

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Desenvolvimento de catalisadores de Pd
modificados por Ag, Ru e Mo para atuar como
ânodo em células a combustível de etanol direto
em meio alcalino**

Development of Pd catalysts modified by Ag, Ru and Mo to act as anode in direct ethanol fuel cells in alkaline medium

Yonis Fornazier Filho

Tese de Doutorado em Química

Vitória, 2022

Yonis Fornazier Filho

**Desenvolvimento de catalisadores de Pd modificados por
Ag, Ru e Mo para atuar como ânodo em células a
combustível de etanol direto em meio alcalino**

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química
do Centro de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Espírito
Santo como requisito parcial
para obtenção do título de
Doutor em Química

Área de concentração: Química.

Linha de pesquisa:
Eletroquímica Aplicada.

Orientador:
Prof. Dr. Josimar
Ribeiro

Vitória, 2022

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

F727d Fornazier Filho, Yonis, 1971-
Desenvolvimento de catalisadores de Pd modificados por
Ag, Ru e Mo para atuar como ânodo em células a combustível de
etanol direto em meio alcalino / Yonis Fornazier Filho. - 2022.
126 f. : il.

Orientador: Josimar Ribeiro.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Eletrocatalise. 2. Células a combustível. 3. Reação de
oxidação do etanol. 4. Paládio. 5. Performance com economia. I.
Ribeiro, Josimar. II. Universidade Federal do Espírito Santo.
Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

**Desenvolvimento de catalisadores de Pd modificados por Ag, Ru e Mo
para atuar como ânodo em células a combustível de etanol direto em
meio alcalino**

Yonis Fornazier Filho

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada em 14/03/2022 por:

 Documento assinado digitalmente
JOSIMAR RIBEIRO
Data: 14/03/2022 09:14:15-0300
Verifique em <https://verificador.jfi.br>

Prof. Dr. Josimar Ribeiro¹
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador(a)

 Documento assinado digitalmente
JOSE RICARDO CEZAR SALGADO
Data: 14/03/2022 20:28:45-0300
Verifique em <https://verificador.jfi.br>

Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado¹
Universidade Federal da Integração Latino-Americana

 Documento assinado digitalmente
FLAVIO COLMATI JUNIOR
Data: 14/03/2022 09:19:14-0300
Verifique em <https://verificador.jfi.br>

Prof. Dr. Flavio Colmati Jr¹
Universidade Federal de Goiás

 Documento assinado digitalmente
MARCOS ANTONIO RIBEIRO
Data: 15/03/2022 09:35:48-0300
Verifique em <https://verificador.jfi.br>

Prof. Dr. Marcos Antonio Ribeiro¹
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof.(a) Dr.(a) Priscilla Paiva Luz¹
Universidade Federal do Espírito Santo

¹ O documento será assinado eletronicamente em conformidade com as normas prescritas na Portaria Normativa PRPPG/ UFES nº 08/2021.

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, março de 2022

Este documento foi assinado digitalmente por PRISCILLA PAIVA LUZ
Para verificar o original visite: <https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/378057?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
PRISCILLA PAIVA LUZ - SIAPE 1982885
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 15/03/2022 às 09:54

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/378057?tipoArquivo=O>

Dedico esse trabalho aos meus pais Lecy e Yonis por todo apoio e investimento em minha educação.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Josimar Ribeiro pela paciência, disponibilidade e pelos conhecimentos transmitidos;

As agências de fomento FAPES-Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (edital FAPES nº 515/2016 e FAPES/CAPES nº 08/2017-PROCAP-DOUTORADO); CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro que viabilizou o desenvolvimento desse projeto;

A minha irmã Alessandra por todo o incentivo dado durante o período de estudos.

Aos professores Flavio Colmati Jr, José Ricardo Cezar Salgado, Priscilla Paiva Luz e Marcos Antônio Ribeiro por se disponibilizarem a serem avaliadores da banca de defesa.

A aluna de IC Ana Carolyn Carvalho da Cruz pelas explicações sobre a utilização do potenciostato e pela preparação dos catalisadores;

A colega Maria Aparecida Queiroz Ribeiro pelas sugestões na discussão dos resultados;

Aos colegas do grupo de pesquisa em eletroquímica Maria Soprani, Tainá, Suely, Douglas, Patrícia, Alveriana, Lucas Destefani e Juliana pelo apoio e incentivo;

Ao aluno de IC Lucas por se disponibilizar a receber meus conhecimentos;

Aos colegas do laboratório de pesquisa em eletroquímica e eletroanalítica da Ufes, Vitor, Gabriel, Fernando Betim, Cissa, Leonardo e Ana por ajudarem na resolução de problemas inesperados no laboratório;

Ao colega Vadilson Malaquias dos Santos pela ajuda na apresentação do exame de qualificação;

Ao professor Rogério Faleiros (CCJE - Ufes) pelo socorro na preparação do exame de qualificação;

A professora Priscilla Paiva Luz pelo auxílio na discussão dos resultados, pelas sugestões no exame de qualificação e pela ajuda na produção dos artigos;

Aos professores Rafael Queiroz e Adilson Rodrigues (Ifes) pelas sugestões no exame de qualificação;

Ao pesquisador Rodrigo Vieira Rodrigues (USP) pelo auxílio na discussão de DRX e TG e pela ajuda na submissão do segundo artigo;

Ao professor Sergi Garcia-Segura da Universidade do Estado do Arizona (EUA) por colaborar na correção e na submissão do segundo artigo;

Ao professor José Ricardo Cezar Salgado (Unila) pelo auxílio nas análises de área BET e por colaborar na discussão eletroquímica para a submissão dos artigos;

Ao Laboratório de Caracterização e Dosagem de materiais (LACAR/LADEMA) da Unila pelas medidas de área BET;

Ao professor Rolando Pedicini (ITAE - Messina, Itália) pelo auxílio na discussão dos resultados eletroquímicos e por colaborar na produção dos artigos publicados;

Ao professor Kinglston Soares do Ifes Campus Vitória pelas medidas de TG;

Ao laboratório de instrumentação do núcleo de competências em química do petróleo (Ufes) pelas medidas de DRX e espectroscopia Raman (termo de cooperação nº. 5900.0112399.19.9);

Ao técnico Antônio Augusto Lopes Marins pela ajuda na discussão dos resultados de DRX e Raman;

Ao LPT/LMC (DFis - Ufes) pelas medidas de área BET;

Ao Luccar (Dep. de Morfologia - Ufes) pelas medidas de EDX/MEV;

A coordenação do PPGQUIM e aos secretários Alex e Michel pelo auxílio nas questões burocráticas;

Ao Carlão e ao Lorenzo por ajudar a resolver problemas inesperados nos equipamentos.

A todos que direta e indiretamente ajudaram na finalização deste trabalho;

Nossas vidas são definidas por momentos, principalmente aqueles que nos pegam de surpresa.

