX e análise termogravimétrica.....	29
Tabela 3: Valores de 2θ do pico do plano (220), tamanho de cristalito, parâmetro de rede, distância interatômica dos catalisadores de Pd e PdCu.....	31
Tabela 4: Tabela com tamanho de partícula obtido por microscopia eletrônica de transmissão	32
Tabela 5: Energias de ligação das componentes do Pd $3d_{5/2}$ e Cu $2p_{3/2}$ para os catalisadores	37
Tabela 6: Valores de carga metálica na camada ultrafina e Área eletroquimicamente ativa, obtidas por Stripping de CO em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores de Pd e PdCu.	41
Tabela 7: Valores de potencial de início ($E_{\text{início}}$), para os catalisadores de Pd e PdCu. Potenciais vs ERH.....	43
Tabela 8: Dados de tamanho médio de partículas dos catalisadores PdPt/C e PdNi/C pré e pós envelhecimento acelerado.	61

Sumário

CAPÍTULO I: Estudos dos Catalisadores de Pd e PdCu para ROE	10
1. INTRODUÇÃO	10
1.1 Células a Combustível	10
1.2. Reação de oxidação de etanol (ROE) em meio alcalino	10
1.3. Pd e PdCu como eletrocatalisadores em meio alcalino	13
1.4. Materiais de carbono como suporte para eletrocatalisadores	15
2. OBJETIVOS	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 Síntese dos catalisadores	18
3.2 Caracterização física dos catalisadores	19
3.2.1 Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva.....	19
3.3.2 Análise Termogravimétrica	19
3.3.3 Difração de raios X.....	19
3.3.4 Espectroscopia de XPS.....	20
3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão.....	20
3.4 Caracterização eletroquímica dos catalisadores	21
3.4.1 Ensaio em meio alcalino.....	21
3.4.2 Avaliação da oxidação de etanol.	22
3.4.3 Stripping de CO	22
3.4.4 Envelhecimento acelerado.....	22
3.4.5 Ensaios em célula a combustível unitária.....	23
3.4.5.1 <i>Teste em meia célula</i>	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Caracterização Física dos materiais	25
4.1.1 Caracterização dos catalisadores de Pd e PdCu.....	25
4.1.1.1 <i>Síntese dos catalisadores de Pd</i>	25
4.1.1.2 <i>Espectroscopia de raios X por energia dispersiva</i>	27
4.1.1.3 <i>Análise termogravimétrica</i>	27
4.1.1.4 <i>Difração de Raios X</i>	29
4.1.1.5 <i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	32
4.1.1.6 <i>Espectroscopia por Fotoelétrons excitados por raios X</i>	34
4.2 Caracterização eletroquímica	38
4.2.1 Voltametria em meio alcalino.....	38
4.2.2 Determinação da área eletroquimicamente ativa	40

4.2.3 Oxidação de etanol em meio alcalino	41
4.2.4 Cronoamperometria de etanol em meio alcalino	43
4.2.5 Teste de envelhecimento acelerado.....	45
4.3 Testes em célula unitária.....	47
4.3.1 Testes em meia célula.....	47
4.3.2 Testes em célula completa.....	51
5. CONCLUSÕES	53
CAPÍTULO II: Estudos da durabilidade dos catalisadores de PdPt e PdNi para ROH... 54	
Apresentação	54
1. INTRODUÇÃO	55
2. OBJETIVOS	58
3. MATERIAIS E MÉTODOS	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 Caracterização Física	60
4.1.1 Difração de Raio X	60
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	61
4.2 Caracterização Eletroquímica	65
4.2.1 Reação de Oxidação de Hidrogênio.....	65
4.2.2 Teste de Envelhecimento Acelerado.....	66
5. CONCLUSÕES	69
CAPÍTULO III: Conclusões gerais e perspectivas	70
REFERÊNCIAS	72

CAPÍTULO I: Estudos dos Catalisadores de Pd e PdCu para ROE

1. INTRODUÇÃO

1.1 Células a Combustível

Desde a invenção das usinas geradoras de energia elétrica no século XIX, a humanidade tornou-se dependente de energia elétrica e, com o aumento massivo da população intensificou-se o consumo. Diante disso, foi necessário pensar em formas de se obter energia elétrica frente à esta demanda, tais como usinas termoelétricas, usinas hidrelétricas e usina de energia nuclear, entre outras. Devido ao fato de alguns desses métodos não serem amigáveis ao meio ambiente, foi necessário ao longo dos anos, encontrar métodos alternativos para geração de energia elétrica de forma mais sustentáveis, como a energia solar, energia eólica, entre outras. Uma dessas alternativas encontradas foi o uso das células combustíveis, desenvolvidas na metade do século XX, para a geração de energia elétrica pela conversão da energia química das reações de óxido-redução.

As células combustíveis são constituídas principalmente de eletrodos de difusão de gás (cátodo e ânodo) e a camada de eletrólito e esse conjunto recebe o nome em inglês de *Membrane electrolyte assembly* (MEA). Por fim, a MEA é “empilhada” e ligada em série, dando origem à célula combustível(WENDT; LINARDI; ARICÓ, 2002).

As células PEMFC (Do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) utilizam membranas poliméricas sólidas como eletrólito (troca protônica), onde foi inicialmente utilizado o sulfonato de poliestireno. Entretanto, a estabilidade do sulfonato de poliestireno não era suficiente para o uso em célula, e assim, buscou-se alternativas de polímeros estáveis. Hoje em dia, utiliza-se membrana de Nafion[®] para a troca protônica, por ser mais estável nas condições utilizadas em célula(CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001). As PEMFC tem sido alvo de pesquisas nos últimos 60 anos, por possuir características formidáveis, como baixa temperatura de operação, facilidade de aumento da escala, bem como uma alta densidade energética(WANG et al., 2011). A geração de energia é dada pela oxidação do hidrogênio no ânodo e a redução do oxigênio no cátodo, gerando água como produto,

ou seja, uma fonte de energia limpa. Uma alternativa ao hidrogênio é o uso de combustíveis líquidos, como o metanol e o etanol, este último amplamente produzido no Brasil. O uso do etanol se torna viável devido suas propriedades frente ao metanol, que é o baixo custo, ser altamente energético, ser facilmente obtido, além de ter baixa toxicidade (REN et al., 2014).

Mesmo com a viabilidade do uso do etanol nas células combustíveis existem desafios a serem superados. É conhecido que a cinética da reação de oxidação do etanol é menor frente ao hidrogênio, além de apenas as soluções de álcool muito diluídas poderem ser utilizadas a fim de evitar o cruzamento dos combustíveis por dentro da membrana eletrolítica levando a potenciais mistos e ao menor desempenho total da célula (SANTASALO-AARNIO et al., 2013). Todavia, os desafios relatados acima são inerentes processo de oxidação do etanol, tanto em meio ácido como em meio alcalino, cujo estudo é comum. Além do conjunto de problemas relatados, existem os problemas de alto custo das PEMFC por consequência do uso da platina e outros metais nobres, que são efetivos na quebra da ligação C-H em baixos potenciais, porém, não são efetivos na quebra da ligação C-C (no caso do etanol), que levaria a formação de CO₂ como produto final da oxidação (SANTASALO-AARNIO et al., 2013).

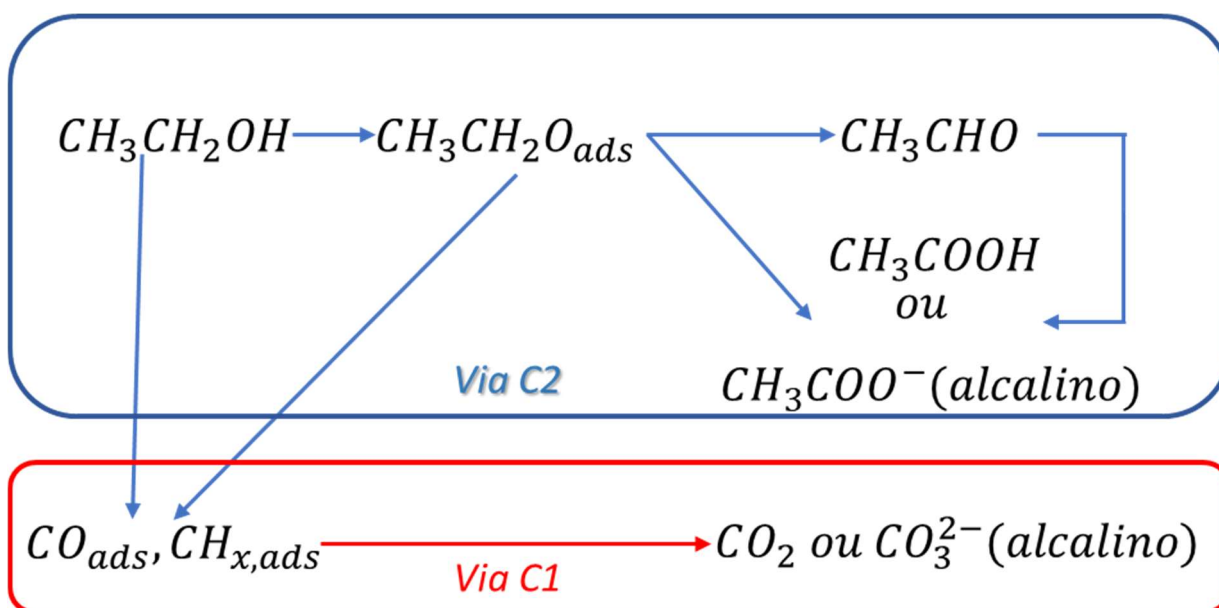
Ante a este cenário, a reação de oxidação do etanol em meio básico deve ser considerada, uma vez que é conhecido na literatura que a oxidação dos álcoois é altamente favorecida em meio básico (BORKOWSKA; TYMOSIAK-ZIELINSKA; SHUL, 2004; KWON et al., 2011; LI et al., 2013). Uma outra vantagem importante da oxidação de álcoois em meio básico é possibilidade da utilização de metais não-nobres tais como Ni, Cu, Co na construção dos catalisadores, reduzindo drasticamente o custo frente às PEMFC em meio ácido (DONG et al., 2014; JIANG et al., 2014; LI et al., 2014b) sem contar a melhora da estabilidade de tais metais, bem como a geração do CO₂ como produto final da oxidação dos álcoois em meio básico se torna mais factível, segundo Stimming et al. (RAO et al., 2007; SANTASALO-AARNIO et al., 2013).

1.2. Reação de oxidação de etanol (ROE) em meio alcalino

O etanol se apresenta como um potencial combustível para células e sua oxidação é altamente favorecida em meio básico (BORKOWSKA; TYMOSIAK-ZIELINSKA; SHUL, 2004; KWON et al., 2011; LI et al., 2013). Muitos trabalhos na

literatura tentam elucidar o mecanismo da ROE em catalisadores de Pd (HITMI et al., 1994; IWASITA; PASTOR, 1994; WANG; ZOU; CAI, 2015). Esse trabalho não é trivial, visto que muitas reações paralelas podem ocorrer, e inúmeros intermediários adsorvidos e/ou derivados oxidativos são relacionados ao mecanismo global (KIM et al., 2011). Shen et al. (SHEN; ZHAO; WU, 2012) identificaram que o principal produto que é formado são espécies acéticas, em oposição a reação de oxidação de metanol cujo produto consiste principalmente de CO₂. Isso é por causa do vínculo que liga o C1 e C2 na estrutura de etanol em si. Devido ao tamanho do carbono e suas propriedades como doador de elétrons, a ligação sp² é muito estável, tornando-o menos suscetível a qualquer reação nucleofílica, neste caso oxidação. Isso leva preferencialmente à formação de espécies como acetaldeído e ácido acético. Beyhan et al. (BEYHAN et al., 2013) observaram que a chave para o completa oxidação para CO₂ é a formação de aldeídos antes de passar pela quebra da ligação C-C da estrutura do etanol. A Figura 1 mostra as possíveis rotas para a oxidação do etanol. Zhao et al. (ZHAO et al., 2011) propuseram a adição de co-catalisadores, resultando na alteração da estrutura da Pt, permitindo uma melhor porcentagem da quebra da ligação C-C. Em outro estudo de Shen et al. (SHEN; ZHAO; XU, 2010) demonstraram que uma superfície catalítica adequada pode afetar em grande parte a formação do produto, por exemplo, diferença em comparação de superfícies Rh e Pd para a configuração da adsorção dos intermediários da reação, demonstrando que Rh poderia fornecer uma superfície catalítica adequada para quebra da ligação C-C. A reação de oxidação de etanol em meio alcalino pode ocorrer por dois caminhos: os chamados C1, onde ocorre a total oxidação do etanol em CO₂, gerando 12 elétrons e o caminho C2, onde a oxidação do etanol é incompleta, gerando ácido acético e quatro elétrons (LUO et al., 2020; VELÁZQUEZ-HERNÁNDEZ et al., 2020).

A reação de oxidação de etanol em meio alcalino é beneficiada por permitir que os metais do grupo da platina possam ser substituídos, por exemplo metais oxofílicos (Ni, Ag, Co, Cu), uma vez que esses metais favorecem a ROE, sem geração de espécies tipo CO (LV et al., 2019; NING et al., 2019).

Figura 1: Possíveis rotas para oxidação do etanol.

Fonte: Adaptado de (AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016)

Otoni e colaboradores (OTTONI et al., 2018) utilizaram catalisadores de Pt e PtCu nas razões (100:0, 90:10, 70:30, 50:50, 0:100) testados em célula a combustível alcalina de etanol direto e em camada fina porosa em meio alcalino ($1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol). Os estudos eletroquímicos foram conduzidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, sendo o eletrocatalisador utilizado no eletrodo de trabalho (área geométrica de $0,3 \text{ cm}^2$) e para estudo de células a combustível alcalinas de etanol direto o eletrodo usado foi de 5 cm^2 com carga metálica igual 2 mgPt cm^2 . Dados de cronoamperometria mostraram que PtCu/C (50:50) e PtCu/C (70:30) obtiveram maior corrente para oxidação de glicerol (12 A mgPt^{-1} e 15 A mgPt^{-1} , respectivamente) e para etanol (15 A mgPt^{-1} e 18 A mgPt^{-1} , respectivamente), além da durabilidade para a oxidação de etanol e glicerol. Entretanto, nos testes em célula, a melhor atividade foi do catalisador PtCu/C (90:10) tanto para oxidação de etanol e glicerol (25 mW cm^{-2} e 16 mW cm^{-2} , respectivamente).

Velázquez-Hernández e colaboradores (VELÁZQUEZ-HERNÁNDEZ et al., 2020) realizaram oxidação de etanol em meio alcalino ($0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$) utilizando nanopartículas bimetálicas de $PdFe_2O_3$, PdPt e PdAu. De acordo com os pesquisadores, encontraram que, os catalisadores citados acima influenciaram na diminuição do sobrepotencial de oxidação do etanol: PdAu/C ($-0,56 \text{ V vs. NHE}$) > PdPt/C ($-0,55 \text{ V}$) > $PdFe_2O_3/C$ ($-0,51 \text{ V}$) > Pd/C ($-0,50 \text{ V}$), bem como encontraram que

o catalisador PdPt/C teve maior atividade na oxidação do etanol, sendo: PdPt/C 1,48 mA cm⁻², PdFe₂O₃/C 1,05 mA cm⁻², PdAu/C mA cm⁻² e PdPt/C 1,48 mA cm⁻².

Os autores (TORRERO et al., 2019) estudaram o efeito da inserção de metais como Ru e Ni em catalisadores de Pd/C e encontraram que a inserção desses metais aumenta a oxifilidade dos catalisadores, por conta disso, os potenciais de oxidação do etanol tendem a ocorrerem em menores sobrepotenciais, frente aos catalisadores de Pd. Utilizando eletrólitos em água e água deuterada, eles observaram que a quebra da ligação C-C ocorre em aproximadamente em 30 mV vs ERH e acima de 400 mV vs ERH se observa é a predominância da formação de acetatos.

Wei e colaboradores (WEI et al., 2018) utilizaram nanopartículas de PdFe embutidos em nanofibras de carbono e grafeno para a oxidação de etanol em meio alcalino (1,0 mol L⁻¹ KOH e 1,0 mol L⁻¹ etanol). Eles utilizaram diferentes proporções de PdFe (3:1, 2:1 e 1:1) além do catalisador com apenas Pd e observaram que o catalisador com razão PdFe 2:1 teve melhor densidade de corrente de pico (1896 mA mg_{Pd}⁻¹) além de ter maior resistência ao envenenamento de CO, frente aos catalisadores de Pd (860 mA mg_{Pd}⁻¹) e o catalisador PdFe 2:1.

Caglar e Kivrak (CAGLAR; KIVRAK, 2019) utilizaram catalisadores de PdAu (Pd/CNT, Pd₉₀Au₁₀/CNT, Pd₇₀Au₃₀/CNT, Pd₅₀Au₅₀/CNT, ePd₄₀Au₆₀/CNT) para oxidação de etanol em meio alcalino (1,0 mol L⁻¹ KOH e 1,0 mol L⁻¹ etanol), suportando as partículas em nanotubos de carbono. Eles observaram que dentre os catalisadores estudados, o Pd₉₀Au₁₀/CNT apresentou melhor atividade específica e atividade mássica, 12,16 mA g_{Pd}⁻¹ e 1050 mA g_{Pd}⁻¹, respectivamente, frente a oxidação de etanol em meio alcalino.

1.3. Pd e PdCu como eletrocatalisadores em meio alcalino

O Pd é utilizado como catalisador em muitas reações eletroquímicas, ocorrendo em células galvânicas ou eletrolíticas, tais como oxidação de hidrogênio, de moléculas orgânicas pequenas, de oxigênio e evolução de hidrogênio (ZALINEEVA et al., 2015). Pd e Pt tem propriedades semelhantes, mesma estrutura (cúbica de face centrada), tamanho atômico, mesmo grupo da tabela periódica. Por essas razões o Pd tem sido utilizado em ensaios em meio alcalino, muito por conta do fato de a platina ser menos estável neste meio, pois a mesma catalisa a oxidação dos suportes de carbono, formando espécies CO, que em meio alcalino são oxidadas a CO₂ e formam NaCO₃,

que promovem o desprendimento das nanopartículas de platina da superfície do carbono (DOAN et al., 2022a; LAFFORGUE et al., 2018).

De forma a ainda diminuir a quantidade de metais nobres na composição dos eletrocatalisadores é possível combinar o metal base com um metal secundário não nobre. No caso de se utilizar o meio alcalino como eletrólito para redução de álcoois, os metais que podem ser combinados são Ni, Cu, Mn, Co entre outros. Pode ser encontrado na literatura, diversos relatos de catalisadores de Pd e baseados em Pd para oxidação de álcoois em meio alcalino.

García e colaboradores (GARCIA et al., 2017) utilizaram catalisadores de Pd/C, Pt/C, PdPt/C e PdPtRu/C para a eletrooxidação de glicerol em meio básico, conseguindo uma redução de potencial de oxidação de 520 mV vs RHE para o catalisador PdPtRu/C em relação ao catalisador Pt/C.

Li e colaboradores (LI et al., 2014a) sintetizaram um catalisador Pd-Ag suportado em óxido de grafeno reduzido para eletrooxidação de metanol e etanol em meio alcalino e encontraram que o catalisador com proporção Pd-Ag (1:1) teve a melhor resposta catalítica com valores de densidade de corrente de 630 e 1601 mA $\text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ para metanol e etanol, respectivamente.

Wang e colaboradores (SU et al., 2013) reportaram o efeito da adição de Ni e Au em catalisadores Pd/C (Pd/C, Pd₃Au₁/C, Pd₃Ni₁/C and Pd₃Au₁Ni₁/C e observaram que a maior densidade de corrente encontrada para a eletrooxidação de etanol (após 4 horas) foi de 0,32 A cm^{-2} mg^{-1} (Pd) para o catalisador Pd₃AuNi/C.

Mukherjee e colaboradores (MUKHERJEE et al., 2015) utilizaram nanopartículas de PdCu em várias proporções (Pd_{0.50}Cu_{0.50}, Pd_{0.67}Cu_{0.33}, Pd_{0.75}Cu_{0.25}, Pd_{0.83}Cu_{0.17}, Pd_{0.90}Cu_{0.10}, Pd_{0.95}Cu_{0.05}) para reação de oxidação de etanol em meio alcalino (1,0 mol L⁻¹ NaOH e 0,5 mol L⁻¹ etanol), indicando que o tamanho das partículas variou de 17 a 25 nm. Segundo os autores, o melhor catalisador para a reação de oxidação de etanol foi Pd_{0.90}Cu_{0.10}/C, alcançando densidade de corrente de $11,20 \times 10^{-4}$ mA cm^{-2} , enquanto o catalisador de Pd/C apresentou densidade de corrente de $2,21 \times 10^{-4}$ mA cm^{-2} .

Maya-Cornejo e colaboradores, (MAYA-CORNEJO et al., 2021) realizaram síntese de nanopartículas de PdCu *core-shell* (Pd núcleo e Cu casca) para oxidação de etanol, com proporções Pd:Cu variando de 1 a 8, obtendo partículas de *ca.* 5,9 nm. Estudaram também o efeito da concentração de etanol e KOH, obtendo melhor

resultado eletroquímico com o catalisador de Pd:Cu com razão 1:1 utilizando como combustível KOH:EtOH 2:3 mol L⁻¹, com potencial inicial de - 0,6 V vs ENH e densidade de corrente de 6,78 mA cm⁻² na oxidação de etanol.

Hao e colaboradores (LV et al., 2019) trabalharam com ligas de metal-fosforo (PdP, PdCuP e PdAgP) para reação de oxidação de etanol em meio alcalino, utilizaram nanofios (NW) de PdCu e PdCuP com diâmetros de 2,5 nm e nanopartículas (NP) dos catalisadores em questão. Eles observaram que esses catalisadores têm boas atividades catalíticas frente à reação de oxidação de etanol (1,0 mol L⁻¹ KOH e 1,0 mol L⁻¹ etanol), alcançando atividades mássicas PdCuP, PdP, PdCu e Pd NWs, PdCuP NPs e Pd NPs foram de 6,67; 3,02; 2,95; 2,01; 3,74 e 0,71 A mg_{Pd}⁻¹, respectivamente.

Serov *et. al.* (SEROV et al., 2016) utilizaram catalisadores nanoestruturados de Pd-Cu para oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol em meio alcalino, variando a razão de Pd:Cu de 1:3, 1:1 e 3:1. Eles observaram que a presença do Cu junto ao Pd promove a oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol, especialmente nos catalisadores PdCu e Pd₃Cu, resultando na diminuição do sobrepotencial, bem como altas correntes de oxidação.

Neste trabalho, Luo *et. al.* (LUO et al., 2020) utilizaram catalisadores de PdCu dopados com Ir suportados em grafenos dopados com N para reação de oxidação de etanol em meio alcalino, 1,0 mol L⁻¹ KOH e 1,0 mol L⁻¹ etanol. Eles compararam as performances catalíticas dos catalisadores dopados com Ir suportados em grafeno dopado com nitrogênio, não suportados e Pd/C comercial frente à ROE e observaram que o catalisador de PdCu dopado com irídio teve uma atividade de 6685 mA mg_{Pd}⁻¹, enquanto o catalisador comercial de Pd/C obteve atividade de 450 mA mg_{Pd}⁻¹, além de apresentar boa estabilidade frente a ROE.

1.4. Materiais de carbono como suporte para eletrocatalisadores

Um outro componente muito importante na preparação dos eletrocatalisadores para serem utilizados em células a combustível de baixa temperatura é o suporte (ANTOLINI, 2009, 2012). Além da melhora da atividade catalítica, a motivação do uso do suporte para nanopartículas vem da diminuição de quantidade de material catalítico depositado, diminuindo assim os custos e viabilizando a comercialização (KAKAEI, 2017), além de auxiliar não agregação das nanopartículas (HONG et al., 2016).

Adicionalmente, a utilização de grafenos modificados como suporte para nanopartículas metálicas para preparação de eletrocatalisadores vem surgindo com a promessa de elevada estabilidade (LIU; CHOI; MENG, 2018).

