



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

Conversão de metano em metanol por intermédio de catalisadores Pdx-My/C (M = Ni e Cu) em reatores de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível

MONIQUE CAROLINA LIMA SANTOS

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

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

**São Paulo
2021**

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

Conversão de metano em metanol por intermédio de catalisadores Pdx-My/C (M = Ni e Cu) em reatores de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

MONIQUE CAROLINA LIMA SANTOS

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

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

**São Paulo
2021**

Fonte de Financiamento: CNPq

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

Como citar:

LIMA SANTOS, M. C. . **Conversão de metano em metanol por intermédio de catalisadores Pdx-My/C (M = Ni e Cu) em reatores de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível** . 2021. 113 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

Lima Santos, Monique Carolina Conversão de metano em metanol por intermédio de catalisadores Pdx-My/C (M = Ni e Cu) em reatores de eletrólito polimérico - tipo célula a combustível / Monique Carolina Lima Santos; orientador Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2021.
113 f.

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

1. catalisadores. 2. oxidação parcial do metano. 3. reator - tipo célula a combustível. 4. metanol. I. Oliveira Neto, Almir, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Monique Carolina Lima Santos

Título: Conversão de metano em metanol por intermédio de catalisadores Pd_x-M_y/C (M = Ni e Cu) em reatores de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Data: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.: _____
Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____
Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____
Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____
Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____
Instituição: _____ Julgamento: _____

Dedico esta tese...

A Deus, pela graça da vida

*Aos meus pais, pelo incentivo
e compreensão de todos os meus sonhos*

*Ao meu orientador, por todos os
conhecimentos transmitidos durante
o caminho percorrido até a finalização deste estudo*

*Aqueles aos quais me
ajudaram a realizar o sonho de concluir
este doutorado*

Aos apaixonados pela ciência

*E a todos os que dedicarão
um dia seu tempo a ler essa obra*

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me proporcionado trilhar este caminho com coragem, saúde, sabedoria e perseverança.

À minha família pela formação, apoio incondicional, amor e carinho.

Ao Felipe Dias, pelo amor, companheirismo e incentivo.

Ao CNPq, CNEN/IPEN e USP pelo incentivo financeiro e infra-estrutura.

Ao Prof. Dr. Almir Oliveira Neto pela oportunidade e dedicada orientação durante estes anos.

Ao Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Souza pela amizade e colaboração na elaboração experimental e técnica deste trabalho.

À Dr. Andrezza da Silva Ramos pela amizade e colaboração na elaboração experimental e técnica deste trabalho.

À aluna de graduação Lívia Nunes pelo companheirismo e colaboração na elaboração experimental deste trabalho.

À toda equipe do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio (CECCO), como amigos e colegas de trabalho.

“Um trabalho te dá um propósito e um significado. A vida é vazia sem ambos.”

Stephen Hawking

RESUMO

SANTOS, Monique C. L. *Conversão de metano em metanol por intermédio de catalisadores Pd_x-M_y/C (M = Ni e Cu) em reatores de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível*. 2021. 114 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, São Paulo.

As emissões antropogênicas de metano, são o segundo maior contribuinte para o aquecimento global atualmente. Desse modo, este estudo viabiliza a aplicação do metano como matéria prima para sua conversão em metanol, produtos parcialmente oxidados e cogeração de energia em um reator de eletrólito polimérico - tipo célula a combustível sobre catalisadores binários Pd_x-M_y/C (M = Ni e Cu). Os catalisadores foram sintetizados com sucesso via NaBH₄ e caracterizados por DRX, onde foi confirmada a estrutura cúbica de face centrada (CFC) para todos os materiais e formação das espécies como NiO e Ni(OH)₂ para composições de Pd_xNi_y e Cu₂O e CuO para Pd_xCu_y. Imagens de MET mostraram que as nanopartículas metálicas estão bem dispersas no suporte com pequenas regiões de aglomeração associadas a óxidos de Ni e Cu em concordância com o DRX. Os experimentos de RRDE confirmaram uma boa produção de H₂O₂ para os catalisadores, indicando a presença de intermediários como OH⁻ resultantes do processo de ativação da água. As espécies observadas no DMS para Pd_x-M_y/C (M = Ni e Cu) em diferentes composições foram metanol, dióxido de carbono e formiato de potássio com a adição de outros intermediários como: traços de éter dimetílico e formiato de metila. O mesmo também foi observado para Pd_xCu_y, ou seja, estes também confirmados pelo FTIR, que adicionalmente apresentou carbonato, um possível produto da oxidação total do metano em meio alcalino. Os materiais mais promissores em quantificação de metanol foram: Pd/C, Pd₉₀Ni₁₀/C, Pd₅₀Cu₅₀/C e Pd₉₀Cu₁₀/C, no qual este comportamento poderia estar associado à formação de uma fina camada de PdO na superfície catalítica de Pd; e a reação de dissociação da água auxiliada por sítios óxofílicos característicos de espécies de óxidos de Ni e Cu.

Palavras chave: Catalisadores, oxidação parcial do metano, reator - tipo célula a combustível e metanol

ABSTRACT

SANTOS, Monique C. L. *Conversion of methane to methanol using Pd_x-M_y/C (M = Ni and Cu) catalysts in polymeric electrolyte reactors - fuel cell type*. 2021. 114 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, São Paulo.

Anthropogenic methane emissions are the second largest contributor to global warming nowadays. Thus, this study enables the application of methane as a raw material for its conversion into methanol, partially oxidized products and energy cogeneration in a polymeric electrolyte reactor - fuel cell type on binary catalysts Pd_x-M_y/C (M = Ni and Cu). The catalysts were successfully synthesized via NaBH₄ and characterized by XRD, where the face centered cubic structure (FCC) was confirmed for all materials and the formation of species such as NiO and Ni(OH)₂ for Pd_xNi_y and Cu₂O and CuO for Pd_xCu_y bimetallics. TEM images showed that the metallic nanoparticles are well dispersed in the support with small agglomeration regions associated with Ni and Cu oxides in agreement with XRD. The RRDE experiments confirmed a good production of H₂O₂ for the catalysts, indicating the presence of intermediates such as OH⁻ resulting from the water activation process. The species observed in the DMS for Pd_x-M_y/C (M = Ni and Cu) in different compositions were methanol, carbon dioxide and potassium formate with the addition of other intermediates such as: traces of dimethyl ether and methyl formate for Pd_xCu_y. The same was also observed for Pd_xCu_y, that is, these were also confirmed by the FTIR, which additionally presented carbonate, a possible product of the total oxidation of methane in an alkaline medium. The most promising materials in methanol quantification were: Pd/C, Pd₉₀Ni₁₀/C, Pd₅₀Cu₅₀/C and Pd₉₀Cu₁₀/C, in which this behavior is probably associated with the formation of a thin layer of PdO on the catalytic surface of Pd; and the water dissociation reaction aided by oxophilic sites characteristic of Ni and Cu oxide species.

Keywords: Catalysts, partial oxidation of methane, fuel cell reactor and methanol

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Percentuais das emissões antropogênicas de metano de diferentes setores de origem.	22
Figura 2 – Estratégias de conversão direta de metano. A) Ativação direta de metano. B) Ativação indireta de metano: por espécies intermediárias capazes de se regenerar na superfície catalítica (setas rosa) ou pela eletrogeração de espécies radicais (setas vermelhas).	25
Figura 3 – Modelo de célula a combustível de membrana polimérica utilizada como reator para conversão direta de metano em produtos de alto valor agregado.	29
Figura 4 – Célula unitária de aço especialmente desenvolvida para aplicação como reator de síntese química.	40
Figura 5 – Espectrômetro de Massa Diferencial (DMS) on-line acoplado à saída do canal anódico do reator de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível.	41
Figura 6 – Curva de calibração de CH ₃ OH + KOH em diferentes concentrações.	43
Figura 7 – Difratoograma de Raios X do catalisador Pd/C.	44
Figura 8 – Micrografia e histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd/C.	45
Figura 9 – Curva j / V de oxidação eletroquímica de metano sobre um ânodo de Pd/C à temperatura ambiente em um reator – tipo célula a combustível com $v = 1\text{mV s}^{-1}$	46
Figura 10 – Perfil de espectroscopia de massa versus valores potenciais dos produtos obtidos da oxidação do metano sobre o ânodo Pd/C de um reator – tipo célula a combustível. ...	47
Figura 11 – Espectros ATR-FTIR dos produtos obtidos em diferentes potenciais para os efluentes obtidos em um reator - tipo célula a combustível coletados em hexano a), b), c) e água d), e).	49
Figura 12 – Esquema de mecanismo que propõe um caminho paralelo de oxidação parcial do metano.	53
Figura 13 – Difratoogramas de Raios X dos catalisadores Pd/C, Pd ₉₀ Ni ₁₀ /C, Pd ₇₀ Ni ₃₀ /C, Pd ₅₀ Ni ₅₀ /C, Pd ₃₀ Ni ₇₀ /C, Pd ₁₀ Ni ₉₀ /C e Ni/C.	56
Figura 14 – Micrografias obtidas por MET dos catalisadores Pd ₉₀ Ni ₁₀ /C, Pd ₇₀ Ni ₃₀ /C, Pd ₅₀ Ni ₅₀ /C, Pd ₃₀ Ni ₇₀ /C, Pd ₁₀ Ni ₉₀ /C e Ni/C.	57

Figura 15 – Voltamogramas para os catalisadores Pd/C, Pd ₉₀ Ni ₁₀ /C, Pd ₇₀ Ni ₃₀ /C, Pd ₅₀ Ni ₅₀ /C, Pd ₃₀ Ni ₇₀ /C, Pd ₁₀ Ni ₉₀ /C e Ni/C obtidos a uma velocidade de 10 mV.s ⁻¹ , na presença de 1,0 mol. L ⁻¹ de KOH.....	60
Figura 16– Voltamogramas RRDE dos catalisadores Pd _x Ni _y /C em diferentes proporções a 1.600 r.p.m. em eletrólito não saturado de O ₂ com a corrente do disco, corrente do anel e corrente correspondente ao H ₂ O ₂ obtido da corrente do anel.....	62
Figura 17 – % de seletividade de H ₂ O ₂ em função do potencial aplicado para catalisadores Pd _x Ni _y /C em diferentes proporções.	63
Figura 18 – Curvas de polarização em um reator – tipo célula a combustível de 5 cm ² à temperatura ambiente utilizando ânodos catalisadores de Pd/C, PdNi/C em diferentes proporções e Ni/C (1 mg metal ⁻² de carga de catalisador) e Pt/C comercial BASF para o catodo em todas as medidas (1 mgPt cm ⁻² de carga de catalisador com 20% em peso de carga de Pt em carbono), membrana de Nafion 117 tratada, KOH 1,0 mol L ⁻¹ + CH ₄ 100 mL min ⁻¹ e fluxo de O ₂ de 400 ml min ⁻¹	65
Figura 19 – Perfil da espectroscopia de massa versus valores potenciais dos produtos obtidos a partir da oxidação do metano nos ânodos com materiais baseados em PdNi/C do reator - tipo célula a combustível.	66
Figura 20 – Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais em KOH 1,0 mol L ⁻¹ com fluxo de metano ajustado para 100 mL min ⁻¹ para todos os catalisadores Pd/C e PdNi/C.	67
Figura 21 – Modelo de mecanismo proposto para a reação de oxidação parcial do CH ₄ a partir da etapa crucial de ativação da água.....	70
Figura 22 – Taxa de produção de metanol (r) em função do potencial em mol L ⁻¹ h ⁻¹ . para os catalisadores Pd/C e PdNi/C em diferentes proporções.	71
Figura 23 – Difractogramas de Raios X dos catalisadores Pd/C, Pd ₉₀ Cu ₁₀ /C, Pd ₇₀ Cu ₃₀ /C, Pd ₅₀ Cu ₅₀ /C, Pd ₃₀ Cu ₇₀ /C, Pd ₁₀ Cu ₉₀ /C e Cu/C.....	73
Figura 24 – Micrografias obtidas por MET dos catalisadores Pd ₉₀ Cu ₁₀ /C, Pd ₇₀ Cu ₃₀ /C, Pd ₅₀ Cu ₅₀ /C, Pd ₃₀ Cu ₇₀ /C, Pd ₁₀ Cu ₉₀ /C e Cu/C.....	74
Figura 25 – Curvas de voltametria cíclica dos eletrodos de Pd _x Cu _y em diferentes proporções (taxa de varredura v = 10 mVs ⁻¹) em 1mol L ⁻¹ de KOH.	77

Figura 26 – Voltamogramas RRDE dos catalisadores Pd _x Cu _y /C em diferentes proporções a 1.600 r.p.m. em eletrólito não saturado de O ₂ com a corrente do disco, corrente do anel e corrente correspondente ao H ₂ O ₂ obtido da corrente do anel.....	79
Figura 27 – % de seletividade de H ₂ O ₂ em função do potencial aplicado para catalisadores Pd _x Cu _y /C em diferentes proporções.	80
Figura 28 – Curvas de polarização em um reator – tipo célula a combustível de 5 cm ² à temperatura ambiente utilizando ânodos catalisadores de Pd _x Cu _y /C em diferentes proporções e Cu/C (1 mg metal ⁻² de carga de catalisador) e Pt/C comercial BASF para o catodo em todas os experimentos (1 mgPt cm ⁻² de carga de catalisador com 20% em peso de carga de Pt em carbono), membrana de Nafion 117 tratada, KOH 1,0 mol L ⁻¹ + CH ₄ 100 mL min ⁻¹ e fluxo de O ₂ de 400 mL min ⁻¹	81
Figura 29 – Perfil da espectroscopia de massas versus valores potenciais dos produtos obtidos a partir da oxidação do metano nos ânodos com materiais baseados em Pd _x Cu _y /C do reator do tipo célula a combustível.....	82
Figura 30 – Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais em KOH 1,0 mol L ⁻¹ com fluxo de metano ajustado para 100 mL min ⁻¹ para todos os catalisadores Pd _x Cu _y /C.	84
Figura 31 – Taxa de produção de metanol (r) em função do potencial em mol L ⁻¹ h ⁻¹ para os catalisadores Pd/C e PdCu/C em diferentes proporções.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS

%	porcentagem
°C	graus Celsius
~	aproximadamente
σ	sigma
μ l	microlitro
μ A	microampere
Å	Ångström
AAEMFC	<i>Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell</i>
ATR-FTIR	<i>Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared</i>
Au	Ouro
C	Carbono
CeO ₂	Óxido de Cério IV
CHO	Aldeído
CH ₂ O	Metanal
CH ₂ O ₂	Ácido Metanóico
CH ₃ [·]	radical Metil
CH ₃ O	Metoxilo
CH ₃ OH	Metanol
CH ₄	Metano
CFC	Cúbica de Face Centrada
cm	centímetro
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i>
Cu	Cobre
CuO	Óxido de Cobre II
Cu ₂ O	Óxido de Cobre I
DMS	<i>Differential Mass Spectrometry</i>
DRX	Difração de Raios X
eV	Elétron-volt

GEEs	Gases de Efeito Estufa
GTL	<i>Gas-To-Liquide</i>
H ⁺	Hidrônio
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
HCN	Cianeto de Hidrogênio
HO ₂ ⁻	Radical Hidroperoxila
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
JCPDS	<i>Joint Committe on Powder Diffraction Standards</i>
K	graus Kelvin
kJ/mol	Quilojoule por mol
kV	Kilovolt
li	correntes iônicas
mA	miliampere
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
mV	milivolt
mV.s ⁻¹	milivolt por segundo
N ₂ O	Óxido Nitroso
Ni	Níquel
NiO	Óxido de Níquel II
Ni(OH) ₂	Hidróxido de Níquel II
O ₃	Ozônio
OCM	<i>Oxidative Coupling of Methane</i>
OCV	<i>Open-circuit voltage</i>
OH ⁻	radical Hidroxila
Pd	Paládio
PdO	Óxido de Paládio II
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
ppm	partes por milhão
Pt	Platina

RRDE	<i>Rotating Ring Disk Electrode</i>
ROS	<i>Reactive Oxygenated Species</i>
SnO ₂	Dióxido de Estanho
TiO ₂	Dióxido de Titânio
V	Volt
V ₂ O ₅	Pentóxido de Vanádio
WO ₃	Trióxido de Tungsténio
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Metano	21
2.2 Compreensão dos caminhos de reação da oxidação parcial do metano em baixa temperatura.....	24
2.3 Aplicação da célula a combustível de baixa temperatura como reator	28
2.4 Materiais e condições promissoras para aplicação em um reator - tipo célula a combustível	32
3 OBJETIVOS.....	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Síntese dos catalisadores pelo método de redução via Borohidreto de Sódio (NaBH ₄).....	37
4.2 Caracterização dos catalisadores.....	37
4.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	37
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	38
4.3 Caracterização eletroquímica dos catalisadores.....	38
4.3.1 Voltametria Cíclica e Técnica de Eletrodo Disco-Anel Rotatório (RRDE).....	38
4.4 Ensaios nos reatores de eletrólito polimérico - tipo célula a combustível	39
4.5 Espectrometria de Massa Diferencial (DMS) on-Line.....	41
4.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	42
4.7 Espectroscopia Raman	42
5 RESULTADOS E DISCUSSOES.....	44
5.1 Aplicação do catalisador Pd/C frente a reação de oxidação parcial do metano à produtos C ₂ e C ₃	44
5.2 Aplicação dos catalisadores PdxNi _y /C e composições frente a reação de oxidação parcial do metano.....	54
5.3 Aplicação dos catalisadores PdxCu _y /C e composições frente a reação de oxidação parcial do metano.....	72
6 CONCLUSÕES.....	89
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	91
8 TRABALHOS APRESENTADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS.....	92

9 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E SIMPÓSIOS	93
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

1 INTRODUÇÃO

O aquecimento global é uma das principais consequências das atividades antropogênicas onde a demanda energética fornecida principalmente por combustíveis fósseis causa o aumento da concentração de gases de efeito estufa (GEEs) na atmosfera do planeta Terra e conseqüentemente a elevação da temperatura média de sua superfície. Portanto, a adoção de estratégias de mitigação e adaptação frente às alterações causadas pelo aumento excessivo de gases de efeito estufa podem ser a proposta de solução técnica e econômica mais eficaz frente a esta problemática ambiental¹⁻³.

Os gases de efeito estufa (CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 , halocarbonos e vapor d'água) são substâncias que absorvem radiação infravermelha da baixa atmosfera e a reemitem com alto potencial de aquecimento global^{2,4,5}. A exploração dos combustíveis fósseis e a agricultura são responsáveis por cerca de dois terços de todas as emissões de CH_4 derivados da humanidade enquanto que as menores taxas de emissões são provenientes do tratamento de resíduos e queima de biomassa⁵. Por outro lado, as vastas reservas mundiais de gás natural, das quais o CH_4 é o principal constituinte, reflete sua importância no campo de exploração, pesquisa e desenvolvimento científico na possibilidade de aplicá-lo como fonte de energia primária⁶ e convertê-lo diretamente em combustíveis líquidos e/ou commodities químicas de maior valor agregado^{7,8}.

Dentre os hidrocarbonetos de alto valor agregado, o metanol destaca-se como um produto químico industrial importante, pois também é amplamente utilizado na fabricação de diversos outros produtos químicos⁹. Logo, a demanda por metanol deve ultrapassar 110 milhões de toneladas por ano nos próximos anos e sua capacidade de produção deve ser maior¹⁰. O metanol é fabricado a partir de combustíveis fósseis, mas também pode ser obtido de fontes de energia renováveis que podem apoiar o desenvolvimento de soluções de energia com emissões reduzidas de gases de efeito estufa.

Convencionalmente, a síntese Fischer – Tropsch utiliza a reforma de metano e a gaseificação de carvão para obtenção de gás de síntese nas principais plantas industriais; na qual é o processo que converte indiretamente o CH_4 em commodities químicas de interesse como álcoois, olefinas e derivados. No entanto, a obtenção desses hidrocarbonetos ocorrem com o gás de síntese como um intermediário¹¹. Processos de conversão direta de metano suprimem etapas

até a obtenção dos orgânicos de interesse, dentre os já explorados como a: pirólise térmica e catalítica^{12,13}, acoplamento oxidativo^{14,15}, oxidação parcial do metano à metanol/formaldeído¹⁶ e fotocatalise¹⁷. No entanto, a maior parte desses processos apresentam desvantagens como as condições de reações que exigem alta temperatura (~650 a 800 °C); catalisadores com alta estabilidade térmica e hidrotérmica; além de ambientes altamente corrosivos¹⁸. Adicionalmente, a reação de oxidação parcial do metano é levemente exotérmica, mas requer disponibilidade de oxigênio ou ar^{19,20}. E no caso da fotocatalise, ocorre perda de radiação incidente devido a opacidade, espalhamento/absorção de luz e necessidade de materiais com alto valor de *band-gap* para quebrar a ligação C-H do metano²¹. Neste contexto, um número significativo de estudos recentes²²⁻²⁷ consideram as vias eletroquímicas de conversão como um meio promissor, principalmente dada a viabilização do uso de CH₄ como matéria-prima para produção de moléculas orgânicas complexas como ácido fórmico, formaldeído, etanol, metanol entre outras²⁸, com amplas aplicações na cadeia produtiva global impulsionada por um grande interesse ambiental.

As células a combustível de eletrólito polimérico ou *PEMFC* (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)²⁹⁻³³ e sua utilização como um dispositivo de conversão, se destacam como uma promissora estratégia uma vez que suas condições de operação, tais como: temperatura (25 - 100 °C), alimentação (gás ou líquido), pressão, potencial, transporte de espécies, catalisadores, rendimento e ganho de produtividade podem ser facilmente adequados com a finalidade de aprimorar a seletividade da reação e/ou diferentes reações de interesse³⁴⁻³⁷; além de apresentar vasto conhecimento em literatura à respeito da oxidação de álcoois^{31,38-43}. Consequentemente, são numerosas as vantagens de se utilizar a PEMFC como um reator eletroquímico, uma vez que é um protótipo integrado e compacto que reduz custos e aumenta a viabilidade econômica do processo⁴⁴.

A aplicabilidade e adequação do reator – tipo célula a combustível depende de diferentes condições envolvidas no dispositivo como anteriormente citado. A energia de adsorção dos sistemas catalíticos empregados determina parâmetros importantes como a eficiência de conversão e estabilidade, que podem facilitar a síntese seletiva de determinada molécula de interesse. Entretanto, quando se trata do desenvolvimento de materiais catalíticos para aplicação em células a combustível pensadas como um reator, os estudos ainda estão em estágio inicial. Ademais, é sabido que estes catalisadores devem ser compostos de um elemento

eletroquimicamente estável; e ativo para a dissociação da água, uma das reações chave para produção de orgânicos em condições amenas e de forma direta⁴⁵. Logo, o paládio pode ser uma escolha interessante, uma vez que, de acordo com estudos⁴⁶⁻⁴⁸ está associado a existência da formação de PdO em sua superfície catalítica, espécie facilitadora da cisão C – H que contempla a etapa crucial da reação de oxidação do CH₄. No entanto, o aumento exponencial do valor do paládio associado a sua alta demanda em diversas aplicações^{49,50} motivam a investigação e aplicação de um segundo metal a ser empregado ao catalisador. Dentre as opções, os catalisadores de Pd promovidos por Ni podem apresentar um ótimo desempenho frente a oxidação do metano quando comparado ao metal puro, atribuído ao pré-revestimento da superfície de Ni por Ni(OH)₂ por exemplo, que pode ser um facilitador frente a reação de ativação da água e conseqüentemente formação de moléculas OH_{ads}, também disponíveis como radicais para a formação de compostos orgânicos⁵¹⁻⁵³. No mais, estudos também apontam o Cobre como uma excelente opção, devido a facilidade de variação dos seus diferentes estados de oxidação entre Cu⁰, Cu⁺ e Cu²⁺ como um fator importante na melhoria de atividade, estabilidade eletrocatalítica e dessorção do produto^{54,55}.

Portanto, o presente estudo propõe o desenvolvimento e avaliação do desempenho de catalisadores nano-estruturados compostos por paládio, níquel e cobre em diferentes proporções suportados em carbono Vulcan XC72 como eletrodos anódicos em um reator – tipo célula a combustível como um método inovador e menos custoso de síntese de moléculas orgânicas complexas a partir da oxidação ou ativação do CH₄.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

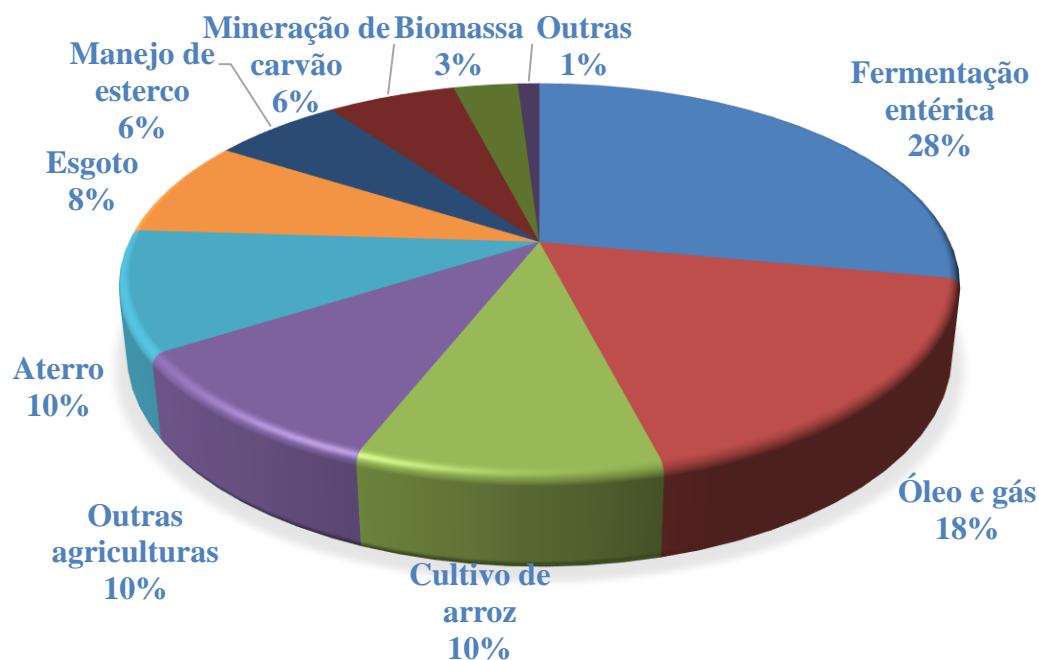
2.1 Metano

O CH₄ é um hidrocarboneto, com simetria tetraédrica muito estável com fortes ligações C – H (434 ± 6kJ/mol), alta energia de ionização (12,6 eV), sem grupo funcional ou momento magnético⁵⁶⁻⁵⁸. A ausência de momento dipolar e uma polarizabilidade baixa (2,84 x 10⁻⁴⁰C².m².J⁻¹) implicam na necessidade de um campo elétrico local relativamente alto para o metano ser polarizado e assim permitir um ataque nucleofílico ou eletrofílico⁵⁹. Portanto, uma grande quantidade de energia térmica é necessária para superar a alta estabilidade das ligações C – H⁶⁰.

O metano, com uma concentração média de 1,860 ppm, representa o hidrocarboneto mais abundante da atmosfera⁶¹, o qual sua taxa de produção é determinada pelo equilíbrio entre as emissões superficiais e a destruição fotoquímica pelo radical hidroxila (OH⁻), o principal oxidante atmosférico para a maioria dos poluentes troposféricos⁶². No entanto, seu tempo de permanência atmosférica é curto (aproximadamente 10 anos) e sua capacidade de absorção de radiação no infravermelho é 28 vezes maior do que o CO₂⁶³.

As fontes de emissões de gás metano podem ser: biogênicas, termogênicas e pirogênicas. As fontes biogênicas ocorrem por intermédio de micróbios geradores de CH₄ (bactérias metanotróficas) que estão inseridos em ambientes anaeróbicos, como áreas úmidas naturais, arrozais, represas, esgotos e aterros sanitários; o metano formado por fonte termogênica é conduzido por processos geológicos, leva milhões de anos para ser gerado e sua extração do subsolo pode ocorrer por meio de processos como infiltrações terrestres e marinhas, vulcões de lama e mediante exploração dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural); já a produção de metano por fonte pirogênica é resultado da combustão incompleta da biomassa e do carbono do solo no decorrer de incêndios florestais, biocombustíveis e combustíveis fósseis⁶⁴⁻⁶⁶. A figura 1 ilustra estatisticamente os diferentes tipos de emissões de CH₄ provenientes da atividade humana.

Figura 1 – Percentuais das emissões antropogênicas de metano de diferentes setores de origem.



Fonte: Adaptado de Song, H. et al.⁶⁷

O gás natural apresenta composição majoritária de gás metano, tanto no gás natural limpo quanto no gás associado a produção de óleo cru, que à depender da localização das reservas, sua fração pode variar entre 80 a 95%⁶⁸. Logo, o aumento considerável das suas reservas globais, uma vez que, a taxa de novas descobertas é maior do que a taxa de consumo, estimula sua exploração e utilização como matéria-prima^{57,69,70}. Nesse cenário, a sua conversão à orgânicos de alto valor e sua aplicação como potencial combustível substituto pode ser promissora devido a sua natureza renovável, alta densidade energética e benefícios econômicos⁷¹.

Convencionalmente, os caminhos fundamentais^{72,73} para a conversão do metano podem ser classificados em: rotas indiretas para obtenção de gás de síntese (reforma a vapor, reforma a seco e oxidação parcial) e acoplamento direto (acoplamento oxidativo e polimerização em duas etapas).

Dentre os meios de conversão citados, as rotas de obtenção de gás de síntese (mistura de CO e H₂) são as mais difundidas industrialmente^{74,75}. E devido à natureza endotérmica das reações de reforma, é necessário alta temperatura para atingir altos níveis de conversão e

equipamentos de transferência de calor. Em contraste a oxidação parcial é levemente exotérmica, mas requer a disponibilidade de oxigênio ou ar²⁰.

A reação de Fischer-Tropsch produz a partir do gás de síntese, uma variedade de produtos de valor agregado como olefinas, gasolina e diesel, bem como oxigenados^{11,76}. Alternativamente, o gás de síntese pode ser convertido primeiro em metanol e a partir deste também em diversos produtos como olefinas, gasolina e aromáticos^{77,78}. No entanto, ambas as abordagens necessitam de CO ou H₂ para remoção do oxigênio do CO quando se trata de produção de hidrocarbonetos. Isso reduz a eficiência da utilização de átomo de carbono ou consumo de H₂ que por sua vez, é produzido a partir de recursos fósseis acompanhado pela emissão de CO₂⁵⁷. A via Fischer-Tropsch também é altamente exotérmica, o que ocasiona no superaquecimento do catalisador e conseqüentemente desativação e sinterização da fase metálica e obstrução dos poros, havendo a necessidade de retirar o calor gerado. Logo, a temperatura e a pressão são parâmetros que interferem diretamente na taxa de conversão de CO e na natureza dos produtos formados, uma vez que, os processos Fischer-Tropsch são divididos em síntese de baixa temperatura (inferior a 250 °C) e alta temperatura (entre 250 °C a 850 °C) onde as pressões variam de 10 a 40 bar em ambos^{6,11}. Ademais, a produção de gás de síntese consome muita energia¹¹ e apresenta 60% ou mais de custo de capital associados a usinas GTL que produzem em larga escala hidrocarbonetos líquidos¹⁹.

O acoplamento oxidativo de metano (OCM) é uma via de conversão direta do alcano em hidrocarbonetos superiores, especialmente o etileno na presença de um oxidante. O etileno é conhecido como um hidrocarboneto vital para a síntese da maioria dos produtos petroquímicos⁷⁹. A reação OCM geralmente envolve a formação de radicais metil (*CH₃) que ocorre via abstração de hidrogênio do metano pelas espécies de oxigênio presentes na superfície ativa de catalisadores a base de óxidos metálicos⁸⁰. Os radicais *CH₃ então se acoplam na fase gasosa para formar etano que desidrogena para formar etileno⁷⁹. No entanto, esta via de conversão direta apresenta limitações principalmente em relação ao rendimento C₂, devido a razões que incluem: I) catalisadores capazes de ativar o CH₄ que também ativam o C₂H₆ produzido em uma taxa semelhante, levando a geração de gases CO_x estáveis termodinamicamente; II) a difusão do oxigênio da rede em massa para a superfície do óxido que é geralmente um processo lento e resulta em baixa atividade geral, especialmente na ausência

de fluxo de oxigênio em fase gasosa e III) as chances de combustão do metano que são geralmente altas devido à alta temperatura de operação (entre 600 a 800 °C)^{81,82}.

Os processos de conversão direta de metano em produtos químicos e combustíveis contornam a etapa extremamente cara de produção de gás de síntese e conseqüentemente apresentam vantagem econômica sobre os métodos indiretos, no entanto, atualmente nenhuma via de conversão direta progrediu para um estágio de aplicação industrial. O desenvolvimento dos processos variam muito, sendo as vezes, menos avançados do que os processos indiretos, o que resulta em baixo rendimento do produto de interesse durante a operação em modo de passagem única com separações complexas e caras²⁰.