Bob Marley

Sumário

Resumo	12
Abstract	13
Lista de figuras	14
Lista de tabelas	16
Lista de símbolos	18
1. Introdução	20
1.1 Células a combustível	20
1.2 Catalisadores para ADEFCs	29
1.3 Métodos de síntese para catalisadores a base de Pd	32
1.4 Suporte para catalisadores	36
1.5 Mecanismos de catálise	38
1.6 Catalisadores de Pd modificados por Ru, Mo e Ag	39
1.7 Eficiência das células a combustível e polarização	48
2. Ferramentas de análise	51
2.1 Métodos físicos	51
2.2 Métodos eletroquímicos	51
2.2.1 Voltametria cíclica	51
2.2.2 Cronoamperometria	55
3. Objetivos	57
3.1 Objetivo geral	57
3.2 Objetivos específicos	57
4. Procedimento experimental	58
4.1 Materiais	58
4.2 Tratamento do suporte Carbono Vulcan XC72	59
4.3 Síntese dos catalisadores	59
4.4 Caracterização física dos catalisadores	61
4.4.1 Difratometria de raios X	61
4.4.2 Análise termogravimétrica	61
4.4.3 Área superficial BET	62
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios X.....	62
4.4.5 Espectroscopia Raman	63
4.5 Caracterização eletroquímica	63
4.5.1 Preparação do eletrodo de trabalho	63
4.5.2 Voltametria cíclica	63
4.5.3 Cronoamperometria	64
4.5.4 Voltametria de CO-stripping.....	64
4.5.5 Cálculo da área eletricamente ativa	64
4.5.6 Testes de estabilidade	64

5. Resultados e discussão	66
5.1 Tratamento do Carbono Vulcan XC72	66
5.2 Caracterização física dos catalisadores	66
5.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X.....	66
5.2.2 Análise termogravimétrica	67
5.2.3 Área superficial BET	70
5.2.4 Padrões de Difração de Raios X	71
5.2.5 Espectroscopia Raman	75
5.3 Resultados eletroquímicos	76
5.3.1 Voltametria cíclica em meio alcalino	76
5.3.2 Voltametria cíclica em etanol/KOH	81
5.3.3 Cronoamperometria	84
5.3.4 Voltametria de CO-stripping	87
5.3.5 Área eletricamente ativa	92
5.3.6 Testes de estabilidade	94
6 Comparação entre os resultados e perspectivas futuras	97
7 Conclusões	101
8 Sugestões para futuros trabalhos	102
9 Referências bibliográficas	103
Anexos	119

Resumo

Catalisadores de Pd modificados por Ag, Ru e Mo foram produzidos pela técnica da decomposição térmica dos precursores poliméricos para estudos de suas propriedades catalíticas na reação de oxidação do etanol (ROE) em meio alcalino para células a combustível. Para esse fim, utilizou-se carbono Vulcan XC72 como suporte, sendo sintetizados os catalisadores Pd/C, Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ag₄₀/C. Foram observados bons rendimentos experimentais (Pd/C, Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ru₄₀/C = 97,1, 90,2, 97,9, 98,0, 98,6 e 96,5% respectivamente) e um aumento na área superficial com adição dos metais (Pd/C, Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ru₄₀/C = 27,5, 100, 47,2, 38,9, 84,8 e 103,6 m²/g respectivamente). Os resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman apresentaram formação de PdO para o catalisador Pd/C e RuO₂ para o catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C, fato não observado para os outros catalisadores. Também foram observados deslocamentos no pico de difração para Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ag₄₀/C, sugerindo a formação de ligas nesses catalisadores. As atividades eletroquímicas foram investigadas em meio alcalino, sendo observado um aumento da área eletricamente ativa quando os metais foram combinados com Pd e com os catalisadores modificados por Ag tendo os maiores valores (Pd/C, Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ru₄₀/C = 2,36, 4,63, 4,24, 3,04, 7,62 e 11,5 m²/g respectivamente). Nos testes de voltametria cíclica para a ROE em meio alcalino, os catalisadores Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C apresentaram potenciais de início mais negativos (-0,69 e -0,68 V respectivamente), sugerido que o início da reação foi facilitado nesses catalisadores e os catalisadores Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ag₄₀/C maiores densidades de corrente no pico de oxidação (44,7 e 64,8 mA cm⁻² respectivamente). Nos testes de cronoamperometria foi observado que o catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C apresentou a menor susceptibilidade ao envenenamento devido ao mecanismo bifuncional promovido pela presença de RuO₂, seguidos pelos catalisadores PdAg/C, devido ao mecanismo do efeito eletrônico (mecanismo intrínscico). A partir dos resultados de voltametria de CO-Stripping, no qual os catalisadores Pd₆₀Ag₄₀/C e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C mostraram ter uma maior capacidade de remover os intermediários de CO dos sítios ativos de Pd na ROE e testes de estabilidade, no qual o catalisador Pd₆₀Ag₄₀/C apresentou maiores valores de densidade de corrente após aproximadamente 600 minutos de reação (132 mA cm⁻²) e também pelo fato desses catalisadores terem apresentado maior economia (Pd₆₀Ag₄₀/C ~ 36,65% e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C ~ 64,1 %) na quantidade de Pd (um metal nobre e caro), conclui-se que esses catalisadores podem ser considerados os mais viáveis para aplicações comerciais como ânodo na ROE em meio alcalino, sendo sugerido mais testes para a investigação de suas propriedades.

Abstract

Pd catalysts modified by Ag, Ru and Mo were produced by the thermal decomposition of polymeric precursor method to study their catalytic properties to ethanol oxidation reaction (EOR) in alkaline medium for fuel cells. Vulcan XC72 carbon was used as support, and the catalysts Pd/C, Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C, and Pd₆₀Ag₄₀/C were synthesized. Good experimental yields (Pd/C, Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ru₄₀/C = 97.1, 90.2, 97.9, 98.0, 98.6 e 96.5% respectively) and an increase in superficial area with addition of the metals were achieved (Pd/C, Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ru₄₀/C = 27.5, 100, 47.2, 38.9, 84.8 e 103.6 m²/g respectively). The X-ray diffraction and Raman spectroscopy results, showed formation of PdO for the Pd/C catalyst and RuO₂ for the Pd₆₀Ru₄₀/C catalyst, a fact not observed for the other catalysts. Diffraction peak shifts were also observed for Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C and Pd₆₀Ag₄₀/C, suggesting the formation of alloys in these catalysts. The electrochemical activities were investigated in alkaline medium, and an increase in the electrically active area was observed when the metals were combined with Pd and with the Ag-modified catalysts having the highest values (Pd/C, Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ru₄₀/C = 2.36, 4.63, 4.24, 3.04, 7.62 e 11.5 m²/g respectively). In the cyclic voltammetry tests for EOR in alkaline medium, the catalysts Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, and Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C showed more negative onset potentials (-0.69 e -0.68 V respectively), suggesting that the initiation of the reaction was facilitated in these catalysts and the catalysts Pd₈₀Ag₂₀/C and Pd₆₀Ag₄₀/C had higher current densities at the oxidation peak (44.7 e 64.8 mA cm⁻² respectively). In the chronoamperometry tests it was observed that the Pd₆₀Ru₄₀/C catalyst showed the lowest susceptibility to poisoning due to the bifunctional mechanism promoted by the presence of RuO₂, followed by the PdAg/C catalysts, due to the electronic effect mechanism (intrinsic mechanism). From the CO-Stripping voltammetry results, in which the Pd₆₀Ag₄₀/C and Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C catalysts showed a higher ability to remove CO intermediates from Pd active sites in EOR and stability tests, in which the catalyst Pd₆₀Ag₄₀/C had the highest values of current density after approximately 600 minutes of reaction (132 mA cm⁻²) and also because these catalysts have shown greater savings in the amount (Pd₆₀Ag₄₀/C ~ 36.65% e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C ~ 64.1 %) of Pd (a noble and expensive metal), it is concluded that these catalysts can be considered the most viable for commercial applications as anode in EOR in alkaline medium, being suggested more tests to investigate their properties.