O óxido de grafeno (GO) é uma forma altamente oxidada de grafeno que pode ser obtida do óxido de grafite, comumente gerado a partir da oxidação química do grafite e sua posterior esfoliação para produzir o GO (KAKAEI; MARZANG, 2016). O GO é considerado promissor para vários tipos de aplicações, incluindo a eletrocatalise, devido à funcionalidade superficial, conferida por sua estrutura química e pela rica variedade de grupos funcionais, como hidroxilas (R-OH), alcóxi (R-O-R), ácidos carboxílicos (R-COOH) etc (KASSAEE; MOTAMEDI; MAJDI, 2011). Esses grupos oxigenados são responsáveis pela boa solubilidade e a possibilidade de funcionalização adicional da superfície para alcançar características específicas. Por esses motivos, o GO, modificado ou não, geralmente exibe excelentes propriedades de ancoragem. O GO pode ter aplicações como: adsorção de corantes para finalidades de remediação ambiental, armazenamento de energia (supercapacitores), fabricação de dispositivos eletrônicos, catalise, eletrocatalise etc (RANJAN et al., 2018).

Entre os materiais de carbono utilizados como suporte para catalisadores, estão o carbono Vulcan (C), carbono black pearls (CBP), grafeno (GR), grafeno dopado com nitrogênio (GN). Escolher tais materiais como suporte, podem resultar no aumento da área superficial, melhora a atividade catalítica, como relatam trabalhos na literatura.

Yang e colaboradores (YANG et al., 2012) suportaram nanopartículas bimetálicas de PtPd em um compósito grafeno-*nafion*, obtendo uma razão de densidade de corrente de pico anódico e catódico de 5,45 V e potencial *onset* de 0,73 V (vs. Ag/AgCl), além de apresentar boa tolerância ao envenenamento, bem como clivagem da ligação C-C, levando a formação de CO₂.

Ren e colaboradores (REN et al., 2014) utilizaram óxido de grafeno reduzido como suporte para nanopartículas bimetálicas de PtPd para reação de oxidação de etanol em meio básico, onde obtiveram melhor atividade catalítica do catalisador bimetálico comparado às atividades das nanopartículas monometálicas de platina ou paládio.

Jeong e colaboradores (JEONG et al., 2013) reportaram o uso de folhas de grafeno como suporte para nanopartículas de Au@Pd *core-shell*, com proporção de Pd:Au de 3:1, 1:1 e 1:3, em uma única etapa para oxidação eletrocatalítica de etanol. Eles obtendo uma atividade catalítica com valor de $11,6 \text{ A mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ para o catalisador de Pd:Au com proporção de 3:1.

Kakaei e Marzang (KAKAEI; MARZANG, 2016) reportaram a síntese de óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio e seu uso como suporte para nanopartículas de NiCo para oxidação de etanol em meio básico e obtiveram bons resultados de atividade catalítica, com inclinação da curva de tafel de $159,1 \text{ mV década}^{-1}$, além de uma alta estabilidade frente a ROE.

Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores de Pd e PdCu suportados em diferentes materiais de carbono, como carbono vulcan, grafeno (G) e grafeno dopado com nitrogênio (GNc) para a eletrooxidação de etanol em meio alcalino.

2. OBJETIVOS

Síntese e caracterização de catalisadores de Pd e PdCu suportados em carbono Vulcan (C), grafeno (G) e grafeno dopado com nitrogênio para a avaliação do desempenho frente a reação de oxidação de etanol em meio alcalino.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos catalisadores

Para esta síntese, os materiais utilizados foram: $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ (Alfa Aesar, 99%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99%), NaBr (Mallinkrodt), NaBH_4 (Sigma Aldrich), Grafeno (Graphene Supermarket) e Grafeno dopado com nitrogênio (Graphene Supermarket).

O método de síntese utilizado para os catalisadores é chamado de BAE (*Bromide Anion Exchange*) e foi desenvolvido por Holade e colaboradores (HOLADE et al., 2013) e consiste em utilizar o ânion brometo como protetor para os metais não se aglomerarem durante a síntese.

Foram sintetizados sete catalisadores: Pd/C, Pd/G, Pd/GNc, $\text{Pd}_{30}\text{Cu}_{70}/\text{C}$, $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{C}$, $\text{Pd}_{80}\text{Cu}_{20}/\text{C}$ e $\text{Pd}_{80}\text{Cu}_{20}/\text{GNc}$. A carga metálica foi de 20% (m/m) para todos os catalisadores.

A síntese se iniciou com a dissolução de uma massa de $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ em 100 mL de água ultrapura em um erlenmeyer sob agitação magnética e após a dissolução do sal de Pd, foi adicionado 0,168 g de KBr. Esse procedimento foi realizado para os catalisadores Pd/C, Pd/G e Pd/GNc. Para os catalisadores PdCu foram dissolvidas diferentes massas de $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água ultrapura sob agitação magnética. As massas dos precursores de Pd e Cu utilizadas são apresentadas na Tabela 1. Após a adição dos precursores de Pd e Cu, e foram adicionadas massas de KBr (Tabela 1), sob agitação por 10 minutos.

Tabela 1: Tabela de massas dos sais precursores de Pd e Cu e KBr para a síntese dos catalisadores de PdCu pelo método BAE.

Catalisador	m $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ mg	m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mg	m KBr mg
$\text{Pd}_{30}\text{Cu}_{70}/\text{C}$	26,72	38,02	44,9
$\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{C}$	37,40	22,81	40,3
$\text{Pd}_{80}\text{Cu}_{20}/\text{C}$	48,07	7,60	35,81
$\text{Pd}_{80}\text{Cu}_{20}/\text{GNc}$	48,07	7,60	35,81

Fonte: Autor.

A massa de KBr é determinada de acordo com a Equação 1:

$$m_{KBr} = \varphi \times MM_{KBr} \times \left[\sum_i \left(\frac{m_i}{MM_i} \right) \right] \quad \text{Eq.(1)}$$

onde φ é a razão entre o número de mols de KBr e do número de mols do metal, cujo valor é igual a 1,5, que é dado pela literatura (HOLADE et al., 2013). Após a adição do KBr, foi adicionado ao erlenmeyer 80 gramas do suporte de carbono e a mistura foi levada ao banho de ultrassom por 45 minutos para homogeneização. Na etapa seguinte foi adicionado 15 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaBH₄ sob agitação magnética e, logo após a adição de NaBH₄ a mistura ainda sob agitação magnética foi aquecida a 40 °C por 2 h. Por fim, passadas as 2 h, o precipitado foi filtrado a vácuo e lavado por quatro vezes com água ultrapura e levadas para uma estufa a 40 °C por 12 h.

3.2 Caracterização física dos catalisadores

3.2.1 Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva

A técnica de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) foi utilizada para obtenção da proporção mássica entre o carbono e os metais; Pd e Cu. O equipamento usado foi um espectrômetro (Zeiss-Leica® 440) com detector de SiLi. As amostras enviadas para análise foram depositadas na forma de pó, fixadas na superfície de uma fita adesiva de Al. Foram obtidos valores para 3 pontos da amostra, sendo utilizada uma média desses valores como o resultado.

3.3.2 Análise Termogravimétrica

As análises térmicas Termogravimetria (TG) foram realizadas em um aparelho Mettler Toledo. O intervalo de temperatura foi de 0 a 1000°C, usando ar sintético como gás a uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto e com fluxo de gás a 50 mL min⁻¹.

3.3.3 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para determinar as características estruturais dos catalisadores produzidos e estimar os tamanhos médios dos cristalitos. A radiação utilizada foi de CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm), gerado a 40

kV e 30 mA, em um difratômetro (Rigaku® – ULTIMA IV). As varreduras foram obtidas a 1°min^{-1} pra 2θ entre 10° a 100° .

3.3.4 Espectroscopia de XPS

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foram realizadas em dois laboratórios diferentes: os catalisadores de Pd no Instituto de Física de São Carlos da USP e os catalisadores de PdCu na UFABC.

Catalisadores de Pd: as análises foram feitas usando um espectrômetro ScientaOmicron ESCA + com um analisador hemisférico de alto desempenho (EA 125) ajustado para uma energia de passagem de 30 eV, e uma radiação monocromática Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) foi usada como fonte de excitação. A pressão de operação na câmara de ultra-alto vácuo (UHV) durante a análise foi de cerca de 2×10^{-9} mbar. Passos de energia de 0,5 eV e 0,05 eV foram usados nas medidas dos espectros *survey* e de alta resolução, respectivamente. Um neutralizador de cargas foi utilizado durante as medidas.

Catalisadores de PdCu: as análises foram feitas usando um espectrômetro Thermo Scientific, fonte Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV). A câmara de análise foi evacuada sob pressão de 5×10^{-8} mbar antes de realização das análises. As amostras foram montadas sobre substrato de silício, o feixe dos raios X utilizado possui spot size de $400 \mu\text{m}$ e $6 \text{ mA} \times 12 \text{ kV}$, a compensação de carga foi realizada através do *flood gun* que fornece elétrons de baixa energia de aproximadamente 0 eV e íons de argônio à energia baixa de 20 eV de uma fonte única.

As transições Pd 3d 5/2, Pd 3d 3/2, Cu 2p 3/2 e Cu 2p 1/2 foram medidas em modo de alta resolução.

3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um microscópio Jeol 2100. A potência de feixe de 200 keV e cátodo de LaB₆. A preparação das amostras foi feita por meio da dispersão do catalisador por meio do ultrassom até a coloração se tornar escura (máximo de 5 minutos). O meio usado foi

álcool isopropílico e depositado com a evaporação do solvente em uma grade de cobre. Para o tratamento de dados, foram escolhidas imagens de campo claro contendo pelo menos 100 nanopartículas. As contagens foram feitas determinando o diâmetro das partículas por meio do programa ImageJ. O ajuste da curva do histograma foi feito usando a função Gaussiana.

3.4 Caracterização eletroquímica dos catalisadores

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N, utilizando sistema convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um eletrodo de carbono vítreo embutido em PTFE de 5mm de diâmetro, uma barra de grafite como contra eletrodo e um eletrodo de Hg/HgO como eletrodo de referência. As medidas foram realizadas em configuração de camada ultrafina. O preparo da amostra para a análise foi feito preparando uma suspensão contendo a massa do catalisador, 20 μL de Nafion[®] 5% (m/m) e 980 μL de álcool isopropílico (Honeywell, 100%). A mistura foi levada a um banho ultrassônico por 20 min. Em seguida, a adição da camada foi realizada com o auxílio de uma micropipeta sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (0,196 cm^2) e seca com o auxílio de um secador. A quantidade de suspensão adicionada foi de 10 μL para todos os catalisadores, totalizando 28 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de carga metálica. Os ensaios em meio básico foram realizados utilizando como eletrólito uma solução de de NaOH 1,0 mol L^{-1} . Os ensaios em meio etanólico foram feitos em uma solução 1,0 mol L^{-1} de NaOH e 1,0 mol L^{-1} de etanol (99,99% Panreac).

3.4.1 Ensaio em meio alcalino

Para a avaliação do comportamento dos catalisadores em meio alcalino, foram empregadas as seguintes etapas:

- a) Voltametria cíclica em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,2 V vs ERH, a uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} por 3 ciclos;
- b) Voltametria cíclica em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,2 V vs ERH, a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} por 3 ciclos;

Todos os ensaios foram realizados borbulhando-se Argônio no meio reacional.

3.4.2 Avaliação da oxidação de etanol.

Para a avaliação da oxidação do etanol, foram empregadas as seguintes etapas:

- a) Voltametria cíclica em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,2 V vs ERH, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} por 3 ciclos;
- b) Cronoamperometria com potencial aplicado constante de 0,50 V vs ERH em modo potencioestático durante 7200 segundos.

Todas as curvas de oxidação de etanol tiveram suas correntes normalizadas pela área eletroquimicamente ativa determinada pelo método de *stripping* de CO.

3.4.3 Stripping de CO

O ensaio de *stripping* de CO foi realizado em meio básico, utilizando uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Previamente, borbulhou-se Argônio para remover o O_2 da solução, seguido de voltametria cíclica para aferição do sistema. Após isso, foi borbulhado CO por 6 min e depois borbulhou-se argônio por 39 min, aplicado um potencial de 0,15 V por 1200 s. Passados os 1200 s, realizou-se uma voltametria cíclica em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,2 V vs ERH, com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} por 3 ciclos. As medidas foram realizadas em triplicata e as áreas eletroquimicamente ativas foram encontradas são as médias dessas replicatas.

3.4.4 Envelhecimento acelerado

Os catalisadores de Pd e PdCu foram submetidos a testes de envelhecimento acelerado, afim de avaliar sua estabilidade. Os testes foram conduzidos utilizando voltametria cíclica, no intervalo de potencial de 0,05 a 1,20 V vs ERH a 100 mV s^{-1} por 1000 ciclos em uma solução de NaOH de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com borbulhamento constante de argônio. Dessa vez, os materiais foram depositados em substrato removível de

carbono vítreo a fim de serem submetidos a experimentos posteriores pós envelhecimento. Após os testes de envelhecimento acelerado, as amostras foram submetidas a ensaios de EDX, como descrito anteriormente. Devido às limitações nessa técnica, a carga metálica depositada foi de $48 \mu\text{g cm}^{-2}$.

3.4.5 Ensaio em célula a combustível unitária

3.4.5.1 Teste em meia célula

Como intuito de observar o comportamento prático dos catalisadores, os mesmos foram submetidos a testes em célula unitária em meio alcalino.

Para os testes em meia célula, foram utilizados eletrodos de difusão de gás em tecido de carbono de 1 cm^2 , com carga metálica de $1 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$. As tintas foram fabricadas utilizando 5 mg do catalisador de interesse, com a adição de 37 μL do ionômero Tokuyama (5 %) e adição de poucas gotas de álcool isopropílico. A tinta foi depositada nos eletrodos de difusão de gás com o auxílio de um pincel e levada à estufa, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 14 horas para total secagem da tinta, bem como a remoção de qualquer resíduo orgânico.

A membrana de troca aniônica utilizada foi da marca Tokuyama, modelo A-201 e foi deixada em água ultrapura por algumas horas e subsequentemente colocada em solução 1 mol L^{-1} de NaOH de um dia para o outro, com o propósito de limpar e condicionar a membrana. Neste teste de meia célula, o catalisador utilizado como contra eletrodo/eletrodo de referência foi Pt/C 30 % da marca E-TEK e os catalisadores Pd e PdCu foram usados como eletrodo de trabalho.

O conjunto eletrodo/membrana foi colocado em uma camada difusora de grafite com espaçador de PTFE e o sistema foi acondicionado entre duas placas de alumínio, com o propósito de evitar vazamento na célula.

A caracterização eletroquímica na célula unitária foi realizada em meio alcalino com soluções de 1 mol L^{-1} de NaOH ou 1 mol L^{-1} de NaOH + 1 mol L^{-1} de EtOH, as quais foram bombeadas com o auxílio de uma bomba peristáltica, com fluxo de 2 mL min^{-1} , em temperatura ambiente no cátodo e o ânodo foi alimentado com gás H_2 , que serviu como eletrodo de referência (eletrodo dinâmico de hidrogênio – EDH). Foram realizados os seguintes testes:

- a) Voltametria cíclica em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,2 V vs EDH, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} por 3 ciclos;
- b) Voltametria cíclica em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,2 V vs EDH, a uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} por 3 ciclos;
- c) Voltametria cíclica em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,2 V vs EDH, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} por 3 ciclos;

E em meio etanólico:

- d) Voltametria linear em um intervalo de potencial de 0,1 a 1,2 V vs EDH, a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} ;
- e) Cronoamperometria com potencial aplicado constante de 0,50 V vs EDH em modo potencioestático durante 3600 segundos

Os testes de voltametria de varredura linear e cronoamperometria foram realizados em temperatura ambiente e em $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Realizou-se também um estudo da variação da concentração de NaOH e EtOH para os testes acima, bem como para célula completa de 1 cm^2 . As concentrações de NaOH : EtOH estudadas foram: 1:1, 3:1 e 6:3.

De forma complementar aos estudos realizados acima, o sistema foi submetido também a testes em célula completa, onde a célula foi alimentada com a solução de NaOH : EtOH no ânodo e O_2 no cátodo. Nessa configuração, foi realizado voltametria linear, partindo do potencial de circuito aberto até 0,1 V vs EDH a 1 mV s^{-1} , em $60 \text{ }^\circ\text{C}$, se aproximando do estado estacionário. Todas as medidas foram realizadas com o auxílio de um potencioestato/galvanostato Autolab PGSTAT302N.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Física dos materiais

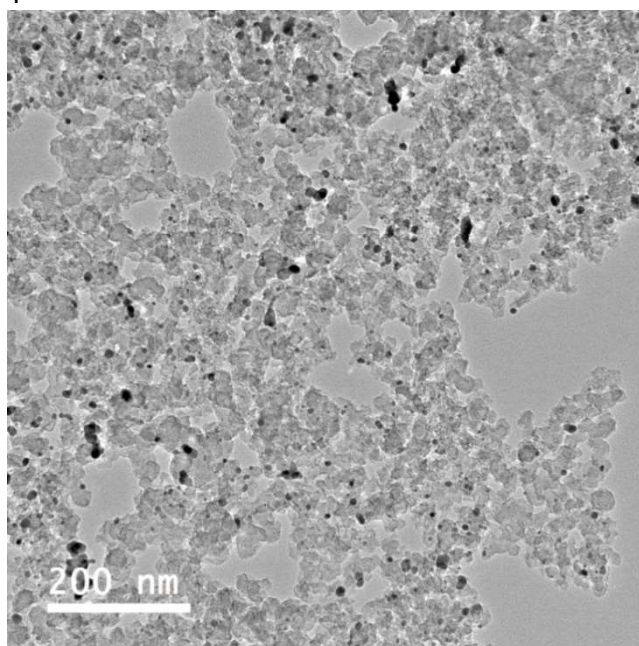
4.1.1 Caracterização dos catalisadores de Pd e PdCu

4.1.1.1 Síntese dos catalisadores de Pd

O início da síntese dos catalisadores de Pd foi um desafio devido à dificuldade de se trabalhar com esse metal e obter partículas menores que 6 nm, frente à Pt, que tem métodos de síntese bem estabelecidos na literatura.

A primeira tentativa de síntese das nanopartículas de Pd foi pelo método do poliol, descrito por Ruoff (HA et al., 2011), que utiliza o etilenoglicol como protetor das nanopartículas e também age como o redutor, a fim de sintetizar nanopartículas de Pt (ca. 3 nm), suportadas em óxido de grafeno reduzido, como catalisadores para redução de oxigênio. Após a síntese, o material foi submetido a uma microscopia eletrônica de transmissão a fim de observar o tamanho e a dispersão das partículas e pode ser visto na Figura 2.

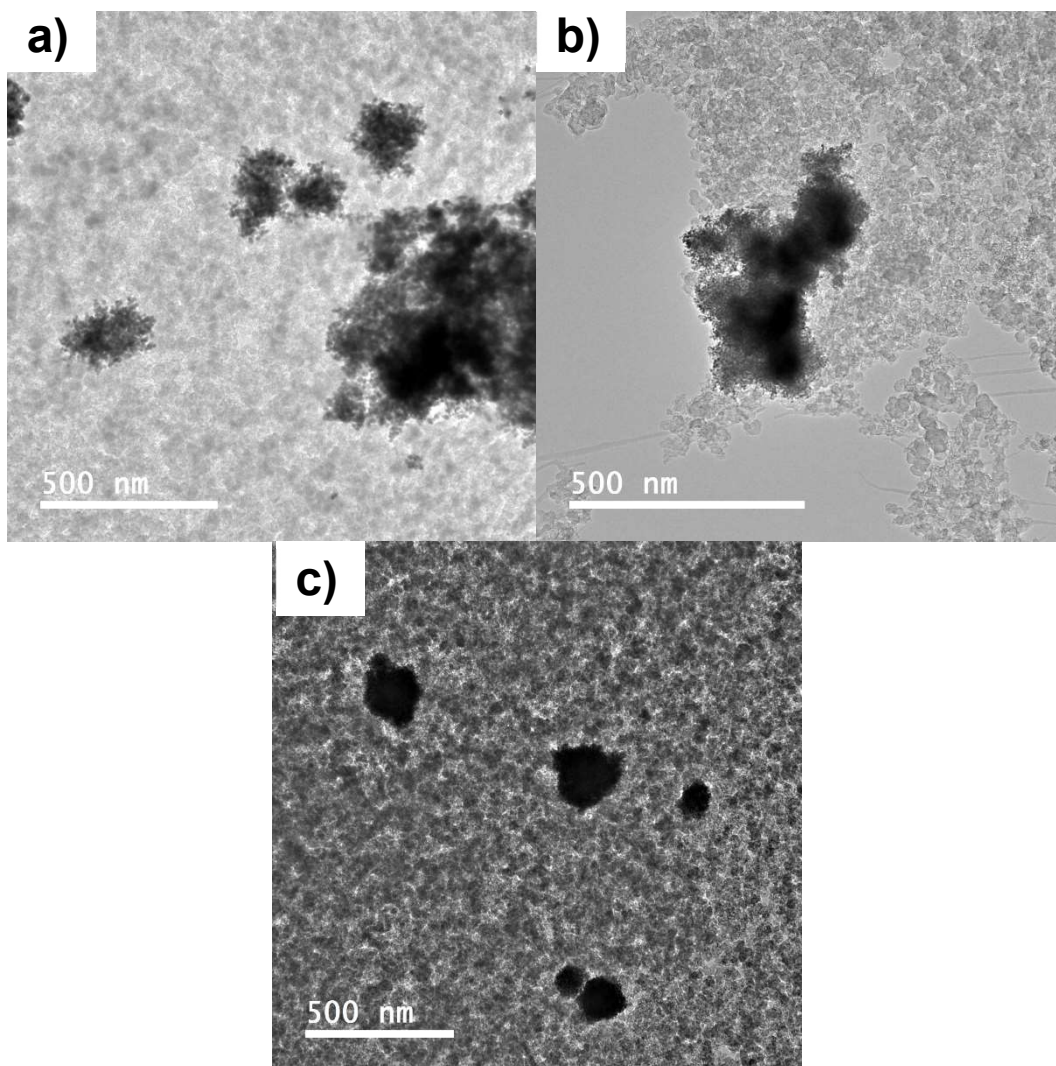
Figura 2: Micrografia eletrônica de transmissão para o catalisador Pd/CBP sintetizado pelo método do poliol.



Fonte: Autor

O suporte utilizado na síntese foi o carbono *black pearls* (CBP). As partículas apresentam tamanho grande, bem como partículas aglomerados, além de haver sítios do suporte onde não há partículas, indicando que a síntese não foi tão satisfatória. A etapa seguinte foi utilizar o método do poliol modificado, que utiliza o ácido oleico e oleilamina como protetores das nanopartículas, para evitar que se aglomerem. Foram feitas 3 sínteses de nanopartículas de Pd sob o suporte CBP. Como anteriormente, foram feitas microscopias eletrônicas de transmissão após cada síntese. Os resultados obtidos podem ser encontrados na Figura 3.

Figura 3: Micrografias eletrônicas de transmissão para os catalisadores Pd/CBP sintetizados pelo método do poliol modificado: a) primeira, b) segunda e c) terceira tentativa.



Fonte: Autor.

É possível observar na Figura 3 como as nanopartículas de Pd estão muito aglomeradas como um bloco uniforme, deixando grandes espaços não ocupados no suporte. Esse comportamento não é o desejado quando se trata de um catalisador, pois tais aglomerados não permitem a adsorção das moléculas para oxidação ou redução. Dessa maneira, foi necessário encontrar uma outra rota de síntese para os catalisadores e a rota satisfatória foi o método BAE. A partir de agora serão apresentados os resultados experimentais para os catalisadores de Pd e PdCu nos diferentes suportes preparados por esse método.