Resumidamente, os processos de conversão exigem catalisadores para mediar a reação e grandes quantidades de energia no sistema, devido a elevada estabilidade termodinâmica do CH₄. Portanto, desenvolver um processo alternativo de conversão de metano à hidrocarbonetos em temperatura ambiente, sem rotas indiretas de produção de combustível que não seja dependente de fontes fósseis contribuiria para a resolução de questões econômicas e ambientais o que ocasionalmente diminuiria os níveis de CO₂.

2.2 Compreensão dos caminhos de reação da oxidação parcial do metano em baixa temperatura

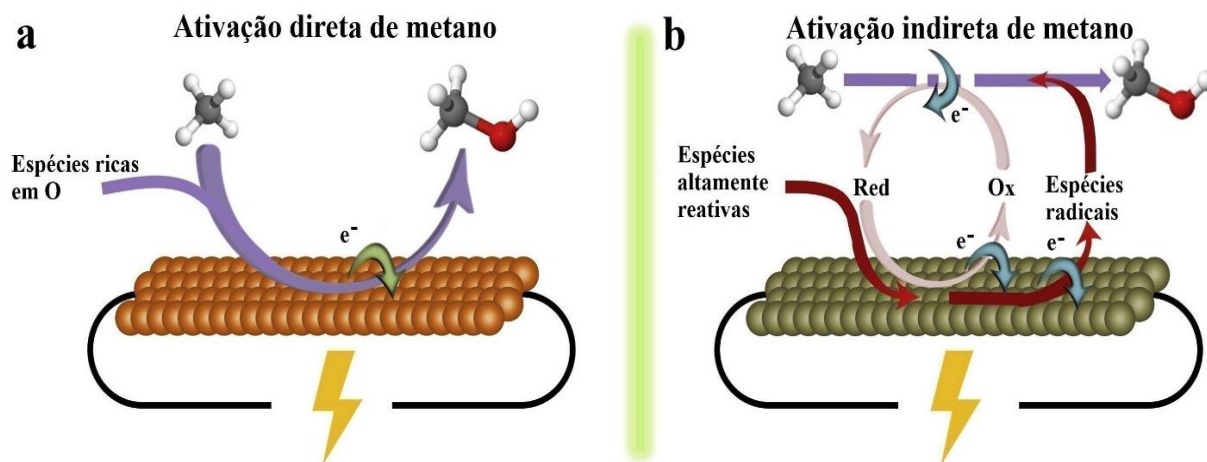
Nos últimos anos, a identificação de processos eficientes de conversão catalítica do metano tem demonstrado considerável interesse⁸³⁻⁸⁹. Os processos de reação recentemente desenvolvidos operados sob condições amenas e/ou acionados em sistemas de biocatálise, fotocatalise e eletrocatalise podem ser uma proposta atraente para alcançar a conversão de metano de forma eficiente, direta e econômica em resposta à crescente demanda industrial de matérias-primas e ao apelo mundial de conservação de energia⁹⁰.

Fundamentalmente, a principal adversidade da ativação do CH₄, é a elevada quantidade de energia para dissociar as ligações C – H (434 ± 6 kJ/mol) seletivamente em produtos possíveis, que evidencia o fator principal de que as moléculas de interesse (produtos parcialmente oxidados) são mais reativas do que o próprio CH₄⁵⁸, o que leva a superoxidação desses produtos a CO ou CO₂. Além da possibilidade de obtenção de produtos mais oxidados ser promovida pela natureza polar dos produtos oxigenados, preferencialmente adsorvidos nos catalisadores para oxidação intensa⁹⁰.

Frente ao contexto de direcionar a formação de produtos seletivamente, diferentes estudos indicam que a etapa de determinação de taxa ou sequência de barreira mais essencial para todas as etapas subsequentes na produção de $C - C$, $C - O$ ou $C_x - H_y - O_z$ que compõem a estrutura de hidrocarbonetos de interesse, consiste na superação da forte barreira de ativação da ligação $C - H$ da molécula de CH_4 que leva a à abstração de um átomo de hidrogênio produzindo um grupo metil, um radical, um cátion ou um ânion dependendo do sistema e que aparece em diferentes mecanismos catalíticos^{57,91-94}. Portanto, a chave da conversão catalítica do metano em condições de baixa temperatura está atrelada a investigação de catalisadores efetivos na ativação $C - H$ capazes de mediar de forma controlada a oxidação do metano para formação seletiva do produto oxigenado⁹⁰.

Na catálise heterogênea, o CH_4 pode ser ativado na superfície de um eletrodo em condições amenas de temperatura, seja diretamente por sua adsorção com os sítios ativos na superfície do eletrodo ou indiretamente por meio de sua oxidação por radicais livres na interface eletrodo/eletrólito (conforme apresentado na figura 2).

Figura 2 – Estratégias de conversão direta de metano. A) Ativação direta de metano. B) Ativação indireta de metano: por espécies intermediárias capazes de se regenerar na superfície catalítica (setas rosa) ou pela eletrogeração de espécies radicais (setas vermelhas).



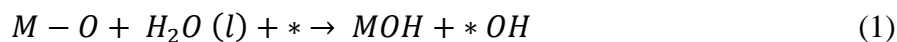
Fonte: Adaptado de Escudero-Escribano, M. et al⁹⁵.

A reação de ativação direta do metano pode ocorrer pela hibridização com os orbitais σ e σ^* do CH_4 formando a ligação σ metal – CH_3 como um intermediário de reação que, por sua vez, cliva diretamente a ligação $C - H$ de metano em coordenação concomitante com o grupo

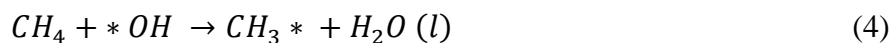
metil^{96,97}. Desse modo, uma investigação aprofundada para compreender a fase ativa do catalisador é fundamental, uma vez que, as características do material irão controlar o transporte de espécies essenciais para a estabilização de intermediários como o CO que podem levar a formação de CO₂ produto da oxidação total do metano. Conseqüentemente, a avaliação de propriedades como estrutura eletrônica, morfológica e redox do catalisador são necessárias para se ter um ambiente de reação apropriado^{95,98,99}.

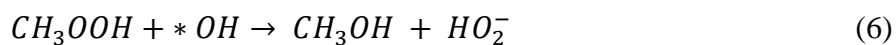
Em contraste, a ativação eletroquímica indireta de metano é direcionada pela geração de espécies altamente reativas como os radicais, que por sua vez, são capazes de quebrar ou ativar a ligação C – H fora da superfície do eletrodo. Logo, essas espécies são tipicamente oxigenadas e podem reagir com o CH₄ formando metanol ou derivados^{100–102}. As pesquisas iniciais sobre o tema são do início dos anos 90 e abordam a complexidade de sistemas baseados na geração de radicais *OH como a reação de Fenton¹⁰⁰ e formação de radicais superóxido O₂*, em ambientes altamente alcalinos¹⁰³. Resumidamente, mecanismos baseados em reações por via de ativação radical, podem gerar mais de um produto⁹⁵.

Adicionalmente, a oxidação eletroquímica do metano envolve água e essa reação acontece no ânodo da célula eletroquímica. A ativação da água^{104–109} (conforme reação 1) ocorre pela sua adsorção na superfície catalítica (composta de um metal M ou óxido metálico), que resulta na formação de espécies de oxigênio ativo (conforme reação 2) e adicionalmente, pode ocorrer a formação de H₂O₂ no cátodo que reduz o aproveitamento eletrônico da redução do oxigênio, mas que se decompõe rapidamente em radicais *OH (conforme reação 3),



favorecendo o mecanismo de oxidação parcial do metano ao fornecer as espécies hidroxila produzindo hidrocarbonetos como o metanol e outros possíveis produtos (conforme as reações 4, 5 e 6)^{17,110}.





Portanto, a ativação e conseqüentemente dissociação da molécula de água propõe a produção inicial de radical *OH que pode então reagir com uma molécula de metano para produzir o radical metil (ativação do CH₄) que posteriormente, fica disponível para reagir com espécies do meio¹⁷.

Rodriguez et al.⁸⁶ observou por experimentos de XPS a capacidade do substrato de Ni/CeO₂ (1 1 1) em dissociar a água que pode ser responsável pelo controle da seletividade da reação após a ativação de CH₄. Quando a H₂O foi pré-adsorvida em Ni/CeO₂ (1 1 1), a seletividade para produção de CH_x aumentou devido a presença de grupos *OH que bloquearam locais de superfície ativos para a decomposição completa de metano, logo os sinais para os grupos C e CO_x não estavam presentes. Nesse estudo, foi observado que com a ausência de H₂O no meio reacional, os produtos predominantes formados são CO/CO₂ e H₂. Comportamento semelhante foi notado para o sistema catalítico CeO₂/Cu₂O em presença de água em que espécies *OH formadas pela dissociação da água saturaram a superfície do material gerando centros que possuem propriedades eletrônicas especiais nas quais o metano pôde interagir para produzir metanol com alta seletividade⁸⁷.

A relação da via de ativação da água e a adsorção de metano também foi relatada por Boyd e colaboradores¹¹¹, no qual investigou a conversão eletroquímica de metano em CO₂ sob Pt em condições ambientes. Cálculos teóricos, sugeriram que o metano é termoquimicamente ativado na superfície catalítica de Pt e com interação de espécies oxi-hidroxi, a ligação e o intermediário de superfície derivado de metano estável era o CO.

Cui e colaboradores¹¹² em uma revisão recente citaram que a dissociação de H₂O₂ é capaz de gerar radicais *OH que auxiliam na produção de compostos C1 e radicais CH₃*, no qual o grupo metil ativa a água e outros hidrocarbonetos.

Gondal et al.¹¹³ realizou a conversão do metano em metanol utilizando WO₃, TiO₂ e NiO em temperatura e pressão ambiente. E a partir dos resultados obtidos, concluiu que há três fatores essenciais que influenciam no rendimento da produção de metanol: a produção de radicais hidroxila; a degradação do metanol pelas lacunas na banda de valência e a formação de radicais superoxidativos.

Conseqüentemente, de acordo com a literatura frente a reação de conversão eletroquímica do metano, a avaliação adequada da estrutura, morfologia e propriedades redox a fim de desenvolver um catalisador multifásico e bifuncional são requisitos essenciais de um material eficiente para transpor barreiras como: 1) diminuir o uso de quantidade elevada de energia necessária para ativação de CH₄, 2) favorecer a reação no sentido da formação de produtos de forma seletiva a uma espécie de interesse e 3) ativar a água e respectiva produção de espécies oxigenadas como *OH que podem influenciar na produção catalítica de metanol e produtos oxigenados significativamente.

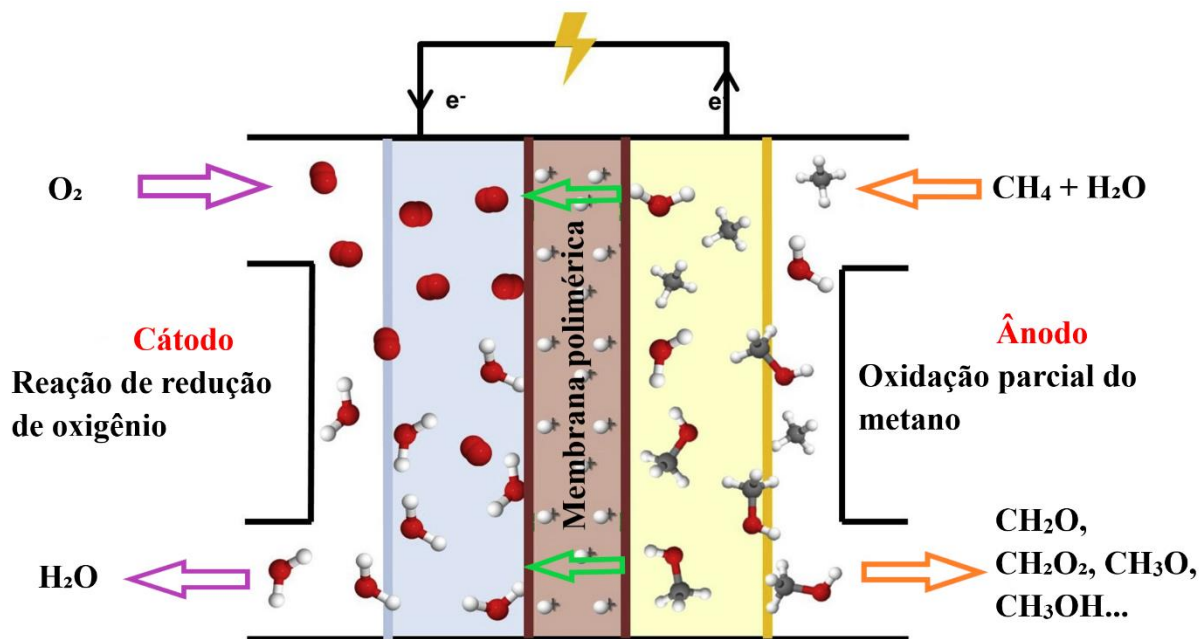
2.3 Aplicação da célula a combustível de baixa temperatura como reator

A possibilidade de produção seletiva de produtos químicos a partir da oxidação parcial do CH₄ tem estimulado o interesse dos setores químicos, de energia e da indústria farmacêutica. Atualmente, para as condições de baixa temperatura, os processos de conversão podem ser classificados em eletroquímico^{22,24,26,114-116}, fotocatalise^{17,56,117}, catálise enzimática¹¹⁸ e oxidação em fase líquida (empregando peróxido de hidrogênio)¹¹⁹. Dentre as diversas pesquisas desenvolvidas frente a esta abordagem, a utilização da via eletroquímica pode ser uma rota alternativa mais econômica e eficiente para os processos de conversão química, uma vez que é possível controlar as reações redox por meio de ajuste do potencial de trabalho e selecionar produtos específicos^{120,121}.

As células a combustível do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) apresentam uma tecnologia promissora e interessante direcionada à sua aplicação como reator de síntese química, pelo fato de que, suas condições de operação como: pressão, temperatura (25-100 °C), alimentação (gás ou líquido), eletrólito, transporte de espécies e catalisadores, podem ser adaptadas criteriosamente à uma reação de interesse ou diferentes reações simultaneamente^{32,33,122-124}. Adicionalmente, as células de eletrólito polimérico apresentam conhecimento difundido à respeito da oxidação de álcoois^{31-33,122,125} e sua aplicação como protótipo de conversão de CH₄ pode viabilizar sua produção, uma vez que, a eletrocatalise frente a oxidação dos combustíveis líquidos ou mesmo hidrogênio puro ainda está distante do economicamente viável para a comercialização de tais dispositivos servirem apenas como uma fonte energética¹²⁶.

A figura 3 ilustra o modelo de reator de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível e seus respectivos canais de alimentação.

Figura 3 – Modelo de célula a combustível de membrana polimérica utilizada como reator para conversão direta de metano em produtos de alto valor agregado.



Fonte: Adaptado de Escudero-Escribano, M. et al⁹⁵.

Além de ser um dispositivo de fácil adequação dos parâmetros de funcionamento, a maior vantagem de se utilizar as vias eletroquímicas no processo de conversão do CH_4 , é a cinética e, conseqüentemente, a taxa de geração do produto e sua seletividade que podem ser controladas monitorando o potencial aplicado. Portanto, o potencial da célula eletroquímica altera a cinética de transporte de elétrons e transferência de carga em superfícies oxidadas, afetando a taxa de formação de espécies oxidativas como o caso da dissociação da água e a produção de iniciadores para a via de ativação radical¹¹⁴. Conseqüentemente, levando a ativação de metano à radical metil e posterior formação de produtos como metanol, formol, ácido fórmico e contudo, a vantagem de ter como um subproduto possível a geração de energia elétrica¹²⁷.

Os primeiros estudos no qual a célula a combustível de baixa temperatura é proposta como um reator foram realizados por Hibino et al.²³, em que a ativação do CH_4 para produzir metanol foi observada utilizando $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ como eletrólito, Pt/C comercial como ânodo e

PdAu/C como cátodo. O cátodo e o ânodo foram abastecidos com uma mistura de 50% em volume de CH₄ - 50% em volume de H₂/O₂, respectivamente, a uma taxa de fluxo de 30 mL.min⁻¹. Foi considerado que a seletividade em direção ao metanol tornou-se maior conforme a temperatura diminuiu resultando em 6,0% (eficiência faradaica de CH₄: 0,38%) a 250 °C, aumentando para 11% (eficiência faradaica de CH₄: 0,14%) e 60% (eficiência faradaica de CH₄: 0,012%) a 150 e 50 °C, respectivamente. Estudos^{128,129} relataram que a promoção da formação catalítica de H₂O₂ a partir de hidrogênio e oxigênio pode ser aumentada pela adição de Au ao Pd, fatores que podem ter contribuído para a conversão de CH₄. Apesar do estudo de Hibino et al.²³ ter proposto um novo direcionamento para a conversão e ativação direta de CH₄ em células a combustível, a eficiência energética ainda era muito baixa (0,012%).

Em outro estudo, Hibino e Lee²⁶ realizaram a ativação de CH₄ no ânodo em vez do cátodo em um reator do tipo célula à combustível em baixa temperatura. No ânodo, uma mistura de CH₄ e vapor de água foi fornecida, enquanto o ar foi fornecido ao cátodo. Relataram uma quantidade significativa de metanol produzida em um ânodo de V₂O₅/SnO₂ usando o condutor de prótons Sn_{0,9}In_{0,1}P₂O₇ como eletrólito a 100 °C. Os autores não identificaram espécies O*, entretanto, V₂O₅ e SnO₂ altamente dispersos levaram à redução parcial de V₂O₅ em espécies reativas V₄⁺ que serviram como sítio ativo da oxidação da água em radicais de oxigênio para a oxidação eletroquímica do metano. Logo, a eficiência máxima de corrente foi de 61,4% e a seletividade calculada em 88,4% para conversão de metanol a 100 °C e ≈ 900 mV.

Nandenha e colaboradores¹³⁰ sintetizaram catalisadores Pt/C, Pt/C-ATO (mistura física de 85% de carbono Vulcan XC72 e 15% ATO: Sb₂O₅-SnO₂), Pd/C e Pd/C-ATO como anodos e Pt/C comercial BASF como catodo em uma célula a combustível aplicada como reator a 80 °C. Em que os voltamogramas cíclicos de todos os catalisadores após a adsorção do metano mostraram que há um aumento de corrente durante a varredura anódica, relacionado à oxidação das espécies adsorvidas por intermédio da ativação de água, efeito mais pronunciado em materiais suportados por C-ATO. Intermediários como CO ou -CHO foram observados por ATR-FTIR *in-situ* para todos os catalisadores; e o catalisador Pd/C apresentou maior densidade de potência (0,5 mW cm⁻²).

Em estudos posteriores, Nandenha e colaboradores¹³¹ sintetizaram catalisadores PdZn/C para serem aplicados como ânodos em um reator – tipo célula a combustível de membrana de troca de prótons a 80 °C. Neste estudo, obtiveram densidade de potência de ~ 0,6 mW cm⁻²,

devido ao efeito da adição de Zn em Pd, que aumentou a etapa crucial de ativação da água, e consequentemente a produção de metanol e formiato, que foram mais facilmente convertidos em energia do que o próprio metano.

Santos et al.²⁴, relatou 20%, 17,5% e 13% de conversão de metano em metanol respectivamente para Pt/C, Pd/C e Ni/C como materiais anódicos aplicados em uma AAEMFC em temperatura ambiente. Para identificar os produtos formados, medições de infravermelho (IR) foram realizadas durante a reação. Os resultados para a superfície Pt/C indicaram que a formação de metanol começou em OCV (~ 0,3 V), e as bandas de metanol desapareceram conforme o potencial se aproximou de 0,0 V, o que pode ser atribuído à superoxidação de metanol a espécies COO. Na superfície do Pd/C, no entanto, verificou-se a existência de bandas de metanol em todos os potenciais, embora em menor intensidade em torno do potencial zero. A oxidação do metano a produtos COO foi observada em OCV para Ni/C com pouca variação durante a mudança de potencial. Este resultado indicou que o Ni/C é capaz de ativar o metano sem nenhum potencial aplicado. Logo, a fase PdO atribuída à superfície de Pd/C causou o efeito de aceleração cinética na reação do hidrocarboneto e para Ni/C a fase NiO pode ser predominante e essencial para o processo de ativação de água e consequentemente produção de espécies *OH, importantes no processo de conversão.

Posteriormente, Ramos et al.²² converteu CH₄ em produtos C₂ e C₃ em condições amenas utilizando um reator do tipo PEMFC com Pd/C como eletrodo anódico. O monitoramento por espectrometria de massa diferencial (DMS) revelou por intermédio das correntes iônicas (I_i), o perfil químico das espécies obtidas a partir da oxidação de metano, também confirmadas por experimentos complementares de ATR-FTIR. Portanto, compostos como etano, etanol, acetaldeído, ácido acético e propano foram identificados. Considerando a baixa quantidade de água no meio reacional, o estudo indicou o uso de catalisadores Pd/C responsável por processos de ativação de água fundamentais para formação de produtos.

Portanto, além da possibilidade de aplicação das células a combustível como um dispositivo que produz energia, os estudos evidenciaram o importante papel da mesma como um reator químico e como as espécies radicais^{23,25,26,132} podem ser determinantes na reação de conversão do metano em temperaturas amenas em relação a seletividade do produto desejado.

2.4 Materiais e condições promissoras para aplicação em um reator - tipo célula a combustível

Atualmente, o conhecimento das características catalíticas de materiais a serem aplicados em protótipos eletroquímicos com potencial de reator ainda estão em estágio primário, no entanto, é sabido que fatores como estabilidade química e eletroquímica são propriedades que deve compor um catalisador efetivo.

Dentre os metais evidenciados por estas características, o paládio é um forte candidato, devido a sua forte interação com H_2 que ocupam os sítios octaédricos intersticiais da sua estrutura cúbica de face centrada (CFC) e conseqüentemente, resulta em um processo de adsorção dissociativa das moléculas de H_2 que ocorre com pouca ou nenhuma barreira de energia de ativação¹³³.

As propriedades catalíticas do paládio podem ser aplicadas para uma série de reações como as de: hidrogenação, desidrogenação, hidrogenólise, reforma da fase aquosa, reforma a vapor, redução de oxigênio, evolução de hidrogênio, fotocatalise e oxidação parcial de CH_4 ¹³⁴⁻¹³⁶. Em relação aos estudos de oxidação parcial do metano, a superfície catalítica do Pd pode ser essencial devido à sua forte interação com hidrogênio que pode subtrair-lo da estrutura do CH_4 fornecendo equilíbrio entre as forças de adsorção do reagente e dessorção dos produtos^{22,27,116,130}. O Pd também está tendenciosamente associado a formação do seu estado oxidado PdO presente em superfície que pode facilitar a quebra da barreira de ligação do C – H pelos complexos σ fortemente ligados, de acordo com estudos⁴⁶⁻⁴⁸ de interações energéticas e cinéticas do metal em relação ao CH_4 . No entanto, o metal nobre apresenta comportamento inferior quando comparado a outros metais não nobres frente a reação de ativação da água^{22,24,27,115,116,137,138}. Além de ser um insumo importante para os setores de eletrônica, odontologia, joalheria e aplicações industriais que exercem pressão ascendente sobre o seu preço¹³⁹.

Portanto, a introdução de um segundo metal pode ser viável dado que as interações heteroatômicas podem induzir efeitos geométricos e/ou eletrônicos capazes de modificar as reatividades e propriedades de adsorção de superfície. Catalisadores bimetálicos à base de Pd se aplicados em meio alcalino, ainda apresentam como vantagem, a possibilidade do uso de metais não nobres em sua composição^{43,140-142}.

Dentre as opções, o níquel pode ser uma escolha de aplicação, dado que é um metal de baixo custo; entre os metais não nobres é o mais amplamente utilizado na oxidação parcial catalítica do metano e seus óxidos como o NiO apresentam propriedades magnéticas relacionadas ao tamanho e aos efeitos de superfície¹⁴³. Ademais, quando catalisadores de Pd são promovidos por Ni podem fornecer excelente desempenho frente a conversão de metano, atribuído ao pré-revestimento da superfície de Ni com átomos de O_{ads} que aumentam a energia de ligação de Ni(OH)₂, devido a formação de ligações de hidrogênio entre a molécula de água adsorvida e próxima ao átomo de O_{ads}⁵¹⁻⁵³ que facilita a divisão da água com a formação de duas moléculas OH_{ads}, que também estariam disponíveis para a formação dos produtos de interesse deste estudo.

A literatura também reporta que a adição de cobre ao paládio pode ser uma proposta promissora uma vez que se sabe que este metal e seus estados de oxidação podem variar facilmente entre Cu⁰, Cu⁺ e Cu²⁺ além de melhorar a atividade, estabilidade eletrocatalítica e facilitar a dessorção do produto^{54,55}. Logo, o cobre se mostrou decisivo e fundamental para a oxidação parcial de metano levando a produção de metanol; além de ser ativo para o processo de dissociação da água em 450-500K assim como as fases CuO e Cu₂O que atuam nesse processo de forma complementar¹¹⁶ devido à formação de vacâncias de O* que podem ativar o oxigênio da água e a ligação C-H de metano^{144,145}.

O estudo e seleção do suporte na catalise heterogênea também é fundamental, uma vez que o mesmo deve contemplar propriedades específicas como porosidade, área de superfície ativa, seletividade, propriedades eletrônicas/mecânicas de excelência e estabilidade térmica¹⁴⁶⁻¹⁴⁸; assim sendo um fator crucial no aumento do desempenho catalítico associado as reações seletivas. Em destaque, os suportes de carbono são atraentes porque exibem uma interação relativamente fraca entre o metal e o carbono, e isso permite a fácil adaptação das propriedades do catalisador pela modificação do produto químico e características físicas do carbono como a sua resistência a meios ácidos e básicos, estrutura estável em temperaturas elevadas, possibilidade de personalização do poro em variedades macroscópicas (fibras, grânulos, monólitos, pó e etc) entre outras^{149,150}. Logo, materiais de carbono com diferentes morfologias, são aplicados com sucesso em sínteses de conversão como o já conhecido e desenvolvido processo Fischer-Tropsch¹⁵¹⁻¹⁵³.

A aplicabilidade e adequação das células a combustível como reatores de síntese química depende das diferentes condições envolvidas no dispositivo como já citado. A energia de adsorção dos sistemas catalíticos empregados determina parâmetros importantes como a eficiência de conversão e a estabilidade em solução eletrolítica¹⁵⁴.

Estudos teóricos demonstraram que a atividade em meio alcalino é controlada por três importantes parâmetros;

- (I) o H_{ads} na superfície catalítica,
- (II) a prevenção da adsorção de OH_{ads} que se refere ao envenenamento de sítios de interesse e
- (III) a energia necessária para dissociar as moléculas de H_2O ^{155–157}.

Além de que, a operação dos reatores em meio alcalino são uma alternativa mais atraente frente ao meio ácido por fornecer melhor estabilidade para metais não nobres, de forma a evitar a corrosão e diluição, promovendo uma catálise prolongada¹⁵⁸.

Resumidamente, as vantagens gerais de se utilizar a PEMFC como um reator químico são numerosas, por ser um protótipo compacto que reduz custos e aumenta a viabilidade econômica do processo; apresenta a possibilidade de remoção do produto de interesse da reação que pode alterar o equilíbrio químico e assim, gerar maiores rendimentos e/ou rendimentos semelhantes, este último com a vantagem de reduzir a extensão das reações colaterais, prolongando a vida útil do catalisador, ideais para reações de adição de hidrogênio e hidroxilas, assim como em reações de desidrogenação simultaneamente. Com o ganho de que, na composição dos dispositivos tipo PEMFC em questão, utilizamos membrana que fornece a solução para a estabilidade térmica do catalisador ou do produto⁴⁴.

Logo, pode-se afirmar que é de interesse global e ambiental no campo da pesquisa científica o desenvolvimento e a exploração de métodos de conversão de metano como a aplicação de células a combustível como reatores, uma vez que minimizaria os impactos causadores de efeito estufa. Além disso, aprimorar as condições ideais de síntese de catalisadores, assim como as condições de operação do reator, viabilizando baixo custo e a aplicação em larga escala para produção de commodities químicas. Nesse sentido, este estudo se propôs a contribuir para o avanço científico e tecnológico das etapas de conversão direta de CH_4 em reatores eletroquímicos – tipo célula a combustível utilizando membrana polimérica em meio alcalino frente a aplicação de catalisadores de Pd e diferentes proporções de Pd_xCu_y e

Pd_xNi_y suportados em carbono Vulcan XC72 direcionados à produção de metanol e outros orgânicos de interesse econômico.

3 OBJETIVOS

O objetivo central deste estudo consiste em propor e avaliar o desempenho de catalisadores nano-estruturados compostos por Pd, Ni e Cu em diferentes proporções, preparados pelo método de redução via Borohidreto de Sódio, suportados em carbono Vulcan XC72, visando suas aplicações como eletrodos anódicos em um reator de síntese química – tipo célula a combustível a partir da oxidação de metano para produção de metanol, outras moléculas orgânicas e cogeração de energia.

Especificamente:

- a) executar previamente a caracterização físico-química dos catalisadores preparados por Difração de Raios X (DRX) para obtenção de informações a respeito das fases presentes bem como as respectivas estruturas cristalinas de cada material; Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para avaliação da dispersão das nanopartículas no suporte, morfologia e cálculos de tamanhos médio das nanopartículas.
- b) estudar as propriedades eletrocatalíticas por técnicas de Voltametria Cíclica, Técnica de Eletrodo Disco-Anel Rotatório e curvas de polarização em estado estacionário. Além de testes em reatores do tipo célula a combustível, com técnicas acopladas como a Espectrometria de Massas Diferencial (DMS) on-line, Espectroscopia de Infravermelho (ATR-FTIR) e Raman “*in situ*” para o estudo do mecanismo de reação que propõe a quantificação/identificação de substâncias relevantes que compõem os produtos obtidos.
- c) aprimorar metodologias analíticas reprodutíveis voltadas à caracterização química, certificação de produtos provindos da conversão por via eletroquímica oriunda de combustíveis mediante a aplicação da tecnologia de células a combustível de baixa temperatura que utilizam eletrólito polimérico como reator.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos catalisadores pelo método de redução via Borohidreto de Sódio (NaBH₄)

Para a preparação dos sistemas nano-estruturados catalíticos, foram utilizados Nitrato de Paládio II (Pd(NO₃)₂.2H₂O – Aldrich), Cloreto de Níquel II (NiCl₂.6H₂O – Aldrich) e Cloreto de Cobre II (CuCl₂.2H₂O – Aldrich) como fonte de metais, com carga metálica nominal de 20%, álcool 2-propanol (Merck) como solvente, Borohidreto de Sódio (NaBH₄ –Aldrich) como agente redutor, Hidróxido de Potássio (KOH – Merck) como agente estabilizante para evitar a degradação do Borohidreto de Sódio e negro de fumo Vulcan® XC72 (Cabot) como suporte de carbono, em condições ambiente (temperatura, pressão e atmosfera).

Os precursores metálicos e o suporte de carbono foram adicionados, sob agitação, em uma solução 2-propanol/água com razão volumétrica igual a 50/50 (v/v). Após este processo adicionou-se uma solução contendo 10 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de KOH e NaBH₄ (razão molar NaBH₄: metais igual a 5:1). A solução resultante foi submetida a agitação por 30 minutos. Os catalisadores obtidos foram filtrados a vácuo, lavados com água e secos a 70 °C por 2 horas.

A metodologia estudada a partir do método de redução via Borohidreto, foi por adição rápida¹⁵⁹, onde a solução é adicionada em uma única etapa.

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X foi utilizada para obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores bem como sua fase presente. As medidas de Difração de Raios X foram realizadas em um difratômetro da Rigaku modelo Miniflex II com fonte de radiação CuK α (λ =1,54056 Å), varredura em 2θ de 20° a 90° com velocidade de varredura de 2° min⁻¹. Para estes experimentos uma pequena quantidade do catalisador foi compactada em um suporte de vidro, onde este foi posteriormente colocado na câmara do difratômetro para obtenção de resultados. Para a identificação de fases, os dados obtidos foram comparados com o banco de dados de padrões de Difração de Raios X da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a obtenção das micrografias foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV) em que, para a análise uma suspensão de cada catalisador foi preparada em 2-propanol, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultrassom. Posteriormente, uma alíquota da amostra foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono. Em média, foram tomadas 8 micrografias para cada amostra, nas quais foram medidas digitalmente cerca de 120 nanopartículas, de forma que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição do tamanho médio das nanopartículas. Mediante a microscopia eletrônica de transmissão foi possível a determinação de grau de dispersão das nanopartículas no suporte de carbono, bem como o tamanho médio das nanopartículas e, como mencionado, a construção de histogramas representando a distribuição de tamanhos.