Lista de Figuras

Figura	Título	Página
1	Esquema básico de uma célula a combustível de H_2/O_2	22
2	Célula a combustível e estação de testes	22
3	Representação da reação dos precursores poliméricos para a formação da resina metálica	35
4	Esquema do mecanismo bifuncional	38
5	Esquema de gráfico de potencial em função da densidade de corrente para células a combustível	49
6	Variação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica	52
7	Voltamograma esquemático obtido pela técnica de voltametria cíclica	53
8	Célula eletroquímica utilizada em voltametria cíclica	54
9	Representação básica dos princípios de cronoamperometria	55
10	Curva da análise termogravimétrica de um catalisador eletroquímico a base de Pd	68
11	Padrão de difração de raios X para os catalisadores	71
12	Espectros Raman para catalisadores	76
13	Voltamogramas cíclicos do catalisador Pd/C em eletrólito suporte KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	78
14	Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PdRu/C e PdRuMo/C em eletrólito suporte KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	78
15	Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PdAg/C em eletrólito suporte KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	79
16	Voltamogramas cíclicos dos catalisadores em eletrólito suporte KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ /etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	82

17	Curvas cronoamperométricas dos catalisadores	85
18	CO-Stripping dos catalisadores em eletrólito suporte KOH 1,0 mol L ⁻¹	89
19	Teste de estabilidade para os catalisadores em eletrólito suporte KOH 1,0 mol L ⁻¹ /etanol 1,0 mol L ⁻¹	94

Lista de Tabelas

Tabela	Título	Página
1	Análise comparativa de diferentes sistemas de geração de energia	21
2	Tipos de célula a combustível	24
3	Densidades de energia teóricas, potenciais e eficiências teóricas para alguns combustíveis	27
4	Resumo dos principais catalisadores à base de Pd	30
5	Principais métodos de sínteses de catalisadores a base de Pd	32
6	Estado da arte nos estudos dos catalisadores a base de Pd modificados por Ru, Mo e Ag .	41
7	Materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho	58
8	Quantidades de reagentes utilizados para a síntese de cada catalisador	60
9	Composições atômicas obtidas por EDX	67
10	Composições obtidas por EDX, rendimentos das reações, áreas de superfície BET e dados das análises termogravimétricas para os catalisadores	69
11	Parâmetros de rede e tamanhos de cristalito dos catalisadores obtidos por difração de raios X	74

12	Dados eletroquímicos calculados por VC e CA	
13	Dados eletroquímicos obtidos por voltametria de CO-Stripping	90
14	Área eletricamente ativa dos catalisadores, calculadas a partir da área do pico de redução de PdO	92
15	Densidades de corrente aproximadas para o pico de oxidação da voltametria cíclica do ciclo 100 ao 500 para os catalisadores	95
16	Comparação entre os resultados obtidos para os catalisadores em relação ao Pd/C	98
17	Vantagens e desvantagens observadas para os catalisadores estudados nesse trabalho	100
18	Resumo das principais características e diferenças entre os catalisadores avaliados neste trabalho	100

Lista de Símbolos

Sigla ou símbolo	Significado
DAFC	<i>Direct alcohol fuel cells</i> - células a combustível de álcool direto
DEFC	<i>Direct ethanol fuel cells</i> - células a combustível de etanol direto
PEMFC	<i>Polymer electrolyte membrane fuel cells</i> - Células a combustível de membranas poliméricas
AEMFC	<i>Alkaline ethanol membranes fuel cells</i> - células a combustível de membranas alcalinas
Cvulcan XC72	Negro de fumo (carbono black) - carbono Vulcan XC72
ROE	Reação de oxidação do etanol
DRX	Difratometria de raios X
EDX	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TG	Análise termogravimétrica ou termogravimetria
VC	Voltametria cíclica
CA	Cronoamperometria
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
j	Densidade de corrente
E_{cat}	Potencial catódico
E_{anodic}	Potencial anódico
$E_{início}$	Potencial de início da ROE

E_{ox}	Potencial de oxidação
AEA	Área eletricamente ativa
AS	Área de superfície
Q	Carga de redução do PdO
E_i	Potencial de início
δ	Taxa de envenenamento
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i> Membrana eletroquimicamente ativa
P	Densidade de potência
D	Tamanho de cristalito
a	Parâmetro de rede
ΔH_r	Variação da entalpia da reação
ΔG_r	Variação da energia livre de Gibbs da reação
E^o	Potencial da célula
EG	Etilenoglicol
AC	Ácido cítrico
DFT	<i>Density Functional Theory</i> - Teoria do funcional da densidade

1. Introdução

1.1 Células a combustível

No século XX, a produção de energia foi dominada pelo uso de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), que representava no início do século XXI cerca de 80% de toda energia consumida no mundo.¹ Devido ao crescente debate sobre o uso de combustíveis fósseis e as mudanças climáticas globais, novas tecnologias na geração, armazenamento e transformação de energia são estudadas pela comunidade científica. As células a combustível são células eletroquímicas que têm obtido grande destaque no cenário mundial como uma fonte de geração de energia pois convertem energia química diretamente em energia elétrica com alta eficiência teórica e que podem ser compatíveis com combustíveis renováveis como o etanol.¹⁻⁶

Células eletroquímicas são constituídas por dois eletrodos (condutores eletrônicos) e um eletrólito (condutor iônico). Em um dos eletrodos (ânodo) ocorre uma reação de oxidação, enquanto no outro (cátodo) ocorre a reação de redução. O eletrólito participa no processo global fundamentalmente no transporte da carga iônica no interior do sistema.

A célula a combustível como sistema de geração de energia foi inventada por Sir William Grove por volta de 1843.⁷ Como na época havia fontes geradoras de energia muito abundantes para combustíveis fósseis, não houve interesse no desenvolvimento comercial de células a combustível. No século XX, com a popularização da conversão de energia química em energia elétrica e mais interesse por questões ambientais, houve um maior interesse no estudo e desenvolvimento de células a combustível.^{7,8}

Células a combustível são dispositivos que podem gerar energia diretamente e espontaneamente por oxidação do combustível fornecido. São células galvânicas nas quais a energia livre de Gibbs (ΔG) é convertida em trabalho elétrico e energia térmica por meio de reações de oxirredução. Ao contrário das baterias, as células a combustível não são limitadas pela quantidade de reagente disponível.^{7,8} Elas não produzem grande quantidade de gases do efeito estufa e outros poluentes durante a operação e têm maior eficiência teórica (sem limitação do ciclo de Carnot) e menor custo de manutenção em relação aos motores de combustão interna.^{7,9}

A Tabela 1 apresenta a comparação de diferentes sistemas de geração de energia em relação à capacidade, eficiência e custo médio de manutenção com as células a combustível, onde é possível observar que esses dispositivos têm uma excelente eficiência e um baixo custo de manutenção, comparado com os outros sistemas geradores de energia.

**Tabela 1. Análise comparativa de diferentes sistemas de geração de energia.¹⁰
(adaptado)**

Sistema de geração de energia	Capacidade teórica de alcance	Eficiência (%)	Custo médio (US\$/kW)	Custo médio de manutenção (US\$/kW)
Motor a diesel	500 kW - 5 MW	~ 35	200 - 350	0,005 - 0,015
Gerador de turbina	500 kW - 25 MW	29 - 42	450 - 870	0,005 - 0,0065
Células fotovoltaicas	1 kW - 1 MW	6 -19	6600	0,001 - 0,004
Energia eólica	1kW -1 MW	25	1000	0,01
Célula a combustível	200 kW - 2 MW	40 - 60	1500 - 3000	0,0019 - 0,0053

Teoricamente, em uma célula a combustível é possível gerar energia de forma contínua, enquanto há fornecimento de combustível. A estrutura básica de uma célula a combustível é formada por dois eletrodos porosos, cujo a composição varia de acordo com o tipo de célula, separados por um eletrólito e conectados por meio de um circuito externo. O combustível, que é fornecido pelo ânodo (sendo introduzido no compartimento anódico), passa por uma membrana e em contato com o gás oxidante, que é fornecido pelo cátodo, será oxidado por uma reação eletroquímica, ocorrendo a conversão de energia. A Figura 1 apresenta um esquema básico de uma célula a combustível de H₂ e O₂ gasosos e a Figura 2 uma célula a combustível e uma estação geradora de gases utilizada em laboratórios acadêmicos.