4.1.1.2 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

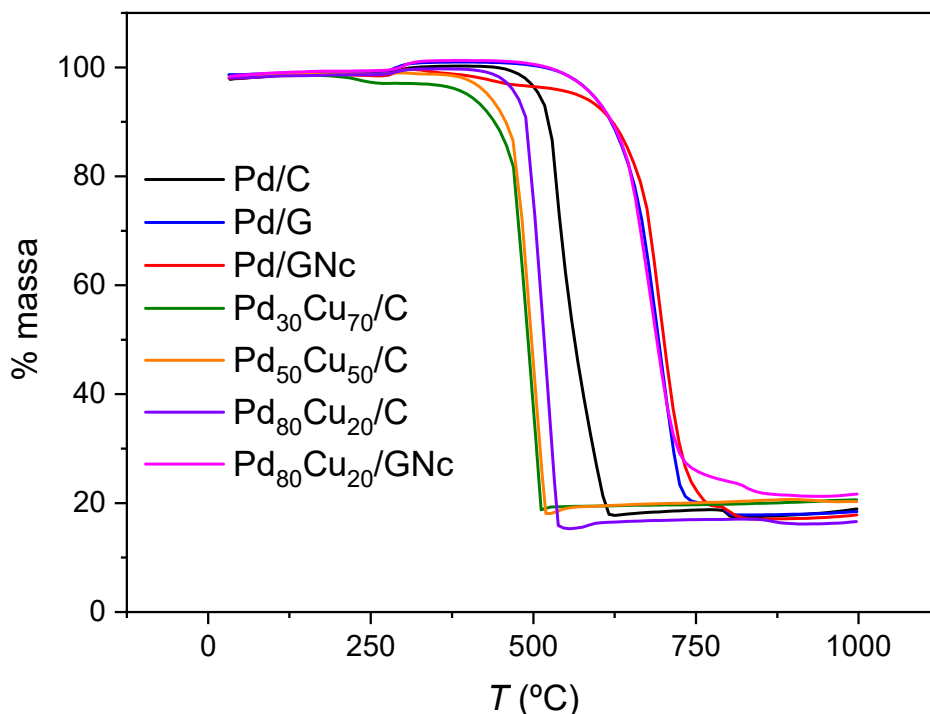
A técnica de Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) foi empregada a fim de observar a composição química dos catalisadores, mais precisamente a porcentagem de metal, pois os cálculos das cargas de metal para os testes eletroquímicos foram baseados nesses resultados. Os dados obtidos por essa técnica são apresentados na Tabela 2.

Dentro da proposta de preparar os catalisadores com 20% de carga total de metal, de acordo com a Tabela 2, os catalisadores preparados ficaram com porcentagem próxima ao esperado, indicando assim que o preparo dos catalisadores foi satisfatório.

4.1.1.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada a fim de observar a estabilidade térmica dos catalisadores, bem como comparar as massas de metal com aquelas obtidas por EDX já discutido anteriormente. As curvas térmicas obtidas são encontradas na Figura 4.

Figura 4: Decomposição térmica dos catalisadores de Pd e PdCu sintetizados pelo método BAE. Taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e com taxa de gás a 50 mL min^{-1} em atmosfera de AR.



Fonte: Autor.

De acordo com as curvas de decomposição térmica da Figura 5, observa-se diferença de aproximadamente 250°C na temperatura de decomposição entre os catalisadores suportados em grafeno em relação àqueles suportados em carbono Vulcan. Este comportamento ocorre devido ao fato de o carbono Vulcan conter espécies oxigenadas em sua estrutura, facilitando assim sua decomposição frente ao grafeno, que por sua vez, não contém as mesmas espécies oxigenadas, fazendo que seja necessária uma maior temperatura para a queima.

As cargas metálicas obtidas pela análise termogravimétrica estão apresentadas na Tabela 2 juntamente com os dados obtidos por EDX para comparação. Os catalisadores de apresentaram porcentagem de metal próxima a composição nominal de 20%, atestando a eficiência da síntese.

Tabela 2: Porcentagens metálicas (m/m) totais obtidas por EDX e análise termogravimétrica

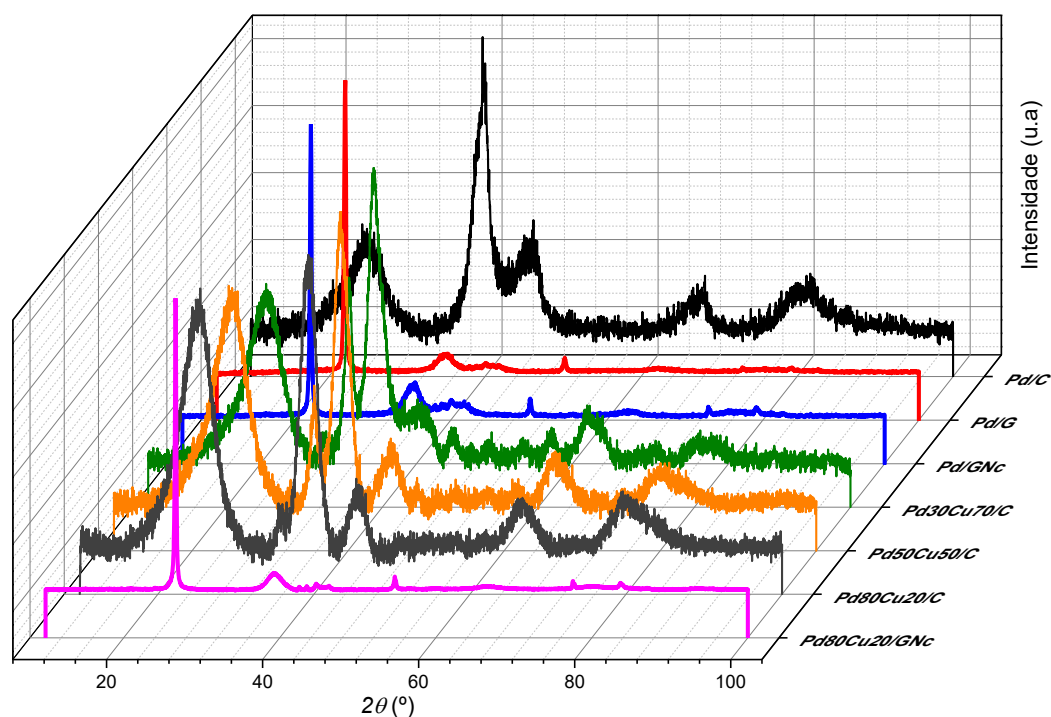
Catalisador	% metal EDX	% metal TG	%Pd (EDX)	%Cu (EDX)
Pd/C	19,04	13,79	19,04	
Pd/G	23,06	17,93	23,06	
Pd/GNc	20	18,46	20	
PdCu/C 1	20,15	20,6	7,92	12,22
PdCu/C 2	18,97	20,3	11,36	7,79
PdCu/C 3	17,4	15,84	14,92	2,77
PdCu/GNc	15,48	21,65	13,81	1,67

Fonte: Autor.

4.1.1.4 Difração de Raios X

Os catalisadores foram caracterizados também por difração de raios X e os difratogramas estão representados na Figura 5. Há um pico em comum em 2θ aproximadamente $26,60^\circ$, referente ao plano hexagonal do carbono (220), encontrado também em materiais gráficos (LI et al., 2007).

Figura 5: Difratogramas de raio x dos catalisadores de Pd e PdCu, preparados pelo método BAE



Fonte: Autor.

Podem ser observados também na Figura 5 os picos de difração do Pd em 2θ 40, 46, 68 e 82° referentes aos planos (111), (200), (220) e (311) respectivamente e não foram encontrados picos característicos do Cu.

Pela equação de Sherrer (Equação. 1) foi possível calcular o tamanho de cristalito (d) dos catalisadores preparados.

$$d = \frac{(K \lambda)}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde K é a constante de proporcionalidade, com valor constante de 0,9, quando se assume que a partícula é esférica, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo de difração e β é a largura à mesma altura do pico de difração.

O parâmetro de rede (a) foi determinado utilizando a Equação (2).

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}}{2 \text{sen} \theta} \quad (2)$$

A distância interatômica (d_{cfc}) entre os átomos de Pd e PdCu foi calculada com auxílio da Equação 3

$$d_{cfc} = \frac{\sqrt{2} \text{sen} \theta}{2} \quad (3)$$

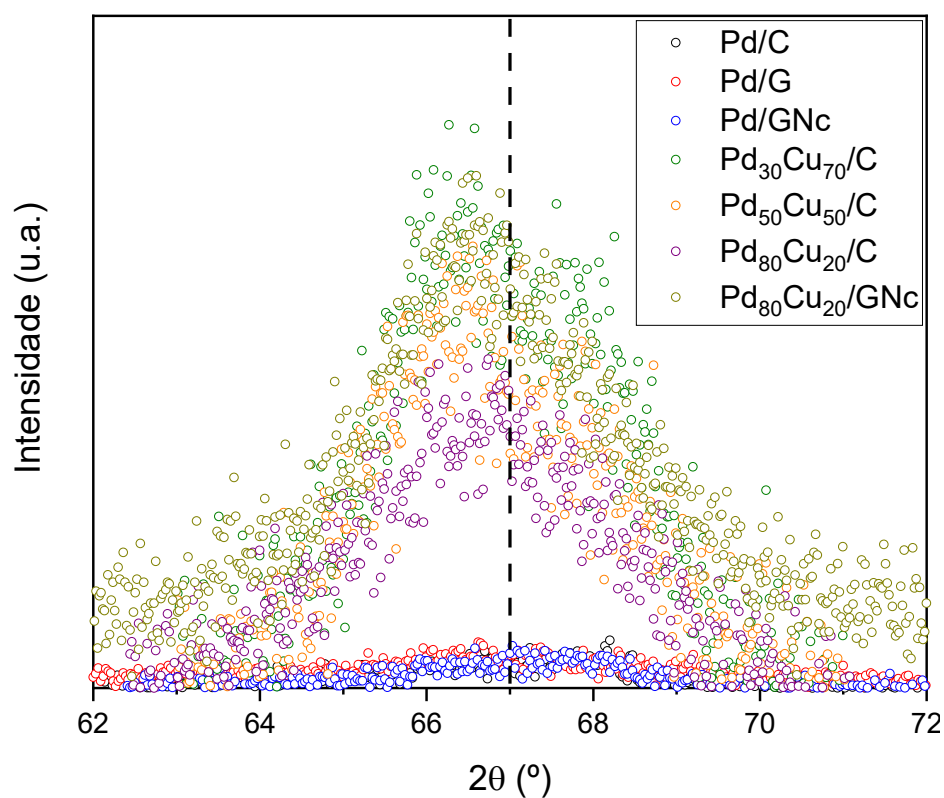
A fim de observar o comportamento dos catalisadores, tomou-se o pico (220) do Pd e foi feito o ajuste de curva utilizando-se uma função do tipo Pseudo-Voight, como mostra a Figura 6.

Lançando mão desse ajuste foi possível extrair dados para o cálculo do parâmetro de rede (a), tamanho do cristalito (d) e a distância interatômica dos átomos de Pd (d_{cfc}), onde são apresentados na Tabela 3. Pela Figura 6 e os dados da tabela, é possível inferir que houveram deslocamentos, ainda que pequenos, dos picos do Pd com a adição do cobre, sugerindo que houve formação parcial de liga PdCu, onde os átomos de Cu podem estar inseridos na rede cristalina do Pd, substituindo átomos de Pd, visto pelos valores do parâmetro de rede bem como a distância interatômica entre os átomos de Pd (MUKHERJEE et al., 2015).

Tabela 3: Valores de 2θ do pico do plano (220), tamanho de cristalito, parâmetro de rede, distância interatômica dos catalisadores de Pd e PdCu.

Catalisador	$2\theta(^{\circ})$	d(nm)	a_{exp} (Å)	d_{cfc} (Å)
Pd/C	67,07	2,62	3,94	2,79
Pd/G	66,73	2,17	4,00	2,80
Pd/GNc	67,10	3,03	3,94	2,79
Pd ₃₀ Cu ₇₀ /C	66,86	3,22	3,95	2,80
Pd ₅₀ Cu ₅₀ /C	66,71	2,86	4,00	2,80
Pd ₈₀ Cu ₂₀ /C	66,66	2,31	4,00	2,80
Pd ₈₀ Cu ₂₀ /GNc	66,73	2,91	3,96	2,80

Fonte: Autor

Figura 6: Difratomogramas de raio x dos picos 220 para o Pd, referente aos catalisadores de Pd e PdCu, preparados pelo método BAE.

Fonte: Autor

4.1.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão

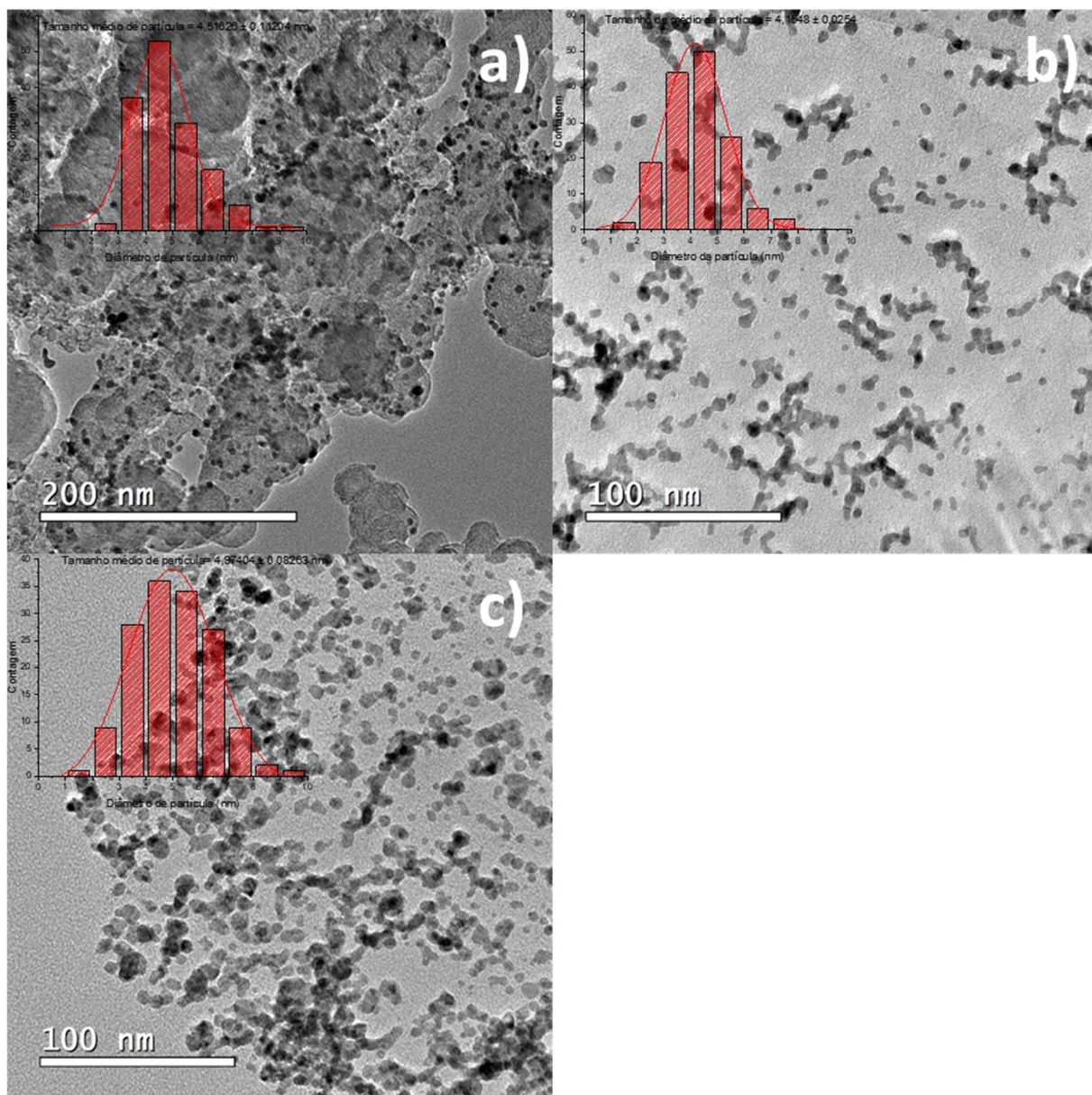
A fim de observar a distribuição das nanopartículas dos catalisadores preparados, as amostras foram submetidas a microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias e as distribuições de partículas dos catalisadores preparados são apresentadas na Figura 7. De modo geral, a síntese das nanopartículas pelo método BAE apresentaram boa dispersão e tamanho de partícula inferior a 5 nm, contrária àquelas mostradas na seção 4.1.2.1, mostrando que esse método pode ser considerado como rota sintética de nanopartículas metálicas e bimetálicas. A Tabela 5 mostra os dados de tamanho de partículas dos catalisadores preparados.

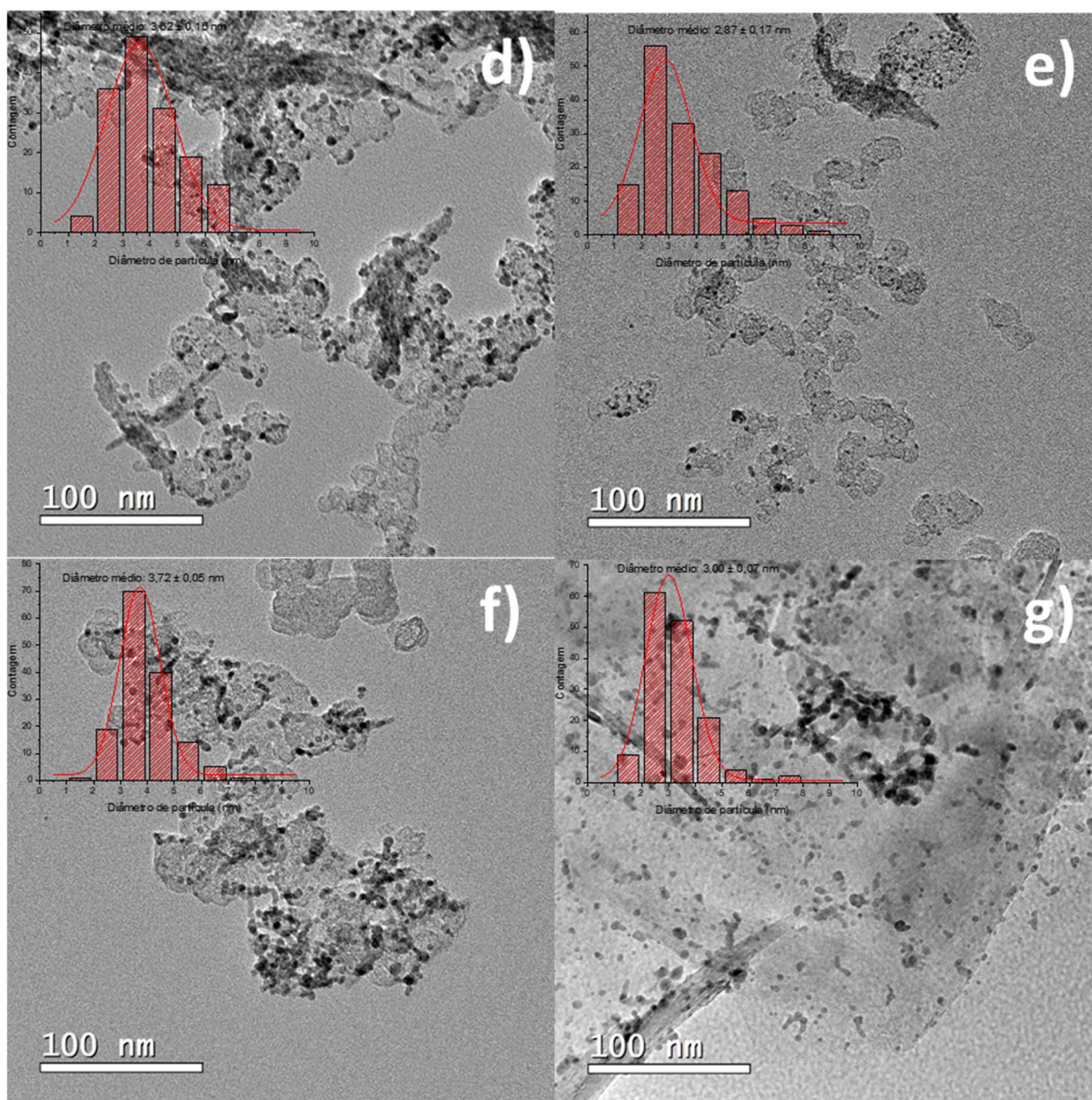
Tabela 4: Tabela com tamanho de partícula obtido por microscopia eletrônica de transmissão

Catalisador	Diâmetro médio (nm)
Pd/C	4,52 ± 0,1
Pd/G	4,15 ± 0,03
Pd/GN	4,97 ± 0,1
Pd₃₀Cu₇₀/C	3,62 ± 0,2
Pd₅₀Cu₅₀/C	2,87 ± 0,2
Pd₈₀Cu₂₀/C	3,72 ± 0,1
Pd₈₀Cu₂₀/GN	3,00 ± 0,1

Fonte: Autor

Figura 7: Micrografias de transmissão e histogramas dos para os catalisadores: a) Pd/C, b) Pd/G, c) Pd/GNc, d) Pd₃₀Cu₇₀/C, e) Pd₅₀Cu₅₀/C, f) Pd₈₀Cu₂₀/C e g) Pd₈₀Cu₂₀/GNc

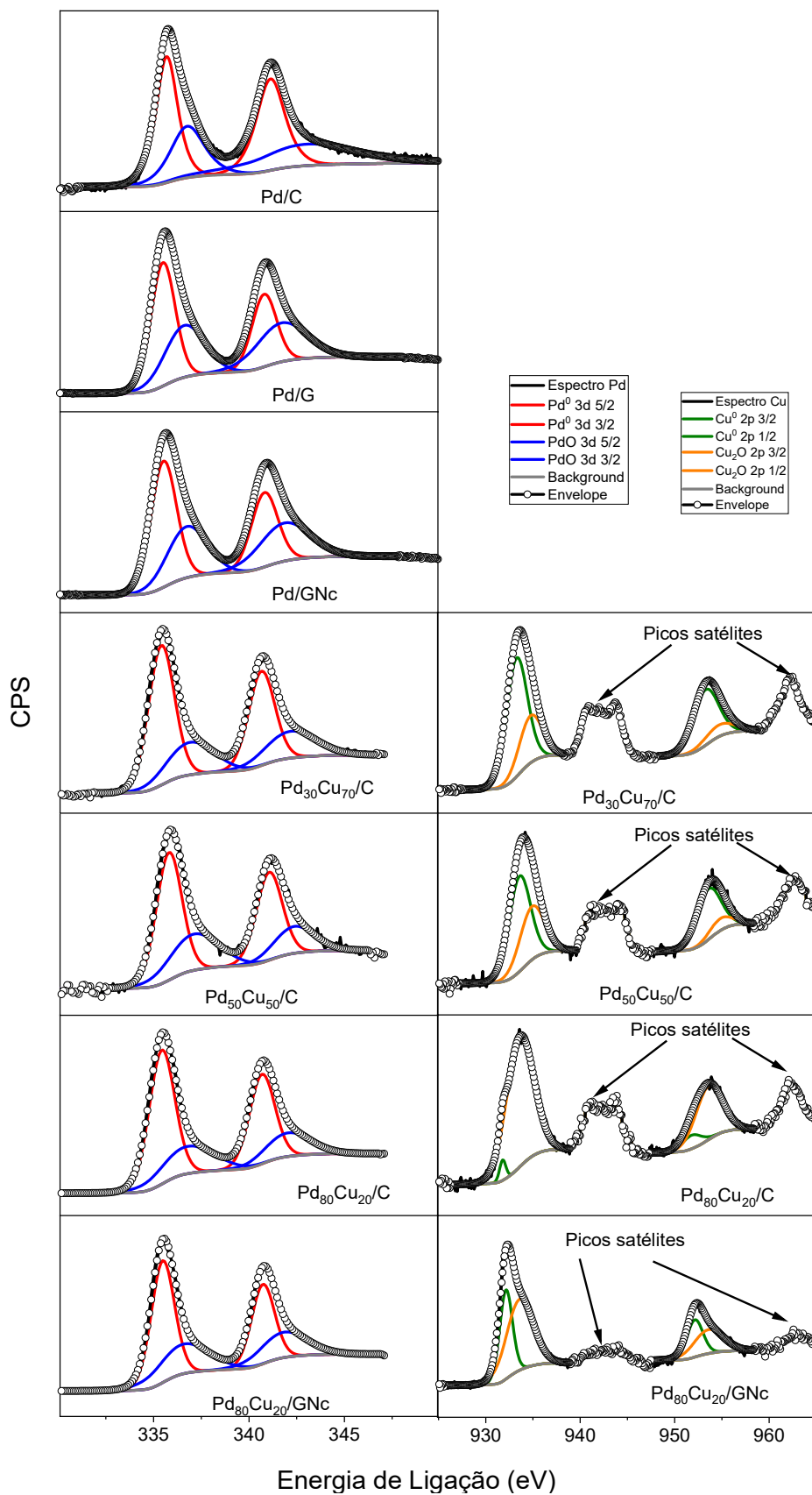




Fonte: Autor

4.1.1.6 Espectroscopia por Fotoelétrons excitados por raios X

O XPS foi empregado nos catalisadores de Pd e PdCu para observar a quantidade de metal/óxidos na superfície dos mesmos, uma vez que essa técnica é de grande importância pois a alturas e áreas dos picos relacionadas com as energias de ligação permitem a identificação dos compostos presentes na amostra (CORCORAN et al., 2010). A Figura 8 apresenta os espectros de XPS referentes aos orbitais Pd 3d e Cu 2p.