4.3 Caracterização eletroquímica dos catalisadores

4.3.1 Voltametria Cíclica e Técnica de Eletrodo Disco-Anel Rotatório (RRDE)

Os catalisadores sintetizados pelo método de redução via Borohidreto de Sódio foram caracterizados por voltametria cíclica, com a finalidade de se obter perfis voltamétricos das amostras permitindo a comparação do desempenho dos materiais catalíticos assim como sugerir mudanças nos estados de oxidação dos metais que compõem estes materiais. Neste estudo, os experimentos RRDE foram aplicados por meio das curvas de disco e anel para verificação da presença indireta de radicais *OH pelo processo de geração e detecção de H_2O_2 .

Os experimentos eletroquímicos foram realizados usando uma célula de três eletrodos, um bipotentiostato/galvanostato Ametek PARSTAT 3000A-DX e um acessório Rotate Ring Disk (RRDE) (Pine Instruments). O eletrodo de trabalho é um eletrodo de disco de anel rotativo (RRDE) composto por um anel de ouro (área = $0,19\text{ cm}^2$) e um disco de carbono vítreo (área = $0,25\text{ cm}^2$) com fator de coleta de 0,37. Ademais, na célula eletroquímica convencional, foi utilizado como eletrodo de referência o de $Ag/AgCl$ ($3\text{ mol L}^{-1}\text{ KCl}$) e uma placa de platina como contra-eletrodo (área = 2 cm^2). Na superfície do eletrodo de trabalho foi adicionado

alíquotas de 15 μL de cada amostra de uma tinta previamente preparada composta por uma mistura de 8 mg de catalisador + 750 μl de H_2O , 250 μl de álcool isopropílico e 15 μl de Nafion D-520 a 5%. Todos os experimentos com diferentes catalisadores foram realizados em meio de KOH 1 mol L^{-1} .

4.4 Ensaios nos reatores de eletrólito polimérico - tipo célula a combustível

As membranas *Nafion*®, utilizadas como eletrólitos, foram lavadas e tratadas com H_2O_2 (3%) e H_2SO_4 (1,0 mol L^{-1}) para eliminação das impurezas orgânicas e metálicas. Para eliminar os traços de H_2SO_4 as membranas foram lavadas três vezes em banhos com água ultrapura. Por fim, o polímero ficou submerso por 48h em solução 6 mol L^{-1} de KOH.

Para a realização dos ensaios do reator – tipo célula a combustível, foi confeccionado o conjunto eletrodo membrana (MEA) com a utilização de uma membrana *Nafion*® 117 da DuPont™, nas dimensões 7 cm x 7 cm, aproximadamente; dois tecidos com 5 cm^2 de área geométrica, tratados com politetrafluoretileno (PTFE – 35%); catalisador Pt/C comercial BASF (20% em peso) com 1mg cm^{-2} como catodo nos eletrodos de difusão gasosa; e os catalisadores Pd/C, Pd₉₀Ni₁₀/C, Pd₇₀Ni₃₀/C, Pd₅₀Ni₅₀/C, Pd₃₀Ni₇₀/C, Pd₁₀Ni₉₀/C, Ni/C, Pd₉₀Cu₁₀/C, Pd₇₀Cu₃₀/C, Pd₅₀Cu₅₀/C, Pd₃₀Cu₇₀/C, Pd₁₀Cu₉₀/C e Cu/C (20% em peso) como ânodo. As camadas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o tecido. Após a transferência total da tinta, os eletrodos foram colocados na estufa a 70 °C por 2 horas para secagem. Em seguida para a formação do MEA os dois eletrodos preparados foram prensados junto a membrana de *Nafion*®, a 125 °C por 5 minutos a uma pressão de 5 toneladas¹⁶⁰.

O reator, uma célula unitária de aço desenvolvida especialmente para este estudo (conforme a figura 4), foi abastecida com CH_4 em um fluxo de 100 mL min^{-1} e KOH 1,0 mol L^{-1} com um fluxo de 1 mL min^{-1} à temperatura ambiente no ânodo e O_2 externo com auxílio de uma garrafa umidificadora de temperatura controlada e aquecida a temperatura de 85 °C com um fluxo de 400 mL min^{-1} no catodo.

Figura 4 – Célula unitária de aço especialmente desenvolvida para aplicação como reator de síntese química.



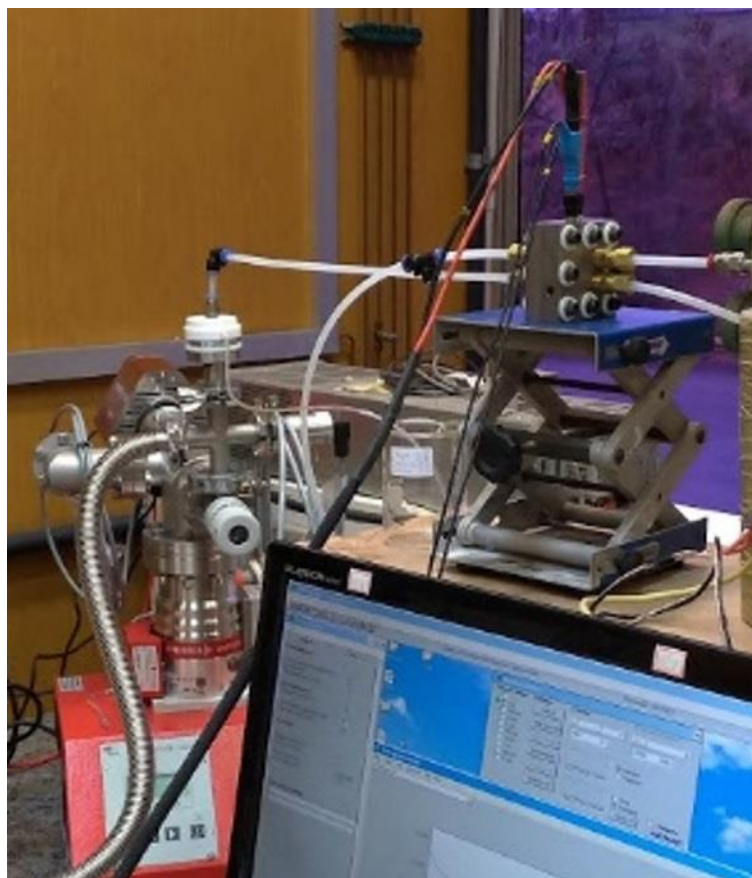
Fonte: Autora da tese.

Os ensaios foram conduzidos em um painel de testes especialmente projetado, enquanto que as curvas de polarização foram obtidas usando um potenciostato Autolab PGSTAT 302N com um *booster* de corrente.

4.5 Espectrometria de Massa Diferencial (DMS) on-Line

Os experimentos com reatores – tipo célula a combustível foram auxiliados pela técnica de Espectrometria de Massa Diferencial (DMS) on-line acoplada à saída do efluente anódico do reator (conforme a figura 5).

Figura 5 – Espectrômetro de Massa Diferencial (DMS) on-line acoplado à saída do canal anódico do reator de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível.



Fonte: Autora da tese.

A configuração do DMS consistiu em duas câmaras bombeadas diferencialmente e um espectrômetro de massa quadrupolo, 100 a.m.u. DaQMS 200 M1, Prisma, Pfeiffer equipado com um multiplicador de elétrons secundário de dínodo contínuo/detector de copo Faraday com uma sensibilidade de 200 A mbar^{-1} . A câmara de vácuo primária foi bombeada com uma bomba de palhetas rotativas (DUO 5, Pfeiffer). A câmara secundária foi bombeada com uma bomba turbo molecular apoiada por uma bomba de diafragma seca (hicube 80, Pfeiffer). Uma

válvula de dosagem de gás (evn 116, Pfeiffer) conectou as duas câmaras e a interface Reator/DMS estava posicionada no topo da câmara de vácuo primária, separada por uma membrana de PTFE (tamanho dos poros 0.2 μm Whatman[®]) em fluxo contínuo e monitorada por detecção de íons múltiplos pelo software QUADERA[®].

4.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os produtos da reação anódica foram coletados por incrementos de 180s de 100mV e analisados por ATR-FTIR realizado em um acessório ATR (MIRacle com um ZnSe Crystal Plate Pike[®]) instalado em um espectrômetro Nicolet[®] 6700 FT-IR equipado com um detector MCT resfriado com N₂ líquido.

Os espectros de absorção foram coletados na razão (R: R0), na qual R representa um espectro em um dado potencial no cátodo e R0 é o espectro obtido para a água.

Por intermédio da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* foi possível obter informações à respeito das espécies formadas durante a oxidação eletroquímica do metano em meio alcalino em função de diferentes potenciais aplicados, portanto, tais resultados permitiram a comprovação da oxidação parcial ou total do combustível.

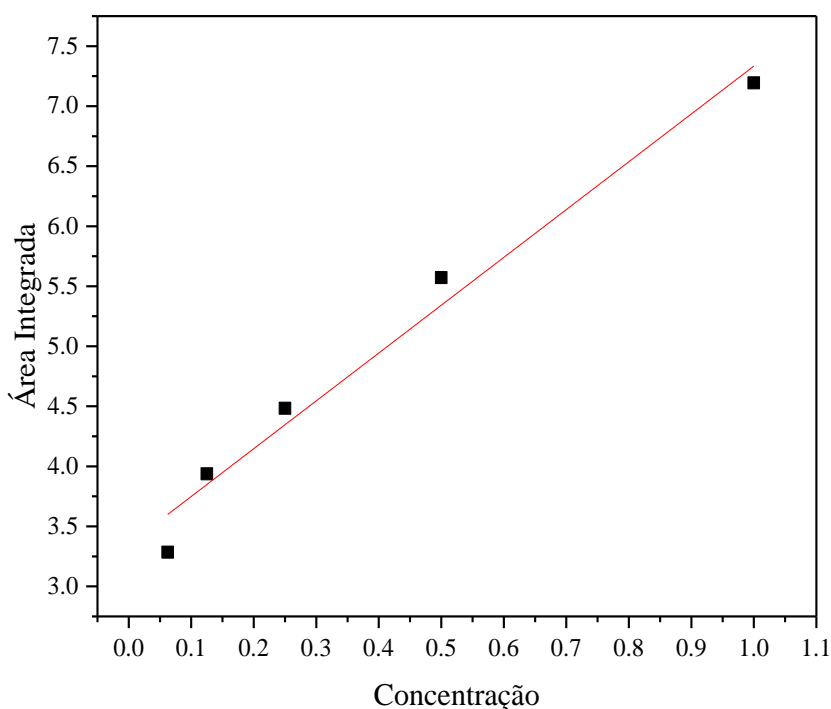
4.7 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman por meio de deslocamentos de frequência da luz dispersa pode ser apresentada como espectros. As bandas espectrais representam características vibracionais para ligações químicas e grupos funcionais que constituem os componentes nas amostras examinadas. Os espectros podem fornecer uma impressão digital de uma substância específica, que oferece a base para análise estrutural e análise qualitativa. No entanto, neste estudo, utilizamos a espectroscopia Raman para a determinação quantitativa, uma vez que, a intensidade de uma banda de analito é linearmente proporcional à concentração do analito, o que foi de enorme relevância para a quantificação de produtos¹⁶¹ como o metanol.

Para a utilização da técnica de espectroscopia Raman e caracterização das amostras, foi preparada uma solução padrão de CH₃OH 1,0 mol L⁻¹ + KOH, 6,0 mol L⁻¹, e a partir desta, por diluição mais 4 soluções nas respectivas concentrações: 0,5 mol L⁻¹, 0,25 mol L⁻¹, 0,125 mol L⁻¹ e 0,0625 mol L⁻¹.

Para a construção da curva de calibração, foi adicionado 1 mL da solução padrão + 2 mL de uma solução de acetonitrila $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck) em uma cubeta de quartzo que posteriormente foi acoplada ao equipamento de espectroscopia MacroRam Raman da Horiba Scientific para obtenção dos espectros. O mesmo procedimento foi realizado para as outras 4 soluções diluídas, e a partir deste obtido a seguinte curva (conforme a figura 6), na intensidade = $4,249 + 4,037, [\text{CH}_3\text{OH}]$ com um coeficiente de correlação de 0,962.

Figura 6 – Curva de calibração de CH₃OH + KOH em diferentes concentrações.



Fonte: Autora da tese.

A acetonitrila foi utilizada por ser um composto orgânico com sinais bem intensos e definidos, cujo os picos não se sobrepõem aos de metanol e outros possíveis produtos formados no decorrer da reação de oxidação do metano.

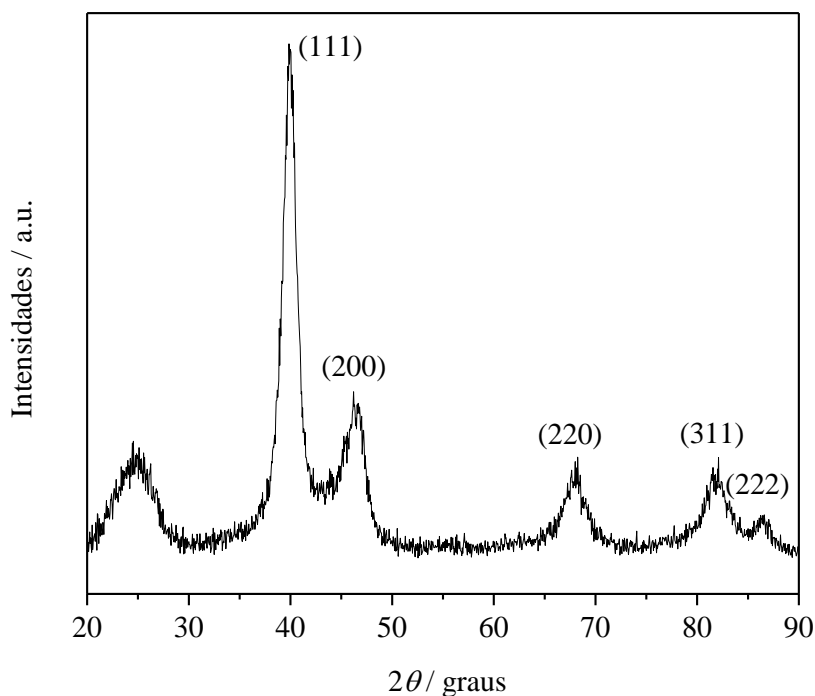
Para a concentração de metanol das soluções coletadas dos reatores - tipo célula a combustível, o mesmo procedimento para a obtenção de espectros foi utilizado e a quantificação foi determinada pelo método proposto por Boyaci¹⁶², utilizando o equipamento de espectroscopia MacroRam Raman da Horiba Scientific. O comprimento de onda foi estabelecido em 785 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSOES

5.1 Aplicação do catalisador Pd/C frente a reação de oxidação parcial do metano à produtos C2 e C3

A figura 7 a seguir, ilustra o Difratoograma de Raios X do catalisador Pd/C. Na qual, foi observado a presença de um pico em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, referente a estrutura hexagonal do suporte de carbono equivalente ao plano (1 2 0) (JCPDS # 50-926), e os picos em torno de $2\theta \approx 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ, 82^\circ$ e 87° associados, respectivamente, aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) da estrutura cúbica de face centrada (CFC), de acordo com Pd (JCPDS # 89-4897). Um pico com baixa intensidade também foi observado em $2\theta \approx 56^\circ$ associado tanto a fase tetragonal PdO (JCPDS 06-0515) de acordo com Yao et al.¹⁶³; quanto ao plano (0 0 4) de grafite (JCPDS # 41-1487).

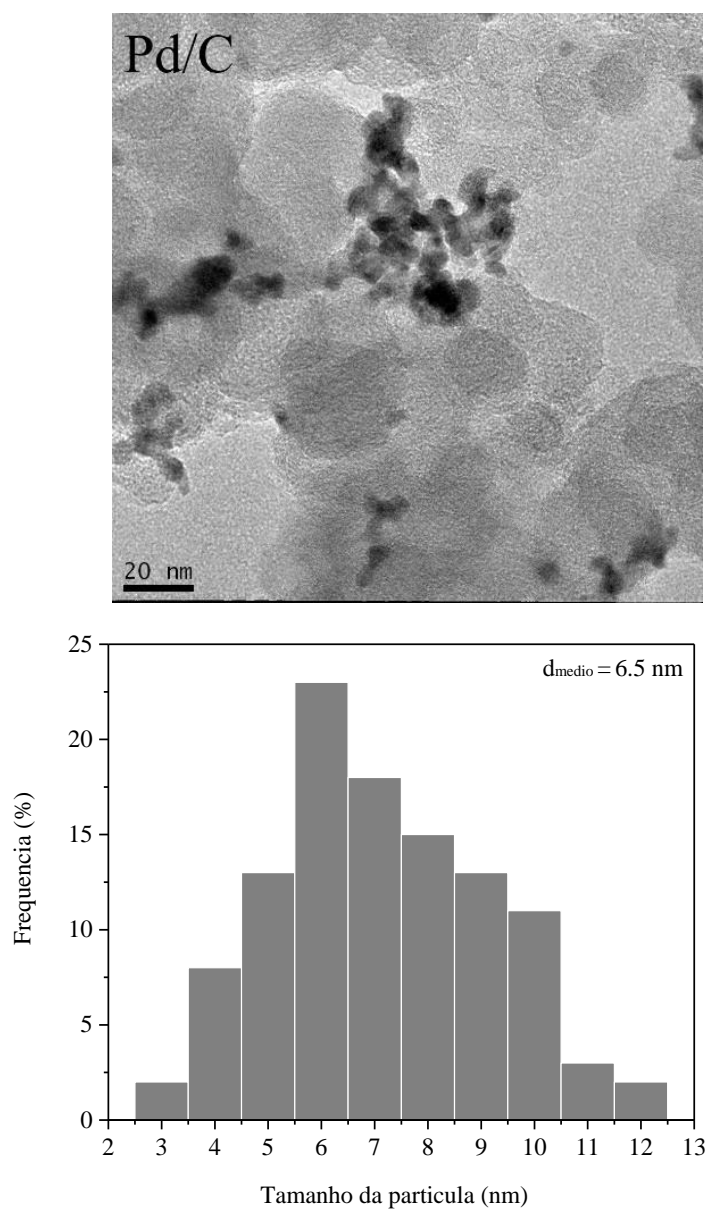
Figura 7– Difratoograma de Raios X do catalisador Pd/C.



Fonte: Autora da tese.

Na figura 8, são apresentadas a micrografia e o histograma com o tamanho médio das nanopartículas e sua distribuição para o catalisador Pd/C. A micrografia ilustrou boa dispersão das nanopartículas de paládio no suporte, no qual apresentaram um tamanho médio de 6,5 nm conforme o histograma de distribuição, valor coerente com a literatura^{24,131,164}.

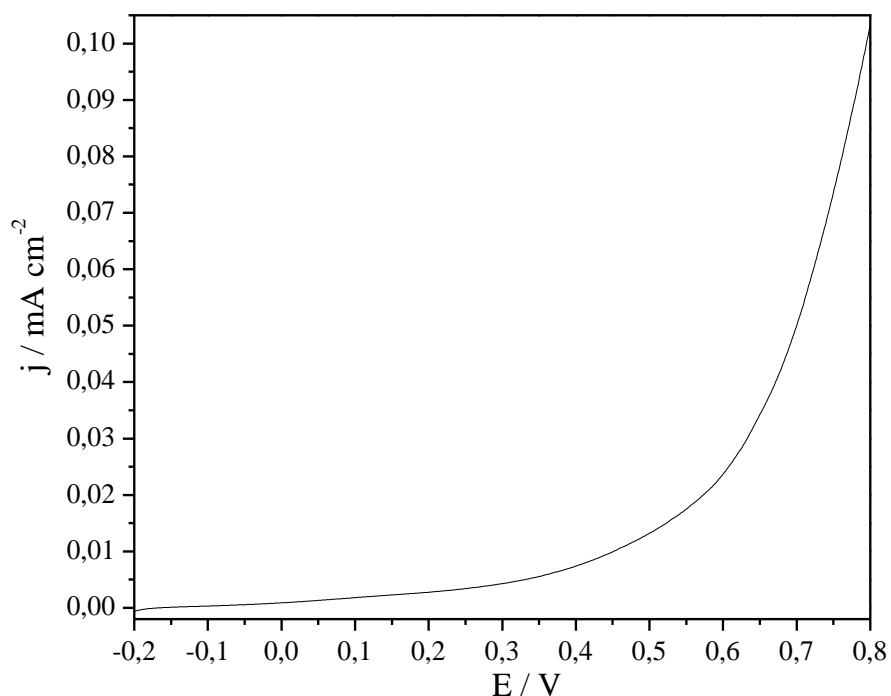
Figura 8 – Micrografia e histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd/C.



Fonte: Autora da tese.

A figura 9 apresenta a curva j / V do reator – tipo célula a combustível durante a oxidação do metano. A alimentação de metano na câmara anódica ocorreu por uma mistura de metano (temperatura ambiente) e vapor de H_2O (85 °C) catalisada por Pd/C. A tensão de circuito aberto (OCV) medida para este dispositivo foi de cerca de -0,2 V e apresentou um aumento da corrente de forma não linear com o aumento do potencial. Isso pode representar que há mais de um processo ocorrendo na mesma faixa de potencial ~ -0,2 a 0,8 V. Após 0,3 V a corrente aumentou, indicando a redução na resistência de transferência de carga, semelhante aos valores observados por Lee²⁶.

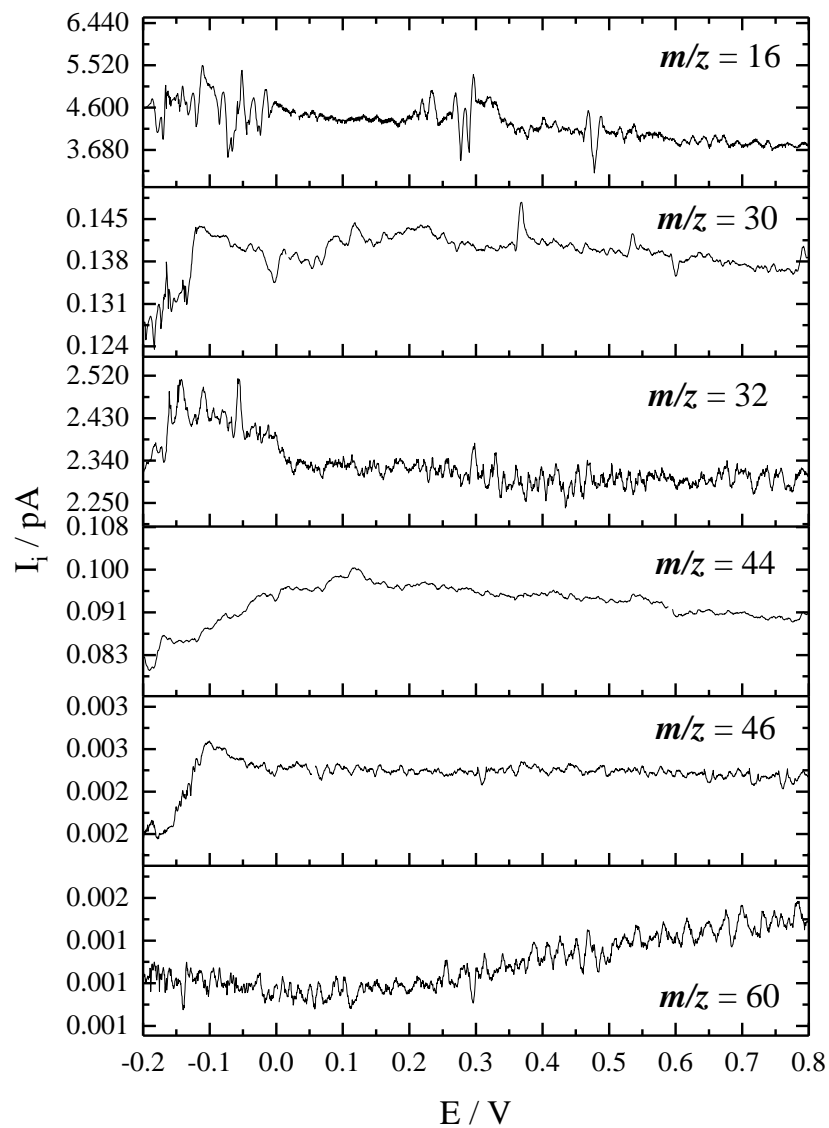
Figura 9 – Curva j / V de oxidação eletroquímica de metano sobre um ânodo de Pd/C à temperatura ambiente em um reator – tipo célula a combustível com $v = 1\text{mV s}^{-1}$.



Fonte: Autora da tese.

O efluente da saída do reator – tipo célula a combustível estava online com o espectrômetro de massas diferencial (DMS) a uma taxa de fluxo constante. As espécies químicas obtidas a partir da oxidação parcial do metano apresentaram m/z igual a 16, 28, 30, 32, 44, 46 e 60. Na Figura 10 são apresentadas as correntes iônicas (I_i) para todas as espécies, exceto $m/z = 28$ que não apresentou uma variação apreciável.

Figura 10 – Perfil de espectroscopia de massa versus valores potenciais dos produtos obtidos da oxidação do metano sobre o ânodo Pd/C de um reator – tipo célula a combustível.

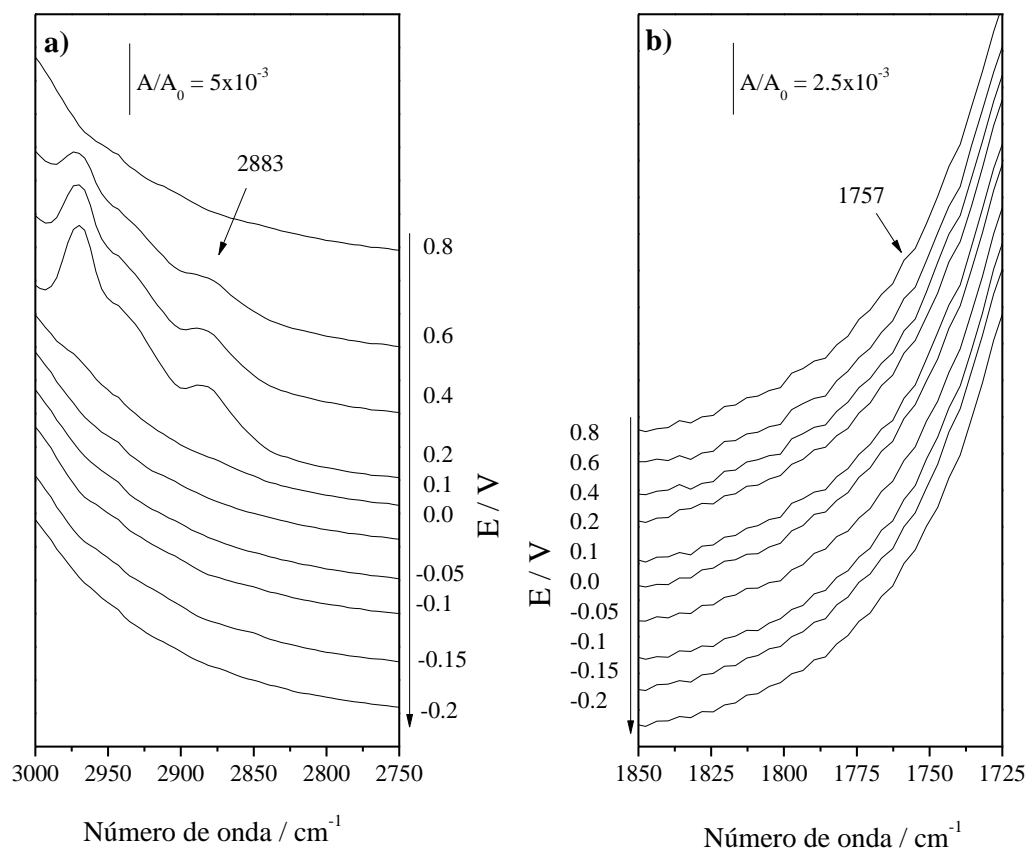


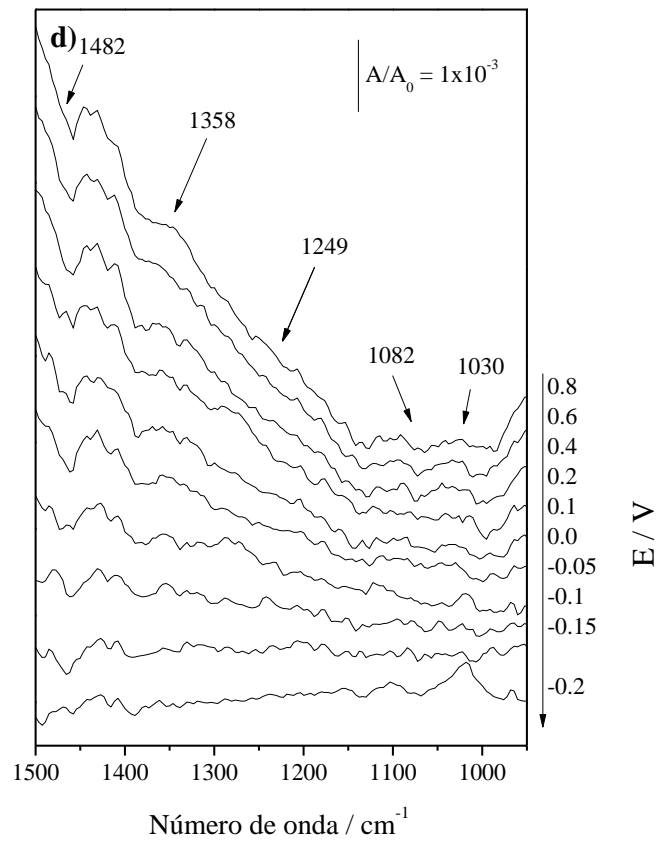
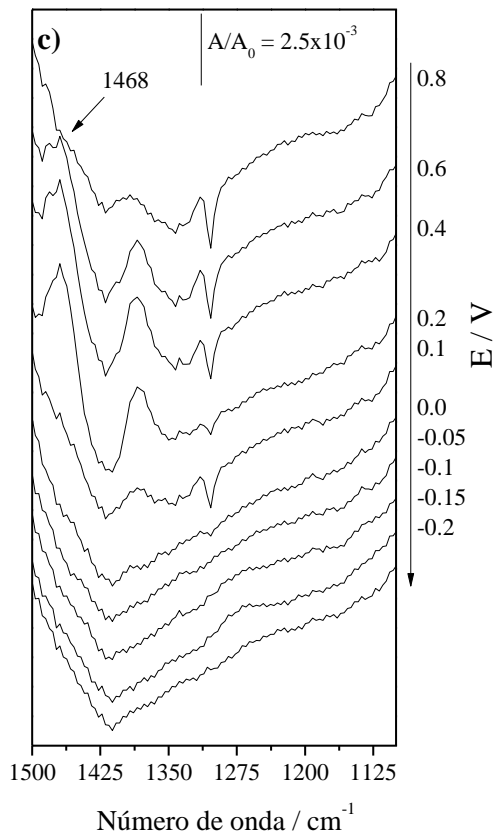
Fonte: Autora da tese.