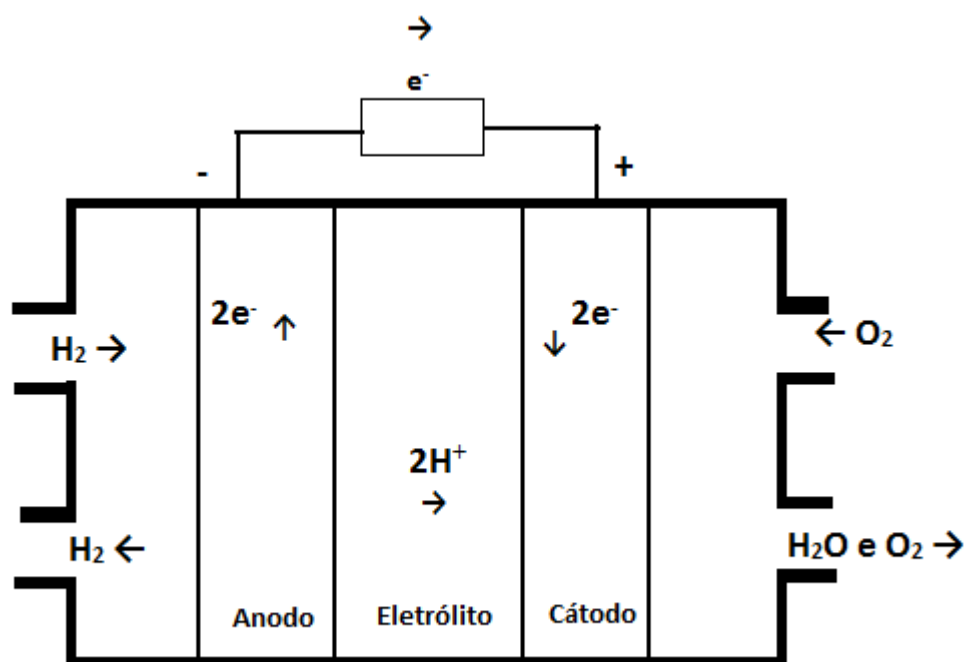


Figura 1. Esquema básico de uma célula a combustível de H₂/O₂.

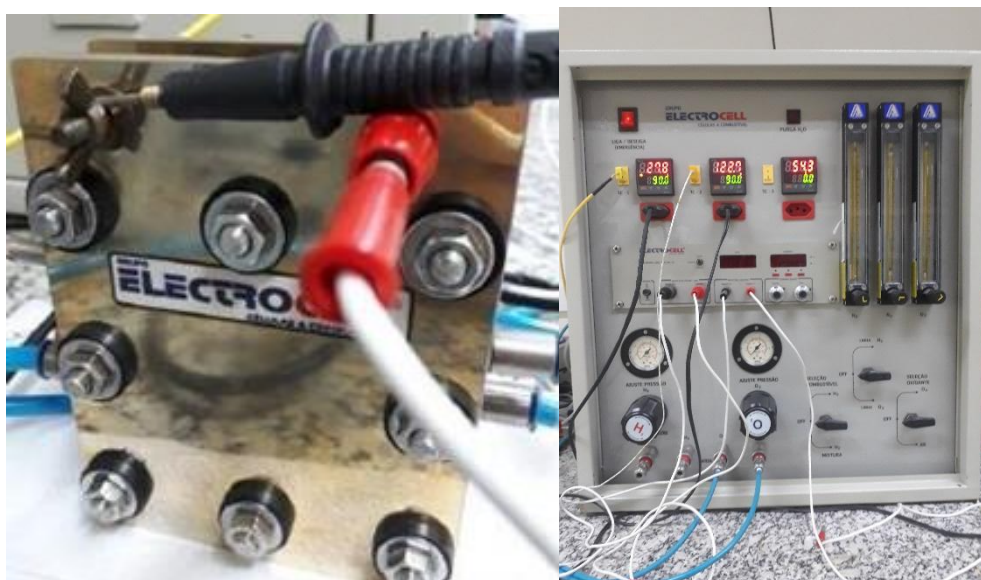
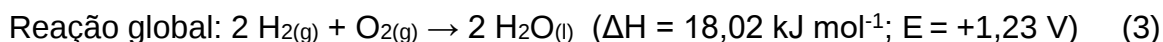
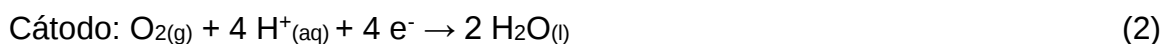


Figura 2. Célula a combustível e uma estação de testes

Por meio da estrutura porosa do ânodo, o H₂ gasoso entra na célula, dissolvendo-se no eletrólito. A reação de oxidação do H₂ ocorre nos sítios ativos da superfície do eletrodo com a liberação de elétrons e a formação de prótons (H⁺). Por meio do circuito externo, os elétrons que são liberados na reação de oxidação alcançam o cátodo, onde participam da reação de redução do gás O₂. Após serem transportados para o cátodo, os prótons reagem, formando água. As reações que ocorrem nesse tipo de célula, em meio ácido, são apresentadas nas equações 1, 2 e 3.⁹



Existem diversos tipos de células a combustível, que geralmente são classificadas pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação. A Tabela 2 apresenta os tipos de célula a combustível mais relatados na literatura.

Dentre as células a combustível de baixa temperatura as PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* - célula combustível de eletrólito polimérico) têm obtido bons resultados para o H₂ como combustível.^{2,3,9} Entretanto, o transporte e utilização do gás H₂ como combustível é limitado pelas suas propriedades físicas (pelo fato de ser um gás) e questões de segurança (inflamabilidade e a formação de misturas explosivas com ar).^{3,9}

Tabela 2. Tipos de célula a combustível⁶. (adaptado)

Tipo	Eletrólito	Transportador de carga	Combustível	Temperatura de operação (°C)
PEMFC	Nafion [®]	H ₃ O ⁺	H ₂ , metanol, etanol, glicerol	60-180
AMEFC	KOH	OH ⁻	H ₂ , Etanol	60-70
PAFC	H ₃ PO ₄ em SiC	H ₃ O ⁺	H ₂	160-220
MOFC	Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃ fundido líquido em LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	CH ₄	600-800
SOFC	Cerâmicas, óxidos sólidos (ZrO ₂ e Y ₂ O ₃)	O ²⁻	CH ₄	800-1000
Microbianas	Membrana polimérica de troca iônica	H ₃ O ⁺	Glicose	20-60
Enzimática	Membranas poliméricas de troca iônica	H ₃ O ⁺	Glicose	20-40
DCFC	Carbonato fundido	O ²⁻	Carbono	600-1000

DBFC	Nafion®	Na ⁺	NaBH ₄	20-85
DFCA	Nafion®	H ₃ O ⁺	Ácido Fórmico	30-60

O transporte de H₂ é muito caro e poucas estações de armazenamento de H₂ foram construídas até agora, sendo a sua maioria na Europa e os EUA.⁹ Embora mais estações de abastecimento de combustível sejam planejadas, a implementação da infraestrutura necessita de um enorme investimento de capital. Gás comprimido de hidrogênio (GCH₂) em tanques pressurizados (3,5x10⁷ ou 7,0x10⁷ Pa para aplicações móveis e 1,2x10⁷ Pa para aplicações estacionárias) é atualmente considerado como a única opção prática.⁹ É o método mais simples, que não requer infraestrutura sofisticada, mas a densidade energética do sistema é baixa, e há riscos de segurança associados à alta pressão e extrema inflamabilidade do gás H₂.