Figura 8: Espectros XPS dos orbitais do Pd 3d e Cu 2p dos catalisadores de Pd e PdCu.


Fonte: Autor

A Figura 8 apresenta as componentes deconvoluídas do orbital 3d do Pd, para os catalisadores de Pd e PdCu, em dois dubletos, que denotam os estados de oxidação Pd 3d_{5/2} e Pd 3d_{3/2}. O pico em 335,6 (± 0,2) eV é referente à região do Pd 3d_{5/2} que de acordo com a literatura, corresponde ao Pd metálico (Ref) e o segundo pico em 336 eV, é referente ao Pd 3d_{5/2} e equivale a espécie PdO₂. A Tabela 5 apresenta as posições dos picos, bem como as porcentagens de cada espécie. Os catalisadores de Pd, apresentaram valores de concentração semelhantes para as espécies de Pd⁰ e PdO₂, sendo aproximadamente 56% e 44% respectivamente. Para os catalisadores de PdCu, os valores foram ligeiramente maiores, variando entre 67% para Pd⁰ e 33% para PdO₂.

Além das componentes do Pd, a Figura 8 também apresentam as componentes deconvoluídas do orbital 2p do Cu em dois dubletos e mais dois picos satélites, característicos do CuO, atribuídos a processos *shake up*. Segundo a literatura, o perfil da Figura 2 é referente ao CuO, indicando houve a oxidação das nanopartículas de Cu (POULSTON; PARLETT; STONE, 1996). Os dois dubletos denotam os estados de oxidação Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2}. O pico em 933 eV é referente ao Cu 2p_{3/2} que de acordo com a literatura, corresponde ao Cu₂O e o segundo pico em 934 eV, é referente à região 2p_{3/2} e equivale a espécie CuO (IIJIMA; NIIMURA; HIRAOKA, 1996). Os catalisadores com maiores concentrações de Cu (Pd₃₀Cu₇₀/C e Pd₅₀Cu₅₀/C) apresentaram valores próximos, aproximadamente 73% para a espécie Cu (I) e aproximadamente 27% para a espécie Cu (II). Em contrapartida, os dois catalisadores com menor quantidade de Cu (Pd₈₀Cu₂₀/C e Pd₈₀Cu₂₀/GNc) apresentaram maiores valores para as espécies mais oxidadas, como mostra a Tabela 5.

A fim de comparar os valores de proporção atômica obtida por XPS, cálculos foram realizados de acordo com a Equação (4):

$$\frac{n_{Pd}}{n_{Cu}} = \frac{A_{Pd}}{A_{Cu}} \frac{a_{Cu}}{a_{Pd}} = k_1 \quad (4)$$

Onde: (n_{Pd}) é a fração atômica do paládio, (n_{Cu}) é a fração atômica do cobre, (A_{Pd}) é as somas das áreas dos picos do orbital 3d_{5/2} do paládio, (A_{Cu}) é as somas das áreas dos picos do orbital 2p_{3/2} do cobre, (a_{Pd}) é o fator de correção para o paládio e (a_{Cu}) é o fator de correção para o cobre.

Tabela 5: Energias de ligação das componentes do Pd 3d_{5/2} e Cu 2p_{3/2} para os catalisadores

Materiais	Composição superficial (at%)	Pd 3d_{5/2} (eV)	Espécies	Cu 2p_{3/2} (eV)	Espécies
Pd/C	100	335,7 (57)	Pd (0)		
		336,8 (43)	Pd (II)		
Pd/G	100	335,5 (53)	Pd (0)		
		336,6 (47)	Pd (II)		
Pd/GNc	100	335,5 (56)	Pd (0)		
		336,8 (44)	Pd (II)		
Pd₃₀Cu₇₀/C	58:42	335,4 (67)	Pd (0)	933,3 (75)	Cu (I)
		336,9 (33)	Pd (II)	934,8 (25)	Cu (II)
Pd₅₀Cu₅₀/C	65:44	335,8 (66)	Pd (0)	933,6 (71)	Cu (I)
		337,1 (34)	Pd (II)	934,9 (29)	Cu (II)
Pd₈₀Cu₂₀/C	87:13	335,4 (69)	Pd (0)	931,8 (9)	Cu (I)
		336,8 (31)	Pd (II)	933,6 (91)	Cu (II)
Pd₈₀Cu₂₀/GNc	87:13	335,5 (62)	Pd (0)	932,1 (41)	Cu (I)
		336,6 (38)	Pd (II)	933,6 (59)	Cu (II)

Fonte: Autor

Uma vez que temos nos catalisadores de bimetalicos, apenas Pd e Cu, a soma das frações atômicas obrigatoriamente é igual a 1, como demonstra a Equação (5):

$$n_{Pd} + n_{Cu} = 1 \quad (5)$$

Combinando a Equação (4) com a Equação (5) e rearranjando, temos a Equação. (6)

$$n_{Pd} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_1}\right)} \quad (6)$$

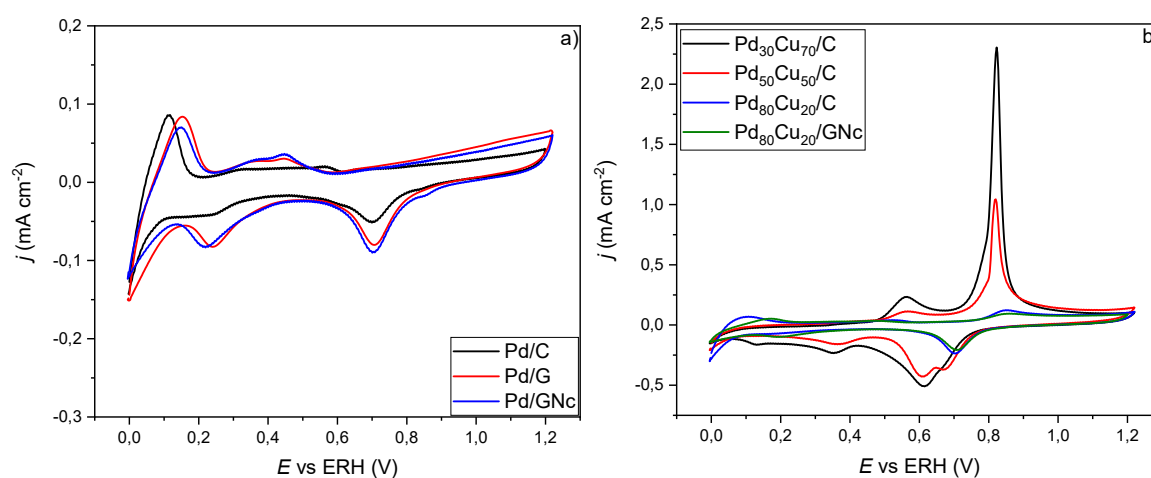
Os valores encontrados foram bem próximos comparados com aqueles determinados por outras técnicas (Ver Tabela 5), evidenciando que os catalisadores de PdCu foram preparados como desejado.

4.2 Caracterização eletroquímica

4.2.1 Voltametria em meio alcalino

Os catalisadores foram submetidos a ensaios de voltametria cíclica a fim de observar os processos de adsorção-dessorção de hidrogênio, formação de óxidos, entre outros. Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 9.

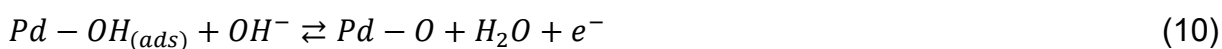
Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtidos para os catalisadores de a) Pd e b) PdCu em 1,0 mol L⁻¹ de NaOH, 20 mV s⁻¹ em atmosfera de Argônio. Densidades de correntes normalizadas por área ativa obtido por stripping de CO.



Fonte: Autor

Os perfis voltamétricos dos catalisadores de paládio em meio alcalino, mostradas na Figura 9a, apresentam os picos característicos de adsorção/dessorção de hidrogênio (H_{upd}), entre 0 e 0,2 V vs ERH. Entretanto, a segunda região de adsorção/dessorção entre 0,4 e 0,2 V vs ERH é possível ser observada apenas no Pd/G e Pd/GNc, provavelmente devido à alta área superficial do grafeno comercial, que permite que mais partículas metálicas fiquem expostas. Da mesma forma, os catalisadores de Pd apresentaram pico característico da redução dos óxidos de Pd em 0,7 V vs ERH.

A Figura 8b mostra as voltametrias em meio alcalino dos catalisadores de PdCu. Os perfis voltamétricos são diferentes daqueles mostrados na Figura 8a, principalmente os catalisadores com alta proporção de Cu, tais como Pd₃₀Cu₇₀/C e Pd₅₀Cu₅₀/C, que apresentam dois picos de oxidação em aproximadamente 0,50 e 0,85 V vs ERH e dois picos de redução em aproximadamente 0,60 e 0,35 V vs ERH, que são referentes aos pares Cu^0/Cu^{I+} e Cu^{I+}/Cu^{II+} , respectivamente. Contudo, no catalisador Pd₅₀Cu₅₀/C, também é possível observar no pico de redução em 0,60 V vs ERH, um segundo ombro em 0,70 V vs ERH, referente a redução do óxido de Pd. As regiões de formação de óxido apresentadas na literatura (DONG et al., 2014; KIYANI; PARNIAN; ROWSHANZAMIR, 2017; MUKHERJEE et al., 2015), entre -0,1 e 0 V vs Ag/AgCl não foram observadas nesse sistema. Ao se adicionar o Cu nos catalisadores de Pd, as regiões de hidrogênio praticamente desaparecem, devido ao Cu se oxidar em potenciais maiores, havendo apenas a carga relacionada a dessorção do hidrogênio dos sítios do Pd. As regiões de formação e a dissolução de óxido aparecem significativamente, sugerindo que o cobre tem uma interação na formação de ambas as espécies de acordo com as Eq 8. Uma proposição para esse fenômeno foi sugerido por Mukherjee e colaboradores (MUKHERJEE et al., 2015):



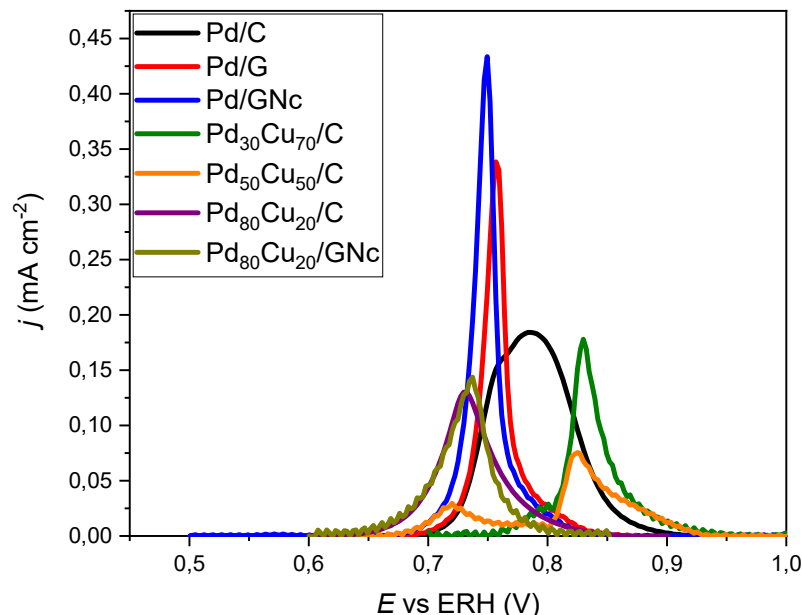
4.2.2 Determinação da área eletroquimicamente ativa

Em catalisadores nanoestruturados a medida da área eletroquimicamente ativa (AEA) se faz importante, pois o tamanho das partículas é muito pequeno, bem como a contribuição dos sítios irregulares aumentam a área ativa do eletrodo. Dessa forma, os catalisadores de Pd e PdCu foram submetidos a um *stripping* de CO em meio alcalino, uma vez que, em meio ácido ocorre a dissolução do Pd em altos potenciais (1,0 V vs ERH), segundo Pourbaix(POURBAIX, 1997). Os valores das áreas ativas foram calculados de acordo com Lukazewski (Equação 12) (LUKASZEWSKI; SOSZKO; CZERWIŃSKI, 2016):

$$AEA = \frac{CO_{ox}}{420 \mu C cm^{-2}} \quad (12)$$

As cargas de metal e os valores de área ativa estão na Tabela 6 e as curvas da oxidação do CO são mostradas na Figura 10.

Figura 10: Stripping de CO em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de potencial de 20 mV s⁻¹, com linha de base já calculada para os catalisadores de Pd e PdCu.



Fonte: Autor

Tabela 6: Valores de carga metálica na camada ultrafina e Área eletroquimicamente ativa, obtidas por Stripping de CO em NaOH 1,0 mol L⁻¹ para os catalisadores de Pd e PdCu.

Catalisador	Carga de metal ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	Área ativa (cm^2)
Pd/C	28	1,83 \pm 0,2
Pd/G	28	1,32 \pm 0,1
Pd/GN	28	1,21 \pm 0,2
Pd ₃₀ Cu ₇₀ /C	28	0,80 \pm 0,5
Pd ₅₀ Cu ₅₀ /C	28	0,73 \pm 0,1
Pd ₈₀ Cu ₂₀ /C	28	1,16 \pm 0,2
Pd ₈₀ Cu ₂₀ /GN	28	0,87 \pm 0,1

Fonte: Autor.

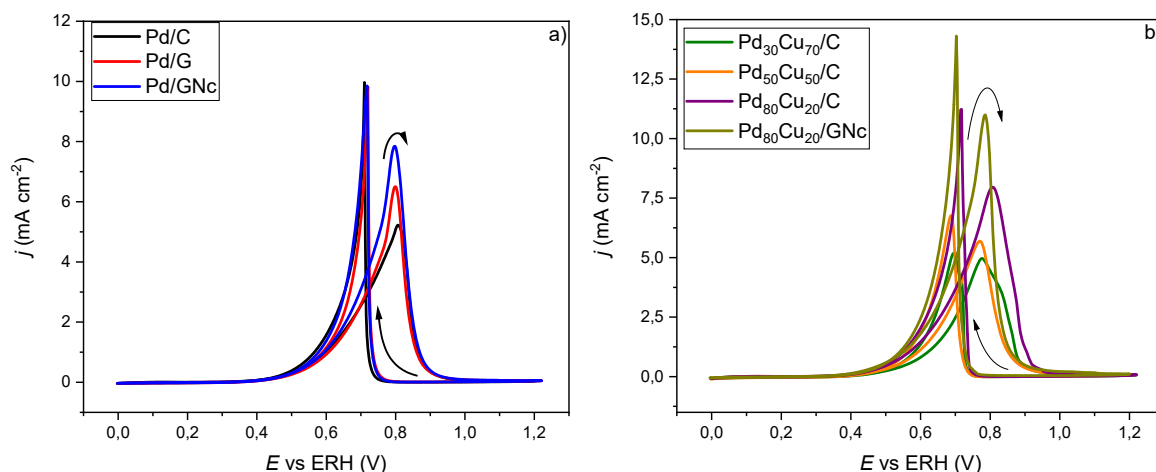
Com o auxílio da Figura 10, é possível observar que as curvas de oxidação de CO referentes aos catalisadores Pd₃₀Cu₇₀/C e Pd₅₀Cu₅₀/C estão deslocadas para maiores sobrepotenciais, diferente dos demais catalisadores, indicando que a alta quantidade de Cu frente ao Pd, dificulta a oxidação do CO, provavelmente por estar competindo com a oxidação do cobre, que acontece no intervalo de potencial semelhante, por volta de 0,7 V vs ERH. Em contrapartida, ao se diminuir as quantidades de Cu, (Pd₈₀Cu₂₀/C e Pd₈₀Cu₂₀/GNc), nota-se que os picos de oxidação do CO estão deslocados para menores sobrepotenciais comparado aos catalisadores de Pd, sugerindo que catalisadores com menores quantidades de Cu auxiliam na oxidação do CO, iniciando em menores sobrepotenciais. Com os dados da Tabela 6, vemos que, com a adição de Cu, há uma diminuição na área ativa, que pode estar relacionado com a diminuição da quantidade de Pd, além de o Cu apresentar baixa interação com CO, levando a menor adsorção de CO.

4.2.3 Oxidação de etanol em meio alcalino

Após observar o comportamento dos catalisadores de Pd e PdCu no eletrólito NaOH 1,0 mol L⁻¹, os mesmos foram submetidos aos ensaios em meio etanólico,

dessa vez, em uma solução NaOH 1,0 mol L⁻¹ + EtOH 1,0 mol L⁻¹, a fim de observar o comportamento de cada catalisador frente a ROE. Para isso, foi realizada uma voltametria cíclica e uma e os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 11.

Figura 11: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de a) Pd e b) PdCu em 1,0 mol L⁻¹ de NaOH + 1,0 etanol, 10 mV s⁻¹ em atmosfera de Argônio. Densidades de correntes normalizadas por área ativa obtido por stripping de CO.



Fonte: Autor.

Os perfis voltamétricos da Figura 9a e 9b, são características da oxidação do etanol, com o primeiro pico em aproximadamente 0,8 V vs ERH, e um segundo pico de oxidação em aproximadamente em 0,65 V vs ERH. O da ida pico é atribuído à oxidação do etanol, enquanto que o pico da volta é atribuído à dessorção de espécies oxidadas na superfície do eletrodo (GUO et al., 2016). Nos catalisadores de Pd, observa-se que a oxidação do etanol para os 3 catalisadores ocorrem no mesmo potencial, havendo apenas diferença na intensidade de corrente. A ordem dos catalisadores com maior corrente é Pd/GNc > Pd/G > Pd/C, respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado, devido ao fato de os suportes de grafeno melhorarem a interação metal-suporte, podendo acomodar mais nanopartículas e a diferença entre Pd/GNc e Pd/G, pode ser explicada pela inserção de átomos de Nitrogênio na rede do grafeno, pois a interação C-N favorece maior condutividade de corrente, devida a diferença de eletronegatividade entre C e N (GUO et al., 2013), além de favorecer melhor dispersão às nanopartículas e fortalecer a ligação partícula-suporte (JIN, YANXIAN; ZHAO, JIE; LI, FANG; JIA, WENPING; LIANG, DANXIA;

CHEN, HAO; LI, RONGRONG; HU, JIAJIE; NI, JIAMIN; WU, TINGQIAN; ZHONG, 2016; WU et al., 2015)

Da mesma forma, é possível observar o deslocamento dos picos em 0.8 V vs ERH e a diminuição da densidade de corrente de pico nos catalisadores Pd₃₀Cu₇₀/C e Pd₅₀Cu₅₀/C, que são os catalisadores com maior quantidade de cobre. Em contrapartida os catalisadores Pd₈₀Cu₂₀/C e Pd₈₀Cu₂₀/GNc tem maiores intensidades de corrente de pico de oxidação, frente aos demais catalisadores, mostrando que a inserção do Cu em baixas quantidades frente aos catalisadores de Pd é benéfica, bem como a mudança do suporte, como mostra a diferença entre Pd₈₀Cu₂₀/C e Pd₈₀Cu₂₀/GNc. Os potenciais de início não mostraram nenhuma alteração drástica em relação aos de Pd, mesmo a adição do Cu trazer os potenciais de início para valores mais negativos, uma vez que o Cu modifica a estrutura eletrônica do Pd e essa mudança reduz a barreira de ativação da reação de oxidação de etanol, resultando na diminuição do potencial de pico (MUKHERJEE et al., 2015). Os dados obtidos nos voltamogramas da Figura 11 são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de potencial de início ($E_{\text{início}}$), para os catalisadores de Pd e PdCu. Potenciais vs ERH.

Catalisador	$E_{\text{início}}$ (V)
Pd/C	0,51
Pd/G	0,54
Pd/GNC	0,49
Pd₃₀Cu₇₀/C	0,54
Pd₅₀Cu₅₀/C	0,53
Pd₈₀Cu₂₀/C	0,52
Pd₈₀Cu₂₀/GNc	0,52

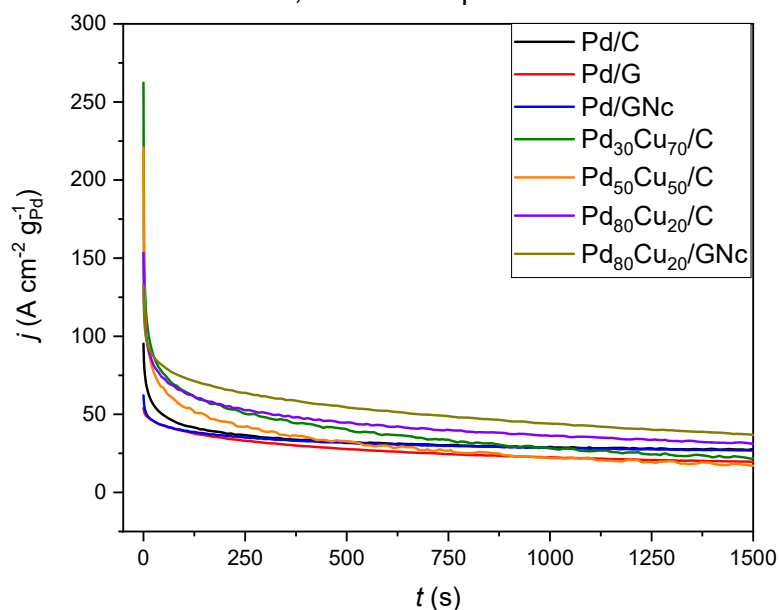
Fonte: Autor.

4.2.4 Cronoamperometria de etanol em meio alcalino

As medidas de cronoamperometria foram utilizadas para observar a atividade dos catalisadores, bem como a estabilidade dos mesmos a um potencial aplicado constante de 0,5 V vs ERH por 7200 s. Os cronoamperogramas estão apresentados

na Figura 10 e é possível observar uma queda de corrente para os catalisadores Pd₃₀Cu₇₀/C e Pd₅₀Cu₅₀/C em 250 s e vai diminuindo ao longo do tempo, diferente dos catalisadores Pd₈₀Cu₂₀/C e Pd₈₀Cu₂₀/GNc, que já iniciam com correntes mais altas, frente a todos os demais catalisadores, indicando que a inserção de baixas quantidades de Cu são benéficas para os catalisadores de Pd, pois as correntes dos catalisadores Pd₈₀Cu₂₀/C e Pd₈₀Cu₂₀/GNc são maiores frente aos demais catalisadores de Pd. O decaimento de corrente observado ocorre devido a adsorção das espécies oxidadas (acetaldeído e ácido acético) na superfície do eletrodo (GUO et al., 2016; KIYANI; PARNIAN; ROWSHANZAMIR, 2017; MUKHERJEE et al., 2015), bloqueando os sítios ativos dos catalisadores. Após tal queda de corrente, observa-se um estado pseudoestacionário, provavelmente devido à dissolução do Cu, que pode ocorrer em pH > 10 em 0,5 V vs ERH (SPECK; CHEREVKO, 2020).

Figura 12: Cronoamperogramas dos catalisadores de Pd e PdCu em 1 mol L⁻¹ de NaOH e 1 mol L⁻¹ EtOH. Potencial constante de 0,5 V vs ERH por 7200 s

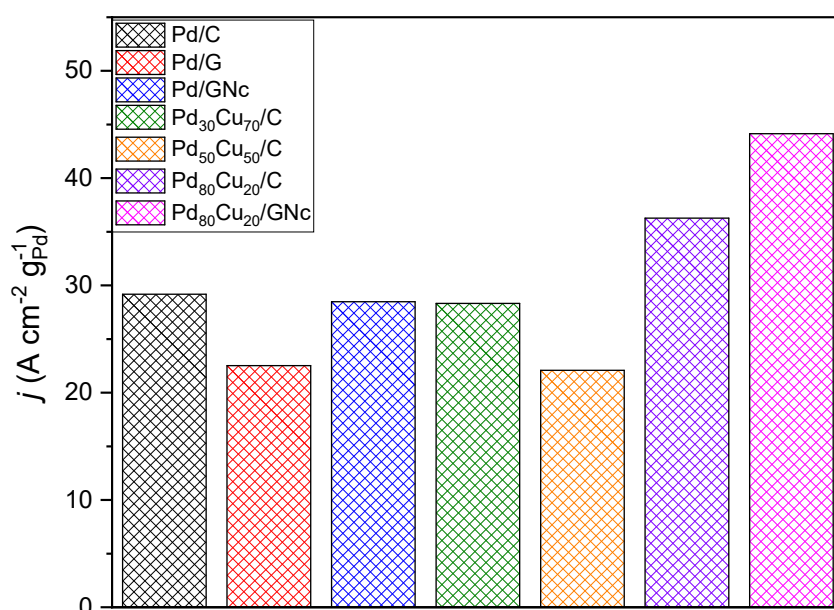


Fonte: Autor.