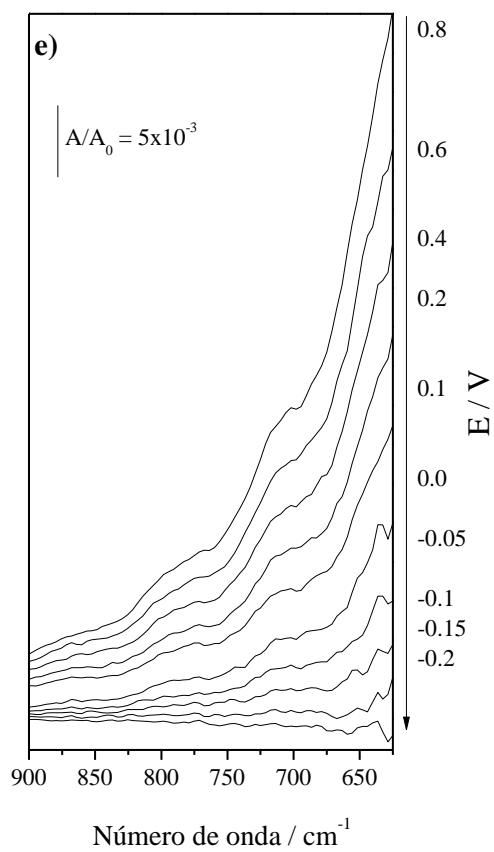
Na figura 10, é possível observar a diminuição da I_i para $m/z = 16$ atribuída ao metano, com o aumento do potencial. Esse comportamento pode ser consistente ao considerar o consumo de metano durante a reação, associado ao surgimento de I_i para outros possíveis compostos que se formam. O sinal de metano diminuiu com o aumento do potencial, semelhante ao relatado por Lee e colaboradores²⁶. O sinal para $m/z = 30$ apresentou dois picos próximos a -0,1 V e 0,2 V, com um vale entre esses dois máximos, podendo ser a soma da I_i correspondente ao formaldeído e/ou ao etano, compostos com a mesma massa molar. Para o sinal em $m/z = 32$, atribuído ao metanol, observou-se um incremento de corrente na faixa de -0,2 V a -0,1 V. Entre -0,1 V a 0 V, a I_i diminuiu fortemente, e a partir desse potencial mostrou uma descrição menos intensa. Essa queda abrupta pode estar associada ao consumo do álcool produzido no reator – tipo célula a combustível, para geração de corrente elétrica, conforme relatado por Nandenha¹³⁸ e Santos²⁴ nesta faixa de potencial. O CO_2 , acetaldeído e propano também são produtos possíveis e apresentariam sinal $m/z = 44$. Para esta I_i foi observado um aumento de -0,20 V para 0,15 V. Há uma diminuição até 0,6 V, quando a corrente medida é reduzida rapidamente e permanece quase constante até 0,8 V, fator que indica menor produção ou consumo das espécies correspondentes. Em $m/z = 46$, que pode ser atribuído ao etanol e ao ácido fórmico, a I_i aumentou de -0,15 V para -0,1 V, seguido por um comportamento decrescente para -0,05 V até se apresentar quase estável para 0,8 V. O ácido fórmico também pode ser um produto oxidante do metanol, uma vez que, o sinal aparece 50 mV mais positivo do que o sinal de início do metanol e diminuiu com a queda do sinal $m/z = 32$. O sinal $m/z = 60$ pode corresponder tanto ao ácido acético quanto ao metilformiato e tornou-se mais aparente quando a I_i diminuiu de -0,2 V para 0,1 V. Devido à formação de éster pela abundância de espécies C1, nesta condição, a população de $m/z = 60$ diminuiu após 0,15 V.

A técnica de DMS demonstra o perfil de aparecimento das espécies de oxidação parcial do metano; entretanto, em muitos casos, a I_i pode estar associado a mais de uma espécie química. Portanto, amostras de efluentes do reator – tipo célula a combustível também foram analisadas por espectroscopia de infravermelho para confirmação das espécies químicas obtidas, embora suas intensidades não sejam comparáveis. A Figura 11 ilustra os espectros de ATR-FTIR nas frações aquosa e hexano das amostras retiradas do reator. É possível observar as bandas características de cada espécie em função do potencial.

Figura 11 – Espectros ATR-FTIR dos produtos obtidos em diferentes potenciais para os efluentes obtidos em um reator - tipo célula a combustível coletados em hexano a), b), c) e água d), e).







Fonte: Autora da tese.

O sinal $m/z = 30$ foi atribuído a duas espécies: i) formaldeído, usualmente associado a oxidação parcial do metano em condições moderadas^{26,138,165} onde sua evolução pode ser observada pela banda em 1249 cm^{-1} (figura 9d) atribuído à energia vibracional do tipo *rocking* do CH_2 do formaldeído¹⁶⁶ que se apresentou crescente de $-0,2\text{ V}$ a $-0,05\text{ V}$ e então, desapareceu, conforme o estudo de Nandenha et al.¹³⁸, no qual, foi observado que quando o potencial se aproxima de 0 V , essa banda é consumida devido à oxidação dessas espécies e ii) etano, uma espécie C_2 relatada em estudos sobre acoplamento oxidativo^{167,168}, pôde ser identificada pelas bandas observadas em 1468 cm^{-1} correspondente à deformação assimétrica do grupo CH_3 do etano¹⁶⁹ nas frações de hexano (figura 11c) que aparece em torno de $0,2\text{ V}$, diminuiu para $0,6\text{ V}$ e desapareceu em $0,8\text{ V}$.

Bandas na amostra aquosa são observadas em 1482 cm^{-1} correspondente à deformação assimétrica de grupos CH_3 ¹⁷⁰; além de bandas em 1082 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} (figura 11d) comumente atribuídas ao metanol^{24,138} que mostraram um padrão semelhante a Ii em $m/z = 32$.

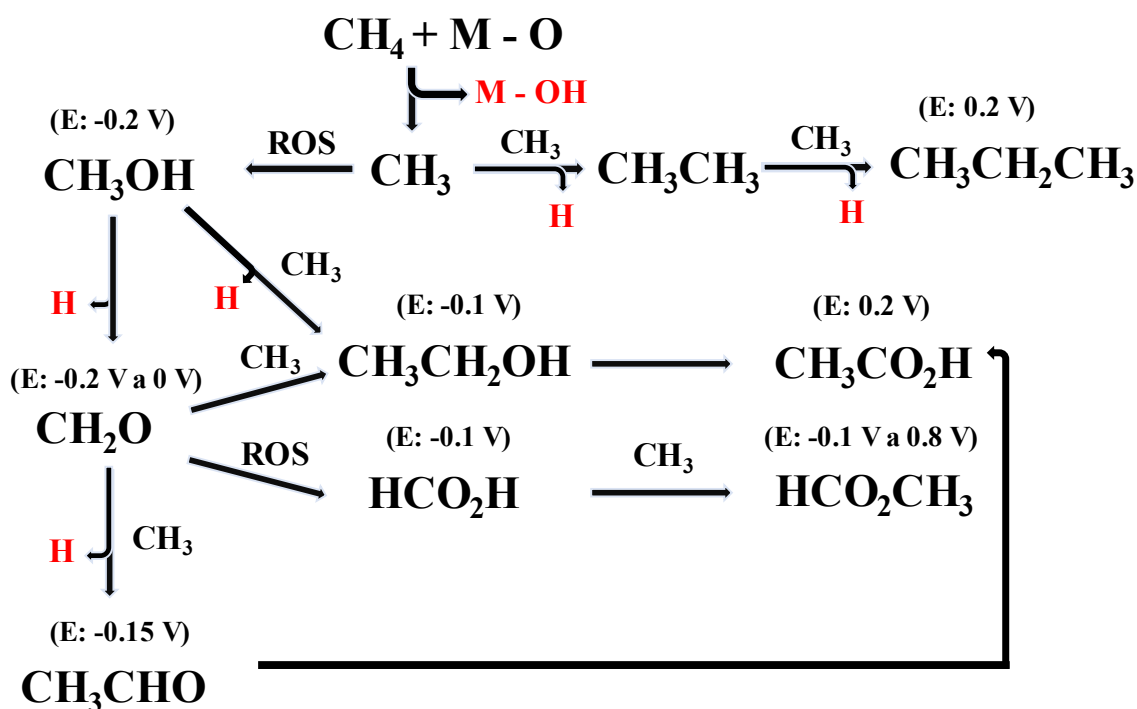
O $m/z = 44$ foi atribuído ao CO_2 , acetaldeído e propano, e ao observar os espectros de FTIR, em amostras solubilizadas em hexano (figura 11a) a banda em 2883 cm^{-1} aparece e é correspondente ao estiramento do grupo CH_2 de moléculas como o propano¹⁷¹ que surgiu em $0,2\text{ V}$ com comportamento decrescente atenuado para $0,6\text{ V}$ e se extinguiu em $0,8\text{ V}$. A banda em 1358 cm^{-1} na amostra de água (figura 11d) corresponde à deformação simétrica do grupo CH_3 do acetaldeído¹⁷², que aparece em $-0,15\text{ V}$ aumenta até $0,1\text{ V}$ e desaparece. Em amostras de água (figura 11e) a 650 cm^{-1} , é possível ver $\delta(\text{OCO})$ de CO_2 em solução¹⁷³, no qual o sinal aparece em aumento de $-0,1\text{ V}$ até $0,1\text{ V}$ e a banda convoluta com outras bandas.

Outra molécula comumente relatada frente a oxidação parcial do metano é o ácido fórmico, onde a banda de 1102 cm^{-1} correspondente ao estiramento C-O ¹³¹ (figura 11d) apareceu em todos os potenciais com intensidade quase constante. O etanol, $m/z = 46$, foi observado e identificado conforme o estiramento de CO em 1044 cm^{-1} ¹⁷⁴, aparente em $-0,1\text{ V}$ com baixa variação.

Em um meio onde a formação de metanol e ácido fórmico são prováveis, a presença de formiato de metila ($m/z = 60$) é plausível entre os três primeiros potenciais até 0,8 V. Portanto, o composto orgânico foi observado pela banda em 1757 cm^{-1} em relação ao estiramento $\text{C}=\text{O}^{175}$, no entanto, sua intensidade não apresentou variação relevante (figura 11b). Adicionalmente, a banda de ácido acético característica em 1287 cm^{-1} para a dobra OH^{172} (figura 11d) apareceu em 0,2 V e sua intensidade aumentou conforme aumentaram os potenciais.

A fim de melhor visualizar o processo de transformação do metano, a figura 12 demonstra as vias de reação detectadas e os respectivos produtos formados em diferentes potenciais neste estudo.

Figura 12 – Esquema de mecanismo que propõe um caminho paralelo de oxidação parcial do metano.



Fonte: Autora da tese.

Os espectros de FTIR confirmaram a presença de etano, etanol, acetaldeído, ácido acético e propano, compostos C2 e C3 obtidos em um reator – tipo célula a combustível operados com baixa quantidade de água no meio reacional, com o uso do catalisador de Pd/C.

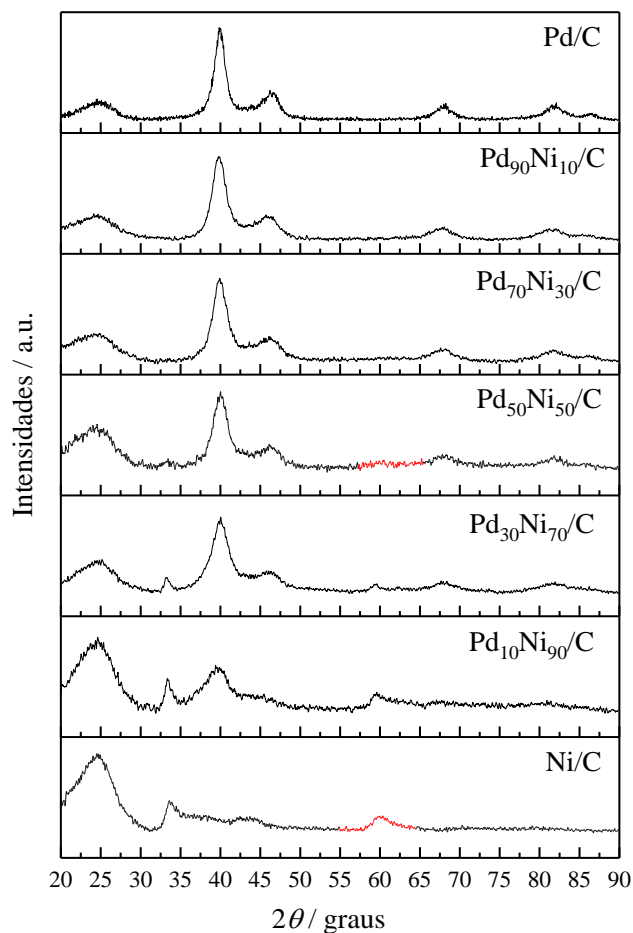
A figura 12 sugeriu os caminhos de reação observados, que supõe que apesar de ser comum que as nanopartículas de Pd tenham parte da fase de PdO (M-O) presente em sua superfície^{131,176,177}, efeito ligante responsável pela abstração do H da ligação C – H, etapa inicial da ativação do metano^{24,46–48,178}, o hidrocarboneto também foi oxidado em condições amenas pela via de ativação da água^{179,180} que gerou “espécies oxigenadas reativas” (ROS) como os radicais *OH, que causam a cisão da ligação C – H do metano levando à formação do radical metil reativo, que por sua vez reagem com as moléculas de água para produzir metanol e hidrogênio^{181,182}. Logo, as propriedades carbofílicas do catalisador de Pd favorecem a proximidade do metano e dos radicais (conforme o esquema da figura 12), de acordo com o relatado por Boyd et al.¹¹¹. O catalisador à base de Pd pode então iniciar a propagação dos radicais metila^{111,178} usando menos água no sistema; e os radicais metil são dimerizados em etano e outras espécies presentes pela reação de acoplamento de fase gasosa, conforme descrito por Lim et al.¹⁸³.

5.2 Aplicação dos catalisadores Pd_xNi_y/C e composições frente a reação de oxidação parcial do metano

Catalisadores Pd/C e Ni/C foram sintetizados e aplicados como anodos em estudos preliminares²⁴ em um reator – tipo célula a combustível. Visto que o Pd consta em literatura como um ótimo candidato em relação a sua performance frente a cisão da ligação do C – H do metano, devido a presença de PdO comumente associado a sua superfície^{46–48} e adicionalmente; o Ni por ser um metal de baixo custo, apresentar em sua superfície compostos NiO e Ni(OH)₂ facilitadores na etapa de ativação da água^{51–53} além de ser amplamente utilizado em processos industriais de conversão de metano já conhecidos¹⁸⁴. Os estudos demonstraram um bom comportamento e seletividade para oxidação parcial do metano, no qual a produção de metanol foi de ~17,5% e 13% para Pd/C e Ni/C, respectivamente. Logo, este estudo motivou a inserção de Níquel em diferentes proporções na síntese de diferentes catalisadores Pd_xNi_y para a oxidação parcial do metano à metanol em reatores – tipo células a combustível de baixa temperatura.

A figura 13 ilustra os Difrátogramas de Raios X de Pd/C, Pd₉₀Ni₁₀/C, Pd₇₀Ni₃₀/C, Pd₅₀Ni₅₀/C, Pd₃₀Ni₇₀/C, Pd₁₀Ni₉₀/C e Ni/C, em que foi observado um pico para todos os materiais em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, associado a estrutura hexagonal do suporte de carbono equivalente a difração do plano (1 2 0) (JCPDS # 50-926); para Pd/C, Pd₉₀Ni₁₀/C, Pd₇₀Ni₃₀/C e Pd₅₀Ni₅₀/C e foi possível identificar picos em $2\theta \approx 39^\circ, 46^\circ, 68^\circ, 82^\circ$ e 87° associados, respectivamente, aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) da estrutura cúbica de face centrada (CFC), de acordo com Pd (JCPDS # 89-4897). O catalisador de Ni/C apresentou picos largos e de características amorfas se comparado aos picos de carbono, em que foi possível identificar fases agregadas a NiO (JCPDS # 47-1049) em 37° e 42° e dois picos pequenos em 34° e 60° associados aos planos (1 0 0) e (1 1 0) atribuídos ao Ni(OH)₂ (JCPDS # 14-0117) evidenciados em materiais com maior proporção de Ni como Pd₃₀Ni₇₀/C e Pd₁₀Ni₉₀/C^{39,185}.

Figura 13 – Difratomogramas de Raios X dos catalisadores Pd/C, Pd₉₀Ni₁₀/C, Pd₇₀Ni₃₀/C, Pd₅₀Ni₅₀/C, Pd₃₀Ni₇₀/C, Pd₁₀Ni₉₀/C e Ni/C.

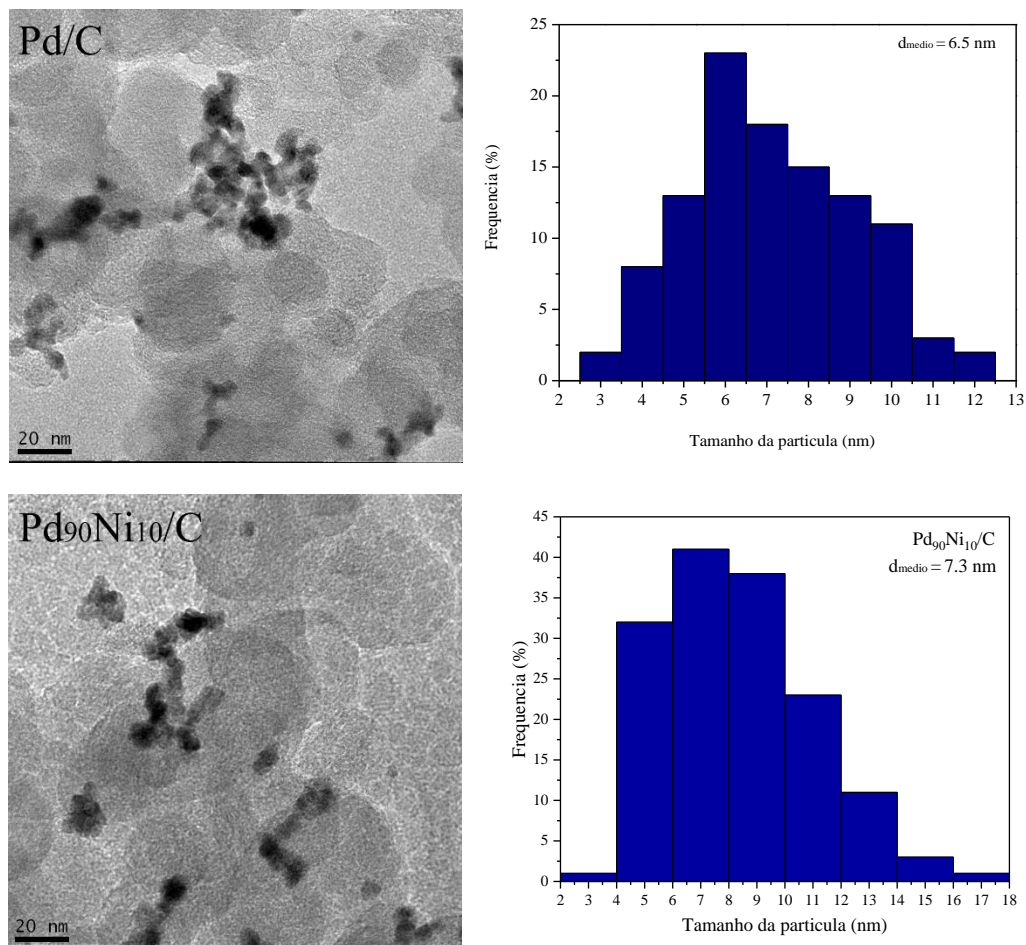


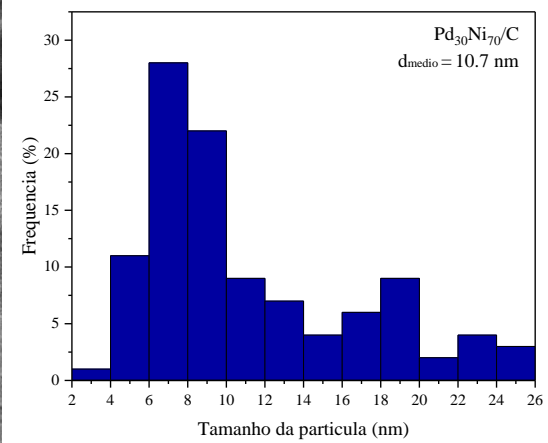
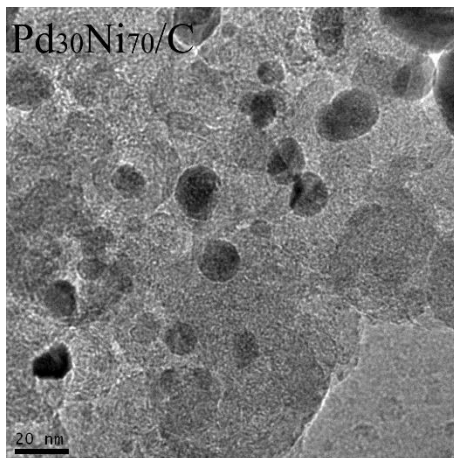
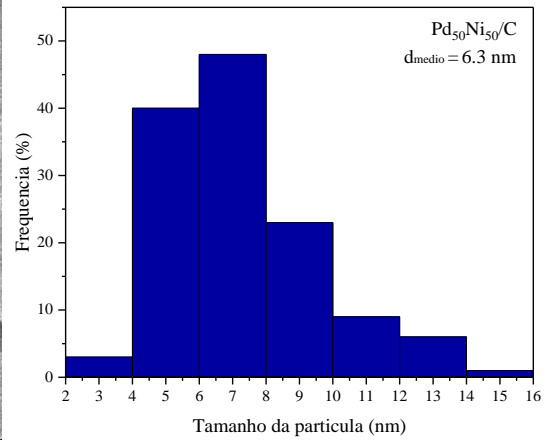
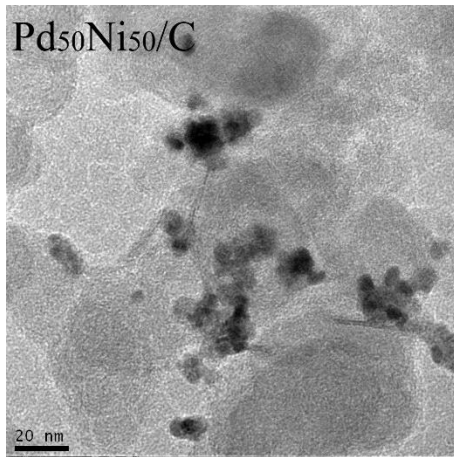
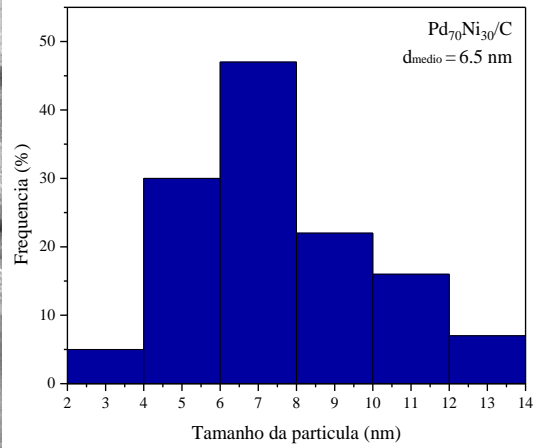
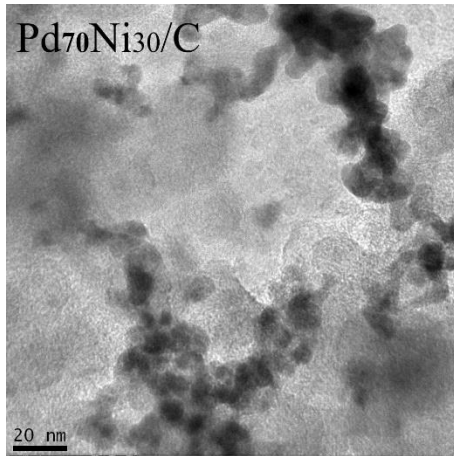
Fonte: Autora da tese.

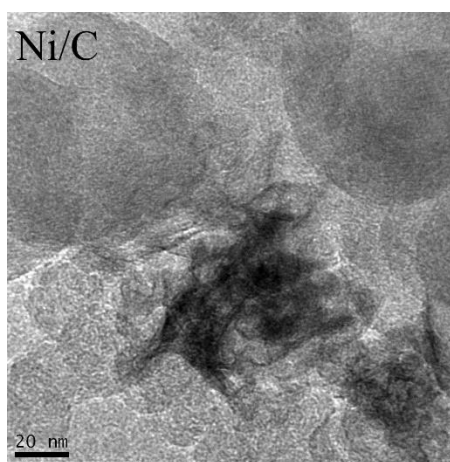
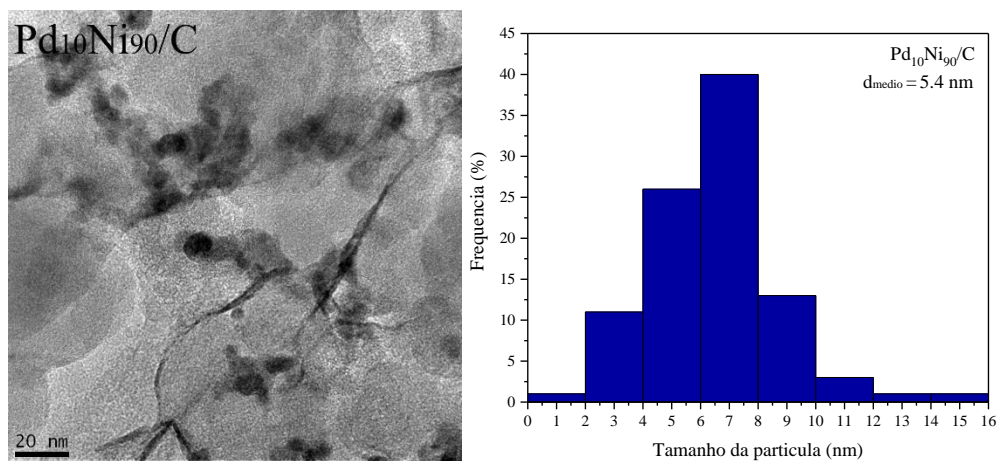
A figura 14 ilustra as micrografias obtidas por MET, em que os materiais preparados apresentaram boa dispersão com algumas regiões de aglomerações no suporte de carbono, características inerentes do método empregado neste trabalho. Os valores de tamanhos médios das nanopartículas evidenciados pelo histograma de distribuição se enquadram na faixa de 6,5 nm, 7,3 nm, 6,5 nm, 6,3 nm, 8,5 nm e 5,4 nm para Pd/C, Pd₉₀Ni₁₀/C, Pd₇₀Ni₃₀/C, Pd₅₀Ni₅₀/C, Pd₃₀Ni₇₀/C e para Pd₁₀Ni₉₀/C respectivamente, e indicaram ser promissores para a reação estudada uma vez que os valores são próximos aos vistos em literatura^{186,187}. A morfologia dos materiais observada nas micrografias obtidas por MET com maior proporção de Ni como Pd₁₀Ni₉₀/C e Ni/C mostraram uma estrutura irregular possivelmente pela indicação de NiO

disperso entre as nanopartículas, resultado consistente com a análise de DRX e um outro trabalho descrito na literatura¹⁸⁸.

Figura 14 – Micrografias obtidas por MET dos catalisadores Pd₉₀Ni₁₀/C, Pd₇₀Ni₃₀/C, Pd₅₀Ni₅₀/C, Pd₃₀Ni₇₀/C, Pd₁₀Ni₉₀/C e Ni/C.



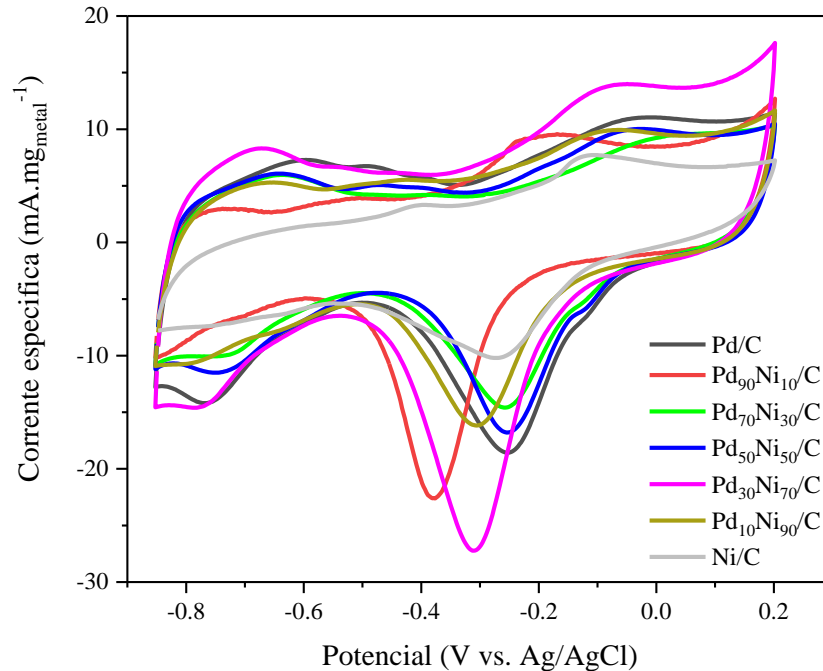




Fonte: Autora da tese.

A figura 15 ilustra os voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de todos os catalisadores Pd/C, diferentes composições de PdNi/C e Ni/C em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} a temperatura ambiente.

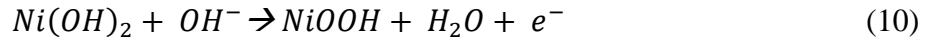
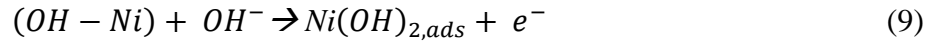
Figura 15 – Voltamogramas para os catalisadores Pd/C, Pd₉₀Ni₁₀/C, Pd₇₀Ni₃₀/C, Pd₅₀Ni₅₀/C, Pd₃₀Ni₇₀/C, Pd₁₀Ni₉₀/C e Ni/C obtidos a uma velocidade de 10 mV.s⁻¹, na presença de 1,0 mol. L⁻¹ de KOH.



Fonte: Autora da tese.

Em todos os voltamogramas apresentados para Pd_xNi_y/C e composições, os picos de adsorção/dessorção não foram bem definidos quando comparados a Pd/C, este comportamento valida a presença de uma superfície com estruturas desordenadas atribuída a transformação de Ni²⁺/Ni³⁺ na região em ~ -0.1 V na varredura anódica, indicada pela possível formação de óxidos¹⁸⁹ e hidróxidos de níquel³⁹. Para potenciais acima de -0.4 V observou-se aumento da corrente para a região de dupla camada elétrica para o catalisador Pd₃₀Ni₇₀/C comparado aos outros. Este comportamento mostrou que a adição de Ni ao Pd é capaz de aprimorar a oxidação parcial do metano, conforme discutido em estudos anteriores^{42,190} que mostraram que hidróxidos de níquel (Ni(OH)₂ e NiOOH) possuem alta condutividade de elétrons e prótons e exibem alta atividade catalítica em catalisadores heterogêneos.

Adicionada a influência do potencial aplicado sobre a estrutura e propriedades físicas do material, em contato com uma solução alcalina, o Níquel fica coberto por uma camada de Hidróxido de Níquel, e a mudança de superfície pode ser escrita pelo seguinte mecanismo^{191,192}:

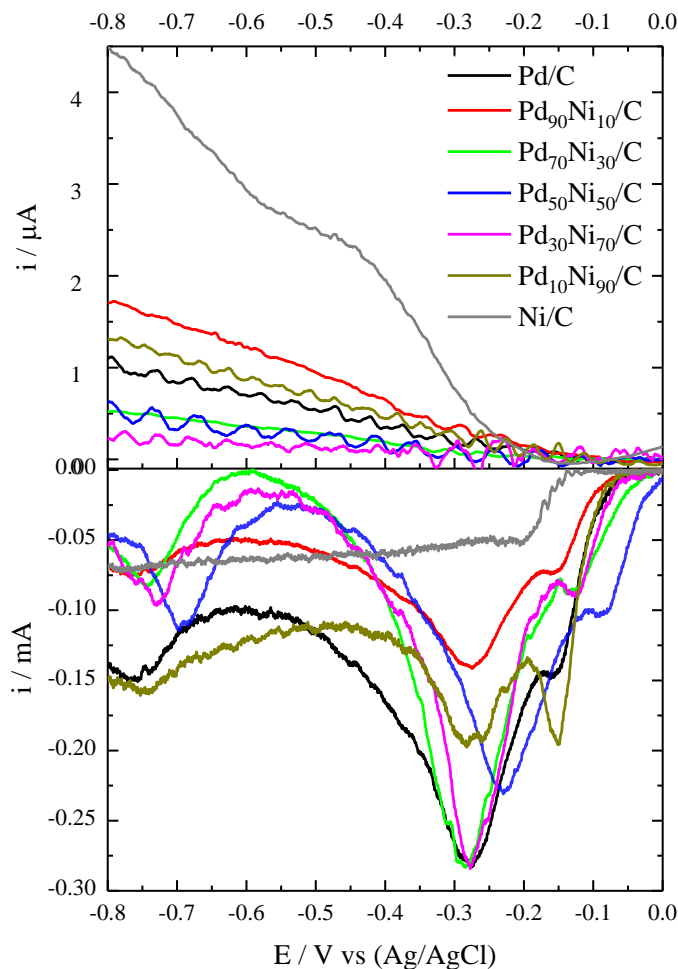


Markovic et al.^{193,194} propuseram que a presença de sítios metálicos com baixa coordenação ou hidróxidos de metais de transição na superfície de metais nobres deve promover a etapa de Volmer da dissociação da água, logo a presença de Ni(OH)₂ na superfície de metais nobres diminui a barreira energética para a reorganização das moléculas de água na dupla camada, facilitando a transferência e produção de OH⁻¹⁹⁵.

Portanto, para a oxidação parcial do metano via método eletroquímico, a ativação da água^{111,182} é um processo importante, no qual os radicais hidroxila podem ser produzidos conforme a equação 3. E este radical pode ser detectado indiretamente pela formação de peróxido de hidrogênio¹⁹⁶.

Neste estudo, os experimentos RRDE mostraram por meio das curvas de disco e anel o processo de geração e detecção para H₂O₂ conforme a figura 16. Observou-se que as amostras Ni, Pd₉₀Ni₁₀ e Pd₁₀Ni₉₀ incorporadas ao carbono respectivamente, foram as mais promissoras para a eletrogeração de H₂O₂ quando comparadas aos outros materiais testados, uma vez que apresentaram maior corrente de anel.