O gás H₂ pode ser armazenado em forma de líquido em tanques criogênicos, sendo que este método tem uma densidade energética mais elevada do que GCH₂, mas, a liquefação de gás H₂ requer alta energia.^{2,9} O gás H₂ pode ser armazenado de forma reversível em hidretos metálicos ou hidretos complexos como por exemplo, boroidridos metálicos, mas uma boa cinética de libertação de hidrogênio e reversibilidade estão inversamente correlacionados com a capacidade de armazenamento.^{2,9}

Para tentar superar essas barreiras, as células a combustível de álcool direto (*Direct Alcohol Fuel Cell* - DAFC) estão substituindo o hidrogênio por combustíveis líquidos, geralmente álcoois de baixo peso molecular como metanol e etanol, para aplicações móveis (celulares, notebooks, bicicletas elétricas, motocicletas e automóveis).⁹

O metanol é um álcool que apresenta um bom rendimento para a formação de CO₂ e H₂O e boa densidade energética (~ 305 Wh/L em solução 2 mol L⁻¹) para a reação, mas é um líquido bastante tóxico para células a combustível de uso comercial, pois sua inalação pode causar sérios danos ao sistema nervoso.⁹

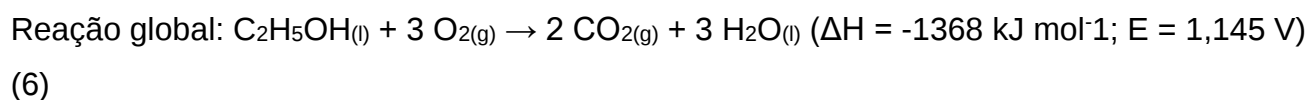
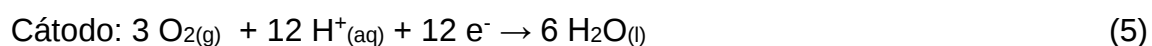
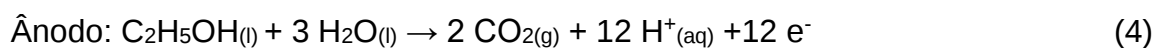
As células a combustível de etanol direto (DEFC - *Direct Ethanol Fuel Cells*) tem sido foco de muitas pesquisas pelo fato de o etanol ser um combustível de baixa toxicidade, possuir maior densidade energética em relação ao metanol ($\sim 915 \text{ Wh/L}$ em solução 3 mol L^{-1} para a conversão total em CO_2 e H_2O)⁹ e poder ser produzido a partir de diversas fontes renováveis, além do fato de diversos países como o Brasil já possuírem infraestrutura para a produção e distribuição de etanol. São dispositivos que alcançam alta eficiência teórica, possibilitam a utilização de biocombustíveis em substituição a combustíveis fósseis e possuem emissões de poluentes praticamente nulas.

Contudo, no atual estágio de desenvolvimento, as *DEFCs* ainda possuem um baixo desempenho para uso comercial.¹¹⁻¹³ A Tabela 3 apresenta as propriedades dos principais combustíveis, comparando a eficiência do etanol em relação a outros combustíveis.

Tabela 3. Densidades de energia teóricas, potenciais e eficiências teóricas para alguns combustíveis.⁹ (adaptado)

Combustível	Produtos	Número de elétrons	E° (V)	Densidade de energia (Wh L ⁻¹)	Eficiência (%)
H ₂ líquido	H ₂ O	2	1,23	2350	83
H ₂ gás	H ₂ O	2	1,23	1300	83
Metanol	CO ₂ + H ₂ O	8	1,17	5897 (puro) 305 (2 mol L ⁻¹)	96,7
Etanol	CO ₂ + H ₂ O	12	1,14	6307 (puro) 915 (3 mol L ⁻¹)	97
Etanol	C ₂ H ₄ O	2	0,95	872 (puro) 109 (3 mol L ⁻¹)	89,1

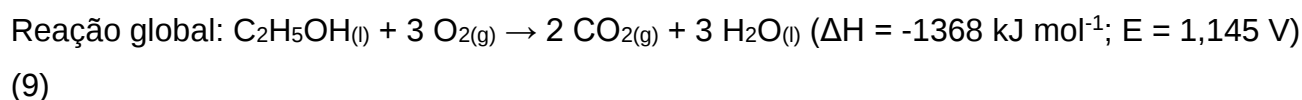
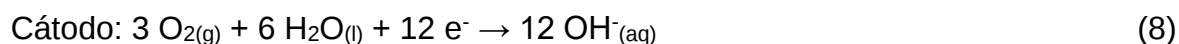
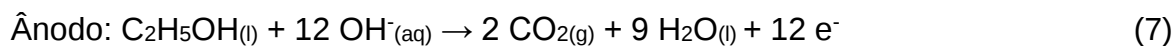
Uma célula a combustível ideal a que utiliza etanol, produziria, em meio ácido, as reações representadas nas equações 4, 5 e 6.⁹



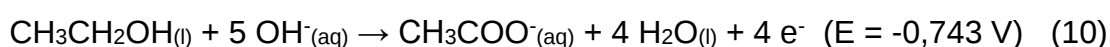
Em uma reação de oxidação completa de etanol a CO₂ em meio ácido, cada molécula de etanol libera 12 elétrons (sendo a quantidade de CO₂ muito menor em relação aos combustíveis fósseis).⁹ A solução de etanol é injetada no ânodo e o etanol é oxidado a CO₂, com a produção de prótons e elétrons, que são transportados para o cátodo, onde ocorre a redução do oxigênio, que forma água e calor.⁹ Contudo, o rompimento da ligação C-C demanda um elevado contingente energético ($E = 347 \text{ kJ mol}^{-1}$) para de fato ocorrer, dificultando assim a oxidação completa. Como consequência, há a formação de diferentes intermediários como acetaldeído e ácido acético, os quais interferem substancialmente no rendimento global do processo eletroquímico.⁹

Com o objetivo de aumentar a eficiência da reação de oxidação do etanol (ROE) é necessário a utilização de catalisadores, nos quais os mais empregados são os catalisadores à base de metais nobres como Pt. Contudo, Pt é um material de alto custo e pouco abundante na natureza e umas das maneiras de tentar solucionar esse problema é combinando Pt com outros metais menos nobres como Sn, Ru, In, Ga, Sb, Ta, Pb e Tl.^{14,15}

Devido aos avanços na obtenção de membranas poliméricas de troca iônica, o interesse no estudo de catalisadores em meio alcalino tem aumentado, pois a cinética das reações de oxirredução é aumentada em pHs elevados, possibilitando o uso de catalisadores menos nobres que Pt. Em meio alcalino, o transporte iônico é realizado contra a direção do fluxo de etanol, aumentando a velocidade de redução do oxigênio, o que aumenta o desempenho da célula.¹⁵⁻¹⁷ Em meio alcalino, as reações estão representadas pelas equações 7, 8 e 9, as quais ocorrem em uma célula a combustível alcalina de etanol direto (*alkaline direct ethanol fuel cells* - ADEFC).