As atividades dos catalisadores foram calculadas a partir da Figura 10, onde as curvas cronoamperométricas foram realizadas em triplicata e os valores apresentados são as médias aritméticas da triplicata. As curvas foram aproximadas, sem perda de escala, a fim de observar os perfis dos catalisadores ao longo do tempo. As correntes foram tomadas no tempo de 1000 s e estão apresentadas na Figura 13.

Pela Figura 13, observa-se de maneira mais clara a diferença das atividades dos catalisadores de Pd e PdCu, normalizadas por g de paládio. Para os catalisadores com maior proporção de Cu as atividades são semelhantes àsquelas vistas para os catalisadores contendo apenas Pd,. O catalisador com maior atividade para a reação de oxidação de etanol foi o Pd₈₀Cu₂₀/GNc, com uma densidade de corrente de 44,15 A cm⁻² g_{Pd}⁻¹.

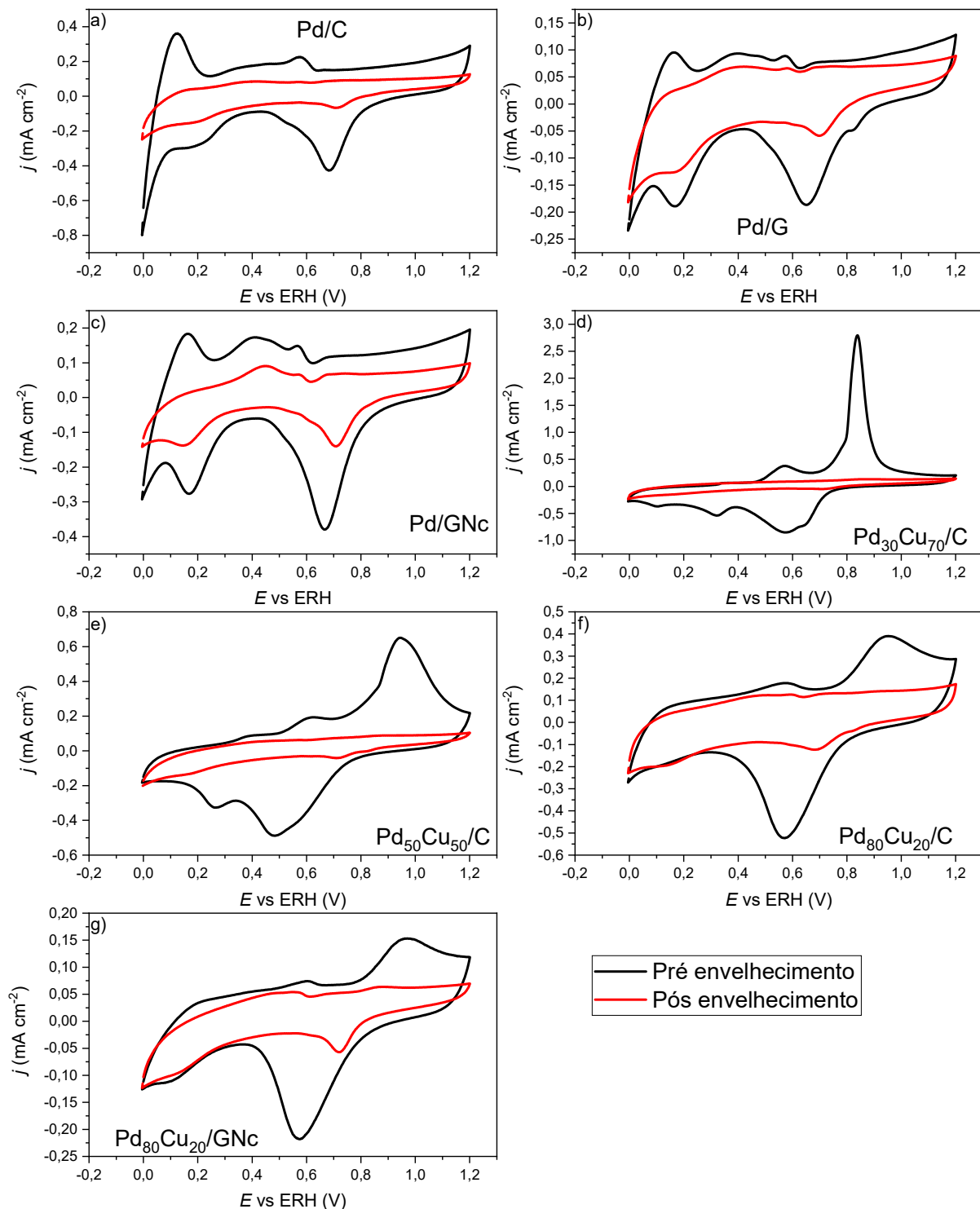
Figura 13: Atividades dos catalisadores de Pd e PdCu. Densidades de corrente tomadas em 1000 s.



Fonte: Autor.

4.2.5 Teste de envelhecimento acelerado

O teste de envelhecimento acelerado foi empregado visando observar a durabilidade dos catalisadores de Pd e PdCu em NaOH 1,0 mol L⁻¹, por meio das varreduras de potencial por 1000 ciclos, tentando emular a operação de uma célula combustível. A Figura 14 apresenta os voltamogramas obtidos antes e depois do envelhecimento acelerado.

Figura 14: Voltamogramas antes e após os testes de envelhecimento acelerado por 1000 ciclos em NaOH 1,0 mol L⁻¹ para os catalisadores de Pd e PdCu.

Fonte: Autor

Na Figura 14, é possível observar que, para os catalisadores de Pd, após o milésimo ciclo, as regiões de hidrogênio e o pico da redução do óxido de Pd podem ser vistas, mas bem menores que antes, o que indica a dissolução de Pd após o envelhecimento. Os catalisadores Pd₃₀Cu₇₀/C e Pd₅₀Cu₅₀/C apresentaram comportamentos diferentes. Os picos dos pares redox, para ambos catalisadores, desaparecem totalmente indicando que o Cu pode ter sido dissolvido quase em sua totalidade (SPECK; CHEREVKO, 2020), no catalisador Pd₅₀Cu₅₀/C, porém pode-se notar os picos referentes ao Pd, ainda que com baixa corrente. Para os dois catalisadores com menores quantidades de Cu foi observado-se os picos característicos do Pd, indicando que o Cu se dissolveu mais que o Pd comparados aos anteriores.

4.3 Testes em célula unitária

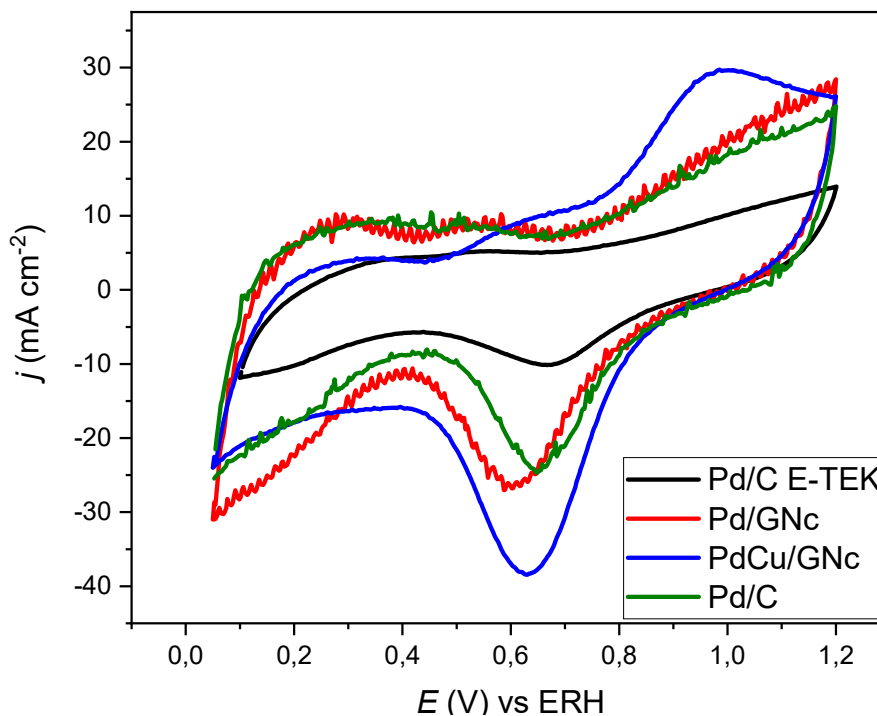
Os testes em célula unitária foram feitos com os catalisadores com melhor performance no teste de camada ultrafina: Pd/C E-TEK (catalisador comercial a fim de comparação), Pd/C, Pd/GNc e Pd₈₀Cu₂₀/GNc (de agora em diante será identificado como PdCu/GN). Utilizados no anodo da célula, com área do eletrodo de 1 cm⁻², carga metálica de 1 mg_{metal} cm⁻² e como cátodo Pt/C E-TEK contra eletrodo/referência em meia célula e cátodo em célula completa, também com carga metálica de 1 mg_{Pt} cm⁻². Para isso, foram realizados uma série de ensaios com diferentes ionômeros aniônicos, bem como várias membranas de troca aniônica, utilizando como catalisador para os estudos, o Pd/C E-TEK, todavia o ionômero escolhido foi da empresa Tokuyama e a membrana escolhida foi também da empresa Tokuyama, modelo A-201. Os testes em célula a combustível foram realizados em duas configurações: meia célula e célula unitária.

4.3.1 Testes em meia célula.

Na configuração de meia célula, foi observado o comportamento dos catalisadores no eletrodo de trabalho, com fluxo de 1,0 mol L⁻¹ NaOH e o catalisador comercial de Pt/C como contra eletrodo e eletrodo de referência, com fluxo de hidrogênio. Essa configuração inicial serviu como ferramenta para a verificação da

voltametria cíclica dos catalisadores sem a presença de etanol. A Figura 15 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos dos testes em meia célula.

Figura 15: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pd e PdCu a 50 mV s^{-1} em configuração de meia célula em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura ambiente.

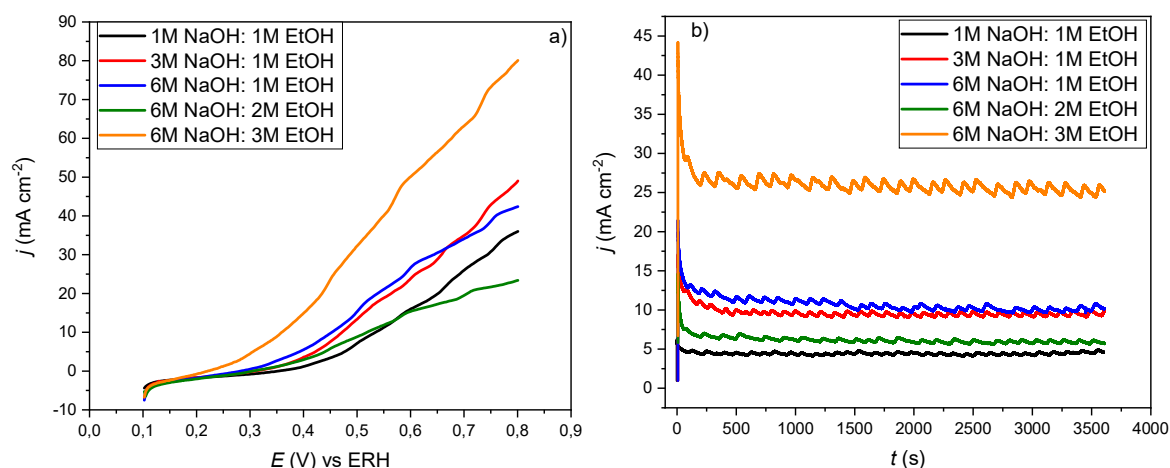


Fonte: Autor.

Pela Figura 15, podemos observar que os perfis voltamétricos dos catalisadores são semelhantes àqueles observados nas Figuras 9 e 14, que são característicos dos catalisadores de Pd e PdCu, apenas diferindo no aumento da corrente capacitiva, oriunda da alta quantidade de carbono do suporte.

A etapa seguinte foi realizar o estudo de concentração de NaOH e etanol, a fim de observar o efeito do aumento da concentração de ambos nos testes em meia célula, utilizando o catalisador Pd/C E-TEK como *benchmark*. As concentrações de NaOH:Etanol escolhidas foram: 1,0:1,0; 3,0:1,0; 6,0:1,0; 6,0:2,0 e 6,0:3,0 mol L^{-1} . Foram realizadas voltametria linear e cronoamperometria em $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para cada concentração estudada. A Figura 16 apresenta os dados obtidos através desse estudo.

Figura 16: a) Voltametria Linear a 1 mV s^{-1} e b) Cronoamperometria em $0,5 \text{ V s}$ vs ERH e $3600 \text{ a } 60 \text{ }^\circ\text{C}$ para o estudo de concentração de NaOH:EtOH 1,0:1,0; 3,0:1,0; 6,0:1,0; 6,0:2,0 e 6,0:3,0 mol L^{-1} , para o catalisador Pd/C E-TEK. Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica (1 cm^2).

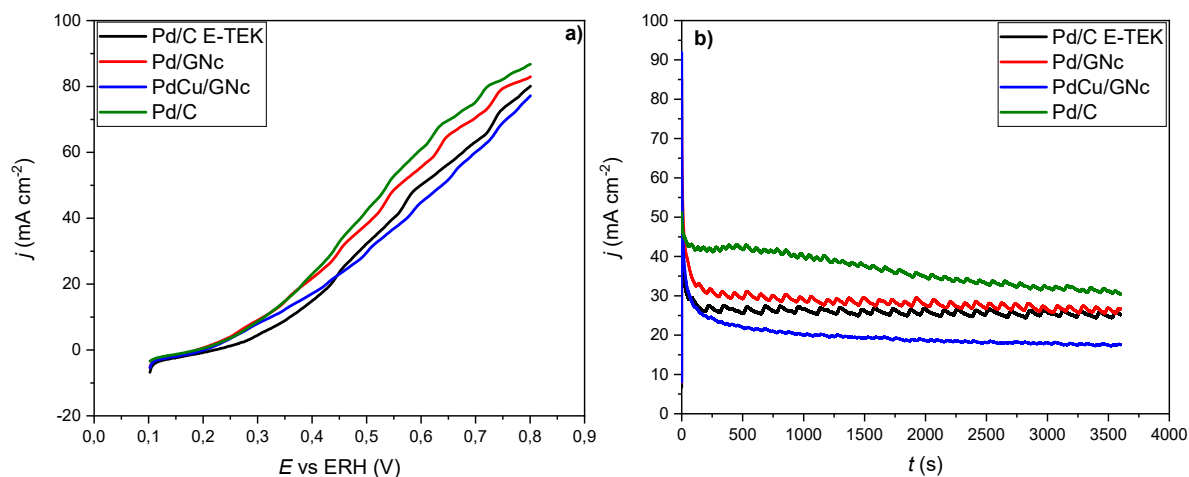


Fonte: Autor

Na Figura 16a, é possível observar que o aumento das concentrações de NaOH e etanol tem efeitos diferentes no sistema estudado. Quando se aumenta muito a concentração de NaOH em comparação ao etanol, observamos que para as concentrações de $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol (curva azul) e $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol (curva verde), a curva deixa de ser linear, alcançando correntes menores em relação às misturas com concentrações menores de NaOH e etanol, como por exemplo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol (curva preta) e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol (curva vermelha). Entretanto, o maior valor de corrente foi atingido nas concentrações $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol (curva laranja). Dessa forma, a mistura escolhida para conduzir os trabalhos seguintes foi a mistura com $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol (curva laranja).

A etapa seguinte foi observar o comportamento dos catalisadores Pd/C E-TEK, Pd/C, Pd/GNc e Pd₈₀Cu₂₀/GNc em meia célula, alimentados com a mistura NaOH/etanol $6,0 \text{ mol L}^{-1} / 3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os catalisadores foram submetidos a ensaios de voltametria linear a 1 mV s^{-1} e cronoamperometria a $0,5 \text{ V vs ERH}$, ambos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 17 apresenta os resultados obtidos dos ensaios realizados.

Figura 17: a) voltamograma de varredura linear a 1 mV s^{-1} e b) cronoamperograma a $0,5 \text{ V}$ vs ERH para ROE dos catalisadores de Pd e PdCu a alimentados pela mistura NaOH/etanol $6,0 \text{ mol L}^{-1} / 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica (1 cm^2).



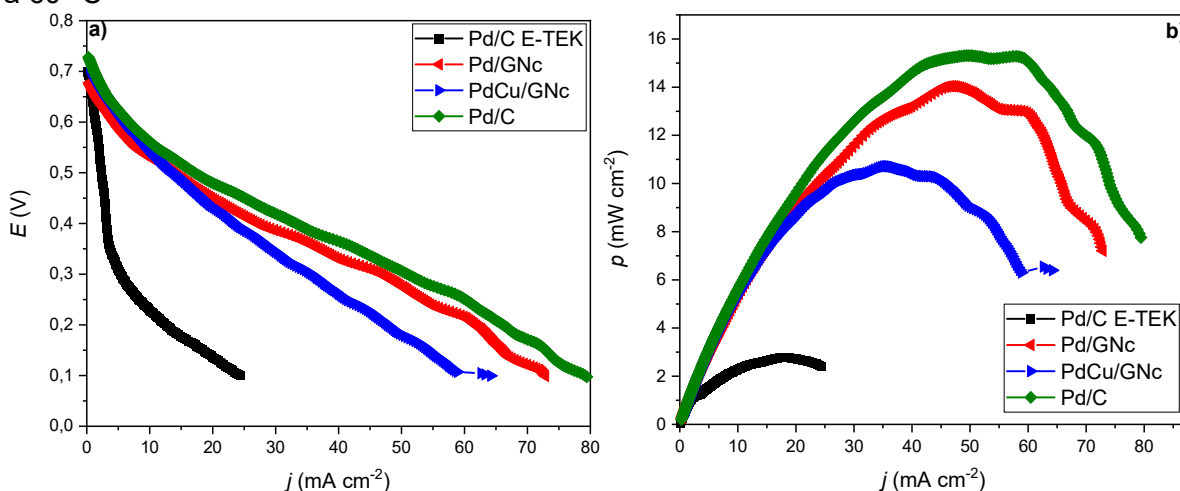
Fonte: Autor.

Os voltamogramas lineares apresentados na Figura 17a mostram que os catalisadores tiveram os praticamente os mesmos comportamentos, frente à ROE, atingindo densidades de correntes semelhantes ($\Delta j < 10 \text{ mA}$ entre Pd/C e Pd/C E-TEK), embora os catalisadores sintetizados mostraram melhor potenciais de início para ROE, iniciando em aproximadamente $0,3 \text{ V}$. Os cronoamperogramas da Figura 17b mostram que o catalisador PdCu/GNc teve performance pior do que o esperado (comparado com os testes de camada ultrafina), onde teve densidade de corrente menor que 40 mA , que pode ser causado pela dissolução do Cu, uma vez que o meio de trabalho para o Cu seja muito agressivo (SPECK; CHEREVKO, 2020). Em contrapartida, o catalisador preparado Pd/C, mostrou boas correntes em tempos iniciais, entretanto, após 1000 s , sua corrente decai abruptamente, muito provavelmente por sofrer o impacto da formação dos produtos da ROE, que se aderem à superfície do eletrodo, ocupando os sítios ativos. Já os catalisadores Pd/C ETEK e Pd/GNc, tiveram praticamente o mesmo comportamento e mantiveram a densidade de corrente ao longo de todo ensaio.

4.3.2 Testes em célula completa.

Após a caracterização dos catalisadores em célula unitária, os mesmos foram submetidos à testes em célula completa que consiste em passar O_2 no cátodo, catalisador comercial Pt/C, e a solução NaOH : EtOH 6 : 3 mol L⁻¹ no ânodo e com temperatura constante de 60 °C na célula e no borbulhador de O_2 . Nesse caso, o potencial não é medido por um eletrodo de referência, mas sim referente ao próprio cátodo. A Figura 18 mostra os dados obtidos dos testes em célula unitária.

Figura 18: a) curvas de polarização e b) curvas de densidade de potencial em função da densidade de corrente para os catalisadores de Pd e PdCu em meio NaOH:EtOH 6:3 mol L⁻¹ a 60 °C



Fonte: Autor

As curvas de polarização apresentadas na Figura 18a mostram que todos os catalisadores obtiveram valores de potencial de circuito aberto bem próximos entre si, além de uma diferença significativa nas densidades de correntes apresentadas pelos catalisadores Pd/C, Pd/GNc e PdCu/GNc sintetizados nesse trabalho, frente ao catalisador comercial de Pd/C E-TEK. Entretanto, dentre os catalisadores sintetizados, o catalisador PdCu/GNc apresentou menor densidade de corrente, aproximadamente 65 mA cm⁻² em 0,1 V, enquanto o catalisador sintetizado Pd/C apresentou maior densidade de corrente de 80 mA cm⁻² em 0,1 V.

Na Figura 18b observamos as curvas de densidade de potência por densidade de corrente seguem a mesma tendência vista na Figura 18b. As densidades de

potência máxima para os catalisadores variam de 5 mW cm^{-2} para o Pd/C E-TEK, 11 mW cm^{-2} para o PdCu/GNc, 14 mW cm^{-2} para o Pd/GNc e 16 mW cm^{-2} para o Pd/C.

Apesar de estes resultados serem menos eficientes frente a outros sistemas, tais como células a combustível de membrana de troca protônica ou ainda células a combustíveis alcalinas de etanol (MORAES et al., 2016), que obtém densidades de correntes superiores a 100 mA cm^{-2} , é preciso ressaltar que, membranas e ionômeros alcalinos, com estabilidade térmica ainda estão sendo pesquisadas, comparado ao Nafion®, que é a ,membrana do estado da arte para as células a combustível de trocas protônicas. Por esse motivo, algumas membranas alcalinas favorecem o cruzamento tanto de gás e/ou líquido entre cátodo e ânodo, afetando assim a performance do sistema como um todo.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentada a síntese, caracterização física e eletroquímica dos catalisadores de nanopartículas de Pd e PdCu suportados em carbono Vulcan, grafeno e grafeno dopado com nitrogênio para a reação de oxidação de etanol em meio alcalino.

A síntese dos catalisadores Pd/C, Pd/G, Pd/GNc, Pd₃₀Cu₇₀/C, Pd₅₀Cu₅₀/C, Pd₈₀Cu₂₀/C e Pd₈₀Cu₂₀/GNc pelo método BAE se mostrou eficiente, pois apresentou partículas bem dispersas sobre todo o suporte e com tamanhos médios variando entre 2,9 e 4,5 nm. Além disso, através das análises de EDX e TG, observou-se que os catalisadores apresentaram a porcentagem total de 20% em massa de metal com relação ao suporte, como proposto.

Os resultados de atividade para a ROE mostraram que o catalisador Pd₃₀Cu₇₀/C apresentou atividade semelhante aos catalisadores Pd/GNc e Pd/C, com valores de 28 A cm⁻² g_{Pd}⁻¹, bem como o catalisador Pd₅₀Cu₅₀/C que apresentou atividade semelhante ao catalisador Pd/G com valor de 22 A cm⁻² g_{Pd}⁻¹, indicando que a presença do Cu nos catalisadores de Pd é benéfica, mesmo em quantidades maiores ou iguais às do Pd. Em contrapartida, quando a quantidade de Cu é menor em relação ao Pd, há um aumento considerável da atividade frente à ROE, como são os casos dos catalisadores Pd₈₀Cu₂₀/C e Pd₈₀Cu₂₀/GNc com valores de atividade de 36 A cm⁻² g_{Pd}⁻¹ e 44,15 A cm⁻² g_{Pd}⁻¹, respectivamente.