Figura 16 – Voltamogramas RRDE dos catalisadores Pd_xNi_y/C em diferentes proporções a 1.600 r.p.m. em eletrólito não saturado de O₂ com a corrente do disco, corrente do anel e corrente correspondente ao H₂O₂ obtido da corrente do anel.



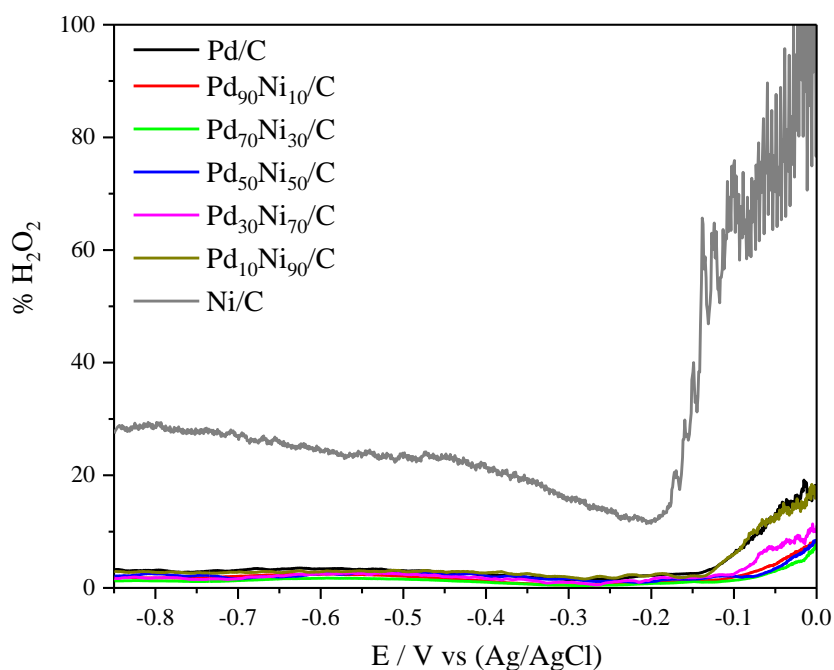
Fonte: Autora da tese.

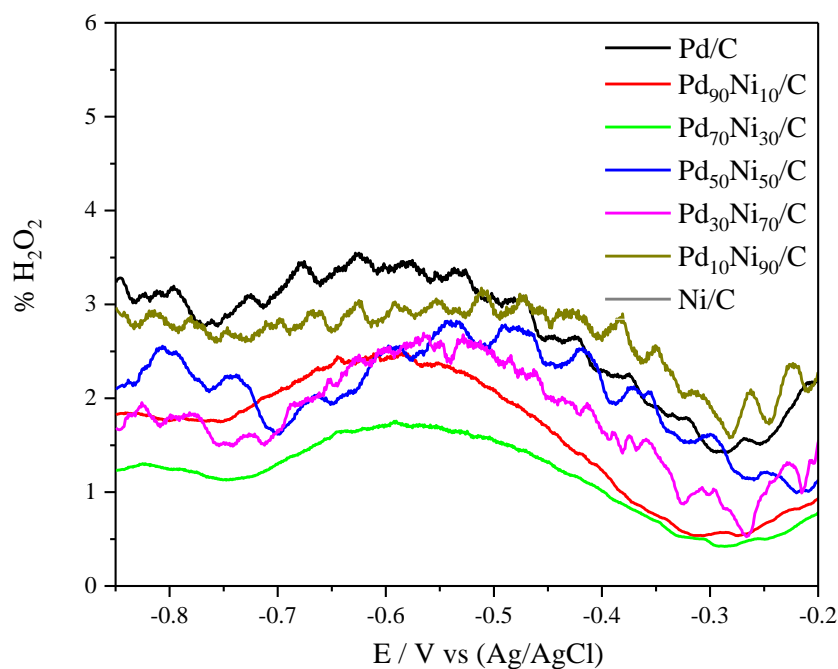
A diferença evidente de valores de corrente do anel, conseqüentemente na quantidade de H₂O₂ detectada, pode ser explicada pela alteração no estado de oxidação dos metais em estudo, que pode afetar a quantidade de O₂ na proximidade dos sítios ativos, criando um ambiente químico ideal para a ativação da água, como relatado por Assumpção et al¹⁹⁷. Logo, a seletividade para a formação de peróxido (% H₂O₂) pode ser calculada por:

$$H_2O_2\% = \frac{200I_r/N}{I_d+I_r/N} \quad (11)$$

Onde I_d é a corrente do disco, I_r é a corrente do anel e N é a eficiência da coleção RRDE (0,37). Os resultados calculados são apresentados na figura 17, onde o $H_2O_2\%$ no potencial varia de -0,8 V a 0 V e o rendimento médio de H_2O_2 foi de $\approx 28\%$, 4%, 3%, 2,5%, 2,5%, 2% e 1,5% respectivamente para Ni/C, Pd/C, Pd₁₀Ni₉₀/C, Pd₃₀Ni₇₀/C, Pd₅₀Ni₅₀/C, Pd₉₀Ni₁₀/C e Pd₇₀Ni₃₀/C. Além de Ni/C, destacam-se como bons ativadores de água os materiais Pd/C no intervalo de -0.8 a -0.5 V e Pd₁₀Ni₉₀/C no intervalo de -0.5 V a -0.2 V.

Figura 17 – % de seletividade de H_2O_2 em função do potencial aplicado para catalisadores Pd_xNi_y/C em diferentes proporções.

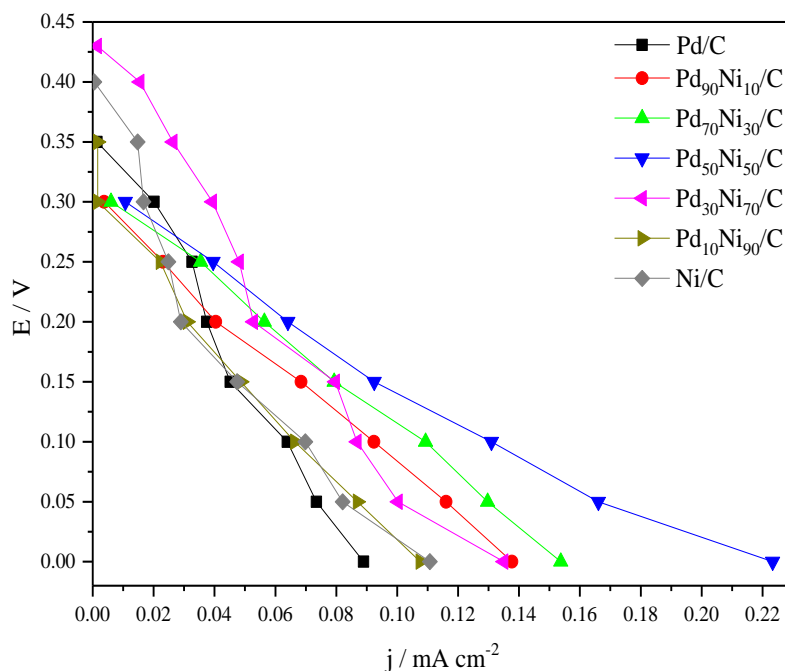




Fonte: Autora da tese.

A figura 18 ilustra as curvas de polarização para 1,0 mol L⁻¹ de KOH com um fluxo de 100 mL min⁻¹ de CH₄ umidificado para os catalisadores Pd/C, PdNi/C em diferentes proporções e Ni/C empregados como ânodo em um reator - tipo célula a combustível operado à temperatura ambiente utilizando Pt/C comercial BASF como cátodo em todas as medidas. Neste caso foi possível observar que os valores de potencial de circuito aberto: OCV obtidos (cerca de 0,3 V-0,4 V) estão próximos dos reportados por Nandenha^{130,131} em uma PEMFC e Lee²⁶ durante a faixa galvânica medida em seu reator do tipo célula de combustível. O desempenho notado para materiais em presença de Ni pode ser devido a uma conversão de metano ou metanol aprimorada ou ambos. Com base na observação de resultados de trabalhos anteriores em que PdNi/C foram aplicados como catalisadores anódicos em células a combustível alcalina de metanol direto^{38,198-200}, que associaram a melhora da atividade de oxidação do metanol do Pd pela adição de Ni devida à oxidação direta do álcool por NiOOH (conforme a equação 10), à desidratação do metanol por NiO e à promoção da formação de espécies ativas de PdO.

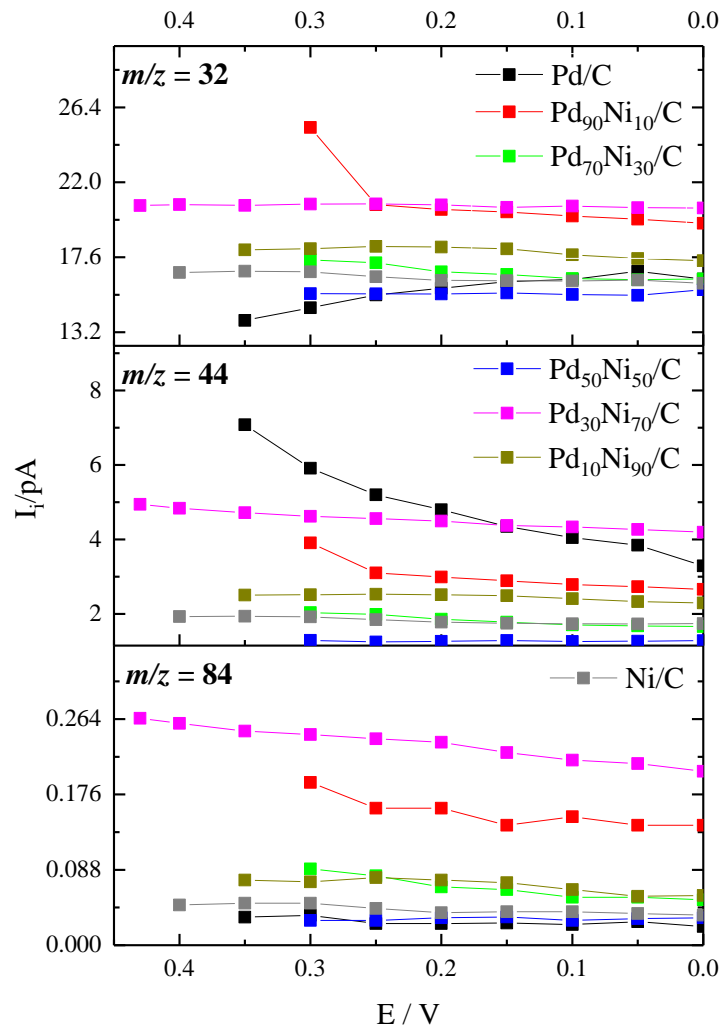
Figura 18 – Curvas de polarização em um reator – tipo célula a combustível de 5 cm² à temperatura ambiente utilizando ânodos catalisadores de Pd/C, PdNi/C em diferentes proporções e Ni/C (1 mg metal⁻² de carga de catalisador) e Pt/C comercial BASF para o catodo em todas as medidas (1 mgPt cm⁻² de carga de catalisador com 20% em peso de carga de Pt em carbono), membrana de Nafion 117 tratada, KOH 1,0 mol L⁻¹ + CH₄ 100 mL min⁻¹ e fluxo de O₂ de 400 ml min⁻¹.



Fonte: Autora da tese.

O efluente do reator do tipo célula a combustível foi analisado em um espectrômetro de massas diferencial on-line a uma vazão constante. Na figura 19 são apresentadas as correntes iônicas das relações $m/z = 32, 44$ e 84 correspondente as espécies obtidas pela oxidação parcial do metano.

Figura 19 – Perfil da espectroscopia de massa versus valores potenciais dos produtos obtidos a partir da oxidação do metano nos ânodos com materiais baseados em PdNi/C do reator - tipo célula a combustível.



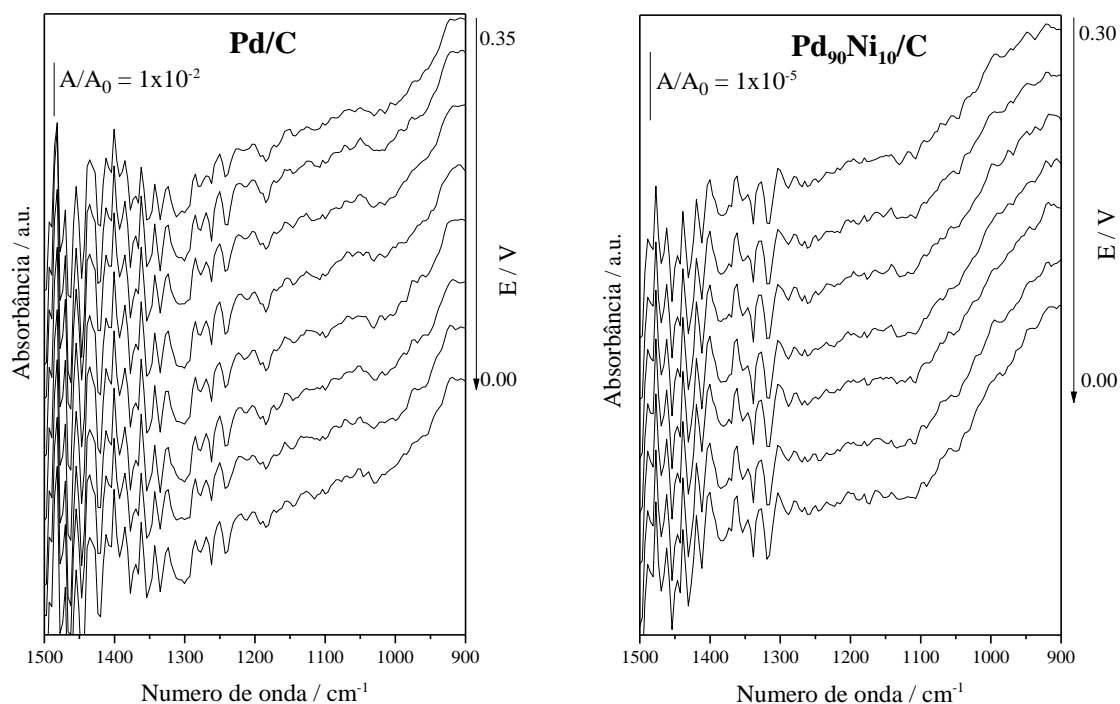
Fonte: Autora da tese.

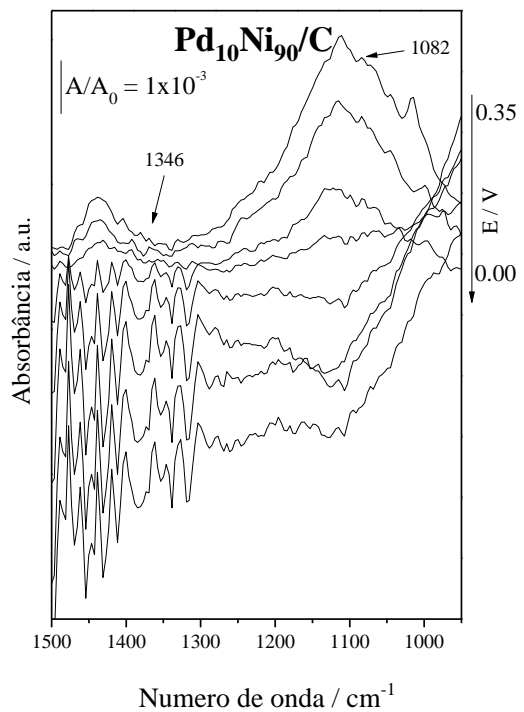
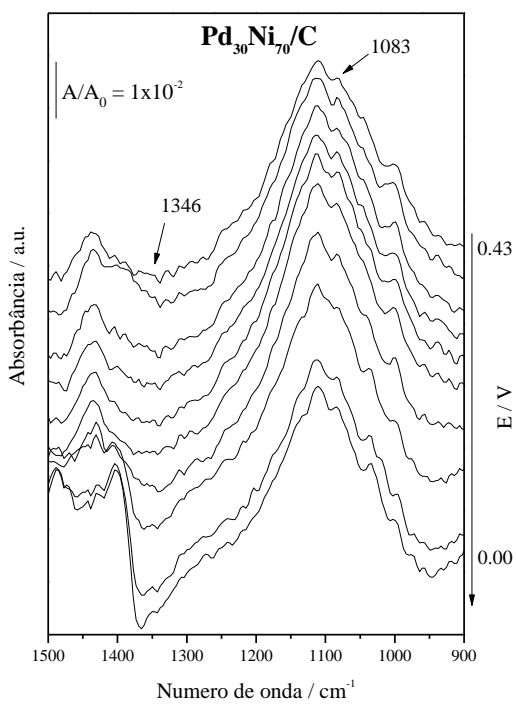
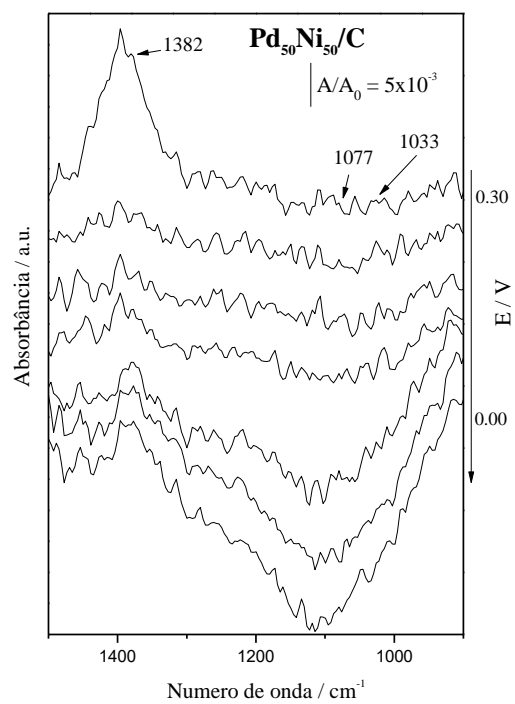
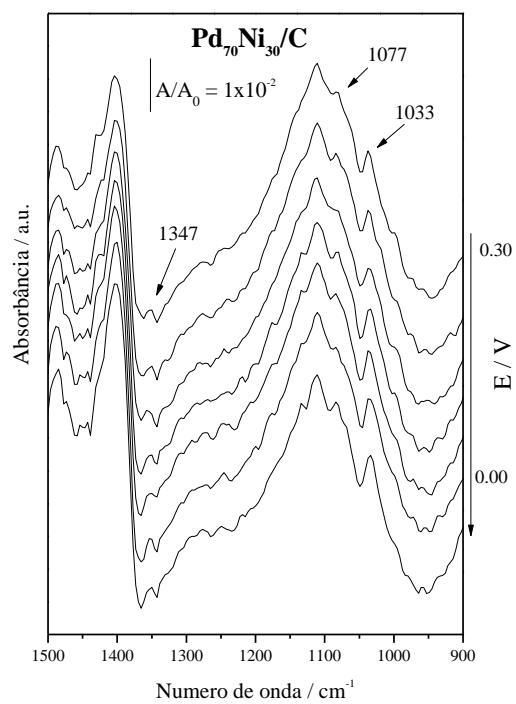
Para as correntes iônicas (I_i) para o sinal $m/z = 32$, atribuído ao metanol, é observado um incremento de corrente na faixa dos potenciais perto do OCV para todos os materiais com exceção do que mostra o material Pd/C. Entre 0,15 V a 0 V, a I_i diminui com descrição pouco intensa. Essa diminuição pode estar ligada ao consumo de álcool produzido no reator do tipo célula a combustível, para uma geração de corrente elétrica, conforme mencionado em trabalhos presentes na literatura^{24,138} nessa mesma faixa de potencial. O CO₂, um possível produto evidenciado pelo sinal com $m/z = 44$, mostra uma I_i com sinal de queda abrupta para toda a faixa

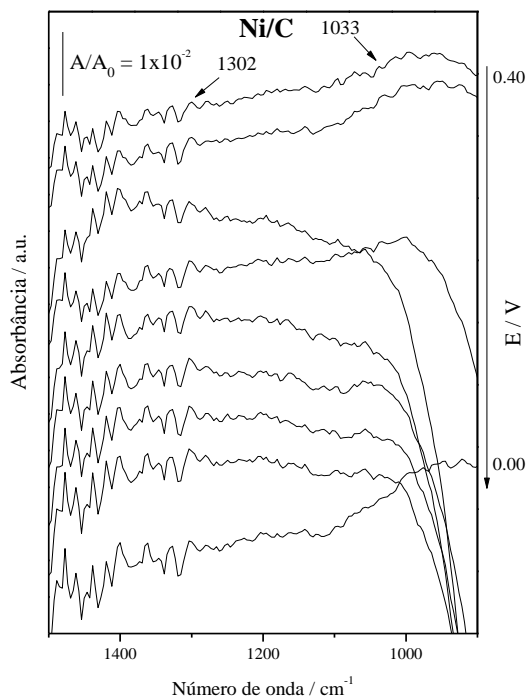
de potencial para Pd/C e para a região de OCV entre 0,30 V a 0,25 V. Para os outros materiais se viu uma queda quase linear em toda faixa de potencial indicando menor produção das espécies correspondentes. O sinal em $m/z = 84$ correspondente ao formiato de potássio, o qual apresentou uma decrescente queda a partir do OCV até 0 V indicou pouca produção para a maior parte dos materiais.

Os resultados de DMS mostraram o perfil das espécies devido à oxidação parcial do metano; no entanto, em muitos casos, a li pode se associar a mais de uma espécie química. Portanto, amostras de efluentes do reator foram analisadas por FTIR para a confirmação de espécies obtidas.

Figura 20 – Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais em KOH 1,0 mol L⁻¹ com fluxo de metano ajustado para 100 mL min⁻¹ para todos os catalisadores Pd/C e PdNi/C.







Fonte: Autora da tese.

A figura 20 ilustra os espectros de IR da oxidação parcial do metano em um reator – tipo célula a combustível, onde foi possível observar que com potencial decrescente, a banda centralizada aumenta em $\sim 1302 \text{ cm}^{-1}$, correspondendo à deformação do metano^{130,201}, este comportamento pode ser visto em Pd/C, Pd₉₀Ni₁₀/C e Ni/C. Isso poderia ser explicado pelo alta solubilidade de metano em solução aquosa de KOH²⁰².

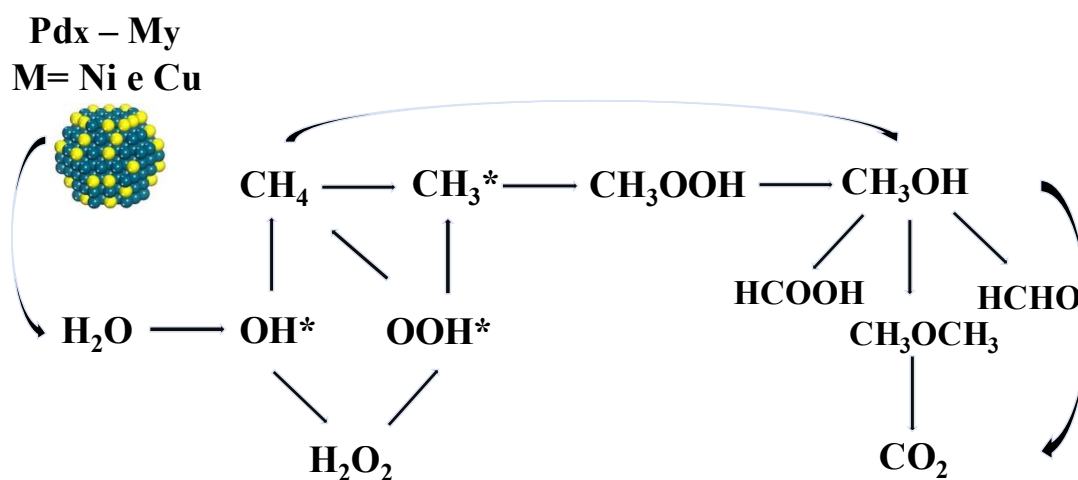
A produção de metanol ao analisar os espectros obtidos foi evidenciada por bandas de 1033, 1077 e 1082 cm^{-1} ²⁰³. As bandas 1033 e 1077 cm^{-1} foram visíveis para Pd₇₀Ni₃₀/C de forma quase uniforme em ampla faixa de potencial, para Pd₅₀Ni₅₀/C com picos mais evidentes e de maior resolução entre os potenciais 0,25 a 0,15 V, para Pd₃₀Ni₇₀/C e Pd₁₀Ni₉₀/C os picos foram mais evidentes e aumentam com a queda do potencial até 0 V e para Ni/C o pico em 1033 cm^{-1} aparece em potenciais de 0.40 V a 0.30 V e diminuiu com o valor de potencial e até mesmo se extinguiu, indicando uma vibração mais fraca do álcool, cuja concentração pode ter sido reduzida.

As bandas centralizadas em 1342, 1343, 1346 e 1347 cm^{-1} , corresponde ao $\nu(\text{COO})$ de formiato da solução²⁰⁴ visíveis para os catalisadores Pd/C, Pd₇₀Ni₃₀/C, Pd₃₀Ni₇₀/C e Ni/C e

crescem em resolução com potencial decrescente, provavelmente decorrente da reação de oxidação do metanol. Diferente do observado para os demais materiais, o catalisador Pd₅₀Ni₅₀/C apresentou boa resolução das bandas de carbonato (1382 cm⁻¹) em qualquer potencial, com maior alargamento da banda em potenciais perto de 0 V. O comportamento de instabilidade de picos em diferentes potenciais pode ser explicado pela interação gerada por radical metil com espécies ativadas por água, como ocorre em processos foto-catalíticos²⁰⁵⁻²⁰⁷ e processos oxidativos eletroquímicos²⁰⁷⁻²⁰⁹.

A figura 21, ilustra o mecanismo predominante proposto para a oxidação parcial do metano à partir do processo de ativação da água¹⁰⁴⁻¹⁰⁹ associado a presença de espécies NiO e Ni(OH)₂ confirmadas por DRX e MET principalmente para materiais Ni/C e Pd₅₀Ni₅₀/C; e elucidado pela identificação e confirmação das bandas de metanol por DMS e FTIR respectivamente, para os materiais Pd₇₀Ni₃₀/C, Pd₅₀Ni₅₀/C, Pd₃₀Ni₇₀/C e Pd₁₀Ni₉₀/C indicando a importância das espécies reativas oxigenadas como os radicais *OH prontamente disponíveis para reagir com radicais metil. Adicionalmente, a presença de espécies oxigenadas na superfície do catalisador também melhora a abstração fácil de hidrogênio do CH₄ e aumenta a taxa de oxidação do alcano¹¹⁰, indicando um efeito misto no processo de conversão.

Figura 21 – Modelo de mecanismo proposto para a reação de oxidação parcial do CH₄ a partir da etapa crucial de ativação da água.

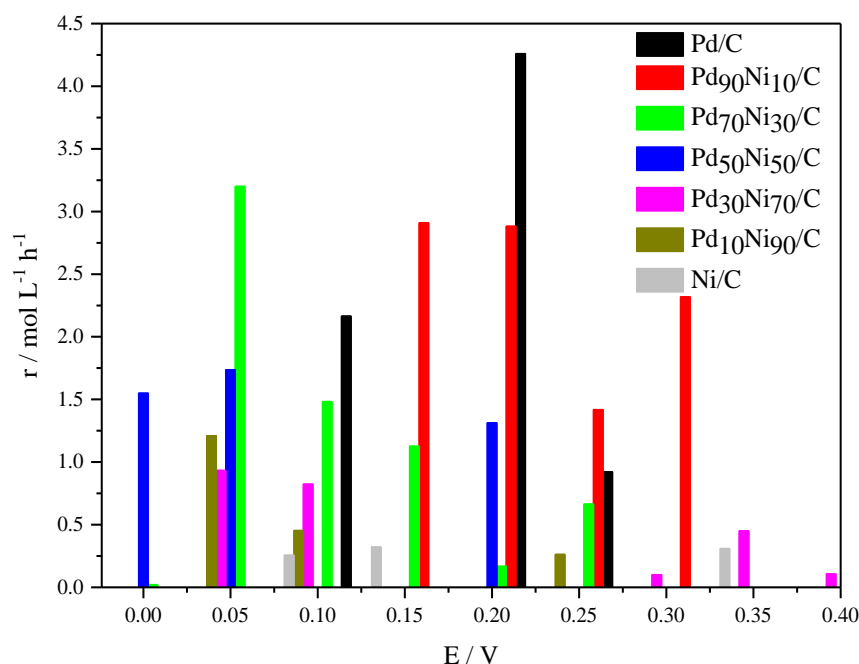


Fonte: Adaptado de Tsubaki, N. et al¹¹⁰.

A taxa de reação (r) do metanol produzido no reator - tipo célula a combustível pode ser quantificado pelo método de Boyaci¹⁶² adaptado por Santos et. al²⁴. A Figura 22 ilustra a quantidade de concentração de metanol em função do potencial que foi coletado por meio de uma curva analítica apresentada na parte experimental. A taxa de reação (r) é calculada conforme a equação 12.

$$r = \frac{\text{Metanol}_{\text{concentração}}}{\text{Volume} \times \text{Tempo}} \quad (12)$$

Figura 22 – Taxa de produção de metanol (r) em função do potencial em mol L⁻¹ h⁻¹. para os catalisadores Pd/C e PdNi/C em diferentes proporções.



Fonte: Autora da tese.

Foi observado de acordo com a figura 22 que ao quantificar o metanol, o catalisador Pd/C produz uma concentração maior em potenciais próximos de 0,27 V a 0,12 V e após esse potencial, a concentração é reduzida. O material Pd₉₀Ni₁₀/C mostrou a produção de metanol em diferentes potenciais próximos ao OCV, o que indica que também foi o mais promissor para a cogeração de energia. O catalisador com proporção Pd₇₀Ni₃₀ apresentou um resultado que não

condiz com a quantidade de H_2O_2 obtida por RRDE, mas apresentou um comportamento crescente dos potenciais 0,25 a 0,05 V. Portanto, os materiais com maior quantidade de Pd em proporção nos catalisadores, apresentaram maior evidência de metanol, provavelmente associada à formação de uma fina camada de PdO na superfície do catalisador para atingir o efeito ligante responsável por reduzir a energia inicial da ligação C – H do metano, de acordo com resultados já mencionados por outros grupos que estudaram as interações cinéticas e energéticas do PdO em relação ao metano⁴⁶⁻⁴⁸.

Os materiais $\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{C}$ e $\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{70}/\text{C}$ produzem maior concentração de metanol em menores potenciais. $\text{Pd}_{10}\text{Ni}_{90}/\text{C}$ resultou em uma baixa concentração de metanol consistente com a quantidade de peróxido formado e é mais ativo próximo a 0 V. O catalisador de Ni/C apresentou menores oscilações de concentração nos potenciais de produção, quando comparado aos demais materiais testados, resultado consistente com os obtidos pela técnica de RRDE, por formar grande quantidade de H_2O_2 . O comportamento de materiais com maior proporção de Ni pode ser explicado pela propriedade oxofílica desse metal, que tem capacidade de gerar OH_{ads} com menor potencial e facilitar a dessorção oxidativa de produtos intermediários, melhorando tanto a atividade catalítica quanto a estabilidade de catalisadores de Pd²¹⁰.

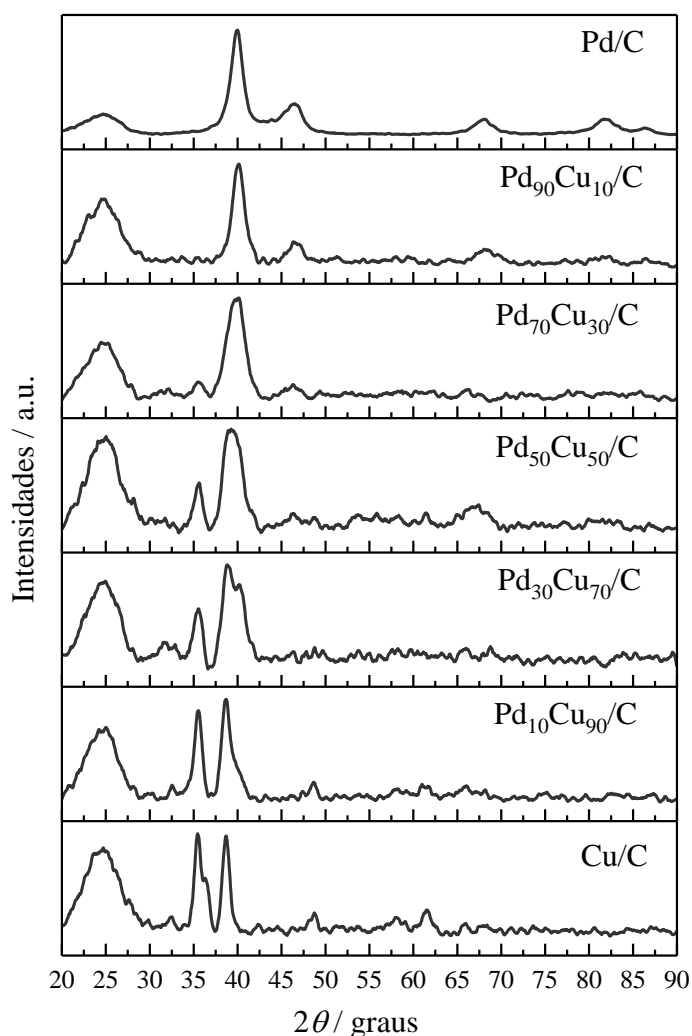
5.3 Aplicação dos catalisadores $\text{Pd}_x\text{Cu}_y/\text{C}$ e composições frente a reação de oxidação parcial do metano

Este estudo considerou a adição de Cu ao Pd uma vez que a literatura o reporta como seletivo na oxidação parcial de metano a metanol; além de evidenciar suas fases CuO e Cu_2O decorrente dos seus diferentes estados de oxidação Cu^0 , Cu^+ e Cu^{2+} como compostos responsáveis por melhorar a atividade catalítica e atuar de forma complementar no processo de ativação da água^{54,55,116,144,145}.