Uma reação completa em uma ADEFC) (Eq. 9) tem um excelente rendimento teórico, pois a reação completa produz 12 elétrons, facilitada pelo pH elevado. Porém, a oxidação do etanol dificilmente ocorre de maneira direta, mas em múltiplas etapas, nas quais produtos intermediários são formados. As reações intermediárias envolvem a formação de 2 a 4 elétrons e limitam a obtenção de maiores densidades de corrente em células a combustível.¹⁸ Uma reação que pode ocorrer é da formação de íon acetato e está representada na equação 10.⁹



Conforme a reação se processa na superfície do catalisador, acetato é formado bloqueando os sítios ativos e caso não sejam removidos da superfície, podem acarretar na queda do desempenho da célula porque impedem a continuidade do processo de transferência de elétrons. Isso ocorre porque na fase inicial da catálise a taxa de oxidação é determinada pela adsorção. Já na fase de equilíbrio, é controlada pela remoção dos produtos adsorvidos.¹⁹ Assim como em meio ácido, a seletividade e eficiência da reação também dependem dos catalisadores utilizados.

1.2 Catalisadores para ADEFCs

Catalisadores a base de Pt podem ativar a ROE em condições ambiente, mas este processo gera CO, que combina fortemente com a Pt, bloqueando seus sítios ativos para a oxidação de novas moléculas de etanol.¹⁷ Nesse contexto, a proposta de substituição de Pt por catalisadores à base de Pd para reações em meio alcalino mostrou-se promissora para diminuir o envenenamento, e foi observado que catalisadores bimetálicos e trimetálicos, como Pd-M ou Pd-M₁M₂ (M, M₁ ou M₂ = Ru, Au, Ag, Sn, Cu, Ni, W, Rh, Bi, Nb, Zr, Ce e Mo), suportados em diferentes matrizes, visam diminuir a quantidade de metal nobre necessária e aumentar a atividade catalítica, minimizando o envenenamento na ROE.^{16,20-41}

A Tabela 4 apresenta um breve resumo dos principais catalisadores à base de Pd relatados na literatura para ROE e os resultados observados com a adição de diversos metais em comparação aos catalisadores com apenas Pd.

Conforme apresentado na Tabela 4, é comum encontrar na literatura trabalhos relatando catalisadores bimetálicos à base de Pd para células a combustível de etanol direto em meio alcalino. No entanto, o número de trabalhos relacionados aos catalisadores ternários ainda é considerado baixo.

Tabela 4. Resumo dos principais catalisadores à base de Pd para ROE

Catalisador	Resultados Observados	Referência
PdAu, PdPt, and PdPtAu	A adição de metais diminuiu o grau de envenenamento e aumentou a densidade de corrente em 4 vezes em comparação com Pd	25
PdBi	A adição de uma pequena proporção de Bi melhorou a atividade catalítica 2 vezes mais do que no Pd/C.	26
PdSn	A adição de 14% de Sn mostrou densidades de corrente maiores do que Pd	27
PdAg	A adição de 21% Ag melhorou a atividade catalítica do Pd	28
PdNi, PdSn and PdNiSn	O potencial de início foi alterado para valores mais negativos após a adição de metais, melhorando a atividade eletroquímica	16
PdNi	Pd₄₀Ni₆₀ apresentou o melhor desempenho para ROE em ambiente alcalino	29
PdCu	Pd₇₃Cu₂₇ mostrou melhor desempenho e maior tolerância ao envenenamento por CO	30

PdNb	Pd₁Nb₁ exibiu um potencial de início mais negativo em comparação com outras proporções de PdNb e Pd	41
PdAu	Pd₃Au apresentou melhor atividade catalítica em relação ao Pd	31
	A incorporação de Ru ao Pd resultou em uma densidade de corrente 4 vezes maior	32
PdRu	A relação Pd₃Ru aumentou a densidade de potência em quase o dobro	33
	Pd₁₂Ru/C mostrou melhor atividade catalítica do que o PtRu/C comercial	20
PdMo	Pd₃Mo/C apresentou excelente atividade catalítica, alta durabilidade e estabilidade	35

1.3. Métodos de síntese para catalisadores a base de Pd

Tem sido relatado que o método de síntese de catalisadores a base de Pd desempenha um papel essencial na morfologia do catalisador e afeta significativamente o desempenho catalítico, sendo que método utilizado pode alterar a forma de dispersão e o tamanho das partículas, a estrutura cristalina e a estrutura da ligação, entre outros fatores.^{42,43}

A Tabela 5 apresenta um breve resumo dos métodos de síntese mais frequentemente observados na literatura, os seus princípios básicos, bem como as suas vantagens e desvantagens.

Tabela 5. Principais métodos de sínteses de catalisadores a base de Pd

Método	Princípio	Vantagens	Desvantagens	Referência
Impregnação-redução	Redução dos sais em pH alcalino e etilenoglicol	Baixo custo e reação rápida	Dificuldade de manter o pH em ~ 12	16
Impregnação modificada (método do borohidreto de sódio)	Impregnação dos sais em pH ácido e citrato com excesso de NaBH ₄	Baixo custo e rotas de reações rápidas	Prejudicial para o ser humano e o meio ambiente	20
Hidrotérmico	Redução e polimerização em presença de etilenoglicol e citrato em pH alcalino	Materiais de baixo custo e de fácil manipulação	Longo tempo de reação e rígido controle de temperatura	36
Decomposição térmica dos precursores poliméricos (método Pechini)	Esterificação, polimerização e calcinação dos sais precursores a partir de etilenoglicol e ácido cítrico	Fácil manipulação, baixo custo e insensível a presença de água	Forma partículas grandes e geralmente aglomeradas	44

Hidrogênio	Redução dos sais dos metais utilizando hidrogênio como agente redutor	Método simples, barato, rápido e limpo	Inflamável, explosivo e o hidrogênio é um gás de transporte caro e difícil	45
Ácido ascórbico	O ácido ascorbico é utilizado para reduzir os sais metálicos em temperaturas de 80°C	De fácil aplicação e baixa toxicidade	Sensível ao calor e a luz	46
Poliol	Redução dos metais por poliálcoois como etilenoglicol e posterior tratamento térmico	Baixo custo e toxicidade	Forma partículas grandes e geralmente aglomeradas	47

Utilizado como um dos reagentes para redução mais comuns, o gás H_2 é barato, limpo e relativamente simples de utilizar. No entanto, considerando a natureza do gás H_2 , existe um certo grau de risco operacional. Ramanathan e colaboradores⁴⁸ sintetizaram catalisadores Pd_3Ni/C por co-precipitação a partir de uma mistura de $Pd(NO_3)_2$ e $Ni(NO_3)_2$ em solução aquosa. Hidróxidos de Pd e Ni foram formados pela adição lenta de NaOH em solução e gás H_2 foi borbulhado como agente redutor sendo que os resultados eletroquímicos observados para o catalisador PdNi foram superiores ao Pd. Wang e colaboradores⁴⁹ utilizaram a mesma técnica para preparar ligas de PdCu através da reação de redução de hidrogênio e observaram que os catalisadores de Pd modificados por Cu apresentaram melhor desempenho que o catalisador com apenas Pd.

O boridreto de sódio ($NaBH_4$) como agente redutor é frequentemente usado em reações de fase aquosa com as vantagens de baixo custo e uma reação rápida. Geralmente, não são necessárias altas temperaturas e pressão e, portanto, o consumo de energia da preparação é relativamente baixo. Yang e colaboradores⁵⁰ sintetizaram três tipos de catalisadores PdZn utilizando o $NaBH_4$ como agente redutor. Através de tratamento

térmico sob uma atmosfera de 0,1 MPa com Ar, ligas de PdZn desordenadas se transformaram em ligas de PdZn ordenadas, e as atividades eletroquímicas de PdZn ordenado foram marcadamente maiores do que aqueles de PdZn desordenado. Fernández e colaboradores⁵¹ prepararam catalisadores PdCoAu com suporte de carbono preparado por um método de microemulsão reversa utilizando dioctilsulfosuccinato de sódio como surfactante, heptano como a fase oleosa e NaBH₄ como redutor e observaram que os catalisadores apresentaram melhores atividades catalíticas que catalisadores similares produzidos por outras técnicas.