Os dados de envelhecimento acelerado para os catalisadores de Pd e PdCu mostraram que os catalisadores sofrem degradação ao longo do tempo, sendo ainda mais pronunciado nos catalisadores de PdCu, onde não se observa mais os picos característicos dos pares redox atribuídos ao Cu, apenas os picos de redução do PdO.

Nos testes em célula combustível alcalina, mais especificamente em configuração de meia célula os catalisadores apresentaram praticamente os mesmos comportamentos, frente à ROE, atingindo densidades de correntes semelhantes ($\Delta j < 10$ mA entre Pd/C e Pd/C E-TEK). Em configuração de célula completa, os catalisadores utilizados apresentaram comportamentos diferentes entre si, onde os catalisadores sintetizados neste trabalho, mostraram melhor performance frente ao catalisador comercial de Pd (Pd/C E-TEK), sendo Pd/C > Pd/GNc > Pd₈₀Cu₂₀/GNc > Pd/C E-TEK.

CAPÍTULO II: Estudos da durabilidade dos catalisadores de PdPt e PdNi para ROH

Apresentação

O conteúdo desse capítulo é referente ao período do doutorado sanduíche realizado pelo aluno no *Institut Polytechnique de Grenoble*, em Grenoble, França, sob a orientação do Dr. Marian Chatenet no ano de 2019. O projeto desenvolvido teve como objetivo estudar a durabilidade de catalisadores para células a combustível em meio alcalino e foi realizado juntamente com uma empresa Israelense, chamada GenCell, que tem tradição na comercialização e desenvolvimento de células a combustíveis naquele país. Os catalisadores foram fornecidos pela empresa, bem como os procedimentos para os testes nesses catalisadores. Foram realizadas caracterizações físicas (DRX e TEM) e eletroquímicas (VC e CA). Algumas informações como porcentagem de metal no catalisador não serão apresentadas nesta seção, pois a empresa estuda em patentear a célula combustível e entende que estas informações são sensíveis, visto que esta tese será de domínio público. Uma parte desse trabalho foi usada em uma publicação do mesmo grupo (DOAN et al., 2022b).

1. INTRODUÇÃO

As células de combustível alimentadas a hidrogênio são tecnologias avançadas de emissão zero que emitem apenas água como subproduto. Embora as células à combustível de membrana de troca protônica (PEMFCs) já estão em fase de produção, o custo de seu sistema permanece muito elevado, notavelmente devido a utilização de metais caro e raro do grupo da platina (PGM) em seus catalisadores em quantidades não desprezíveis. Mudar de ácido para células de combustível alcalinas (AFCs), seja com uma membrana de troca aniônica (AEM) ou com separador poroso, permitiria baixar custo dos materiais da célula a combustível, pois não PGM podem ser usados sem perda significativa de desempenho (por exemplo, catalisadores à base de PdNi conduzidos para um desempenho elevado e estável na unidade de escala laboratorial AEMFC (célula de combustível com membrana de troca aniônica) (DURST et al., 2014). Enquanto a AEMFC está recebendo mais atenção, a membrana continua sendo um problema, devido à sua durabilidade limitada de operação em alta temperatura e propensão à envenenamento por espécies carbonatadas que podem se formar em contato com ar, devida à presença de CO₂, o que afeta o transporte de OH⁻ (DEKEL, 2018; MUSTAIN et al., 2020).

Em contraste, AFCs sem membranas trocadoras de íons não apresentam tais limitações: o uso de 30-40% de KOH circulando através do separador poroso quimicamente estável ajuda a facilitar o gerenciamento de água e temperatura e torna o sistema mais robusto versus condições externas (ambientais), melhorando assim a sua vida útil e eficiência em condições extremas (GÜLZOW, 2004). Com efeito, a tecnologia AFC sem membrana foi demonstrada com sucesso desde década de 1950 para projetos como o programa Apollo da NASA ou um automóvel movido a líquido AFC (automóvel híbrido Austin A40); isso hoje em dia continua a demonstrar algumas vantagens sobre o PEMFC, ou mesmo AEMFC, principalmente devido à menor corrosão de carbono e menores problemas de gerenciamento de água (GOUÉREC et al., 2004; KORDESCH et al., 1999). A literatura também relata que o desempenho de catalisadores não PGM para reação de redução de oxigênio (RRO) em meio alcalino é aprimorada em relação ao meio ácido, sendo esses materiais menos propensos aos ataques dos radicais peróxilas em pH elevado, pois o peróxido de hidrogênio é quimicamente instável em ambiente alcalino. Catalisadores a base de Ag e Co foram

avaliados com sucesso em teste de longa durabilidade em meias-células e célula completa de AEMFC (PENG et al., 2019; WANG et al., 2019).

Um grande desafio dos AFCs, porém, é a busca por um catalisador de reação de oxidação de hidrogênio (ROH), que pode minimizar o sobrepotencial da reação, geralmente maior em meio alcalino do que em ácido (DURST et al., 2014, 2015; SHENG; GASTEIGER; SHAO-HORN, 2010). Infelizmente, no momento ainda não existe um catalisador ideal para ROH em meio alcalino: mesmo os mais eficientes, baseados em PGM, falham em demonstrar atividade equivalente em meio básico e ácido. Usar catalisadores PGM suportados por carbono (comerciais) em meio alcalino ainda tem desvantagens: sua durabilidade nesse meio é insuficiente. Isso não está ligado à sua resistência à corrosão intrínseca (que se manifesta em ambientes alcalinos (POURBAIX, 1997)), mas sim no fato de que as nanopartículas de PGM auxiliam a corrosão de carbono (ROSS; SOKOL, 1984; STAUD; ROSS; SOKOL, 1989; STAUD; ROSS, 1986), facilitando a oxidação de “espécies semelhantes a CO” que se formam naturalmente em carbono acima de 0,2 V vs RHE, levando à formação de CO₂ e carbonatos, e finalmente ao descolamento de nanopartículas PGM (LAFFORGUE et al., 2018; ZADICK et al., 2015, 2016). Entre os PGM monometálicos, Pt catalisa esta reação de oxidação vigorosamente e gera maior perda de área eletroquimicamente ativa (ECSA) por descolamento das nanopartículas do suporte de carbono (LAFFORGUE et al., 2018; OLU et al., 2015; ZADICK et al., 2015, 2016). É evidente que, uma vez que as nanopartículas de Pt são desconectadas/separadas do suporte de carbono, tornam-se inativos, levando à perda irreversível da ECSA. Além disso, a perda reversível de ECSA é frequentemente descrita na literatura, alguns dados de AFC mostram que a degradação reversível pode ser recuperada por pulso de tensão ou reposição de KOH (MUSTAIN et al., 2020; TOMANTSCHGER et al., 1992)). Nesse caso, a comparação da curva de polarização após a parada/reinicialização e o desempenho em estado estacionário da AFC pode fornecer informações sobre o total recuperável perda de tensão de vários fatores de degradação: gerenciamento de água, carbonatação, etc., incluindo envenenamento da superfície do catalisador (MUSTAIN et al., 2020). No entanto, este entendimento é apenas parcial e as perdas de ECSA raramente estão ligadas a uma possível diminuição do desempenho da ROH.

Pode-se argumentar que o catalisador que atua como ânodo em AFC ou AEMFC sem membrana é muitas vezes monometálico. Catalisadores bimetálicos (e muitas vezes catalisadores bifuncionais) são de fato populares na comunidade de AFC, pois estes podem apresentar melhor atividade e/ou durabilidade. Por exemplo, o grupo de Zhuang (LI et al., 2019) propôs o uso de catalisadores anódicos de PtRu/C para ROH, devido à cinética mais rápida dessas nanopartículas bimetálicas frente à ROH, versus os catalisadores de Pt/C, em temperaturas de operação abaixo de 80 °C. Dekel et al. (BELLINI et al., 2019) relataram que catalisadores de Pd-CeO₂/C para ROH em meio alcalino atingiram 1,4 W cm⁻² de densidade de potência em uma AEMFC. Sankar et al. (SANKAR et al., 2019) usaram nanopartículas de Pd-Ni suportados em dois suportes de carbonos diferentes para a reação de oxidação de formato em meio alcalino: uma atividade mássica aumentada de 4,5 A mg⁻¹ em comparação com 1,5 A mg⁻¹ de Pd/C, foi relatada. Zhuang et al. descobriram que os eletrocatalisadores do compósito Pd-Ni(OH)₂ tiveram um efeito bifuncional positivo sobre a ROH em meio alcalino (ZHAO et al., 2020),. Kiros e Schwartz observaram a alta durabilidade da mistura de catalisadores Pt + Pd (ambos suportados em suporte de carvão) quando testado em uma configuração de meia célula, imerso em KOH 6 M e a 55 °C (KIROS; SCHWARTZ, 2000).

Esta revisão de literatura selecionada, mostra o interesse de catalisadores bimetálicos/bifuncionais para reações de oxidação em meio alcalino e em particular o HOR. No entanto, além deste último artigo, pouco se sabe sobre a durabilidade de tais superfícies bimetálicas em ROH em operação, e menos ainda sobre a possível existência de vias de degradação reversíveis/irreversíveis de tais catalisadores em meio alcalino. A literatura também não deixa claro se sua extensão de perda de ECSA em operação prolongada de ROH e/ou AST pode afetar (ou não) sua atividade frente a ROH.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi a caracterização física e eletroquímica dos catalisadores de PdPt/C e PdNi/C, bem como avaliar a durabilidade desses catalisadores em condições semelhantes às aquelas aplicadas em célula a combustível alcalina sem membrana.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores utilizados foram PdPt/C e PdNi/C e foram fornecidos pela empresa GenCell, e a síntese é documentada em uma patente recente (BORCHTCHOUKOVA et al., 2019).

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas para cada pó de catalisador. Os padrões de XRD foram obtidos usando um difratômetro PANalytical X'Pert PRO MDP com feixe $\lambda = 0,15419$ nm K α Cu feixe de excitação. As varreduras foram realizadas com uma taxa de varredura de $0,1^\circ\text{min}^{-1}$ em um intervalo $2\theta = 8-120^\circ$.

Para avaliar a morfologia dos catalisadores, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizado com a tinta fresca dos catalisadores (depositados em grade de Cu) e após do teste de envelhecimento acelerado. O microscópio utilizado foi um JEOL 2010, com um filamento LaB6 operado a uma tensão de aceleração de 200 kV, levando a uma resolução ponto a ponto de 0,19 nm.

Para fazer a tinta, primeiro foram pesados 10 mg do catalisador e, em seguida, foram adicionados 100 μL Nafion® 5%, 230 μL KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e finalmente 670 μL de isopropanol, dando um volume final de 1 mL e uma concentração de tinta de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. Após esta etapa, 10 μL da tinta foram depositados em um eletrodo de carbono vítreo (5 mm de diâmetro), previamente polido com pasta diamantada 1, 3 e 6 μm .

Os procedimentos eletroquímicos são os mesmos para os dois catalisadores e foram conduzidos em um sistema de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo de 5 mm de diâmetro ($0,196 \text{ cm}^2$ de área) como eletrodo de trabalho, uma rede de níquel como contra eletrodo e um eletrodo comercial de hidrogênio como eletrodo de referência.

A ROH foi realizada por voltametria cíclica (VC) usando um eletrodo de disco rotatório. O potencial foi mantido por 2 min em 0 V vs RHE e o VC foi realizado em um intervalo de potencial de 0 a 0,25 V vs RHE a 1 mV s^{-1} para cada velocidade de rotação (400, 900, 1600 e 2500 rpm) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH 25°C com borbulhamento constante de H_2 .

A ROH foi realizada antes e após o teste de envelhecimento acelerado. O envelhecimento acelerado foi realizado em solução de KOH $6,6 \text{ mol L}^{-1}$ e 70°C , utilizando o método *start/stop*. O método *start/stop* consiste em uma cronoamperometria no primeiro e no último potencial de trabalho por 3 segundos cada. O potencial inicial e final foi de -0,1 e 0,25 V vs RHE, respectivamente para 15.000 ciclos. A voltametria cíclica foi registrada no início, após 500, 1000, 5000, 10000 e 15000 ciclos em uma faixa de potencial de -0,1 a 0,25 V vs RHE (para ver a atividade REH) e 0 a 0,25 V vs RHE (a fim de observar a dupla camada ao longo do tempo), ambos a 5 mV s^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

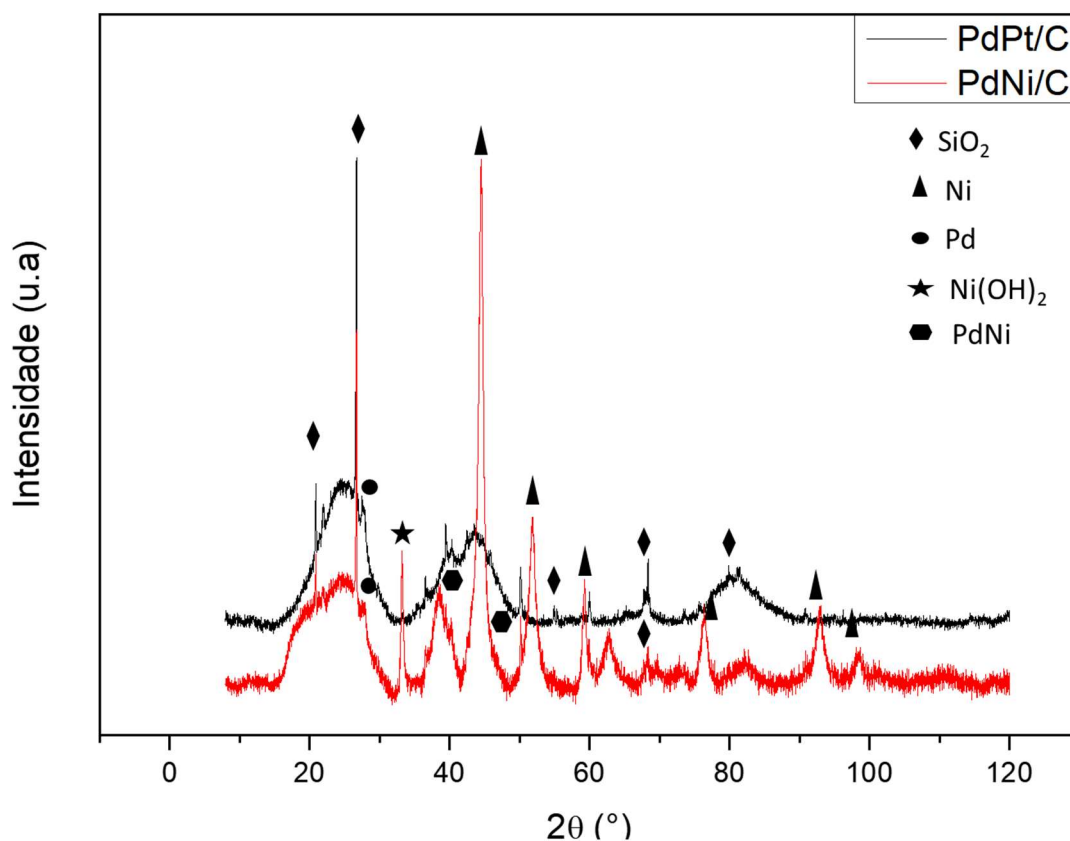
Os catalisadores de PdPt/C e PdNi/C foram caracterizados fisicamente por microscopia eletrônica de transmissão (antes e depois do envelhecimento acelerado) e por difração de raio X, bem como caracterizados eletroquimicamente.

4.1 Caracterização Física

4.1.1 Difração de Raio X

Os catalisadores PdPt/C e PdNi/C foram submetidos à difração de Raio X e os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 19.

Figura 19: Difratograma para os catalisadores PdPt/C e PdNi/C



Fonte: Autor.

Através da Figura 19, podemos observar em ambos catalisadores, a presença de SiO₂, que são impurezas oriundas do suporte de carbono utilizado, bem como o pico amplo em aproximadamente 2θ 25°, atribuído ao plano (002) hexagonal do C. Essas impurezas de SiO₂, dificultam estimar (principalmente no catalisador PdPt/C) os parâmetros de rede, tamanho de cristalito, bem como observar se houve formação de liga entre Pd e Pt, pois além de ambos metais estarem aproximadamente 2,5% em massa no catalisador, existe o fato de os picos do SiO₂ influenciarem no pico em aproximadamente 2θ de 70°. Para o catalisador de PdNi/C, é possível observar finos e intensos de espécies referentes ao Ni, como Ni, Ni(OH)₂ e PdNi, uma vez que o Ni está em maior quantidade (~ 75% a mais que a quantidade de Pd no catalisador) e não é simples indicar com precisão se Pd e Ni formaram liga (DOAN et al., 2022b).

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Seguindo com as caracterizações dos catalisadores PdPt/C e PdNi/C, os catalisadores foram submetidos à microscopia eletrônica de transmissão antes de qualquer teste eletroquímico e após envelhecimento acelerado, tendo em vista observar o tamanho das partículas e sua distribuição sobre o suporte de carbono. As Figuras 20 e 21 apresentam as micrografias e os histogramas para os catalisadores PdPt/C e PdNi/C, respectivamente.

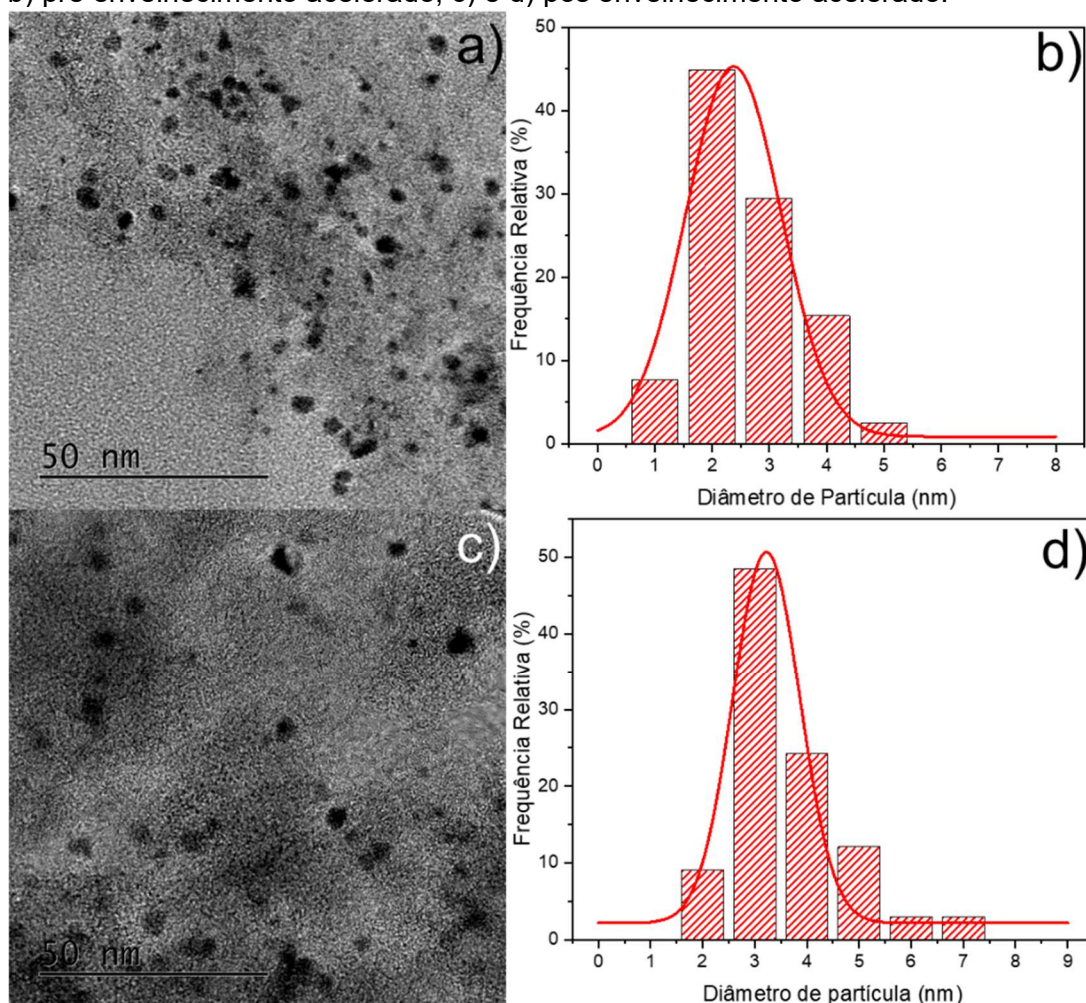
Como mostra a Figura 20, as nanopartículas se encontram bem distribuídas no suporte de carbono, tanto antes quanto depois do envelhecimento acelerado. Os histogramas apresentam a distribuição de partícula antes e após o envelhecimento acelerado. A Tabela 8 apresenta o diâmetro médio das nanopartículas dos catalisadores PdPt/C e PdNi/C antes e após o envelhecimento acelerado.

Tabela 8: Dados de tamanho médio de partículas dos catalisadores PdPt/C e PdNi/C pré e pós envelhecimento acelerado.

Catalisador	Diam. Médio pré envelhecimento (nm)	Diam. Médio pós envelhecimento (nm)
PdPt/C	2,4 ± 0,1 nm	3,2 ± 0,1 nm
PdNi/C	8,0 ± 0,1 nm	4,1 ± 0,1 nm

Fonte: Autor

Figura 20: Micrografias eletrônicas de transmissão e histogramas para o catalisador PdPt/C: a) e b) pré envelhecimento acelerado, c) e d) pós envelhecimento acelerado.

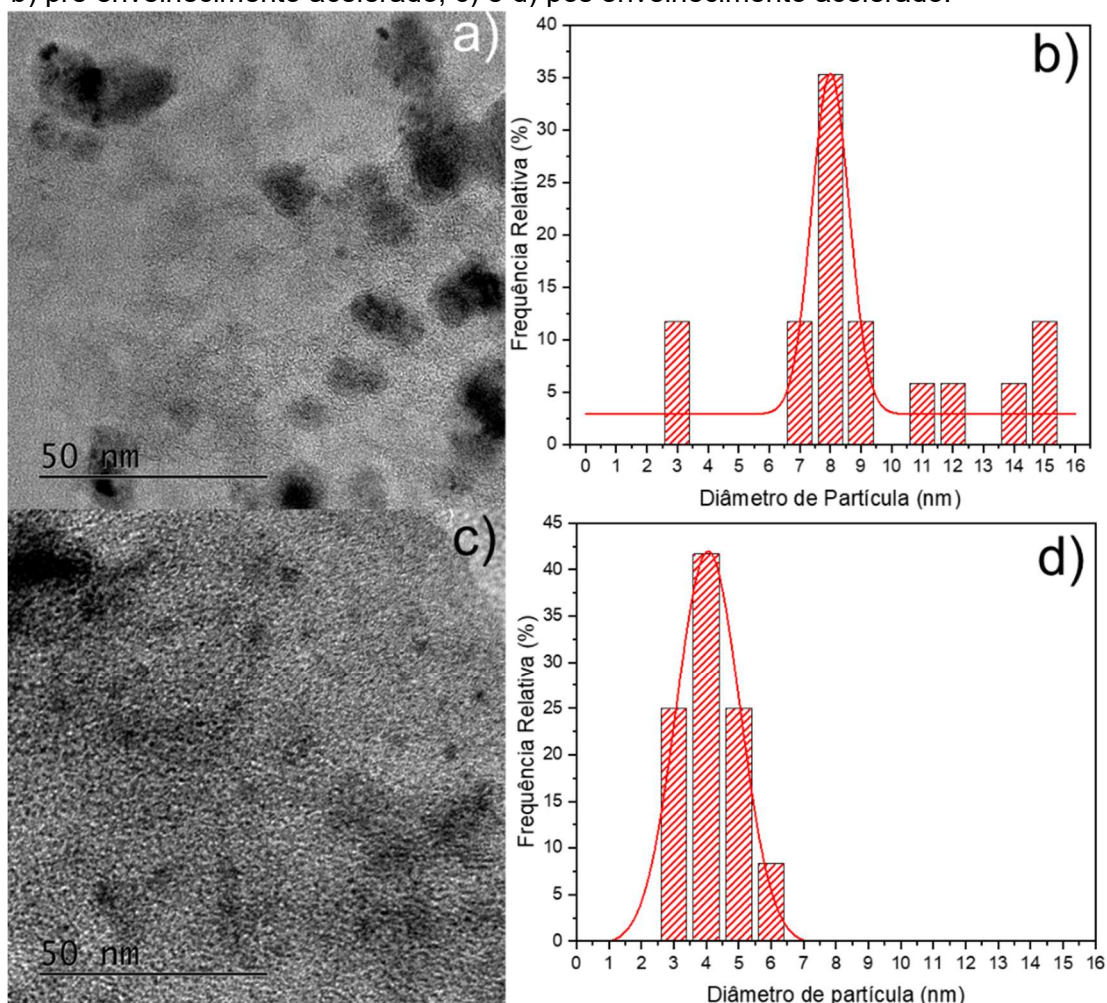


Fonte: Autor.