A figura 23 mostra os Difrátogramas de Raios X dos catalisadores $\text{Pd}_x\text{Cu}_y/\text{C}$ e diferentes proporções. Para todos os materiais, foi possível observar a presença do plano (1 2 0) em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, associado à estrutura hexagonal do suporte de carbono (JCPDS # 50-926). No catalisador de Pd foi possível identificar picos a $2\theta \approx 40^\circ$, 46° , 67° , 82° e 86° associados aos planos cristalinos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) respectivamente, indicando a estrutura cúbica de face centrada (CFC) de acordo com (JCPDS # 89-4897) conforme também observado nos outros resultados. Para materiais com teores de cobre acima

de 30%, há um alargamento e posterior separação em 2 picos (para $\text{Cu} > 70\%$) em uma banda próxima a $2\theta \approx 40^\circ$, em relação ao plano (1 1 1) do Pd, e um segundo pico relativo a face (2 0 0) da fase Cu_2O (JCPDS # 05-0667). Esta fase também se apresenta nos picos em $2\theta \approx 36^\circ$ (1 1 1) e 62° (2 2 0). O pico que se apresenta próximo a $2\theta \approx 35^\circ$ mostra a presença de CuO em relação ao plano (1 1 1) de acordo com o CuO (JCPDS # 45-0937), então há uma probabilidade de se argumentar a existência de fases de CuO e Cu_2O mistos na superfície dos materiais²¹¹. Deve-se notar que para as amostras com maior concentração de cobre a formação de óxidos foi mais aparente devido à alta afinidade com o cobre nanométrico no oxigênio²¹².

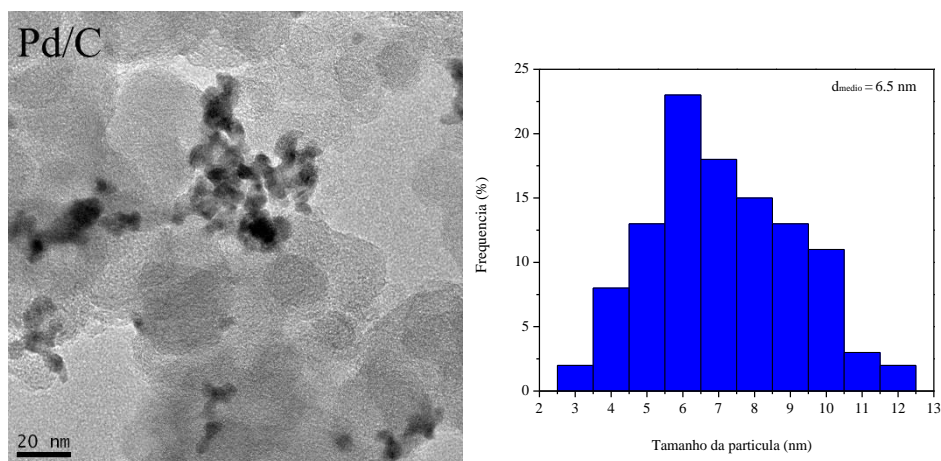
Figura 23 – Difractogramas de Raios X dos catalisadores Pd/C, Pd₉₀Cu₁₀/C, Pd₇₀Cu₃₀/C, Pd₅₀Cu₅₀/C, Pd₃₀Cu₇₀/C, Pd₁₀Cu₉₀/C e Cu/C.

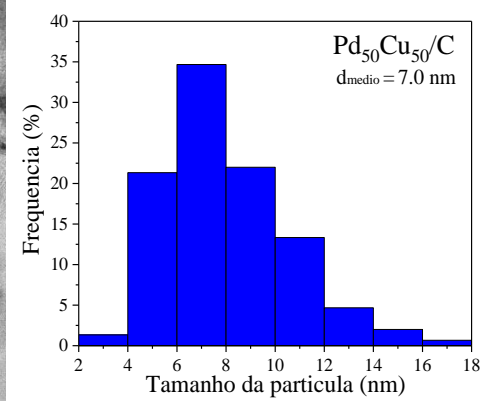
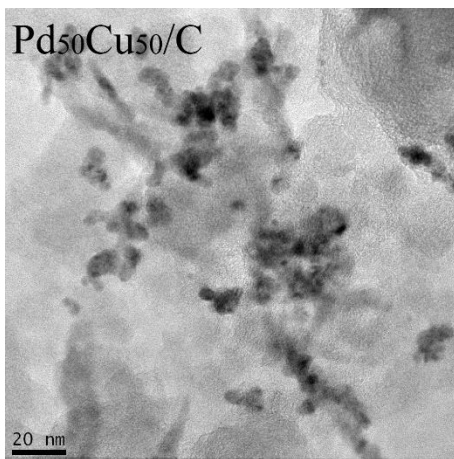
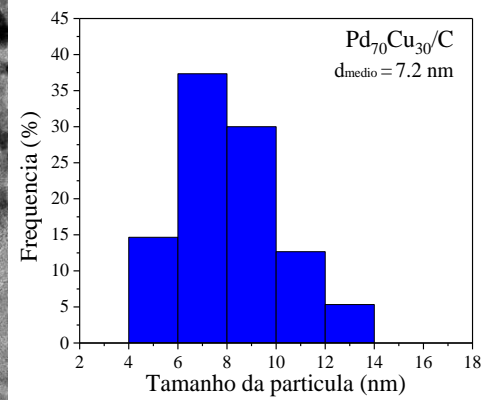
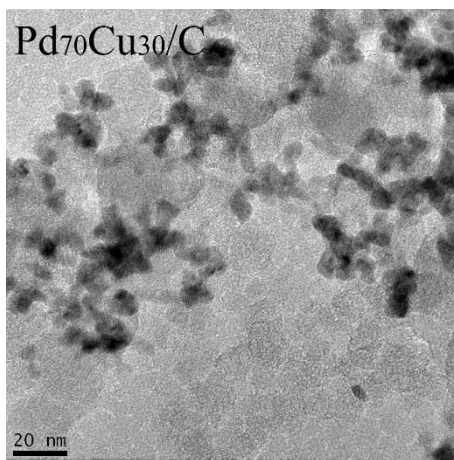
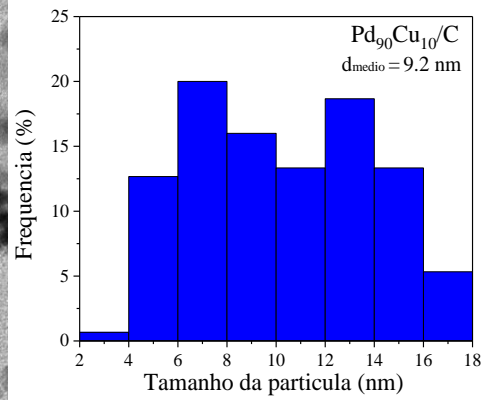
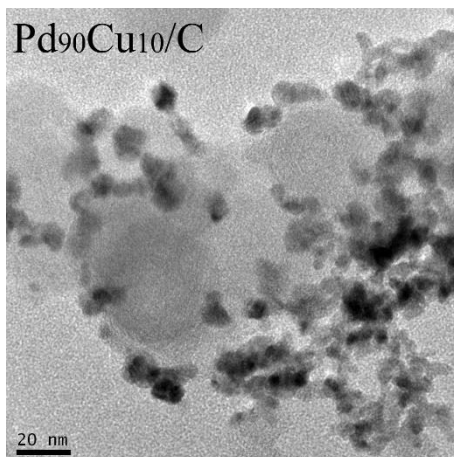


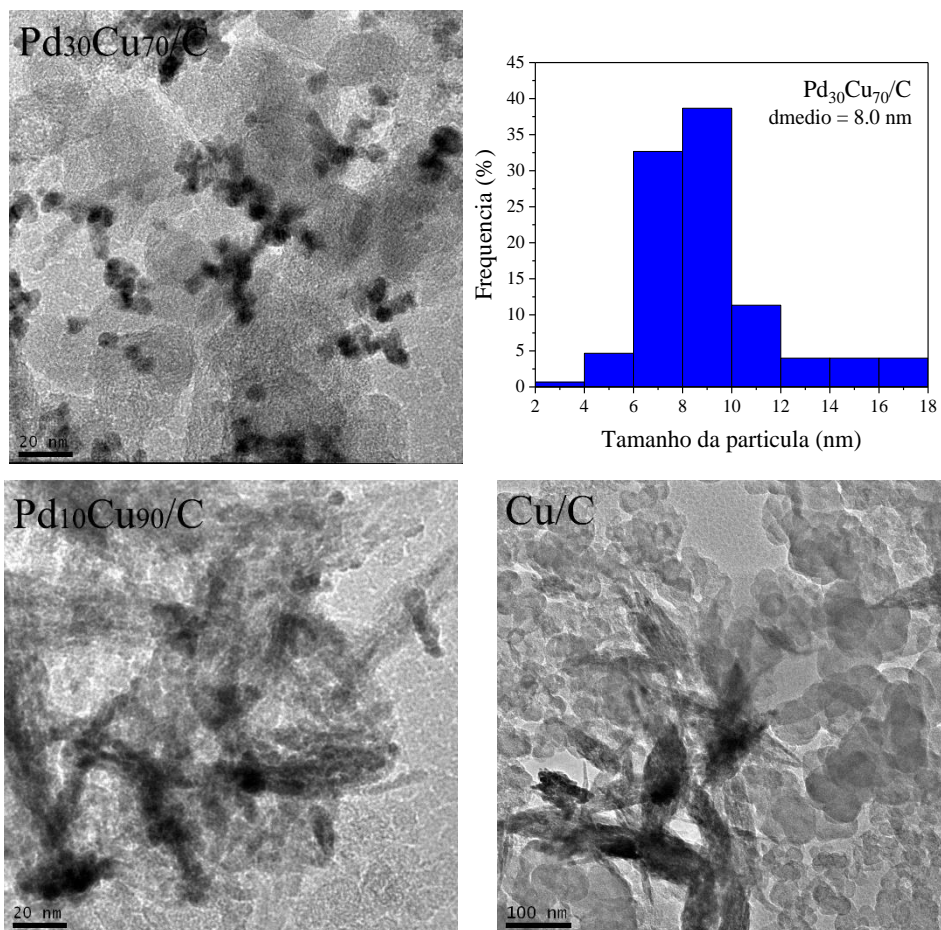
Fonte: Autora da tese.

Nas micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão ilustradas na figura 24, os catalisadores $\text{Pd}_x\text{Cu}_y/\text{C}$ e suas diferentes proporções preparadas apresentam boa dispersão com algumas regiões de aglomerações no suporte de carbono, características inerentes ao método de redução via Borohidreto de Sódio. O ajuste do histograma de distribuição apresenta tamanhos médios das nanopartículas na faixa de 6,5 nm, 9,2 nm, 7,2 nm, 7,0 nm e 8,0 nm para Pd/C, $\text{Pd}_{90}\text{Cu}_{10}/\text{C}$, $\text{Pd}_{70}\text{Cu}_{30}/\text{C}$, $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{C}$ e $\text{Pd}_{30}\text{Cu}_{70}/\text{C}$, respectivamente. Esses valores estão próximos aos valores obtidos por outros estudos conforme relatado na literatura^{24,54,213} e promissores para eletrocatalise. Para os sistemas $\text{Pd}_{10}\text{Cu}_{90}/\text{C}$ e Cu/C , não foi possível realizar o tamanho da contagem de nanopartículas, uma vez que a micrografia mostra regiões com alta aglomeração que podem estar associadas ao Cu_2O ²¹⁴. A alta concentração de cobre tem influência na dispersão de sistemas catalíticos bimetalícos, causando agregação com estrutura heterogênea referida por densidades de deslocamento²¹⁵.

Figura 24 – Micrografias obtidas por MET dos catalisadores $\text{Pd}_{90}\text{Cu}_{10}/\text{C}$, $\text{Pd}_{70}\text{Cu}_{30}/\text{C}$, $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{C}$, $\text{Pd}_{30}\text{Cu}_{70}/\text{C}$, $\text{Pd}_{10}\text{Cu}_{90}/\text{C}$ e Cu/C .



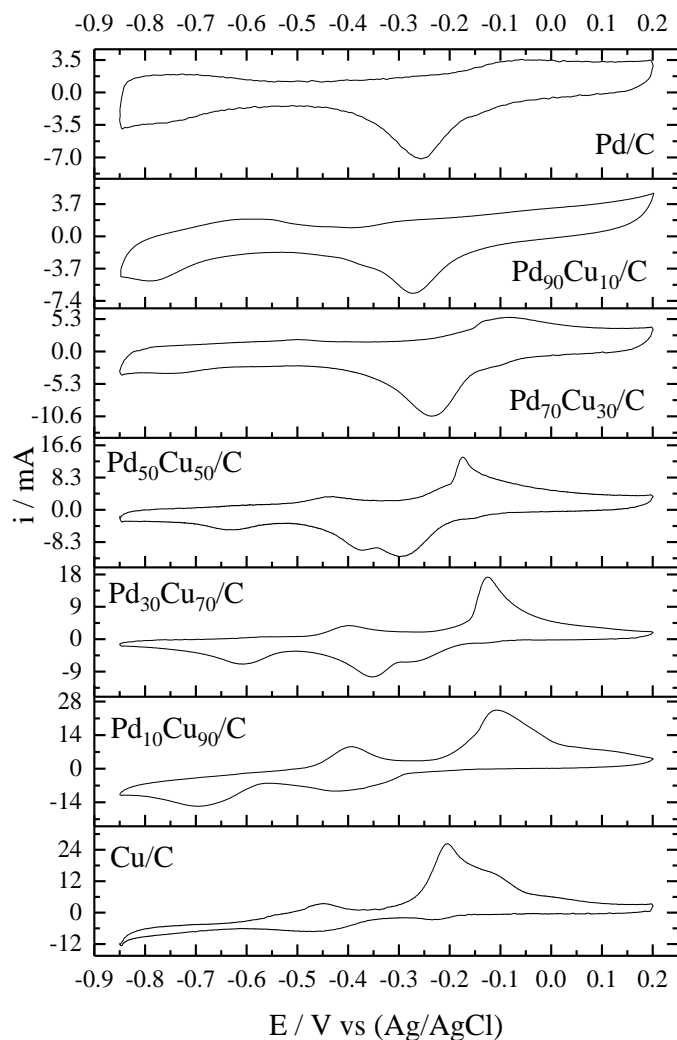




Fonte: Autora da tese.

A figura 25 ilustra os voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de todos os materiais $\text{Pd}_x\text{Cu}_y/\text{C}$ e suas diferentes composições em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} a temperatura ambiente.

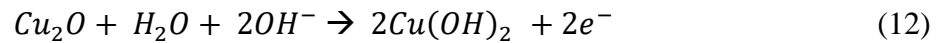
Figura 25 – Curvas de voltametria cíclica dos eletrodos de Pd_xCu_y em diferentes proporções (taxa de varredura $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$) em 1 mol L^{-1} de KOH.



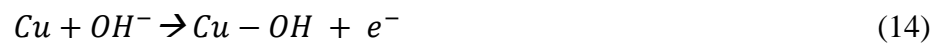
Fonte: Autora da tese.

Pelas curvas de voltametria cíclica (figura 25) obtidas em meio alcalino, foi possível observar a região de adsorção/dessorção de hidrogênio no Pd (-0,85 V a -0,6 V), perdendo sua definição com o aumento do teor de cobre incorporado ao Pd. Para composições com teores de cobre acima de 50% praticamente não foi mais possível observar o perfil característico do Pd. De acordo com o voltamograma do catalisador Pd₅₀Cu₅₀/C foi observado um pico em $\approx -0,15 \text{ V}$ correspondente as transições Cu/Cu²⁺ bem como Cu⁺/Cu²⁺ conforme as reações a seguir^{216,217},



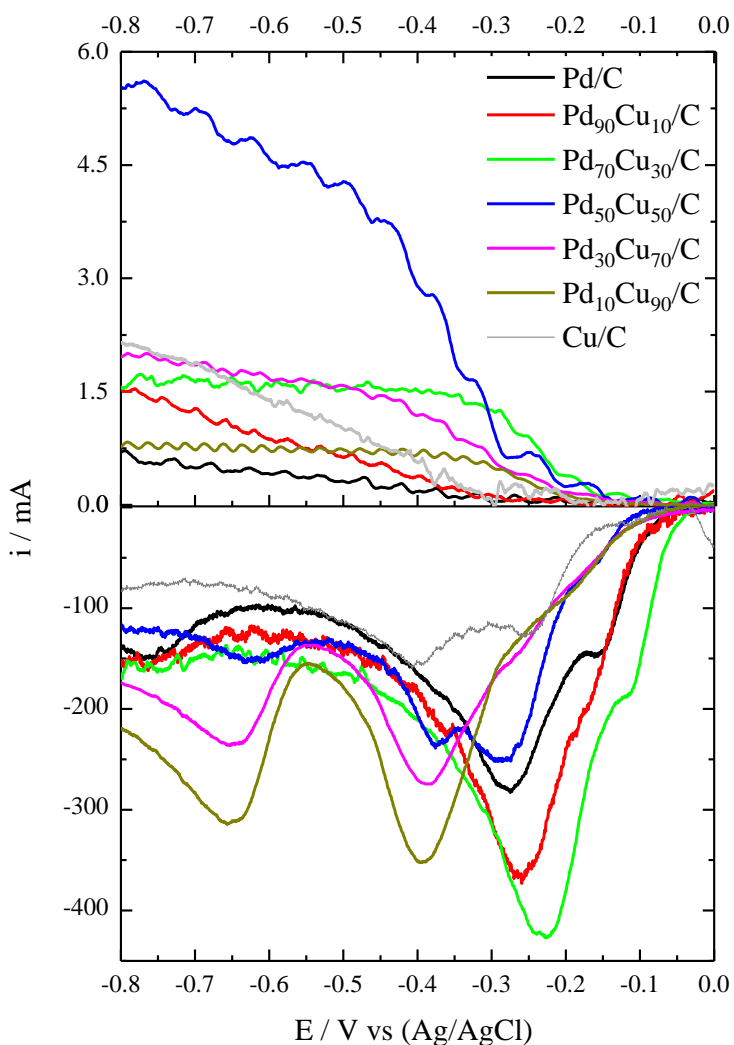


aparente também para Cu/C e deslocado para valores inferiores negativos para Pd₃₀Cu₇₀/C e Pd₁₀Cu₉₀/C, estes quatro materiais também apresentam um pico próximo a -0,45 V atribuído ao par redox Cu/Cu⁺ (Cu/Cu₂O) conforme as reações 14 e 15^{216,217}.



Para a oxidação parcial do metano, a literatura indica que a presença do radical OH[•] é importante^{111,182}, eletroquimicamente podemos detectar este radical pela existência de H₂O₂ em solução¹⁹⁶ (conforme a equação 3), desta forma medidas de disco anel rotatório também foram realizadas para observar a geração e detecção de H₂O₂ durante o processo redox dos eletrodos Pd_xCu_y/C em função do potencial. A figura 26 apresenta as curvas disco-anel a 1600 r.p.m. O catalisador Pd₅₀Cu₅₀/C foi o mais promissor para a produção de H₂O₂ e o Pd/C apresentou a corrente mais baixa para a geração de H₂O₂. O comportamento mais promissor de materiais à base de cobre, pode estar associado a diferentes espécies de cobre monovalente e divalente presentes em eletrólitos alcalinos²¹⁶ além de serem altamente reversíveis como observados em outro estudo²¹⁸.

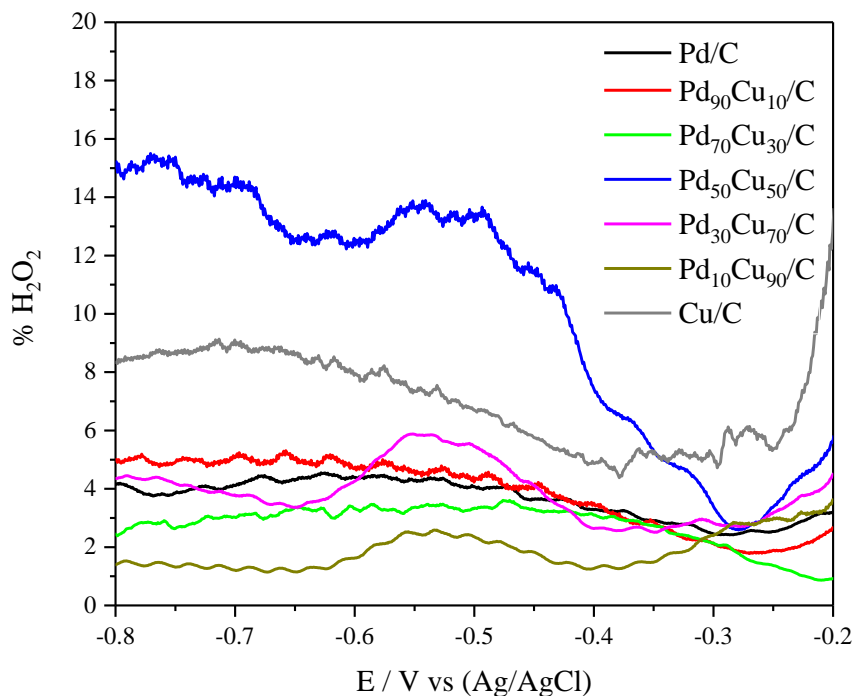
Figura 26 – Voltamogramas RRDE dos catalisadores Pd_xCu_y/C em diferentes proporções a 1.600 r.p.m. em eletrólito não saturado de O₂ com a corrente do disco, corrente do anel e corrente correspondente ao H₂O₂ obtido da corrente do anel.



Fonte: Autora da tese.

A seletividade para a formação de peróxido (% H₂O₂) pode ser calculada pela equação 11, conforme já descrita. Os resultados presentes na figura 27 mostram que a % de H₂O₂ variam na faixa de potencial de -0,8 V a -0,2 V em que a produção média de H₂O₂ foi de ~ 12%, ~ 8%, ~ 4,7%, ~ 4,2%, ~ 4%, ~ 3% e ~ 1,7% para Pd₅₀Cu₅₀/C, Cu/C, Pd₉₀Cu₁₀/C, Pd₃₀Cu₇₀/C, Pd/C, Pd₇₀Cu₃₀/C e Pd₁₀Cu₉₀/C respectivamente.

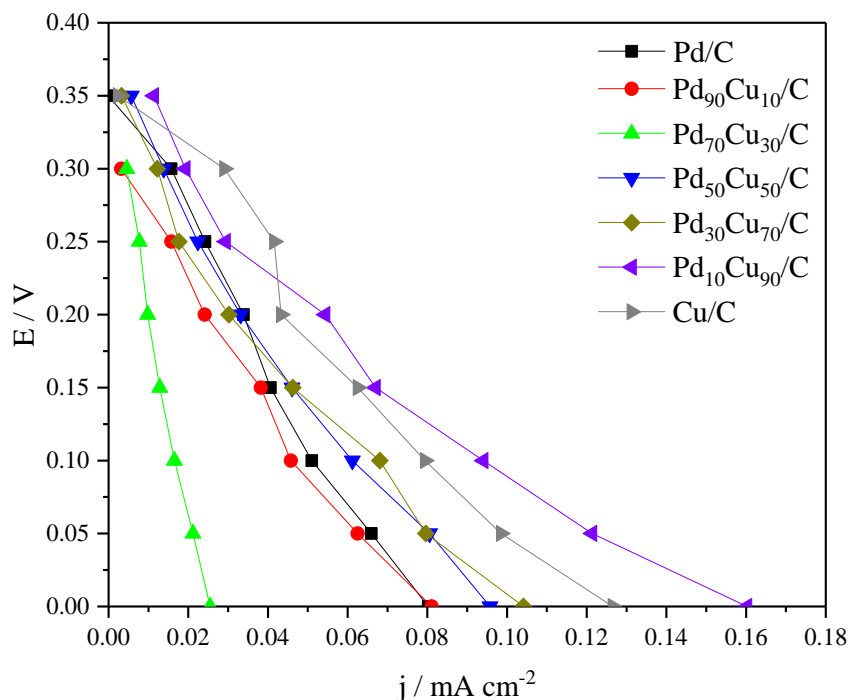
Figura 27 – % de seletividade de H₂O₂ em função do potencial aplicado para catalisadores Pd_xCu_y/C em diferentes proporções.



Fonte: Autora da tese.

As curvas eletroquímicas obtidas do reator - tipo célula a combustível representam a oxidação do metano na alimentação da câmara anódica por mistura de metano (temperatura ambiente) e solução aquosa de KOH 1 mol L⁻¹ catalisada por diferentes proporções de Pd e Cu suportado em carbono. Na figura 28 é possível observar que a corrente mais alta foi medida para Pd₁₀Cu₉₀/C e Cu/C, no qual o catalisador de Cu/C também apresentou maior seletividade para geração de peróxido de hidrogênio. O valor de OCV obtido foi comparável ao relatado pela literatura para oxidação de metano em células a combustível de baixa temperatura (0,3 - 0,4 V)^{24,26,130,131,219}.

Figura 28 – Curvas de polarização em um reator – tipo célula a combustível de 5 cm² à temperatura ambiente utilizando ânodos catalisadores de Pd_xCu_y/C em diferentes proporções e Cu/C (1 mg metal⁻² de carga de catalisador) e Pt/C comercial BASF para o catodo em todas os experimentos (1 mgPt cm⁻² de carga de catalisador com 20% em peso de carga de Pt em carbono), membrana de Nafion 117 tratada, KOH 1,0 mol L⁻¹ + CH₄ 100 mL min⁻¹ e fluxo de O₂ de 400 mL min⁻¹.

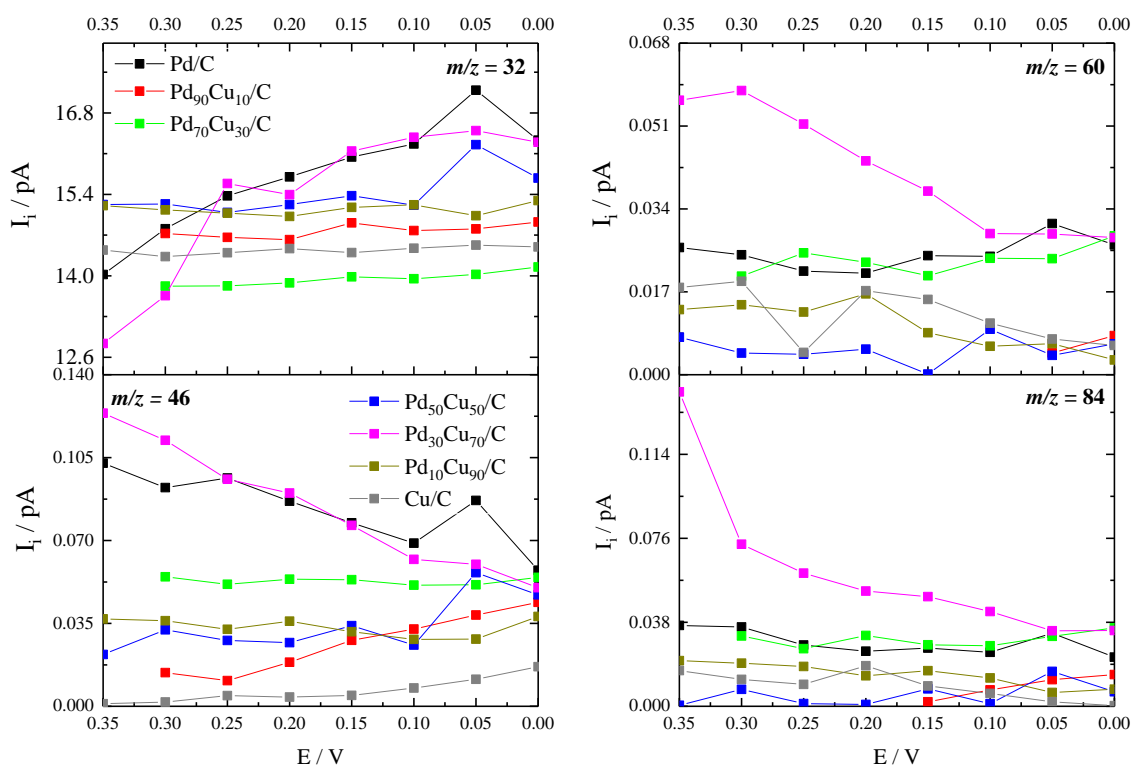


Fonte: Autora da tese.

A figura 29 mostra a corrente iônica (I_i) medida por um espectrômetro de massas diferencial on-line a uma vazão constante acoplado em um reator - tipo célula a combustível para a identificação de possíveis produtos de oxidação parcial do metano. A I_i $m/z = 32$ atribuída ao metanol, mostrou um aumento de sinal de OCV para 0 V em materiais Pd/C, Pd₅₀Cu₅₀/C e Pd₃₀Cu₇₀/C; além disso, pode ser visto para os mesmos catalisadores uma tendência de queda entre 0,05 e 0 V, que pode ser um indício de oxidação do álcool a outro produto. Para o sinal $m/z = 46$ que pode ser atribuído ao etanol e/ou éter dimetílico; quatro comportamentos diferentes são observados: (I) o aumento do sinal com a diminuição do potencial observado em Cu/C, Pd₉₀Cu₁₀/C e Pd₅₀Cu₅₀/C; (II) o sinal existente quase sem variação de 0,3 a 0,1 V e crescente de forma significativa de 0,05 a 0 V, observado para Pd₅₀Cu₅₀/C; (III) para materiais Pd₇₀Cu₃₀/C e Pd₁₀Cu₉₀/C, o sinal não apresentou variação significativa com a variação do potencial; e (IV) a diminuição do sinal junto com o potencial, observado para os materiais Pd/C e Pd₃₀Cu₇₀/C.

O sinal $m/z = 60$ atribuído ao formiato de metila; aumentou com a diminuição do potencial para os materiais mais enriquecidos com Pd (Pd/C, Pd₉₀Cu₁₀/C e Pd₇₀Cu₃₀/C); para Pd₅₀Cu₅₀/C, o sinal não sofre alterações significativas em toda a faixa de potencial, enquanto para materiais enriquecidos com Cu, o sinal diminui com o potencial. Para formiato de potássio ($m/z = 84$), o sinal tende a diminuir do OCV para 0 V, exceto para os materiais Pd/C, Pd₉₀Cu₁₀/C, Pd₇₀Cu₃₀/C e Pd₅₀Cu₅₀/C que aumentaram relativamente, indicando que estes materiais apresentam alta concentração de sítios de adsorção e regiões próximas a esses sítios que podem produzir mais moléculas oxidadas dado o incremento atual^{220,221}.

Figura 29 – Perfil da espectroscopia de massas versus valores potenciais dos produtos obtidos a partir da oxidação do metano nos ânodos com materiais baseados em Pd_xCu_y/C do reator do tipo célula a combustível.