O ácido ascórbico é outro redutor amplamente utilizado na preparação de ligas de PdM e é frequentemente aplicado em reações solvotérmicas.⁴⁶ Além disso, Huang e colaboradores⁵² descobriram que o ácido ascórbico não só atua como agente redutor, mas também funciona como um ácido fraco para remover heteroátomos obtendo assim catalisadores com defeitos abundantes. Yan e colaboradores⁵³ relataram também a síntese da liga PdRh utilizando a redução por ácido ascórbico. A liga Pd₉₂Rh₈ exibiu uma elevada atividade de massa com um valor de 0,18 mA μgPd⁻¹ em termos do custo Pt equivalente. Zuo e colaboradores prepararam catalisadores PdCuCo⁵⁴ utilizando ácido ascórbico para reduzir o metal e os autores observaram que a densidade de corrente desse catalisador poderia atingir 1,135 A mgPd⁻¹ em solução 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄.

O poliol como agente redutor é frequentemente utilizado em reações solvotérmicas com as vantagens de baixo custo e baixa toxicidade. Vários polióis são relatados para serem utilizados na síntese de ligas de PdM. Zhao e colaboradores⁵⁵ relataram um método de redução de poliol utilizando etilenoglicol como solvente para reduzir os reagentes e sintetizar catalisadores PdNi com suporte de carbono. Os autores verificaram que mais átomos de Ni entraram na estrutura do átomo de Pd, o que resultou em uma ligação mais fraca da espécie M-O_{ads} e uma melhora da atividade catalítica. Jang e colaboradores⁵⁶ apresentaram um processo de poliol assistido por ultrassom para preparar nanopartículas PdCo em diversas proporções. Os autores observaram que o catalisador Pd₄Co apresentou a uma melhor atividade catalítica em relação aos catalisadores com outras proporções de PdCo.

O método da decomposição térmica dos precursores poliméricos (método Pechini) é uma variante do processo sol-gel e consiste na formação de uma rede polimérica a partir do poliálcool e poliácido carboxílico, com cátions metálicos distribuídos de forma homogênea por toda a rede.^{57,58} Este método consiste primeiramente na formação de um complexo entre um ácido carboxílico (usualmente o ácido cítrico) e cátions dissolvidos como sais em uma solução aquosa. O complexo formado é misturado a um poliálcool (geralmente etilenoglicol) sendo levemente aquecido (~80-110°C). Um novo aquecimento (~130-250°C) causa a reação de condensação com formação de uma molécula de água e se o aquecimento persistir, acontece a esterificação e o excesso de água é removido resultando em uma resina polimérica sólida.^{57,58} Uma vez formada a resina polimérica, esta é calcinada em aproximadamente 300-350 °C, ocorrendo a quebra de ligações poliméricas onde surge uma expansão da resina pelo aprisionamento dos gases como vapor de H₂O, CO₂ e CO, sendo que após a decomposição da matéria orgânica forma-se uma resina expandida. Através da maceração pode-se desagregá-lo e quando novamente calcinado (~300-350°C) produz óxidos particulados finos, sendo observado um bom rendimento experimental.^{44,59,60} Esse é um método bastante utilizado para síntese de materiais cerâmicos e complexos de metais nobres e foi observado bons resultados eletroquímicos para catalisadores à base de Pt.^{44,59} A Figura 3 apresenta um breve resumo dos processos químicos envolvidos no método da decomposição térmica dos precursores poliméricos.

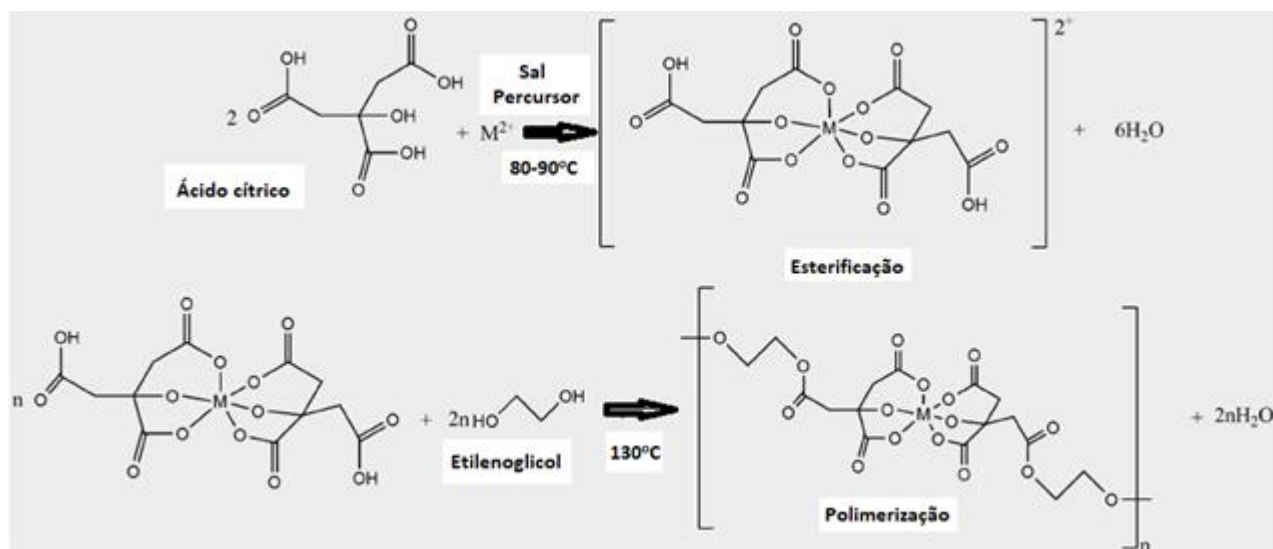


Figura 3. Representação da reação dos precursores poliméricos para a formação da resina metálica.⁶⁰ (adaptado)

Um bom método de síntese de catalisadores necessita ser um método de fácil aplicação tanto acadêmicas quanto industriais, ter alto rendimento experimental, utilizar materiais de baixo custo e ser de fácil controle experimental.^{42,43} Entre os métodos apresentados na Tabela 5, o método de decomposição térmica dos precursores poliméricos mostrou ser um método viável que não necessita de rígido controle de pH e pode ser realizado à baixas temperaturas, sendo observados rendimentos experimentais acima de 90%.^{44,59,60}

1.4 Suportes para catalisadores

A melhoria da atividade catalítica na ROE demanda o uso de catalisadores heterogêneos ativos, seletivos e estáveis, os quais sejam capazes de romper a ligação C-C do etanol e oxidar o CO adsorvido a baixas temperaturas. Sendo assim, os eletrodos de ADEFCs devem ser constituídos por uma camada catalítica dos materiais mistos: um catalisador à base do metal nobre e um suporte, material que tem o objetivo de dispersar as nanopartículas dos catalisadores e melhorar a sua superfície de contato.^{16,61} As características de um bom suporte são: produzir uma maior área exposta do agente ativo, contribuindo para uma maior atividade catalítica; manter uma boa dispersão dos cristais no material, evitando a aglomeração das partículas; obter uma maior atividade por unidade de área; aumentar a atividade por aumento da acessibilidade do suporte poroso ao etanol e o oxigênio e apresentar propriedades elétricas adequadas para possibilitar o fluxo de elétrons na célula a combustível.⁶¹⁻⁶³