Na Tabela 8 é possível observar que antes do envelhecimento acelerado, as nanopartículas do catalisador PdPt/C obtiveram um tamanho médio de $2,4 \pm 0,1$ nm e após o envelhecimento acelerado, obtiveram um tamanho médio de partícula de $3,2 \pm 0,1$ nm, indicando que houve um pequeno crescimento de partícula. Esse comportamento pode ser atribuído ao processo de *Ostwald Ripening*, que consiste na dissolução de partículas menores e sua redeposição em partículas maiores (VOORHEES, 1985) ou a simples coalescência entre as partículas.

Por outro lado, a Figura 21 apresenta as micrografias e os histogramas para o catalisador PdNi/C.

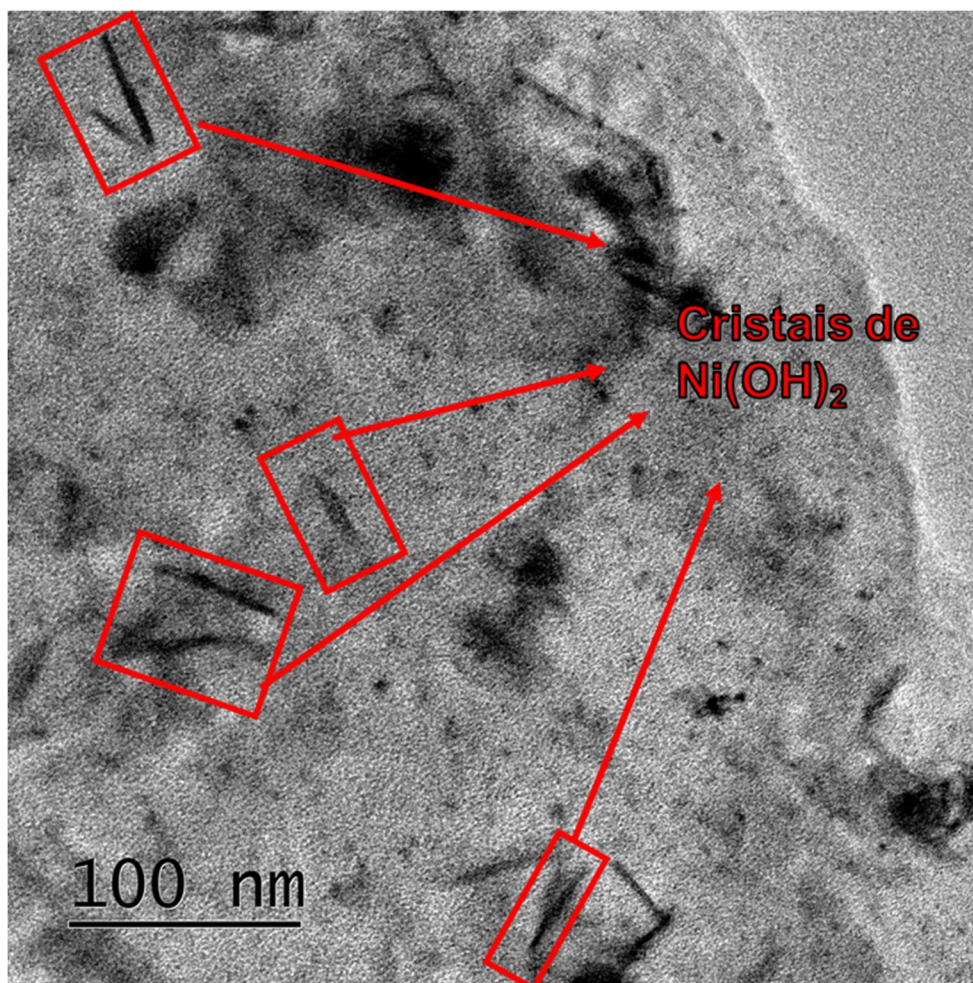
Figura 21: Micrografias eletrônicas de transmissão e histogramas para o catalisador PdNi/C: a) e b) pré envelhecimento acelerado, c) e d) pós envelhecimento acelerado.



Fonte: Autor

De acordo com a Figura 21 as nanopartículas apresentam boa homogeneidade e um tamanho de partícula médio de $8,0 \pm 0,1$ nm antes do envelhecimento acelerado. Todavia, após o envelhecimento acelerado, as nanopartículas do catalisador PdNi/C tiveram seu tamanho reduzido pela metade, indicando um comportamento no sentido contrário quando comparado ao catalisador PdPt/C. Nesse caso, diferente do catalisador PtPd/C, é possível inferir que houve perda severa de material ou a formação de cristais de Ni(OH)_2 (como mostra a Figura 22, referente ao mesmo catalisador), bem como pontua Doan et. al., onde foi observado a mesma formação de cristais, com o dobro do tamanho do inicial, após os testes de envelhecimento acelerado (DOAN et al., 2022a).

Figura 22: Micrografia do catalisador PdNi/C, indicando em vermelho os cristais de Ni(OH)₂.



Fonte: Autor.

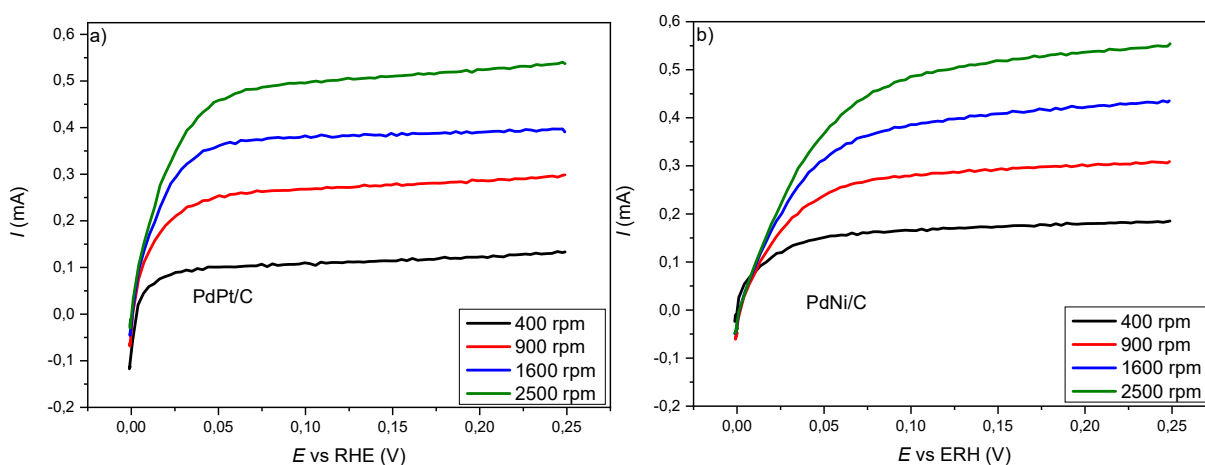
4.2 Caracterização Eletroquímica

Com o intuito de estudar mais a fundo a durabilidade dos catalisadores PdPt/C e PdNi/C, os catalisadores foram submetidos a caracterizações eletroquímicas como reação de oxidação de hidrogênio (ROH) e envelhecimento acelerado em atmosfera de N₂ e H₂. Nessa seção abordaremos mais sobre.

4.2.1 Reação de Oxidação de Hidrogênio

Como já descrito anteriormente, os catalisadores PdPt/C e PdNi/C foram avaliados frente a ROH em meio alcalino (0,1 mol L⁻¹ KOH) e os resultados obtidos desse ensaio são apresentados na Figura 23.

Figura 23: Voltamogramas da reação de oxidação de hidrogênio a 1 mV s⁻¹, em 0,1 mol L⁻¹ de KOH saturado com H₂ a 25 °C. Velocidade de rotação de 400, 900, 1600 e 2500 rpm para os catalisadores a) PdPt/C e b) PdNi/C.



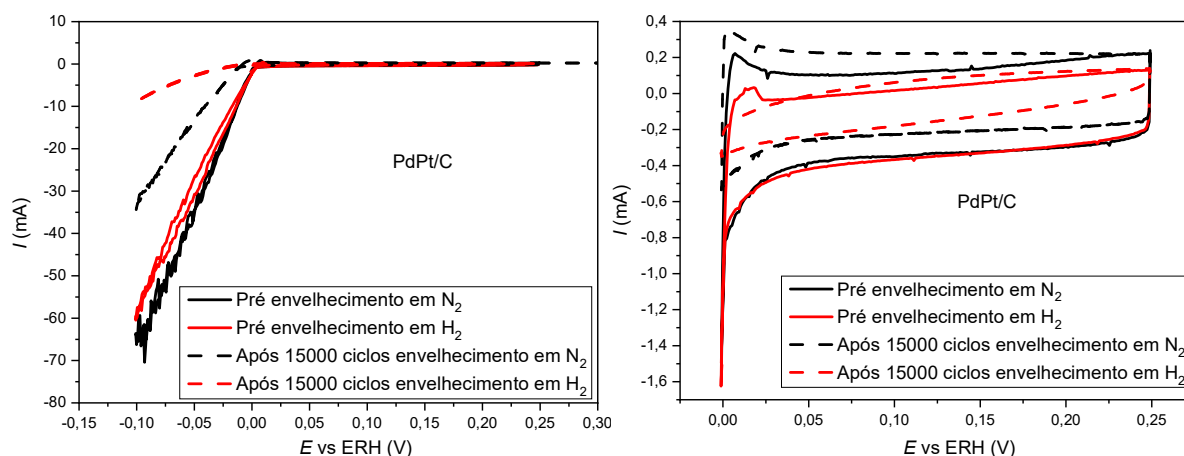
Fonte: Autor

Os perfis apresentados na Figura 23a e 23b são característicos para a ROH, onde se tem o aumento da corrente limite com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, devido ao aumento do transporte de massa até a superfície do eletrodo. É possível observar que o catalisador PdPt/C catalisa a redução do hidrogênio mais lentamente quando comparado ao PdNi/C, como pode ser observado nos sobrepoteenciais menores que 50 mV vs ERH. O catalisador PdPt/C obteve correntes limites ligeiramente menores também em comparação ao catalisador PdNi/C.

4.2.2 Teste de Envelhecimento Acelerado

Os testes de envelhecimento acelerado foram realizados a fim de observar mais a fundo a durabilidade dos catalisadores PdPt/C e PdNi/C, nas condições de trabalho da célula a combustível alcalina sem membrana da empresa GenCell. O teste de envelhecimento acelerado foi realizado tanto em atmosfera de N₂ e H₂. A Figura 24 apresenta os dados obtidos antes e após o teste de envelhecimento acelerado.

Figura 24: Comparação dos voltamogramas pré e após teste de envelhecimento acelerado para o catalisador PdPt/C, em em 6,6 mol L⁻¹ KOH em atmosfera de N₂ e H₂; com intervalo de potencial de a) -0,1 a 0,25 V vs ERH e b) 0 a 0,25 V vs ERH; velocidade de varredura 5 mV s⁻¹; velocidade de rotação 900 rpm; T= 70 °C.



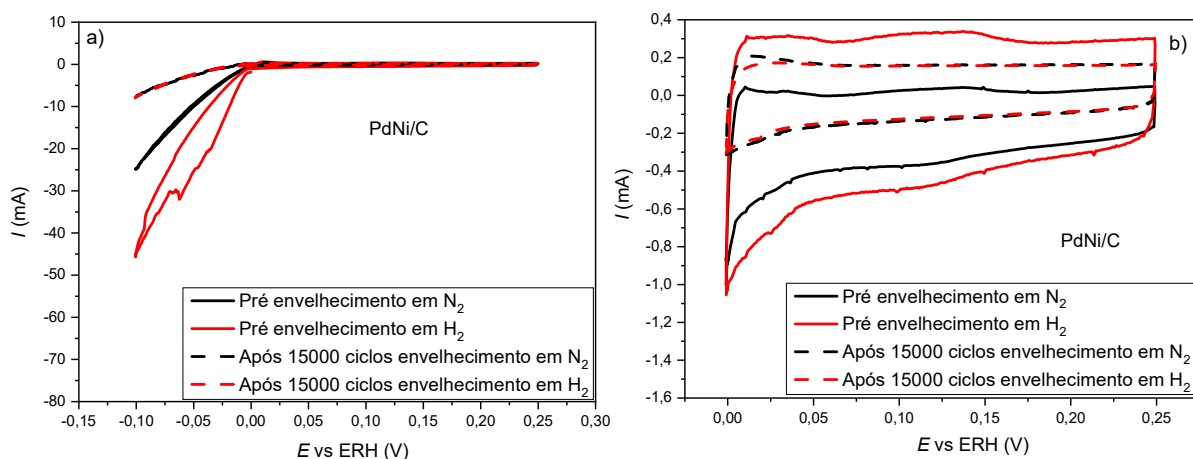
Fonte: Autor.

As curvas obtidas na Figura 24a e 24b são voltamogramas da reação de evolução de hidrogênio (REH) e da região de dupla camada, respectivamente e antes e após o teste de envelhecimento acelerado, a fim de caracterizar o material. É possível observar que, em atmosfera de N₂, a degradação do PdPt/C é consideravelmente menor que em atmosfera de H₂. Uma provável explicação, seria o fato de que ao se utilizar o H₂ como atmosfera reacional, o catalisador sofreu maior degradação por realizar a ROH e REH concomitantemente nos potenciais de início e no fim do teste de envelhecimento acelerado. Além disso, em se usando o H₂ e o N₂, existe a degradação do material, muito por conta do eletrólito e da temperatura empregada nos testes de envelhecimento acelerado, condições extremas para esse

tipo de ensaio, que leva ao catalisador ao limite e causa o efeito de *Ostwald Ripening* e a coalescência das partículas, corroborando o que foi mostrado na Figura 20.

Da mesma maneira, os testes foram realizados para o catalisador PdNi/C e os dados obtidos desses ensaios são apresentados na Figura 25.

Figura 25: Comparação dos voltamogramas pré e após teste de envelhecimento acelerado para o catalisador PdPt/C, em em $6,6 \text{ mol L}^{-1}$ KOH em atmosfera de N_2 e H_2 ; com intervalo de potencial de a) $-0,1$ a $0,25 \text{ V}$ vs ERH e b) 0 a $0,25 \text{ V}$ vs ERH; velocidade de varredura 5 mV s^{-1} ; velocidade de rotação 900 rpm ; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

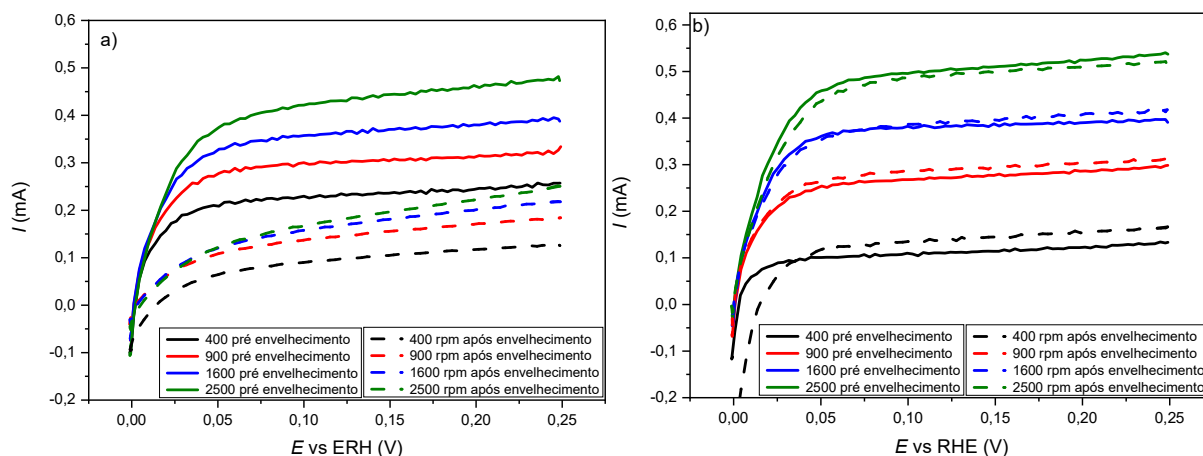


Fonte: Autor.

Segundo a Figura 25, é possível observar que diferentemente do catalisador PdPt/C, o desgaste do catalisador PdNi/C é semelhante após o teste de envelhecimento acelerado em atmosfera de H_2 e N_2 , muito provavelmente, por conta de o Ni agir como “metal de sacrifício”, seja sendo dissolvido ou mesmo com a formação do Ni(OH)_2 , como mostrado na Figura 21, protegendo o Pd de ser dissolvido durante o teste de envelhecimento. Sendo assim, o que se vê após os teste de envelhecimento acelerado, é que a atividade apresentada para REH é atribuída ao Pd -remanescente (DOAN et al., 2022b)

Ainda nesse sentido, as Figuras 26 e 27 mostram, de maneira mais clara através das curvas de ROH, os efeitos do teste de envelhecimento acelerado sob atmosfera de H_2 e N_2 , para os catalisadores PdPt/C e PdNi/C.

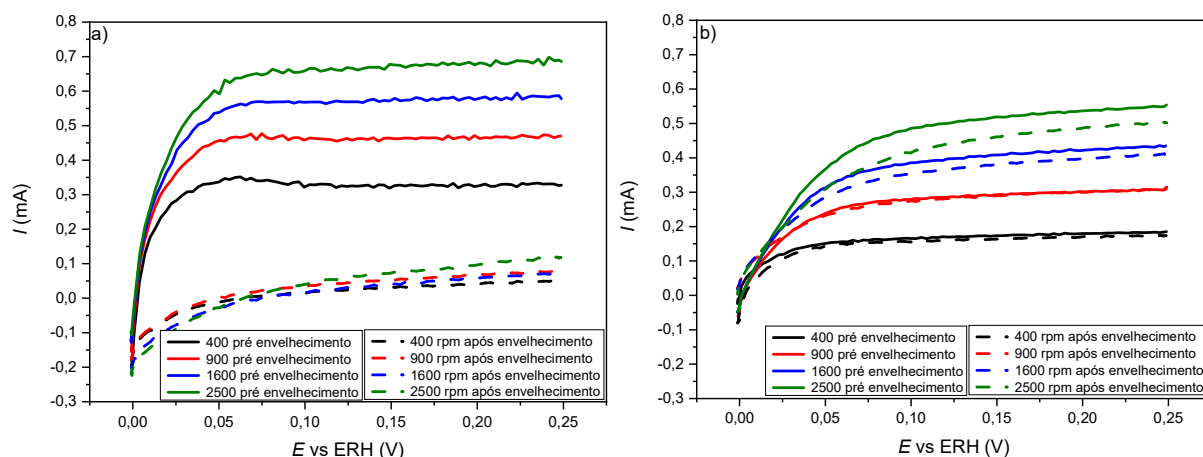
Figura 26: Comparação da ROH pré e pós envelhecimento acelerado em atmosfera de a) H₂ e b) N₂ para o catalisador PdPt/C em 0,1 mol L⁻¹ KOH; Intervalo de potencial 0 a 0,25 V vs ERH; velocidade de varredura 1 mV s⁻¹; velocidade de rotação 900 rpm; T = 25 °C.



Fonte: Autor.

As curvas para a ROH da Figura 26a mostram que a degradação do catalisador PdPt/C em atmosfera de H₂ é mais severa, quando comparada às curvas da Figura 8b, como era esperado, como mostrado na Figura 24. Em contrapartida, quando comparado à degradação do catalisador PdNi/C em atmosfera de H₂ (Figura 27a), observa-se que o catalisador PdPt/C é mais durável frente à ROH.

Figura 27: Comparação da ROH pré e pós envelhecimento acelerado em atmosfera de a) H₂ e b) N₂ para o catalisador PdNi/C em 0,1 mol L⁻¹ KOH; Intervalo de potencial 0 a 0,25 V vs ERH; velocidade de varredura 1 mV s⁻¹; velocidade de rotação 900 rpm; T = 25 °C.



Fonte: Autor.

5. CONCLUSÕES

A proposta desse trabalho, durante o doutorado sanduíche, foi avaliar a durabilidade dos catalisadores PdPt/C e PdNi/C em condições de operação análogas às aquelas aplicadas nas células a combustível alcalinas sem membrana da empresa GenCell, em 70 °C e 6,6 mol L⁻¹ de KOH.

Os dados de DRX mostraram que os catalisadores continham impurezas de SiO₂, oriundas do suporte de C utilizado na síntese dos catalisadores, o que dificultou o cálculo dos parâmetros comumente mostrados nessa técnica.

As micrografias de transmissão apresentaram uma boa dispersão das partículas, antes e após os testes de envelhecimento acelerado, bem como mostrou que as partículas no catalisador PdPt/C teve um aumento nos tamanhos médios de partícula e que no catalisador PdNi/C, houve a diminuição das partículas, muito por conta da dissolução do Ni e/ou formação dos cristais de Ni(OH)₂.

Os dados dos testes de envelhecimento acelerado, realizados em atmosfera de N₂ e H₂, mostraram que ambos catalisadores mostraram boa durabilidade nas condições do teste (6,6 mol L⁻¹ de KOH e 70 °C sob N₂). Entretanto, a durabilidade dos catalisadores foi bastante comprometida quando em atmosfera de H₂, provavelmente pela REH em sobrepotenciais mais negativos e ROH em sobrepotenciais mais positivos.

CAPÍTULO III: Conclusões gerais e perspectivas

Nesta tese foram apresentados os trabalhos realizados durante todo o tempo de doutoramento, bem como o período do doutorado sanduíche. No **Capítulo I**, foi abordado o estudo e a caracterização de catalisadores de Pd e PdCu em diferentes suportes de carbono para ROE, bem como sua aplicação em célula unitária. De maneira geral, foi observado que os catalisadores de PdCu demonstraram ser mais efetivos catalisando a ROE, quando comparados aos catalisadores de Pd, mesmo quando a quantidade de Cu é maior que a de Pd, demonstrando a efetividade de se diminuir a quantidade de Pd e assim, diminuir os custos dos materiais. Por outro lado, os catalisadores de PdCu se mostraram menos estáveis frente os testes de envelhecimento acelerado e em célula a combustível, pois nas condições de ambos testes, notou-se que o Cu é praticamente lixiviado da superfície do catalisador.

O estudo da durabilidade dos catalisadores de PdPt/C e PdNi/C para aplicação em células combustíveis alcalinas foi apresentado no **Capítulo II**. Os catalisadores fornecidos pela empresa israelense GenCell apresentaram certa contaminação por SiO₂, e apresentaram boa dispersão das nanopartículas metálicas sobre o suporte de Carbono e apresentaram boa durabilidade nos testes de envelhecimento acelerado, tanto que mimetiza as condições de operação em uma célula alcalina sem membrana

Em suma, pode se afirmar que o tudo o que foi proposto foi cumprido de forma satisfatória em todo o tempo de doutoramento, ainda que em meio a pandemia de COVID 19, que dificultou o amplo estudo dos materiais aqui citados. Entretanto, ainda existem muitos outros estudos a serem realizados com os catalisadores de Pd e PdCu, bem como para ROE em meio alcalino utilizando catalisadores baseados em Pd, sendo eles:

- Estudar com técnicas hifenadas, tais como FTIR *in situ* e DEMS *on-line* para os catalisadores de Pd e PdCu frente à ROE em meio alcalino;
- Estudar a inserção de um terceiro metal de transição tais como Ni, Co, para ROE em meio alcalino;

- Realizar estudo de maneira extensiva a aplicação dos catalisadores sintetizados frente à célula combustível de etanol direto, bem como a caracterização dos produtos formados nesta etapa por DEMS *on-line*.

REFERÊNCIAS

AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 41, n. 7, p. 4214–4228, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.145. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.145>. Acesso em: 2 dez 2021

ANTOLINI, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 88, n. 1–2, p. 1–24, 2009. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.09.030.