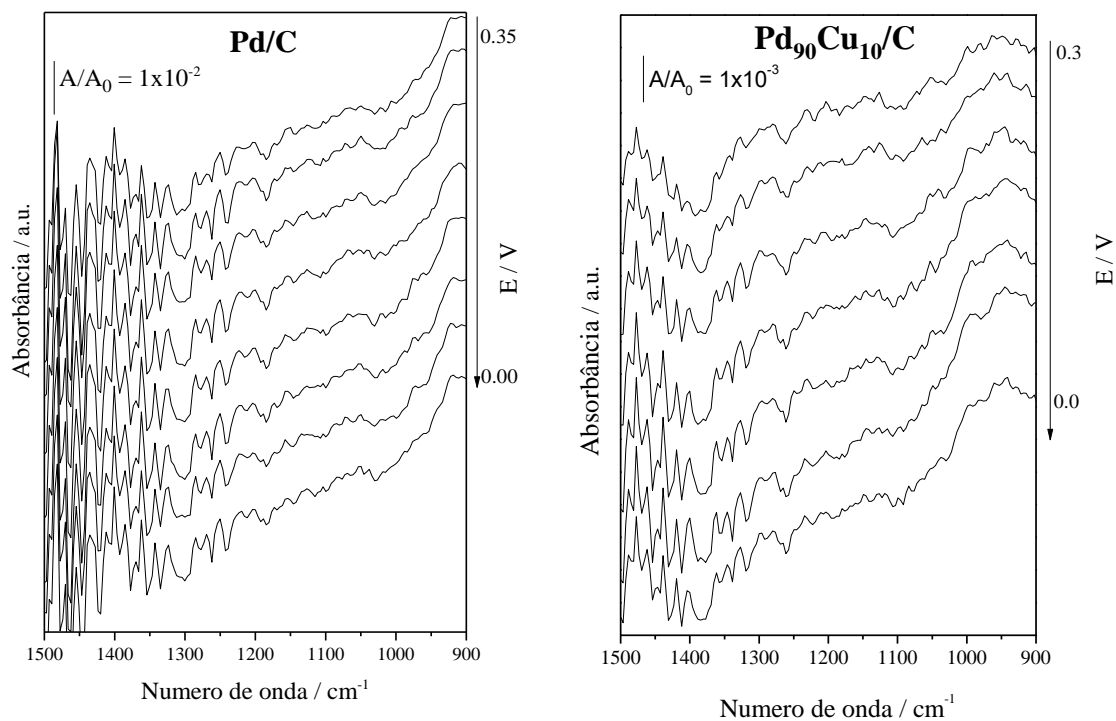
Fonte: Autora da tese.

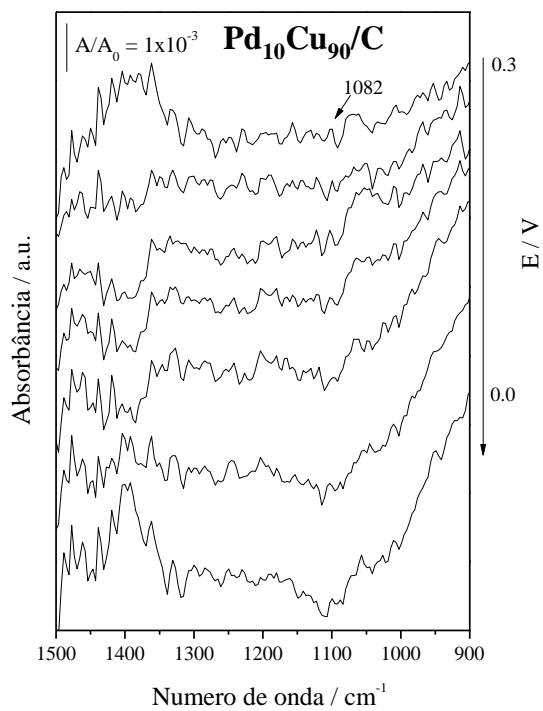
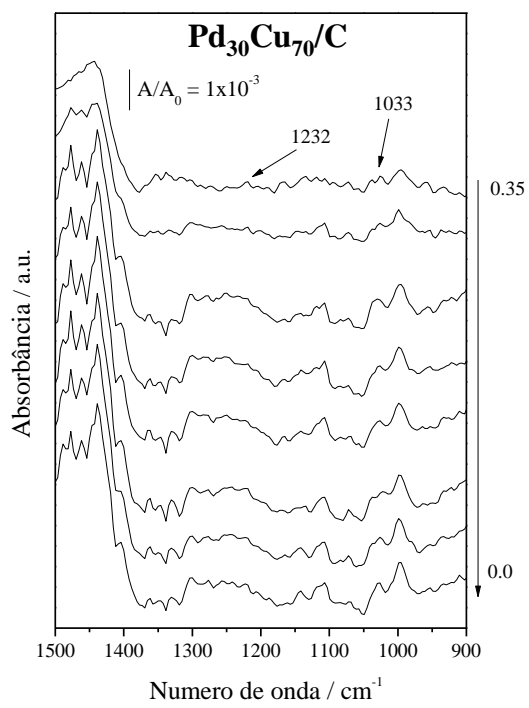
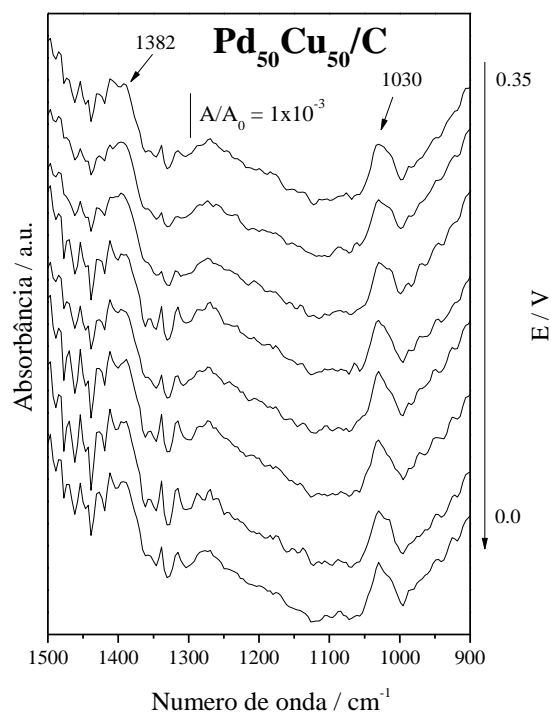
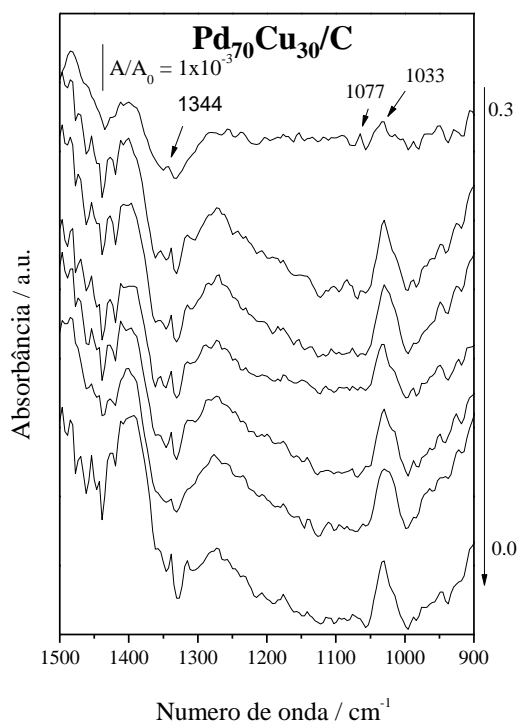
O DMS mostra o perfil das espécies devido à oxidação parcial do metano; no entanto, uma vez que a Ii pode ser associado a mais de uma espécie química as amostras obtidas como efluentes do reator - tipo célula a combustível também foram analisadas por espectroscopia

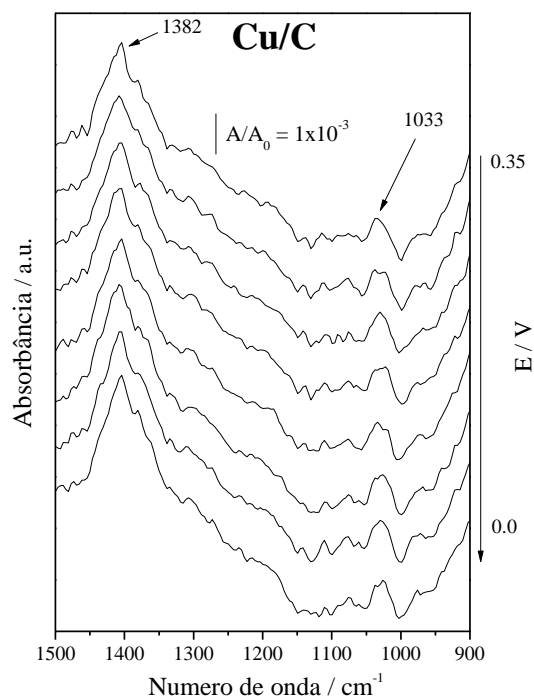
infravermelho (figura 30), na qual é possível observar bandas características de cada espécie química em função do potencial. Observou-se que com a diminuição do potencial, a banda centralizada em $\sim 1302 \text{ cm}^{-1}$ aumentou, correspondendo à deformação do metano^{24,138}. Este comportamento pode ser explicado pela solubilidade do metano em solução aquosa de KOH, proporcionada pelo aumento de pequenas moléculas orgânicas formadas a partir da oxidação parcial do hidrocarboneto²⁴.

A produção de metanol foi evidenciada pelas bandas $1033, 1077$ e 1082 cm^{-1} ^{24,138}, analisando os espectros de FTIR. Esses sinais aparecem para todos os materiais em todos os potenciais e seguem o comportamento observado para $m/z = 32$ (figura 27), exceto para a banda em 1030 cm^{-1} que aparece maior para Pd₇₀Cu₃₀/C, Pd₅₀Cu₅₀/C, Pd₃₀Cu₇₀/C e Cu/C onde há outra banda centrada em 1017 cm^{-1} convoluída. Em experimentos DMS foi observado o li para $m/z = 46$ atribuído ao etanol e/ou éter dimetílico; entretanto, nos espectros de FTIR, bandas de etanol não foram observadas, mas a banda em 1232 cm^{-1} foi identificada correspondendo a *rocking* CH₃²²² do éter dimetílico. Esta banda aparece em todos os espectros em todos os potenciais, especialmente para os materiais Pd/C e Pd₃₀Cu₇₀/C, que apresenta um perfil fortemente decrescente junto com o potencial, como observado para o li de $m/z = 46$. A banda centrada em $\sim 1344 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a $\nu(\text{COO})$ do formiato na solução²²³⁻²²⁵ detectado para todos os materiais contendo Pd; no entanto, no catalisador Pd₇₀Cu₃₀/C, esta banda cresce com a diminuição do potencial, conforme observado nas medições DMS, provavelmente devido à reação de oxidação do metanol. As bandas de carbonato ($\sim 1382 \text{ cm}^{-1}$) são observadas apenas para Pd₅₀Cu₅₀/C e Cu/C, indicando oxidação total do metano. Esse comportamento está associado a adição do Cu ao Pd que induz a um efeito de superfície no qual esta perturbação eletrônica desempenha importante papel no aumento de taxa de oxidação de formiato²²⁶, que explica também à diminuição da produção de metanol observada pelo DMS, afetando a energia de ligação dos intermediários em meio alcalino.

Figura 30 – Espectros de FTIR in situ coletados em diferentes potenciais em KOH 1,0 mol L⁻¹ com fluxo de metano ajustado para 100 mL min⁻¹ para todos os catalisadores Pd_xCu_y/C.



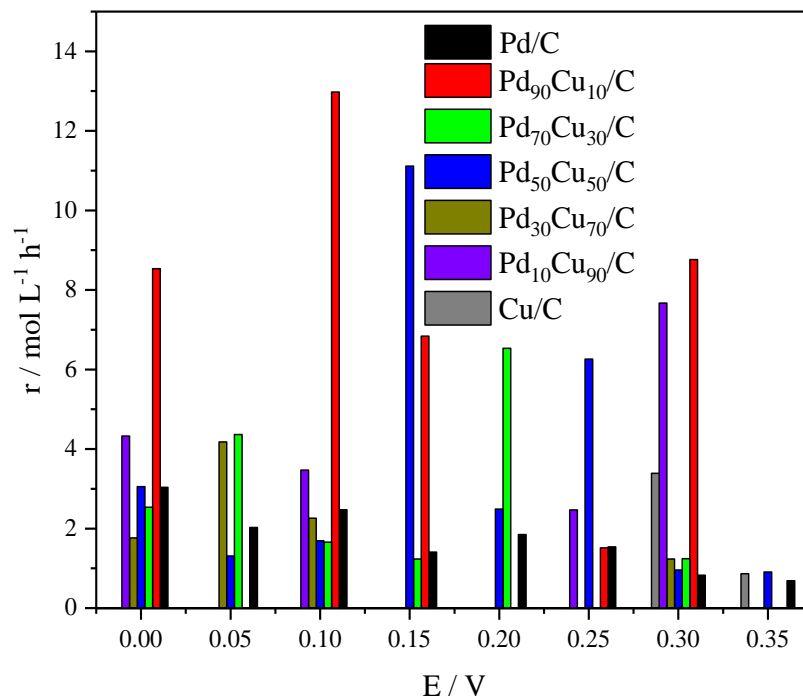




Fonte: Autora da tese.

A taxa de reação (r) do metanol produzido no reator – tipo célula a combustível para os eletrodos $\text{Pd}_x\text{Cu}_y/\text{C}$ também foi quantificada pelo método de Boyaci¹⁶² adaptado por Santos et. al²⁴. A Figura 31 ilustra a quantidade de concentração de metanol em função do potencial que foi coletado por meio de uma curva analítica apresentada na parte experimental. A taxa de reação (r) foi calculada pela equação 12.

Figura 31 – Taxa de produção de metanol (r) em função do potencial em mol L⁻¹ h⁻¹ para os catalisadores Pd/C e PdCu/C em diferentes proporções.



Fonte: Autora da tese.

Os resultados de (r) para Pd/C estão em concordância com os padrões observados nas medidas DMS. A adição de Cu em proporção aumentou a taxa de reação para a produção de metanol, principalmente para materiais Pd₅₀Cu₅₀/C e Pd₉₀Cu₁₀/C, que estão entre os mais seletivos para a geração de peróxido (12%, e ~ 4,7% respectivamente), conforme discutido na figura 27 e relatado por Garcia e colaboradores²⁷. O catalisador Cu/C apresentou baixa produção de metanol, indicando falta de sítios de adsorção para ativação de água, no entanto, Cu/C produziu em torno de 8% de H₂O₂, valor próximo a composição Pd₅₀Cu₅₀/C; este fator destaca mais uma vez a importância do Pd e do PdO no processo de conversão à produtos de interesse e das interações heteroatômicas capazes de modificar as propriedades de adsorção de superfície.

A tabela 1 abaixo, demonstra por valor de taxa de produção (r) de CH₃OH em mol L⁻¹ h⁻¹ o comportamento de todos os materiais sintetizados neste estudo e confirma que em termos de produção de metanol os materiais Pd₉₀Cu₁₀/C e Pd₅₀Cu₅₀/C foram os mais efetivos. Um fator importante a ser considerado a respeito deste resultado, consiste na diferença de fase dos catalisadores contendo cobre que mostra não apenas um fator crucial para a oxidação parcial do metano à metanol, mas dois: um que pode ser notado em Pd₉₀Cu₁₀/C, devido à quantidade de

sítios de adsorção no Pd ativo que participam da formação da ligação σ metal-CH₃ como um intermediário efetivo na cisão da ligação C – H^{96,227}, e um segundo em Pd₅₀Cu₅₀/C onde, embora os sítios de Pd sejam em menor número, as fases CuO e Cu₂O estão presentes atuando de forma complementar e predominante no processo de ativação da água^{144,145}, via de conversão mais provável de ocorrer em baixa temperatura devido à alta reatividade dos radicais disponíveis, conforme representado pelo modelo de mecanismo ilustrado pela figura 21.

Tabela 1 – Resultados comparativos de taxa de produção (r) de CH₃OH em mol L⁻¹ h⁻¹ e % de H₂O₂ gerada para todos os catalisadores sintetizados via Borohidreto de Sódio neste estudo

Catalisador	Taxa de produção (r) de CH ₃ OH em mol L ⁻¹ h ⁻¹	Seletividade de H ₂ O ₂ em %
Pd/C	4.25	4
Pd ₉₀ Ni ₁₀ /C	3	2
Pd ₇₀ Ni ₃₀ /C	3.25	1.5
Pd ₅₀ Ni ₅₀ /C	1.75	2.5
Pd ₃₀ Ni ₇₀ /C	0.9	2.5
Pd ₁₀ Ni ₉₀ /C	1.2	3
Ni/C	0.3	28
Pd ₉₀ Cu ₁₀ /C	13.2	4.7
Pd ₇₀ Cu ₃₀ /C	6.7	3
Pd ₅₀ Cu ₅₀ /C	11.3	12
Pd ₃₀ Cu ₇₀ /C	4.1	4.2
Pd ₁₀ Cu ₉₀ /C	7.8	1.7
Cu/C	3.8	8

6 CONCLUSÕES

A aplicação do conceito de uma célula a combustível de eletrólito polimérico de baixa temperatura como reator com a finalidade de conversão de metano em metanol e outros hidrocarbonetos foi promissora, no entanto, a seletividade e eficiência depende do metal predominante utilizado no catalisador que desloca o potencial de conversão. O DRX e MET, indicaram oscilação na estrutura da superfície catalítica associada a formação de camadas de PdO, NiO e Ni(OH)₂ e reações de hidratação-desidratação que ocorre perto dos potenciais anódicos ocasionada pela existência do composto hidratado Ni-OH observado pelos voltamogramas; espécies como CuO e Cu₂O também foram observadas para as amostras Pd_xCu_y/C com maior composição de Cu associadas aos seus diferentes estados de oxidação, também observadas pela deformação do pico da região de dupla camada elétrica nos voltamogramas.

Os resultados de RRDE indicaram boa produção de H₂O₂ que de certa forma permitem elucidar a oxidação do metano, também confirmada pelas bandas de metanol, e vibração $\nu(\text{COO})$ das moléculas de formiato para amostras PdNi; e bandas de éter dimetilico e formiato de metila para os catalisadores PdCu apresentadas por FTIR, além dos compostos citados já citados. Para ambas as combinações empregadas como anodos no reator, foram observadas bandas de carbonato indicando a oxidação total do CH₄, reafirmando o fato de que o intermediário desejado pode ser mais reativo que o próprio metano, considerando a via de conversão radicalar de forma predominante frente as condições de operação.

Os catalisadores a base de Cu tais como: Pd₉₀Cu₁₀/C e Pd₅₀Ni₅₀/C quando analisados a respeito da quantificação do metanol apresentaram maior evidência e produção do álcool; e os materiais Ni/C e Pd₃₀Ni₇₀/C resultaram em baixas oscilações de concentração do produto de interesse, o que pode estar associado a obstrução de sítios ativos. No entanto, ao avaliarmos o aspecto econômico do processo, a aplicação do eletrodo anódico em proporção Pd₅₀Ni₅₀/C apresenta menor valor dado o baixo custo do Cu por não ser um metal nobre e pela sua versatilidade em diversas aplicações, quando comparado ao valor de mercado do Pd (\cong US\$ 57 por grama).

Resumidamente, os materiais sintetizados e a correlação de espécies oxigenadas atreladas a superfície do catalisador são importantes no processo de oxidação parcial do CH₄,

assim como a ligação σ metal-CH₃ responsável pela ativação da ligação C–H inicial em metano; e o processo de ativação da água estimulado por metais não nobres como o Ni e o Cu que apresentam propriedade oxofílica, crucial no processo de geração de radicais e dessorção de intermediários, que podem influenciar a atividade catalítica, seletividade e estabilidade de formação de produtos predominantemente nas condições de operação determinadas.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Estudar e aprimorar a aplicação de reatores de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível como um método de conversão de gases de efeito estufa (CH_4 e CO_2) à produtos de valor agregado sobre materiais à base de Pd e Cu assim como suas combinações binárias, suportados em grafeno *flash*, TiO_2 , ATO e ITO em diferentes condições de operação tais como: carga catalítica e concentração de KOH.

8 TRABALHOS APRESENTADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

SANTOS, M.C.L.; GODOI, C.M. ; KANG, H.S. ; DE SOUZA, R.F.B. ; RAMOS, A.S. ; ANTOLINI, E. ; NETO, A.O. . Effect of Ni content in PdNi/C anode catalysts on power and methanol co-generation in alkaline direct methane fuel cell type. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 578, p. 390-401, 2020.

RAMOS, ANDREZZA S. ; SANTOS, MONIQUE CAROLINA L. ; GODOI, CAMILA M. ; OLIVEIRA NETO, ALMIR ; FERNANDO B. DE SOUZA, RODRIGO . Obtaining C2 and C3 Products from Methane Using Pd/C as Anode in a Solid Fuel Cell-type Electrolyte Reactor. *ChemCatChem*, v. 12, p. 4517-4521, 2020.

RAMOS, A.S. ; SANTOS, M.C.L. ; GODOI, C.M. ; DE QUEIROZ, L.C. ; NANDENHA, J. ; FONTES, E.H. ; BRITO, W.R. ; MACHADO, M.B. ; NETO, A.O. ; DE SOUZA, R.F.B. . High CO tolerance of Pt nanoparticles synthesized by sodium borohydride in a time-domain NMR spectrometer. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, p. 22973-22978, 2020.

GODOI, C. M. ; SANTOS, M. C. L. ; SILVA, A. J. ; TAGOMORI, T. L. ; RAMOS, A. S. ; DE SOUZA, R. F. B. ; NETO, A. OLIVEIRA . Methane conversion to higher value-added product and energy co-generation using anodes OF PdCu/C in a solid electrolyte reactor: alkaline fuel cell type monitored by differential mass spectroscopy. *Research on Chemical Intermediates*, v. 47, p. 743-757, 2020.

SANTOS, MONIQUE C. L.; NUNES, LIVIA C. ; SILVA, LUIS M. G. ; RAMOS, ANDREZZA S. ; FONSECA, FABIO C. ; SOUZA, RODRIGO F. B. ; NETO, ALMIR O. . Direct Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell to Converting Methane into Methanol. *Chemistry Select*, v. 4, p. 11430-11434, 2019.

CORDEIRO, G. L. ; CAMARGO, E. F. ; SANTOS, M. C. L. ; PEREIRA, C. V. ; USSUI, V. ; LIMA, N. B. ; OLIVEIRA NETO, A. ; LAZAR, D. R. R. . Improved Pt/CeO₂ Electrocatalysts for Ethanol Electrooxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 13, p. 6388, 2018.

9 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

M.C.L.SANTOS, L.C. NUNES, C.M. GODOI, R.F.B. DE SOUZA, A.S. RAMOS, A.O. NETO. 2nd Mini Interdisciplinary Student Symposium – 2021. *Application of binary PdSb/C as an anode in a polymeric electrolyte reactor - fuel cell type for electrosynthesis of methanol from methane with power co-generation*. Université du Québec à Trois-Rivières, Quebec, Canadá.

MONIQUE.C.L. SANTOS, L.C. NUNES, R.F.B. DE SOUZA, A.O. NETO. 1st International Conference on New Energies – 2019. *Conversion of methane into methanol using a Direct Alkaline Hydrocarbons Fuel Cell*. São Paulo, SP, Brasil.

SANTOS, M.C.L.; NANDENHA, J. ; AYOUB, J.M.S. ; ASSUMPÇÃO, M.H.M.T. ; NETO, A.O. 1st Pan American Congress of Nanotechnology – 2017. Fundamentals and Applications to Shape the Future. *Oxidation of methanol on PtRuIn/C in alkaline medium: Effect of metals on the electrocatalytic activity*. Guarujá, SP, Brasil.

CAMARGO, E.F., CORDEIRO, G.L.; SANTOS, M; C; L.; PEREIRA, C. V.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; OLIVEIRA NETO, A.; LAZAR, D. R. R. 1st Pan American Congress of Nanotechnology – 2017. Fundamentals and Applications to Shape the Future. *Synthesis of cerium oxide nanopowders for improving catalysts electroactivity in direct ethanol fuel cells*. Guarujá, SP, Brasil.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Al-Ghussain, L. Global warming: review on driving forces and mitigation. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **38**, 13–21 (2019).
2. Ramanathan, V. & Feng, Y. Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmos. Environ.* **43**, 37–50 (2009).
3. Sorrell, S. Reducing energy demand: A review of issues, challenges and approaches. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **47**, 74–82 (2015).
4. Ansuategi, A. & Escapa, M. Economic growth and greenhouse gas emissions. *Ecol. Econ.* **40**, 23–37 (2002).
5. Montzka, S. A., Dlugokencky, E. J. & Butler, J. H. Non-CO₂ greenhouse gases and climate change. *Nature* **476**, 43–50 (2011).
6. Wang, B., Albarracín-Suazo, S., Pagán-Torres, Y. & Nikolla, E. Advances in methane conversion processes. *Catal. Today* **285**, 147–158 (2017).
7. Usman, M., Wan Daud, W. M. A. & Abbas, H. F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **45**, 710–744 (2015).
8. Brown, M. J. & Parkyns, N. D. Progress in the partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde. *Catal. Today* **8**, 305–335 (1991).
9. Antoniewicz, M. R. Synthetic methylotrophy: Strategies to assimilate methanol for growth and chemicals production. *Curr. Opin. Biotechnol.* **59**, 165–174 (2019).
10. Sehested, J. Industrial and scientific directions of methanol catalyst development. *J. Catal.* **371**, 368–375 (2019).
11. Dry, M. E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catal. Today* **71**, 227–241 (2002).
12. Holmen, A., Olsvik, O. & Rokstad, O. A. Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts. *Fuel Process. Technol.* **42**, 249–267 (1995).
13. Wang, L. *et al.* Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions. *Catal. Letters* **21**, 35–41 (1993).
14. Labinger, J. A. Methane activation in homogeneous systems. *Fuel Process. Technol.* **42**, 325–338 (1995).
15. Keller, G. E. & Bhasin, M. M. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts. *J. Catal.* **73**, 9–19 (1982).

16. Tabata, K. *et al.* Activation of methane by oxygen and nitrogen oxides. *Catal. Rev.* **44**, 1–58 (2002).
17. Taylor, C. E. & Noceti, R. P. New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol. *Catal. Today* **55**, 259–267 (2000).
18. Alvarez-Galvan, M. C. *et al.* Direct methane conversion routes to chemicals and fuels. *Catal. Today* **171**, 15–23 (2011).
19. Holmen, A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. *Catal. Today* **142**, 2–8 (2009).
20. Lunsford, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catal. Today* **63**, 165–174 (2000).
21. Mohamedali, M., Ayodele, O. & Ibrahim, H. Challenges and prospects for the photocatalytic liquefaction of methane into oxygenated hydrocarbons. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **131**, 110024 (2020).
22. Ramos, A. S., Santos, M. C. L., Godoi, C. M., Oliveira Neto, A. & Fernando B. De Souza, R. Obtaining C₂ and C₃ Products from Methane Using Pd/C as Anode in a Solid Fuel Cell-type Electrolyte Reactor. *ChemCatChem* **12**, 4517–4521 (2020).
23. Tomita, A., Nakajima, J. & Hibino, T. Direct Oxidation of Methane to Methanol at Low Temperature and Pressure in an Electrochemical Fuel Cell. *Angew. Chemie Int. Ed.* **47**, 1462–1464 (2008).
24. Santos, M. *et al.* Direct Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell to Converting Methane into Methanol. *ChemistrySelect* **4**, 11430–11434 (2019).
25. Spinner, N. & Mustain, W. E. Electrochemical Methane Activation and Conversion to Oxygenates at Room Temperature. *J. Electrochem. Soc.* **160**, F1275–F1281 (2013).
26. Lee, B. & Hibino, T. Efficient and selective formation of methanol from methane in a fuel cell-type reactor. *J. Catal. - J CATAL* **279**, 233–240 (2011).
27. Garcia, L. M. S. *et al.* Conversion of Methane into Methanol Using the [6,6'-(2,2'-Bipyridine-6,6'-Diyl)bis(1,3,5-Triazine-2,4-Diamine)](Nitrato-O)Copper(II) Complex in a Solid Electrolyte Reactor Fuel Cell Type. *ACS Omega* **5**, 16003–16009 (2020).
28. Xie, S., Lin, S., Zhang, Q., Tian, Z. & Wang, Y. Selective electrocatalytic conversion of methane to fuels and chemicals. *J. Energy Chem.* **27**, 1629–1636 (2018).
29. Sharma, S. & Pollet, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—

- A review. *J. Power Sources* **208**, 96–119 (2012).
30. Peighambaroust, S. J., Rowshanzamir, S. & Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 9349–9384 (2010).
 31. Badwal, S. P. S., Giddey, S., Kulkarni, A., Goel, J. & Basu, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. *Appl. Energy* **145**, 80–103 (2015).
 32. Rousseau, S., Coutanceau, C., Lamy, C. & Léger, J.-M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. *J. Power Sources* **158**, 18–24 (2006).
 33. Munoz, F. *et al.* Palladium–copper electrocatalyst for the promotion of the electrochemical oxidation of polyalcohol fuels in the alkaline direct alcohol fuel cell. *Appl. Catal. B Environ.* **174–175**, 323–328 (2015).
 34. Chatenet, M., Dubau, L., Job, N. & Maillard, F. The (electro)catalyst|membrane interface in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Similarities and differences with non-electrochemical Catalytic Membrane Reactors. *Catal. Today* **156**, 76–86 (2010).
 35. Balster, J., Stamatialis, D. F. & Wessling, M. Electro-catalytic membrane reactors and the development of bipolar membrane technology. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **43**, 1115–1127 (2004).
 36. Yuan, X.-Z. *et al.* Electro-generative hydrogenation of allyl alcohol applying PEM fuel cell reactor. *Electrochem. commun.* **5**, 189–193 (2003).
 37. Alvarez-Gallego, Y. *et al.* Development of gas diffusion electrodes for cogeneration of chemicals and electricity. *Electrochim. Acta* **82**, 415–426 (2012).
 38. Wang, M., Liu, W. & Huang, C. Investigation of PdNiO/C catalyst for methanol electrooxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 2758–2764 (2009).
 39. Shen, S. Y., Zhao, T. S., Xu, J. B. & Li, Y. S. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources* **195**, 1001–1006 (2010).
 40. Assumpção, M. H. M. T. *et al.* The effect of ethanol concentration on the direct ethanol fuel cell performance and products distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Power Sources* **253**, 392–396 (2014).
 41. Giz, M. J., Camara, G. A. & Maia, G. The ethanol electrooxidation reaction at rough PtRu

- electrodeposits: A FTIRS study. *Electrochem. commun.* **11**, 1586–1589 (2009).
42. JH, C., KW, P., BK, K. & YE, S. Methanol oxidation on Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/Ru/Ni anode electrocatalysts at different temperatures for DMFCs. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A973–A978 (2003).
 43. Shen, P. K. & Xu, C. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. *Electrochem. commun.* **8**, 184–188 (2006).
 44. Vankelecom, I. F. J. Polymeric Membranes in Catalytic Reactors. *Chem. Rev.* **102**, 3779–3810 (2002).
 45. Luc, W., Jiang, Z., Chen, J. G. & Jiao, F. Role of Surface Oxophilicity in Copper-Catalyzed Water Dissociation. *ACS Catal.* **8**, 9327–9333 (2018).
 46. Weaver, J., Hakanoglu, C., Antony, A. & Asthagiri, A. Alkane activation on crystalline metal oxide surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **43**, (2014).
 47. Kinnunen, N., Hirvi, J., Suvanto, M. & Pakkanen, T. Role of the Interface between Pd and PdO in Methane Dissociation. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19197–19202 (2011).
 48. Stotz, H. *et al.* Surface reaction kinetics of methane oxidation over PdO. *J. Catal.* **370**, 152–175 (2019).
 49. Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T. & Koga, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. *Electrochim. Acta* **39**, 1833–1839 (1994).
 50. Li, M. *et al.* Mesoporous palladium–copper bimetallic electrodes for selective electrocatalytic reduction of aqueous CO₂ to CO. *J. Mater. Chem. A* **4**, 4776–4782 (2016).
 51. Liu, S., Ishimoto, T. & Koyama, M. First-principles study of oxygen coverage effect on hydrogen oxidation on Ni(111) surface. *Appl. Surf. Sci.* **333**, 86–91 (2015).
 52. Che, F., Gray, J., Ha, S. & Mcewen, J.-S. Catalytic water dehydrogenation and formation on nickel: Dual path mechanism in high electric fields. *J. Catal.* **332**, 187–200 (2015).
 53. Mohsenzadeh, A., Richards, T. & Bolton, K. DFT study of the water gas shift reaction on Ni(111), Ni(100) and Ni(110) surfaces. *Surf. Sci.* **644**, 53–63 (2016).
 54. Chowdhury, S. R., Mukherjee, P. & Bhattacharya, S. kumar. Palladium and palladium–copper alloy nano particles as superior catalyst for electrochemical oxidation of methanol for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 17072–17083 (2016).

55. Tomboc, G. M., Choi, S., Kwon, T., Hwang, Y. J. & Lee, K. Potential Link between Cu Surface and Selective CO₂ Electroreduction: Perspective on Future Electrocatalyst Designs. *Adv. Mater.* **32**, 1908398 (2020).
56. Yuliati, L. & Yoshida, H. Photocatalytic conversion of methane. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1592–1602 (2008).
57. Schwach, P., Pan, X. & Bao, X. Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects. *Chem. Rev.* **117**, 8497–8520 (2017).
58. Havran, V., Duduković, M. P. & Lo, C. S. Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Value Products. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 7089–7100 (2011).
59. Amos, R. D. An accurate ab initio study of the multipole moments and polarizabilities of methane. *Mol. Phys.* **38**, 33–45 (1979).
60. Cui, X. *et al.* Room-Temperature Methane Conversion by Graphene-Confined Single Iron Atoms. *Chem* **4**, 1902–1910 (2018).
61. Lackner, K. S. Practical constraints on atmospheric methane removal. *Nat. Sustain.* **3**, 357 (2020).
62. Bousquet, P. *et al.* Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature* **443**, 439–443 (2006).
63. Le Mer, J. & Roger, P. Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review. *Eur. J. Soil Biol.* **37**, 25–50 (2001).
64. Etiope, G. & Klusman, R. W. Geologic emissions of methane to the atmosphere. *Chemosphere* **49**, 777–789 (2002).
65. Wuebbles, D. J. & Hayhoe, K. Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Rev.* **57**, 177–210 (2002).
66. Kirschke, S. *et al.* Three decades of global methane sources and sinks. *Nat. Geosci.* **6**, 813–823 (2013).
67. Reddy, P. V. L., Kim, K.-H. & Song, H. Emerging green chemical technologies for the conversion of CH₄ to value added products. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **24**, 578–585 (2013).
68. Crabtree, R. H. Aspects of Methane Chemistry. *Chem. Rev.* **95**, 987–1007 (1995).
69. Iulianelli, A., Liguori, S., Wilcox, J. & Basile, A. Advances on methane steam reforming

- to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review. *Catal. Rev.* **58**, 1–35 (2016).
70. da Silva, M. J. Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). *Fuel Process. Technol.* **145**, 42–61 (2016).
71. Lange, J.-P., Sushkevich, V. L., Knorpp, A. J. & van Bokhoven, J. A. Methane-to-Methanol via Chemical Looping: Economic Potential and Guidance for Future Research. *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 8674–8680 (2019).
72. GUCZI, L., VAN SANTEN, R. A. & SARMA, K. V. Low-Temperature Coupling of Methane. *Catal. Rev.* **38**, 249–296 (1996).
73. Huang, W. *et al.* Possibility of Direct Conversion of CH₄ and CO₂ to High-Value Products. *J. Catal.* **201**, 100–104 (2001).
74. Domínguez, A., Fernández, Y., Fidalgo, B., Pis, J. J. & Menéndez, J. A. Biogas to Syngas by Microwave-Assisted Dry Reforming in the Presence of Char. *Energy & Fuels* **21**, 2066–2071 (2007).
75. Pham, T. T. P. *et al.* Microwave-assisted dry reforming of methane for syngas production: a review. *Environ. Chem. Lett.* **18**, 1987–2019 (2020).
76. Yang, J., Ma, W., Chen, D., Holmen, A. & Davis, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity. *Appl. Catal. A Gen.* **470**, 250–260 (2014).
77. Tian, P., Wei, Y., Ye, M. & Liu, Z. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catal.* **5**, 1922–1938 (2015).
78. Olsbye, U. *et al.* Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 5810–5831 (2012).
79. Gambo, Y., Jalil, A. A., Triwahyono, S. & Abdulrasheed, A. A. Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **59**, 218–229 (2018).
80. Beck, B. *et al.* Oxidative coupling of methane—A complex surface/gas phase mechanism with strong impact on the reaction engineering. *Catal. Today* **228**, 212–218 (2014).
81. Arndt, S. *et al.* A Critical Assessment of Li/MgO-Based Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane. *Catal. Rev.* **53**, 424–514 (2011).

82. Kim, I., Lee, G., Na, H. Bin, Ha, J.-M. & Jung, J. C. Selective oxygen species for the oxidative coupling of methane. *Mol. Catal.* **435**, 13–23 (2017).
83. Xu, J. *et al.* Room temperature activation of methane over Zn modified H-ZSM-5 zeolites: Insight from solid-state NMR and theoretical calculations. *Chem. Sci.* **3**, 2932–2940 (2012).
84. Xiao, P., Wang, Y., Nishitoba, T., Kondo, J. N. & Yokoi, T. Selective oxidation of methane to methanol with H₂O₂ over an Fe-MFI zeolite catalyst using sulfolane solvent. *Chem. Commun.* **55**, 2896–2899 (2019).
85. Ravi, M., Ranocchiari, M. & van Bokhoven, J. A. The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol—A Critical Assessment. *Angew. Chemie Int. Ed.* **56**, 16464–16483 (2017).
86. Lustemberg, P. G. *et al.* Direct Conversion of Methane to Methanol on Ni-Ceria Surfaces: Metal–Support Interactions and Water-Enabled Catalytic Conversion by Site Blocking. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 7681–7687 (2018).
87. Zuo, Z., Ramírez, P. J., Senanayake, S. D., Liu, P. & Rodriguez, J. A. Low-Temperature Conversion of Methane to Methanol on CeO_x/Cu₂O Catalysts: Water Controlled Activation of the C–H Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 13810–13813 (2016).
88. Osadchii, D. Y. *et al.* Isolated Fe Sites in Metal Organic Frameworks Catalyze the Direct Conversion of Methane to Methanol. *ACS Catal.* **8**, 5542–5548 (2018).
89. Tomkins, P., Ranocchiari, M. & van Bokhoven, J. A. Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-Zeolites and beyond. *Acc. Chem. Res.* **50**, 418–425 (2017).
90. Meng, X. *et al.* Direct Methane Conversion under Mild Condition by Thermo-, Electro-, or Photocatalysis. *Chem* **5**, 2296–2325 (2019).
91. Jørgensen, M. & Grönbeck, H. First-Principles Microkinetic Modeling of Methane Oxidation over Pd(100) and Pd(111). *ACS Catal.* **6**, 6730–6738 (2016).
92. Chin, Y.-H. (Cathy), Buda, C., Neurock, M. & Iglesia, E. Consequences of Metal–Oxide Interconversion for C–H Bond Activation during CH₄ Reactions on Pd Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15425–15442 (2013).
93. (Cathy) Chin, Y.-H., Buda, C., Neurock, M. & Iglesia, E. Selectivity of chemisorbed oxygen in C–H bond activation and CO oxidation and kinetic consequences for CH₄–O₂

- catalysis on Pt and Rh clusters. *J. Catal.* **283**, 10–24 (2011).
94. Weaver, J. F., Carlsson, A. F. & Madix, R. J. The adsorption and reaction of low molecular weight alkanes on metallic single crystal surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **50**, 107–199 (2003).
 95. Arminio-Ravelo, J. A. & Escudero-Escribano, M. Strategies towards the sustainable electrochemical oxidation of methane to methanol. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 100489 (2021) doi:<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100489>.
 96. Fung, V., Hu, G. & Sumpter, B. Electronic band contraction induced low temperature methane activation on metal alloys. *J. Mater. Chem. A* **8**, 6057–6066 (2020).
 97. Xu, X., Faglioni, F. & Goddard, W. A. Methane Activation by Transition-Metal Oxides, MO_x (M = Cr, Mo, W; x = 1, 2, 3). *J. Phys. Chem. A* **106**, 7171–7176 (2002).
 98. Li, J. *et al.* Electronic Origins of the Variable Efficiency of Room-Temperature Methane Activation by Homo- and Heteronuclear Cluster Oxide Cations [XYO₂]⁺ (X, Y = Al, Si, Mg): Competition between Proton-Coupled Electron Transfer and Hydrogen-Atom Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 7973–7981 (2016).
 99. Fornaciari, J. C. *et al.* A Perspective on the Electrochemical Oxidation of Methane to Methanol in Membrane Electrode Assemblies. *ACS Energy Lett.* **5**, 2954–2963 (2020).
 100. Cook, R. L. & Sammells, A. F. Ambient Temperature Methane Activation to Condensed Species under Cathodic Conditions. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 2007–2008 (1990).
 101. O'Reilly, M. E., Kim, R. S., Oh, S. & Surendranath, Y. Catalytic Methane Monofunctionalization by an Electrogenenerated High-Valent Pd Intermediate. *ACS Cent. Sci.* **3**, 1174–1179 (2017).
 102. Latimer, A. A., Kakekhani, A., Kulkarni, A. R. & Nørskov, J. K. Direct Methane to Methanol: The Selectivity–Conversion Limit and Design Strategies. *ACS Catal.* **8**, 6894–6907 (2018).
 103. Frese, K. W. Partial electrochemical oxidation of methane under mild conditions. *Langmuir* **7**, 13–15 (1991).
 104. Boisen, A., Janssens, T. V. W., Schumacher, N., Chorkendorff, I. & Dahl, S. Support effects and catalytic trends for water gas shift activity of transition metals. *J. Mol. Catal. A Chem.* **315**, 163–170 (2010).
 105. Shekhar, M. *et al.* Size and Support Effects for the Water–Gas Shift Catalysis over Gold

- Nanoparticles Supported on Model Al₂O₃ and TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4700–4708 (2012).
106. Nakamura, J., Campbell, J. M. & Campbell, C. T. Kinetics and mechanism of the water-gas shift reaction catalysed by the clean and Cs-promoted Cu(110) surface: a comparison with Cu(111). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2725–2734 (1990).
 107. Sabnis, K. D. *et al.* Water-gas shift catalysis over transition metals supported on molybdenum carbide. *J. Catal.* **331**, 162–171 (2015).
 108. Pazmiño, J. H. *et al.* Metallic Pt as active sites for the water-gas shift reaction on alkali-promoted supported catalysts. *J. Catal.* **286**, 279–286 (2012).
 109. Oener, S. Z., Foster, M. J. & Boettcher, S. W. Accelerating water dissociation in bipolar membranes and for electrocatalysis. *Science* **369**, 1099–1103 (2020).
 110. He, Y. *et al.* Highly selective synthesis of methanol from methane over carbon materials supported Pd-Au nanoparticles under mild conditions. *Catal. Today* **352**, 104–110 (2020).
 111. Boyd, M. J. *et al.* Electro-Oxidation of Methane on Platinum under Ambient Conditions. *ACS Catal.* **9**, 7578–7587 (2019).
 112. Cui, X., Huang, R. & Deng, D. Catalytic conversion of C1 molecules under mild conditions. *EnergyChem* **3**, 100050 (2021).
 113. Gondal, M. A., Hameed, A., Yamani, Z. H. & Arfaj, A. Photocatalytic transformation of methane into methanol under UV laser irradiation over WO₃, TiO₂ and NiO catalysts. *Chem. Phys. Lett.* **392**, 372–377 (2004).
 114. Jang, J., Shen, K. & Morales-Guio, C. G. Electrochemical Direct Partial Oxidation of Methane to Methanol. *Joule* **3**, 2589–2593 (2019).
 115. Santos, M. C. L. *et al.* Effect of Ni content in PdNi/C anode catalysts on power and methanol co-generation in alkaline direct methane fuel cell type. *J. Colloid Interface Sci.* **578**, 390–401 (2020).
 116. Godoi, C. M. *et al.* Methane conversion to higher value-added product and energy co-generation using anodes of PdCu/C in a solid electrolyte reactor: alkaline fuel cell type monitored by differential mass spectroscopy. *Res. Chem. Intermed.* **47**, 743–757 (2021).
 117. Song, H. *et al.* Direct and Selective Photocatalytic Oxidation of CH₄ to Oxygenates with O₂ on Cocatalysts/ZnO at Room Temperature in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, (2019).

118. Balasubramanian, R. *et al.* Oxidation of methane by a biological dicopper centre. *Nature* **465**, 115–119 (2010).
119. Xu, J. *et al.* Continuous selective oxidation of methane to methanol over Cu- and Fe-modified ZSM-5 catalysts in a flow reactor. *Catal. Today* **270**, 93–100 (2016).
120. Francke, R. & Little, R. D. Redox catalysis in organic electrosynthesis: basic principles and recent developments. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2492–2521 (2014).
121. Möhle, S. *et al.* Modern Electrochemical Aspects for the Synthesis of Value-Added Organic Products. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **57**, 6018–6041 (2018).
122. Shao, M. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *J. Power Sources* **196**, 2433–2444 (2011).
123. Zhou, W. J. *et al.* Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *J. Power Sources* **126**, 16–22 (2004).
124. Ma, Y. *et al.* Combining water reduction and liquid fuel oxidization by nickel hydroxide for flexible hydrogen production. *Energy Storage Mater.* **11**, 260–266 (2018).
125. Yousaf, A. Bin *et al.* Single Phase PtAg Bimetallic Alloy Nanoparticles Highly Dispersed on Reduced Graphene Oxide for Electrocatalytic Application of Methanol Oxidation Reaction. *Electrochim. Acta* **197**, 117–125 (2016).
126. Takahashi, M. *et al.* Development of high quality Pt–CeO₂ electrodes supported on carbon black for direct methanol fuel cell applications. *Adv. Appl. Ceram.* **107**, 57–63 (2008).
127. Ghaib, K. & Ben-Fares, F.-Z. Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **81**, 433–446 (2018).
128. Enache, D. I. *et al.* Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts. *Science (80-.)*. **311**, 362 LP – 365 (2006).
129. Landon, P., Collier, P. J., Papworth, A. J., Kiely, C. J. & Hutchings, G. J. Direct formation of hydrogen peroxide from H₂/O₂ using a gold catalyst. *Chem. Commun.* 2058–2059 (2002) doi:10.1039/B205248M.
130. Nandenha, J., Fontes, E. H., Piasentin, R. M., Fonseca, F. C. & Neto, A. O. Direct oxidation of methane at low temperature using Pt/C, Pd/C, Pt/C-ATO and Pd/C-ATO electrocatalysts prepared by sodium borohydride reduction process. *J. Fuel Chem. Technol.* **46**, 1137–1145 (2018).

131. Nandenha, J. Activation of Methane on PdZn/C Electrocatalysts in an Acidic Electrolyte at Low Temperatures. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10819–10834 (2019) doi:10.20964/2019.12.76.
132. Rocha, R. S., Reis, R. M., Lanza, M. R. V & Bertazzoli, R. Electrosynthesis of methanol from methane: The role of V₂O₅ in the reaction selectivity for methanol of a TiO₂/RuO₂/V₂O₅ gas diffusion electrode. *Electrochim. Acta* **87**, 606–610 (2013).
133. Adams, B. D. & Chen, A. The role of palladium in a hydrogen economy. *Mater. Today* **14**, 282–289 (2011).
134. Blaser, H.-U., Indolese, A., Schnyder, A., Steiner, H. & Studer, M. Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **173**, 3–18 (2001).
135. Liao, F., Lo, T. W. B. & Tsang, S. C. E. Recent Developments in Palladium-Based Bimetallic Catalysts. *ChemCatChem* **7**, 1998–2014 (2015).
136. Mironenko, R. M., Belskaya, O. B. & Likholobov, V. A. Approaches to the synthesis of Pd/C catalysts with controllable activity and selectivity in hydrogenation reactions. *Catal. Today* **357**, 152–165 (2020).
137. Nandenha, J. *et al.* Methane activation on PdMn/C-ITO electrocatalysts using a reactor-type PEMFC. *Res. Chem. Intermed.* **46**, 4383–4402 (2020).
138. Nandenha, J. *et al.* Partial oxidation of methane and generation of electricity using a PEMFC. *Ionics (Kiel)*. **25**, (2019).
139. Khan, K. & Derindere Köseoğlu, S. Is palladium price in bubble? *Resour. Policy* **68**, 101780 (2020).
140. Xu, H., Liu, P., Zhang, W., Wang, Q. & Yang, Y. Structure, stability, electronic and magnetic properties of monometallic Pd, Pt, and bimetallic Pd-Pt core-shell nanoparticles. *Chem. Phys.* **539**, 110953 (2020).
141. Akiba, H. *et al.* Structural and Thermodynamic Studies of Hydrogen Absorption/Desorption Processes on PdPt Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **123**, 9471–9478 (2019).
142. Matsuoka, K., Iriyama, Y., Abe, T., Matsuoka, M. & Ogumi, Z. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. *J. Power Sources* **150**, 27–31 (2005).
143. Mayedwa, N. *et al.* Green synthesis of nickel oxide, palladium and palladium oxide synthesized via *Aspalathus linearis* natural extracts: physical properties & mechanism of

- formation. *Appl. Surf. Sci.* **446**, 266–272 (2018).
144. Qin, L. *et al.* Enhanced methane conversion in chemical looping partial oxidation systems using a copper doping modification. *Appl. Catal. B Environ.* **235**, 143–149 (2018).
 145. Bozbag, S. E. *et al.* Direct Stepwise Oxidation of Methane to Methanol over Cu–SiO₂. *ACS Catal.* **8**, 5721–5731 (2018).
 146. Dobrzeniecka, A. & Kulesza, P. J. Electrocatalytic Activity toward Oxygen Reduction of RuS_xNy Catalysts Supported on Different Nanostructured Carbon Carriers. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**, M61–M66 (2013).
 147. Crudden, C. M., Sateesh, M. & Lewis, R. Mercaptopropyl-Modified Mesoporous Silica: A Remarkable Support for the Preparation of a Reusable, Heterogeneous Palladium Catalyst for Coupling Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10045–10050 (2005).
 148. Astruc, D., Lu, F. & Aranzues, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 7852–7872 (2005).
 149. Mager, N. *et al.* Functionalization of carbon xerogels for the preparation of palladium supported catalysts applied in sugar transformations. *Appl. Catal. B Environ.* **148–149**, 424–435 (2014).
 150. Huang, C., Zhu, M., Kang, L., Li, X. & Dai, B. Active carbon supported TiO₂–AuCl₃/AC catalyst with excellent stability for acetylene hydrochlorination reaction. *Chem. Eng. J.* **242**, 69–75 (2014).
 151. Ma, W., Kugler, E. L., Wright, J. & Dadyburjor, D. B. Mo–Fe Catalysts Supported on Activated Carbon for Synthesis of Liquid Fuels by the Fischer–Tropsch Process: Effect of Mo Addition on Reducibility, Activity, and Hydrocarbon Selectivity. *Energy & Fuels* **20**, 2299–2307 (2006).
 152. Xiong, H., Jewell, L. L. & Coville, N. J. Shaped Carbons As Supports for the Catalytic Conversion of Syngas to Clean Fuels. *ACS Catal.* **5**, 2640–2658 (2015).
 153. Díaz, J. A., Martínez-Fernández, M., Romero, A. & Valverde, J. L. Synthesis of carbon nanofibers supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch process. *Fuel* **111**, 422–429 (2013).
 154. Mahmood, N. *et al.* Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions. *Adv. Sci.* **5**, 1700464 (2018).

155. Sheng, W., Myint, M., Chen, J. G. & Yan, Y. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1509–1512 (2013).
156. Conway, B. E. & Jerkiewicz, G. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the ‘volcano curve’ for cathodic H₂ evolution kinetics. *Electrochim. Acta* **45**, 4075–4083 (2000).
157. Mahmood, J. *et al.* An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 441–446 (2017).
158. Xiao, P., Chen, W. & Wang, X. A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500985 (2015).
159. Hyun, M.-S. *et al.* Effect of NaBH₄ concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. *Catal. Today* **132**, 138–145 (2008).
160. Wu, J. *et al.* Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 1735–1746 (2008).
161. Yang, D. & Ying, Y. Applications of Raman Spectroscopy in Agricultural Products and Food Analysis: A Review. *Appl. Spectrosc. Rev.* **46**, 539–560 (2011).
162. Boyacı, I., Geniş, H., Guven, B., Tamer, U. & Alper, N. A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **43**, 1171–1176 (2012).
163. Yao, S., Li, G., Liu, C. & Xing, W. Enhanced catalytic performance of carbon supported palladium nanoparticles by in-situ synthesis for formic acid electrooxidation. *J. Power Sources* **284**, 355–360 (2015).
164. Geraldes, A. N. *et al.* Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. *Electrochim. Acta* **111**, 455–465 (2013).
165. Forde, M. M. *et al.* Methane oxidation using silica-supported N-bridged di-iron phthalocyanine catalyst. *J. Catal.* **290**, 177–185 (2012).
166. Gaca-Zajac, K. Z. *et al.* Investigation of IR and Raman spectra of species present in formaldehyde-water-methanol systems. *Vib. Spectrosc.* **97**, 44–54 (2018).
167. Arndt, S. *et al.* Mn–Na₂WO₄/SiO₂ as catalyst for the oxidative coupling of methane.

- What is really known? *Appl. Catal. A Gen.* **425–426**, 53–61 (2012).
168. Yoon, S. *et al.* Study on the unsteady state oxidative coupling of methane: effects of oxygen species from O₂, surface lattice oxygen, and CO₂ on the C₂₊ selectivity. *RSC Adv.* **10**, 35889–35897 (2020).
169. Leopard, D. W., Shaw, D. E. & Welsh, H. L. THE ν_{10} AND ν_{11} RAMAN BANDS OF GASEOUS ETHANE. *Can. J. Phys.* **44**, 2353–2362 (1966).
170. Tsuchida, E., Kanada, Y. & Tsukada, M. Density-functional study of liquid methanol. *Chem. Phys. Lett.* **311**, 236–240 (1999).
171. Gayles, J. N. & King, W. T. The infrared spectrum of propane. *Spectrochim. Acta* **21**, 543–557 (1965).
172. Neto, A. O. *et al.* In situ spectroscopy studies of ethanol oxidation reaction using a single fuel cell/ATR-FTIR setup. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 10585–10591 (2013).
173. Gómez Castaño, J. A., Fantoni, A. & Romano, R. M. Matrix-isolation FTIR study of carbon dioxide: Reinvestigation of the CO₂ dimer and CO₂···N₂ complex. *J. Mol. Struct.* **881**, 68–75 (2008).
174. Beden, B., Morin, M.-C., Hahn, F. & Lamy, C. “In situ” analysis by infrared reflectance spectroscopy of the adsorbed species resulting from the electrosorption of ethanol on platinum in acid medium. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **229**, 353–366 (1987).
175. Chuang, C.-C., Wu, W.-C., Huang, M.-C., Huang, I.-C. & Lin, J.-L. FTIR Study of Adsorption and Reactions of Methyl Formate on Powdered TiO₂. *J. Catal.* **185**, 423–434 (1999).
176. Xu, C., Liu, Y., Wang, J., Geng, H. & Qiu, H. Nanoporous PdCu alloy for formic acid electro-oxidation. *J. Power Sources* **199**, 124–131 (2012).
177. Du, W. *et al.* Palladium–Tin Alloyed Catalysts for the Ethanol Oxidation Reaction in an Alkaline Medium. *ACS Catal.* **2**, 287–297 (2012).
178. Winiwarter, A. *et al.* Towards an atomistic understanding of electrocatalytic partial hydrocarbon oxidation: propene on palladium. *Energy Environ. Sci.* **12**, 1055–1067 (2019).
179. Nguyen, A. T. N. & Shim, J. H. Facile one-step synthesis of Ir-Pd bimetallic alloy networks as efficient bifunctional catalysts for oxygen reduction and oxygen evolution

- reactions. *J. Electroanal. Chem.* **827**, 120–127 (2018).
180. Shi, D. *et al.* Preparation of bifunctional Au-Pd/TiO₂ catalysts and research on methanol liquid phase one-step oxidation to methyl formate. *Catal. Today* **316**, 206–213 (2018).
 181. Ayodele, O. B. Structure and reactivity of ZSM-5 supported oxalate ligand functionalized nano-Fe catalyst for low temperature direct methane conversion to methanol. *Energy Convers. Manag.* **126**, 537–547 (2016).
 182. Arnarson, L. *et al.* Fundamental limitation of electrocatalytic methane conversion to methanol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 11152–11159 (2018).
 183. Lim, S. *et al.* Combined experimental and density functional theory (DFT) studies on the catalyst design for the oxidative coupling of methane. *J. Catal.* **375**, 478–492 (2019).
 184. Enger, B. C. & Holmen, A. Nickel and Fischer-Tropsch Synthesis. *Catal. Rev.* **54**, 437–488 (2012).
 185. Simões, M., Baranton, S. & Coutanceau, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. *Appl. Catal. B Environ.* **93**, 354–362 (2010).
 186. Trombetta, F. *et al.* Effect of Ni proportion on the performance of proton exchange membrane fuel cells using PtNi/C electrocatalysts. *Ionics (Kiel)*. **20**, 381 (2014).
 187. Abdel Hameed, R. M. & El-Sherif, R. M. Microwave irradiated nickel nanoparticles on Vulcan XC-72R carbon black for methanol oxidation reaction in KOH solution. *Appl. Catal. B Environ.* **162**, 217–226 (2015).
 188. Guo, X. *et al.* Carbon Dioxide Methanation over Nickel-Based Catalysts Supported on Various Mesoporous Material. *Energy & Fuels* **32**, (2018).
 189. Amin, R. S., Abdel Hameed, R. M., El-Khatib, K. M. & Elsayed Youssef, M. Electrocatalytic activity of nanostructured Ni and Pd–Ni on Vulcan XC-72R carbon black for methanol oxidation in alkaline medium. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 2026–2041 (2014).
 190. Wang, Z.-B., Zuo, P.-J., Wang, G.-J., Du, C. & Yin, G.-P. Effect of Ni on PtRu/C Catalyst Performance for Ethanol Electrooxidation in Acidic Medium. *J. Phys. Chem. C - J PHYS CHEM C* **112**, (2008).
 191. Alsabet, M., Grden, M. & Jerkiewicz, G. Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 1: Formation of α -Ni(OH)₂ in Relation to the Polarization Potential,

- Polarization Time, and Temperature. *Electrocatalysis* **2**, 317–330 (2011).
192. Conway, B. E., Barnett, B., Angerstein-Kozłowska, H. & Tilak, B. V. A surface-electrochemical basis for the direct logarithmic growth law for initial stages of extension of anodic oxide films formed at noble metals. *J. Chem. Phys.* **93**, 8361–8373 (1990).
 193. Strmcnik, D. *et al.* Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption. *Nat. Chem.* **5**, 300–306 (2013).
 194. Strmcnik, D., Lopes, P. P., Genorio, B., Stamenkovic, V. R. & Markovic, N. M. Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials. *Nano Energy* **29**, 29–36 (2016).
 195. Ledezma-Yanez, I. *et al.* Interfacial water reorganization as a pH-dependent descriptor of the hydrogen evolution rate on platinum electrodes. *Nat. Energy* **2**, 17031 (2017).
 196. Nagami, G., Nishiyama, Y. & Nakamura, H. NEW APPROACH TO A ROTATING RING DISK ELECTRODE. **135**, 877–884 (1988).
 197. Assumpção, M. H. M. T. *et al.* Low tungsten content of nanostructured material supported on carbon for the degradation of phenol. *Appl. Catal. B Environ.* **142–143**, 479–486 (2013).
 198. Song, Y., Zhang, X., Yang, S., Wei, X. & Sun, Z. Electrocatalytic performance for methanol oxidation on nanoporous Pd/NiO composites prepared by one-step dealloying. *Fuel* **181**, 269–276 (2016).
 199. Ye, K.-H., Zhou, S.-A., Zhu, X.-C., Xu, C.-W. & Shen, P. K. Stability analysis of oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄) effect on Pd/C for methanol oxidation in alkaline medium. *Electrochim. Acta* **90**, 108–111 (2013).
 200. Shen, P. K., Xu, C., Zeng, R. & Liu, Y. Electro-oxidation of Methanol on NiO-Promoted Pt / C and Pd / C Catalysts. *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, A39–A42 (2006).
 201. Scarano, D., Bertarione, S., Spoto, G., Zecchina, A. & Otero Areán, C. FTIR spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide. *Thin Solid Films* **400**, 50–55 (2001).
 202. Wang, L.-K., Chen, G.-J., Han, G.-H., Guo, X.-Q. & Guo, T.-M. Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor. *Fluid Phase Equilib.* **207**, 143–154 (2003).
 203. Hamada, K. & Morishita, H. The Rotation-Vibrational Spectra and Structures of

- Methanol and Acetonitrile. *Spectrosc. Lett.* **13**, 15–29 (1980).
204. Christensen, P. & Linares, D. The Role of Adsorbed Formate and Oxygen in the Oxidation of Methanol at a Polycrystalline Pt Electrode in 0.1 M KOH: An In Situ Fourier Transform Infrared Study. *J. Phys. Chem. C - J PHYS CHEM C* **114**, (2009).
 205. López-Martín, Á., Caballero, A. & Colón, G. Photochemical methane partial oxidation to methanol assisted by H₂O₂. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **349**, 216–223 (2017).
 206. Sun, S. *et al.* Photoinduced composite of Pt decorated Ni(OH)₂ as strongly synergetic cocatalyst to boost H₂O activation for photocatalytic overall water splitting. *Appl. Catal. B Environ.* **243**, 253–261 (2019).
 207. Zhang, X. *et al.* RGO modified Ni doped FeOOH for enhanced electrochemical and photoelectrochemical water oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **436**, 974–980 (2018).
 208. Shang, X., Dong, B., Chai, Y.-M. & Liu, C.-G. In-situ electrochemical activation designed hybrid electrocatalysts for water electrolysis. *Sci. Bull.* **63**, 853–876 (2018).
 209. Singh, R. K. & Schechter, A. Electrochemical investigation of urea oxidation reaction on β Ni(OH)₂ and Ni/Ni(OH)₂. *Electrochim. Acta* **278**, 405–411 (2018).
 210. An, L. & Zhao, T. S. Transport phenomena in alkaline direct ethanol fuel cells for sustainable energy production. *J. Power Sources* **341**, 199–211 (2017).
 211. Hyam, R., Lee, J., Cho, E., Khim, J. & Lee, H. Synthesis of Copper Hydroxide and Oxide Nanostructures via Anodization Technique for Efficient Photocatalytic Application. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 8396–8400 (2012).
 212. Serov, A., Martinez, U., Falase, A. & Atanassov, P. Highly active PdCu catalysts for electrooxidation of 2-propanol. *Electrochem. commun.* **22**, 193–196 (2012).
 213. Yang, L. *et al.* Vertically oriented reduced graphene oxide supported dealloyed palladium–copper nanoparticles for methanol electrooxidation. *J. Power Sources* **278**, 725–732 (2015).
 214. Ji, C., Yin, S.-N., Sun, S. & Yang, S. An in situ mediator-free route to fabricate Cu₂O/g-C₃N₄ type-II heterojunctions for enhanced visible-light photocatalytic H₂ generation. *Appl. Surf. Sci.* **434**, 1224–1231 (2018).
 215. Duan, D., Liu, H., Wang, Q., Wang, Y. & Liu, S. Kinetics of sodium borohydride direct oxidation on carbon supported Cu-Ag bimetallic nanocatalysts. *Electrochim. Acta* **198**, 212–219 (2016).

216. Mayer, S. T. & Muller, R. H. An In Situ Raman Spectroscopy Study of the Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Media. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 426–434 (1992).
217. Heli, H., Jafarian, M., Mahjani, M. G. & Gobal, F. Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution. *Electrochim. Acta* **49**, 4999–5006 (2004).
218. Coleman, E. J., Chowdhury, M. H. & Co, A. C. Insights Into the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt/C and PtCu/C Catalysts. *ACS Catal.* **5**, 1245–1253 (2015).
219. Lee, B., Sakamoto, Y., Hirabayashi, D., Suzuki, K. & Hibino, T. Direct oxidation of methane to methanol over proton conductor/metal mixed catalysts. *J. Catal.* **271**, 195–200 (2010).
220. Mavrikakis, M., Hammer, B. & Nørskov, J. K. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2819–2822 (1998).
221. Kitchin, J. R., Nørskov, J. K., Barteau, M. A. & Chen, J. G. Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156801 (2004).
222. Kanazawa, Y. & Nukada, K. Vibrational Spectra of Methyl Ether. I. Assignment of the Spectra. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 612–618 (1962).
223. de Moura Souza, F. *et al.* Methane activation at low temperature in an acidic electrolyte using PdAu/C, PdCu/C, and PdTiO₂/C electrocatalysts for PEMFC. *Res. Chem. Intermed.* **46**, 2481–2496 (2020).
224. de Carmargo, V. F., Fontes, E. H., Nandenha, J., de Souza, R. F. B. & Neto, A. O. High activity of Pt–Rh supported on C–ITO for ethanol oxidation in alkaline medium. *Res. Chem. Intermed.* **46**, 1555–1570 (2020).
225. Christensen, P. A. & Linares-Moya, D. The Role of Adsorbed Formate and Oxygen in the Oxidation of Methanol at a Polycrystalline Pt Electrode in 0.1 M KOH: An In Situ Fourier Transform Infrared Study. *J. Phys. Chem. C* **114**, 1094–1101 (2010).
226. Noborikawa, J. *et al.* Palladium-Copper Electrocatalyst for Promotion of Oxidation of Formate and Ethanol in Alkaline Media. *Electrochim. Acta* **137**, 654–660 (2014).
227. Alayon, E. M. C., Nachtegaal, M., Bodi, A. & van Bokhoven, J. A. Reaction Conditions of Methane-to-Methanol Conversion Affect the Structure of Active Copper Sites. *ACS Catal.* **4**, 16–22 (2014).

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