ANTOLINI, E. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 123–124, p. 52–68, 2012. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.04.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.022>. Acesso em: 2 dez 2021

BELLINI, M.; PAGLIARO, M. V.; LENARDA, A.; FORNASIERO, P.; MARELLI, M.; EVANGELISTI, C.; INNOCENTI, M.; JIA, Q.; MUKERJEE, S.; JANKOVIC, J.; WANG, L.; VARCOE, J. R.; KRISHNAMURTHY, C.B.; GRINBERG, I.; DAVYDOVA, E.; DEKEL, D. R.; MILLER, H. A.; VIZZA, F.. Palladium-Ceria Catalysts with Enhanced Alkaline Hydrogen Oxidation Activity for Anion Exchange Membrane Fuel Cells. **ACS Applied Energy Materials**, Estados Unidos, v. 2, n. 7, p. 4999–5008, 2019.

BEYHAN, S; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; NAPPORN, T. W.; KADIRGAN, F. Promising anode candidates for direct ethanol fuel cell: Carbon supported PtSn-based trimetallic catalysts prepared by Bönemann method. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 38, n. 16, p. 6830–6841, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.058.

BORCHTCHOUKOVA, N.; FELDMAN, V.; FINKELSHTAIN, G.; RAKOVSKY, S. K.; GABROVSKA, M. V; NIKOLOVA, D. A.; BILYARSKA, L. P. Nickel-Based Catalysts for Fuel Cells, US 10,522,844 B2., p. 14, 2019.

BORKOWSKA, Z.; TYMOSIAK-ZIELINSKA, A.; SHUL, G. Electrooxidation of methanol on polycrystalline and single crystal gold electrodes. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 49, n. 8, p. 1209–1220, 2004. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.09.046.

CAGLAR, A.; KIVRAK, H. Highly active carbon nanotube supported PdAu alloy catalysts for ethanol electrooxidation in alkaline environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 44, n. 23, p. 11734–11743, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.118. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.118>. Acesso em: 2 dez.2021

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, Weinheim, v. 1, n. 1, p. 5–39, 2001. DOI: 10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::aid-duce5>3.0.co;2-g. Disponível em: [http://doi.wiley.com/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1%3C5::AID-FUCE5%3E3.0.CO;2-G](http://doi.wiley.com/10.1002/1615-6854(200105)1:1%3C5::AID-FUCE5%3E3.0.CO;2-G). Acesso em: 2 dez.2021

CORCORAN, C. J.; TAVASSOL, H.; RIGSBY, M. A.; BAGUS, P. S.; WIECKOWSKI, A. Application of XPS to study electrocatalysts for fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 195, n. 24, p. 7856–7879, 2010. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.018>. Acesso em: 2 dez.2021

DEKEL, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 375, p. 158–169, 2018. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.117. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.117>. Acesso em: 2 dez.2021

DOAN, H.; MORAIS, T.; BORCHTCHOUKOVA, N. ; WIJSBOOM, Y.; SHARABI, R. ; CHATENET, M.; FINKELSHTAIN, G. Bimetallic Pt or Pd-based carbon supported nanoparticles are more stable than their monometallic counterparts for application in membraneless alkaline fuel cell anodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 301, n. May 2021, p. 120811, 2022. b. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120811. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120811>.

DONG, Q.; ZHAO, Y.; HAN, X.; WANG, Y.; LIU, M.; LI, Y . Pd/Cu bimetallic nanoparticles supported on graphene nanosheets: Facile synthesis and application as novel electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 39, n. 27, p. 14669–14679, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.139. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319914018825>.

DURST, J.; SIMON, C.; HASCHÉ, F.; GASTEIGER, H. A. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd Electrocatalysts in Acidic Media. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 162, n. 1, p. F190–F203, 2015. DOI: 10.1149/2.0981501jes.

DURST, J.; SIMON, C.; SIEBEL, A.; RHEINLÄNDER, P. J.; SCHULER, T.; HANZLIK, M.; HERRANZ, J.; HASCHÉ, F.; GASTEIGER, H. A. (Invited) Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction (HOR/HER) on Pt Electrodes in Acid vs. Alkaline Electrolytes: Mechanism, Activity and Particle Size Effects. **ECS Transactions**, Pennington, v. 64, n. 3, p. 1069–1080, 2014. DOI: 10.1149/06403.1069ecst.

GARCIA, A. C.; MORAIS, C.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B.; TREMILIOSI-FILHO, G. Unexpected Activity for Glycerol Electro-Oxidation of Nanostructured Pd–Pt and Pd–Pt–Ru Catalysts. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 4, n. 6, p. 1314–1319, 2017. DOI: 10.1002/celec.201600742.

GOUÉREC, P.; POLETTO, L.; DENIZOT, J.; SANCHEZ-CORTEZON, E.; MINERS, J. H. The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 129, n. 2, p. 193–204, 2004.

GÜLZOW, E. Alkaline fuel cells. **Fuel Cells**, Weinheim, v. 4, n. 4, p. 251–255, 2004. DOI: 10.1002/face.200400042.

GUO, H. L.; SU, P.; KANG, X.; NING, S. K. Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogels by hydrothermal route with urea as reducing-doping agents. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 1, n. 6, p. 2248–2255, 2013. DOI: 10.1039/c2ta00887d. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2TA00887D>. Acesso em: 2 dez. 2021

GUO, Z.; LIU, T.; LI, W.; ZHANG, C.; ZHANG, D.; PANG, Z. Carbon supported oxide-rich Pd-Cu bimetallic electrocatalysts for ethanol electrooxidation in alkaline media enhanced by Cu/CuOx. **Catalysts**, Basileia, v. 6, n. 5, p. 62, 2016. DOI: 10.3390/catal6050062. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2073-4344/6/5/62>. Acesso em: 2 dez. 2021

HA, H. W.; KIM, I. Y.; HWANG, S. J.; RUOFF, R. S. One-pot synthesis of platinum nanoparticles embedded on reduced graphene oxide for oxygen reduction in methanol fuel cells. **Electrochemical and Solid-State Letters**, Pennington, v. 14, n. 7, p. B70, 2011. DOI: 10.1149/1.3584092. Disponível em: <http://esl.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.3584092>. Acesso em: 2 dez. 2021

HITMI, H.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M.; LAMY, C.; LEZNA, R. O. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, n. 3, p. 407–415, 1994. DOI: 10.1016/0013-4686(94)80080-4.

HOLADE, Y.; MORAIS, C.; ARRIL-CLACENS, S.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B. New Preparation of PdNi/C and PdAg/C Nanocatalysts for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium. **Electrocatalysis**, New York, v. 4, n. 3, p. 167–178, 2013. DOI: 10.1007/s12678-013-0138-1. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12678-013-0138-1>. Acesso em: 29 mai. 2018

HONG, T. Z.; XUE, Q.; YANG, Z. Y.; DONG, Y. P. Great-enhanced performance of Pt nanoparticles by the unique carbon quantum dot/reduced graphene oxide hybrid supports towards methanol electrochemical oxidation. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 303, p. 109–117, 2016. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.092. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315304808>. Acesso em: 29 mar. 2017.

IJIMA, Y.; NIIMURA, N.; HIRAOKA, K. Prevention of the reduction of CuO during X-ray photoelectron spectroscopy analysis. **Surface and Interface Analysis**, Hoboken, v. 24, n. 3, p. 193–197, 1996. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199603)24:3<193::AID-SIA94>3.0.CO;2-C.

IWASITA, T.; PASTOR, E. A. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, n. 4, p. 531–537, 1994. DOI: 10.1016/0013-4686(94)80097-9.

JEONG, G. H.; CHOI, D.; KANG, M.; SHIN, J.; KANG, J. G.; KIM, S. W. One-pot synthesis of Au@Pd/graphene nanostructures: Electrocatalytic ethanol oxidation for direct alcohol fuel cells (DAFCs). **RSC Advances**, Cambridge, v. 3, n. 23, p. 8864–8870, 2013. DOI: 10.1039/c3ra40505b. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra40505b>.

JIANG, R; TRAN, D. T.; MCCLURE, J. P.; CHU, D. A class of (Pd-Ni-P) electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction in alkaline media. **ACS Catalysis**, Washington, v. 4, n. 8, p. 2577–2586, 2014. DOI: 10.1021/cs500462z.

JIN, Y.; ZHAO, J.; LI, F.; JIA, W.; LIANG, D.; CHEN, H.; LI, R.; HU, J.; NI, J.; WU, T.; ZHONG, D. Nitrogen-doped graphene supported palladium-nickel nanoparticles with enhanced catalytic performance for formic acid oxidation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 220, p. 83–90, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.10.087. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.087>.

KAKAEI, K. High efficiency platinum nanoparticles based on carbon quantum dot and its application for oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 42, n. 16, p. 11605–11613, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.057. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319917302240>. Acesso em: 10 jun. 2018

KAKAEI, K.; MARZANG, K. One - Step synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide with NiCo nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline media. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 462, p. 148–153, 2016. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.09.072. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715302423>. Acesso em: 16 maio. 2017.

KASSAEE, M. Z.; MOTAMEDI, E.; MAJDI, M. Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide/polystyrene: Fabrication and characterization of a promising nanocomposite. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 172, n. 1, p. 540–549, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.093. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.093>.

KIM, In; HAN, Oc Hee; CHAE, Seen Ae; PAIK, Younkee; KWON, Sung-Hyea; LEE, Kug-Seung; SUNG, Yung-Eun; KIM, Hasuck. Catalytic Reactions in Direct Ethanol Fuel Cells. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v. 123, n. 10, p. 2318–2322, 2011. DOI: 10.1002/ange.201005745.

KIROS, Y.; SCHWARTZ, S. Long-term hydrogen oxidation catalysts in alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 87, n. 1, p. 101–105, 2000.

KIYANI, R.; PARNIAN, M. J.; ROWSHANZAMIR, S. Investigation of the effect of carbonaceous supports on the activity and stability of supported palladium catalysts for methanol electro-oxidation reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 42, n. 36, p. 23070–23084, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.113. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.113>.

KORDESCH, K.; GSELLMANN, J.; CIFRAIN, M.; VOSS, S.; HACKER, V.; ARONSON, R. R.; FABJAN, C.; HEJZE, T.; DANIEL-IVAD, J. Intermittent use of a low-cost alkaline fuel cell-hybrid system for electric vehicles. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 80, n. 1, p. 190–197, 1999.

KWON, Y.; LAI, S. C. S.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic oxidation of alcohols on gold in alkaline media: Base or gold catalysis? **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 133, n. 18, p. 6914–6917, 2011. DOI: 10.1021/ja200976j.

LAFFORGUE, C.; ZADICK, A.; DUBAU, L.; MAILLARD, F.; CHATENET, M. Selected Review of the Degradation of Pt and Pd-based Carbon-supported Electrocatalysts for Alkaline Fuel Cells: Towards Mechanisms of Degradation. **Fuel Cells**, Weinheim, v. 18, n. 3, p. 229–238, 2018. DOI: 10.1002/fuce.201700094.

LI, L.; CHEN, M.; HUANG, G.; YANG, N.; ZHANG, L.; WANG, H.; LIU, Y.; WANG, W.; GAO, J. A green method to prepare Pd-Ag nanoparticles supported on reduced graphene oxide and their electrochemical catalysis of methanol and ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 263, p. 13–21, 2014. a. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.021>.

LI, N.; ZHOU, Q.; TIAN, S.; ZHAO, H.; LI, Xiaowei; A., Jason; GU, Z.; ZHAO, L.; ZHENG, J. Electrocatalytic oxidation of alcohols on single gold particles in highly ordered SiO₂ cavities. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 109, p. 546–553, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.136. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613014059>.

LI, N.; ZENG, Y. X.; CHEN, S.; XU, C. W.; SHEN, P. K. Ethanol oxidation on Pd/C enhanced by MgO in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 39, n. 28, p. 16015–16019, 2014. b. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.122. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.122>.

LI, Q.; PENG, H.; WANG, Y.; XIAO, L.; LU, J.; ZHUANG, L. The Comparability of Pt to Pt-Ru in Catalyzing the Hydrogen Oxidation Reaction for Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells Operated at 80 °C. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 58, n. 5, p. 1442–1446, 2019. DOI: 10.1002/anie.201812662. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201812662>.

LI, Z. Q.; LU, C. J.; XIA, Z. P.; ZHOU, Y.; LUO, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, Oxford, v. 45, n. 8, p. 1686–1695, 2007. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.03.038.

LIU, J.; CHOI, H. J.; MENG, L. Y. A review of approaches for the design of high-performance metal/graphene electrocatalysts for fuel cell applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Nova York, v. 64, p. 1–15, 2018. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.02.021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.021>.

LUKASZEWSKI, M.; SOSZKO, M.; CZERWIŃSKI, A. Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrado, v. 11, n. 6, p. 4442–4469, 2016. DOI: 10.20964/2016.06.71.

LUO, L. FU, C.; YANG, F.; LI, X.; JIANG, F.; GUO, Y.; ZHU, F.; YANG, L. SHEN, S.; ZHANG, J. Composition-Graded Cu-Pd Nanospheres with Ir-Doped Surfaces on N-Doped Porous Graphene for Highly Efficient Ethanol Electro-Oxidation in Alkaline Media. **ACS Catalysis**, Washington, v. 10, n. 2, p. 1171–1184, 2020. DOI: 10.1021/acscatal.9b05292.

LV, H.; SUN, L.; XU, D.; MA, Y.; LIU, B. When ternary PdCuP alloys meet ultrathin nanowires: Synergic boosting of catalytic performance in ethanol electrooxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 253, n. February, p. 271–277, 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.04.066. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.066>. Acesso em: 2 dez. 2021

MAYA-CORNEJO, J.; DIAZ-REAL, J. A.; LOPEZ-MIRANDA, J. L.; ÁLVAREZ-CONTRERAS, L.; ESPARZA, R.; ARJONA, N.; ESTÉVEZ, M. Formation of Cu@Pd core@shell nanocatalysts with high activity for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 538, n. September 2020, p. 148119, 2021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148119. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148119>. Acesso em: 2 dez. 2021

MORAES, L. P. R.; MATOS, B. R.; RADTKE, C.; SANTIAGO, E. I.; FONSECA, F. C.; AMICO, S. C.; MALFATTI, C. F. Synthesis and performance of palladium-based electrocatalysts in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 41, n. 15, p. 6457–6468, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.150. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.150>. Acesso em: 2 dez. 2021

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**, Oxford, v. 154, p. 447–455, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.054. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.054>. Acesso em: 2 dez. 2021

MUSTAIN, W. E.; CHATENET, M.; PAGE, M.; KIM, Y. S. Durability challenges of anion exchange membrane fuel cells. **Energy and Environmental Science**, Cambridge, v. 13, n. 9, p. 2805–2838, 2020. DOI: 10.1039/d0ee01133a.

NING, L.; LIU, X.; DENG, M.; HUANG, Z.; ZHU, A.; ZHANG, Q.; LIU, Q. Palladium-based nanocatalysts anchored on CNT with high activity and durability for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 297, p. 206–214, 2019. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.188. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.188>.

OLU, P. Y.; DESCHAMPS, F.; CALDARELLA, G.; CHATENET, M.; JOB, N. Investigation of platinum and palladium as potential anodic catalysts for direct borohydride and ammonia borane fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 297, p. 492–503, 2015. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.022>.

OTTONI, C. A.; RAMOS, C. E. D.; DE SOUZA, R. F. B.; DA SILVA, S. G.; SPINACE, E. V.; NETO, A. O. Glycerol and ethanol oxidation in alkaline medium using PtCu/C electrocatalysts. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrado, v. 13, n. 2, p. 1893–1904, 2018. DOI: 10.20964/2018.02.58.

PENG, X.; OMASTA, T. J.; MAGLIOCCA, E.; WANG, L.; VARCOE, J. R.; MUSTAIN, W. E. Nitrogen-doped Carbon–CoO_x Nanohybrids: A Precious Metal Free Cathode that Exceeds 1.0 W cm⁻² Peak Power and 100 h Life in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 58, n. 4, p. 1046–1051, 2019. DOI: 10.1002/anie.201811099. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201811099>.

POULSTON, S.; PARLETT, P. M.; STONE, P. In n. **Surface and Interface Analysis**, Honoken, v. 24, n. June, p. 811–820, 1996.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in Aqueous Solutions**. [1st Engli ed. Oxford ;New York: Pergamon Press, 1997. v. 251–254 DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.251-254.143. Disponível em: <https://www.worldcat.org/title/atlas-of-electrochemical-equilibria-in-aqueous-solutions/oclc/2168509>. Acesso em: 16 dez. 2018.

RANJAN, P.; AGRAWAL, S.; SINHA, A.; RAO, T. R.; BALAKRISHNAN, J.; THAKUR, A. D. A Low-Cost Non-explosive Synthesis of Graphene Oxide for Scalable Applications. **Scientific Reports**, Berlin, v. 8, n. 1, p. 1–13, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-30613-4.

RAO, V.; HARIYANTO; CREMERS, C.; STIMMING, U. Investigation of the ethanol electrooxidation in alkaline membrane electrode assembly by differential electrochemical mass spectrometry. **Fuel Cells**, Weinheim, v. 7, n. 5, p. 417–423, 2007. DOI: 10.1002/fuce.200700026.

REN, F.; WANG, H.; ZHAI, C.; ZHU, M.; YUE, R.; DU, Y.; YANG, P.; XU, J.; LU, W. Clean method for the synthesis of reduced graphene oxide-supported PtPd alloys with high electrocatalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 6, n. 5, p. 3607–3614, 2014. DOI: 10.1021/am405846h.

ROSS, P. N.; SOKOL, H. Corrosion of Carbon Black Anodes in Alkaline Electrolyte: I. Acetylene Black and the Effect of Cobalt Catalyzation. **Proceedings - The Electrochemical Society**, Pennington, v. 84–5, n. August 1984, p. 313–343, 1984. DOI: 10.1149/1.2115953.

SANKAR, S.; ANILKUMAR, G. M.; TAMAKI, T.; YAMAGUCHI, T.. Binary Pd–Ni Nanoalloy Particles over Carbon Support with Superior Alkaline Formate Fuel Electrooxidation Performance. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 11, n. 19, p. 4731–4737, 2019.

SANTASALO-AARNIO, A.; TUOMI, S.; JALKANEN, K.; KONTTURI, K.; KALLIO, T. The correlation of electrochemical and fuel cell results for alcohol oxidation in acidic and alkaline media. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 87, p. 730–738, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.09.100. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.100>. Acesso em: 29 maio. 2014.

SEROV, Alexey et al. Highly-active Pd-Cu electrocatalysts for oxidation of ubiquitous oxygenated fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 191, n. March, p. 76–85, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.03.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.016>.

SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; WU, Q. X. Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 37, n. 1, p. 575–582, 2012. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.077.

SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; XU, J. B. Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 35, n. 23, p. 12911–12917, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.107.

SHENG, W.; GASTEIGER, H. A.; SHAO-HORN, Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 157, n. 11, p. B1529, 2010. DOI: 10.1149/1.3483106. Disponível em: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.3483106>.

SPECK, F. D.; CHEREVKO, S. Electrochemical copper dissolution: A benchmark for stable CO₂ reduction on copper electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, Nova York, v. 115, n. April, p. 106739, 2020. DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106739. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106739>.

STAUD, N.; ROSS, P. N.; SOKOL, H. The Corrosion of Carbon Black Anodes in Alkaline Electrolyte IV. Current Efficiencies for Oxygen Evolution from Metal Oxide-Impregnated Graphitized Furnace Blacks. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 136, n. 12, p. 3570–3576, 1989. DOI: 10.1149/1.2108790.

STAUD, N.; ROSS, P. N. The Corrosion of Carbon Black Anodes in Alkaline Electrolyte. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 133, n. 6, p. 1079, 1986. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/chin.198449029%0Ahttps://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2108790>.

SU, P. C.; CHEN, H. S.; CHEN, T. Y.; LIU, C. W.; LEE, C. H.; LEE, J. F.; CHAN, T. S.; WANG, K. W. Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 38, n. 11, p. 4474–4482, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.173. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0360319913003054>. Acesso em: 25 abr. 2017.

TOMANTSCHGER, K.; FINDLAY, R.; HANSON, M.; KORDESCH, K.; SRINIVASAN, S. Degradation modes of alkaline fuel cells and their components. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 39, n. 1, p. 21–41, 1992. DOI: 10.1016/0378-7753(92)85003-S.

TORRERO, J.; MONTIEL, M.; PEÑA, M. A.; OCÓN, P.; ROJAS, S. Insights on the electrooxidation of ethanol with Pd-based catalysts in alkaline electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 44, n. 60, p. 31995–32002, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.124.

VELÁZQUEZ-HERNÁNDEZ, I.; LAIR, V.; CASSIR, M.; ARRIAGA, L. G.; ÁLVAREZ-CONTRERAS, L.; GUERRA-BALCÁZAR, M.; ARJONA, N. Ethanol electro-oxidation and spectroelectrochemical analysis of highly active sub<10 nm PdFe₂O₃, PdPt and PdAu bimetallic nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 45, n. 16, p. 9758–9772, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.005.

VOORHEES, P. W. The theory of Ostwald ripening. **Journal of Statistical Physics**, Nova York, v. 38, n. 1–2, p. 231–252, 1985. DOI: 10.1007/BF01017860. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01017860>.

WANG, J. et al. Poly(aryl piperidinium) membranes and ionomers for hydroxide exchange membrane fuel cells. **Nature Energy**, Berlin, v. 4, n. 5, p. 392–398, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41560-019-0372-8>.

WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W. B. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. **Catalysts**, Basiléia, v. 5, n. 3, p. 1507–1534, 2015. DOI: 10.3390/catal5031507.

WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, Amsterdam, v. 88, n. 4, p. 981–1007, 2011. DOI: 10.1016/j.apenergy.2010.09.030. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>.

WEI, M.; ZHANG, L.; LUO, D.; DING, L. X.; WANG, S.; WANG, H. Graphene-assisted synthesis of PdFe-embedded porous carbon nanofibers for efficient ethanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 289, p. 311–318, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.09.054. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.054>.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA POTÊNCIA PARA APLICAÇÕES ESTACIONÁRIAS. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 470–476, 2002.

WU, P.; HUANG, Y.; ZHOU, L.; WANG, Y.; BU, Y.; YAO, J. Nitrogen-doped graphene supported highly dispersed palladium-lead nanoparticles for synergetic enhancement of ethanol electrooxidation in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 152, p. 68–74, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.11.110. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468614023299>. Acesso em: 16 maio. 2017.

YANG, X.; YANG, Q.; XU, J.; LEE, C. S. Bimetallic PtPd nanoparticles on Nafion-graphene film as catalyst for ethanol electro-oxidation. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 22, n. 16, p. 8057–8062, 2012. DOI: 10.1039/c2jm16916a. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm16916a>.

ZADICK, A.; DUBAU, L.; DEMIRCI, U. B.; CHATENET, M. Effects of Pd Nanoparticle Size and Solution Reducer Strength on Pd/C Electrocatalyst Stability in Alkaline Electrolyte. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 163, n. 8, p. F781–F787, 2016. DOI: 10.1149/2.0141608jes.

ZADICK, A.; DUBAU, L.; SERGENT, N.; BERTHOMÉ, G.; CHATENET, M. Huge Instability of Pt/C Catalysts in Alkaline Medium. **ACS Catalysis**, Washington, v. 5, n. 8, p. 4819–4824, 2015. DOI: 10.1021/acscatal.5b01037.

ZALINEEVA, A.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; JERKIEWICZ, G. Electrochemical behavior of unsupported shaped palladium nanoparticles. **Langmuir**, Washington, v. 31, n. 5, p. 1605–1609, 2015. DOI: 10.1021/la5025229.

ZHAO, L.; MITSUSHIMA, S.; ISHIHARA, A.; MATSUZAWA, K.; OTA, K. I. Pt-Ir-SnO₂/C electrocatalysts for ethanol oxidation in acidic media. **Chinese Journal of Catalysis**, Pequim, v. 32, n. 11–12, p. 1856–1863, 2011. DOI: 10.1016/S1872-2067(10)60297-5. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60297-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60297-5).

ZHAO, Y.; WANG, G.; XIAO, L.; LU, J.; ZHUANG, L. Hydrogen Oxidation Reaction on Pd-Ni(OH)₂ Composite Electrocatalysts in an Alkaline Electrolyte.

ChemistrySelect, Weinheim, v. 5, n. 26, p. 7803–7807, 2020. DOI:

10.1002/slct.202001194. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.202001194>.