Atendendo a essas propriedades, é possível aumentar acentuadamente a superfície específica, diminuindo a quantidade de metais nobres utilizados e consequentemente seu custo.⁶³⁻⁶⁶ Os primeiros trabalhos relatando o desenvolvimento dessa tecnologia utilizavam cerca de 28 mg cm⁻² de Pt nos eletrodos. Com o desenvolvimento de suportes adequados a quantidade foi reduzida para aproximadamente 0,2 mg cm⁻² e maiores densidades de potência foram alcançadas.⁶¹

Diversos suportes foram investigados para a melhoria da eficiência das propriedades físicas e eletroquímica dos metais catalisadores, sendo os mais comuns materiais carbonosos como carvão ativado, negro de fumo, fibras e nanotubos de carbono, entre outros, além de materiais inorgânicos como sílica, alumina e outros óxidos metálicos.⁶² O material mais utilizado como suporte é o carbono Vulcan XC72, um tipo comercial de

negro de fumo que consiste basicamente do carbono na forma de nanopartículas esféricas de tamanho coloidal, juntando-se em agregados e aglomerados de partículas.⁶⁴ É muito utilizado pois é um material que possui um grande número de sítios defeituosos e grupos funcionais orgânicos que proporcionam uma melhor dispersão das nanopartículas dos catalisadores, apresentando cerca de 54% de mesoporos e condutividade de $2,77 \text{ S cm}^{-1}$.⁶⁴ Como exemplos, Sepeder e colaboradores observaram que catalisadores suportados em carbono vulcan XC72 possui área eletricamente ativa maior que em carbono black.⁶⁷ Wang e colaboradores⁶⁸ observaram que nanopartículas de Pt suportados em carbono black Pearl 2000 apresentaram perda de 41% da área eletricamente ativa, sendo que o catalisador Pt/C em suporte carbono vulcan XC72 mostrou a redução de 20% da área eletricamente ativa. Ciapina e colaboradores⁶⁹ estudaram a influência do suporte de carbono para diferentes proporções de Pd/C e concluíram que o comportamento eletroquímico de Pd/C depende da quantidade de Pd ancorada no suporte de carbono. Santos e colaboradores⁷⁰ estudaram catalisadores quaternários a base de Pt suportados em carbono vulcan XC72, carbono printex-L6 e carbono plasma e observaram que os catalisadores quaternários suportados em carbono Vulcan XC72 e Printex-L6 apresentaram uma alta corrente normalizada pela massa de Pt e se mostraram mais estáveis que o eletrocatalisador suportado em carbono Plasma Black. Também é relatado que o tratamento do material carbonoso pode aumentar significativamente a atividade de um catalisador e melhorar seu desempenho eletroquímico.^{16,71} A funcionalização química do carbono por meio de tratamentos com agentes como HNO_3 é um método que modifica a superfície do suporte e melhora sua interação com as nanopartículas do catalisador.⁷¹ Por meio do tratamento, os grupos oxigenados do HNO_3 promovem a funcionalização da superfície do carbono (no qual vários grupos superficiais oxigenados com estruturas contendo ligações N-O são formadas), promovendo maior caráter ácido e menor hidrofobicidade, provocando maior acessibilidade aos precursores metálicos durante a síntese dos catalisadores.⁷² Além disso, a funcionalização em meio ácido apresenta propriedades de troca iônica.^{71,72}

A partir desses conceitos, Moraes e colaboradores¹⁶ estudaram a influência de carbono vulcan tratado com HNO_3 para catalisadores a base de Pd e observaram que a funcionalização do carbono vulcan melhorou a atividade catalítica dos catalisadores, sugerindo que o carbono funcionalizado pode auxiliar no transporte de íons na fase reacional melhorando a continuidade das reações de oxirredução.

1.5 Mecanismos de catálise

Nos catalisadores do tipo PdM, a adsorção e a decomposição do etanol ocorrem no sítio do Pd, enquanto a adsorção dissociativa da água ocorre nos sítios do metal menos nobre. Esse fenômeno pode ser exemplificado pelas Equações 11 a 13, em analogia a catalisadores do tipo PtM, no qual o CO é o agente contaminante que envenena a reação, vindo da oxidação incompleta da ROE e a Figura 4 apresenta um esquema geral de como esse fenômeno ocorre.^{73,74}

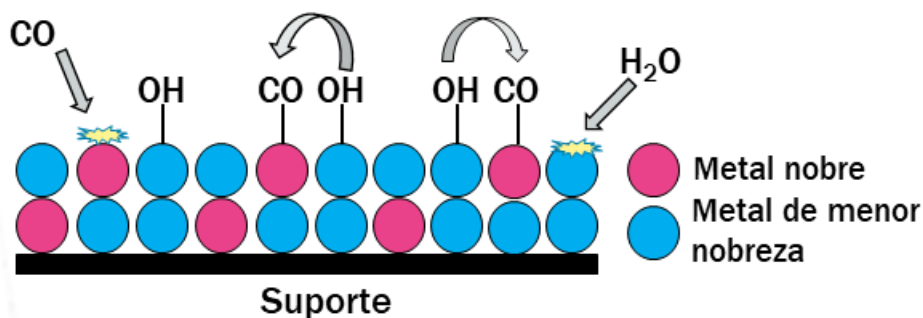
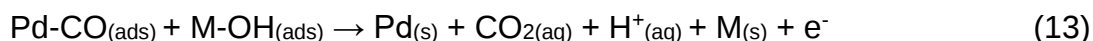
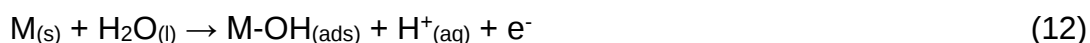


Figura 4. Esquema do mecanismo bifuncional.⁷⁴ (adaptado)

Este é o princípio do mecanismo bifuncional, onde é proposto que a espécie reagente (etanol) e o contaminante, se adsorvem preferencialmente nos átomos de Pd, enquanto que o outro metal, menos nobre e mais oxidável, produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados que atuam diretamente na oxidação do contaminante.⁷⁴ Essas espécies oxigenadas são capazes de degradar os venenos catalíticos por meio de reações específicas como, por exemplo, as de Langmuir-Hinshelwood.³⁴ A vantagem é que a nucleação de espécies oxigenadas no segundo metal ocorre em potenciais menos positivos em relação ao Pd, ou seja, o papel do segundo metal baseia-se na relativa facilidade que apresenta de formar óxidos hidratados em sobrepotenciais mais baixos que o Pd. Dessa forma, essas espécies oxigenadas desempenham o papel de agentes

oxidantes convertendo o CO adsorvido no Pd a CO₂, que rapidamente se desorve da superfície do catalisador.^{73,74}

A literatura também mostra que o efeito eletrônico (também chamado de mecanismo intrínseco) pode contribuir para melhorar a atividade catalítica de catalisadores do tipo PtM ou PdM.^{33,34,41} Esse mecanismo postula que a presença de um segundo metal pode causar uma mudança do centro da banda d do metal nobre, sendo que a posição do centro dessa banda é uma medida da energia de adsorção de um adsorbato (por exemplo, CO).⁷⁴ Quanto maior a energia do centro da banda d, maior será a interação do metal nobre com CO. O aumento da tolerância ao CO para PdM em relação ao Pd puro pode ser atribuído a uma menor energia de adsorção de CO sobre o Pd, em razão desta mudança do centro da banda d do Pd.⁷⁴ Ao efeito da adição de um segundo metal ao metal nobre, foi observado que os átomos do metal nobre na liga apresentam alterações tanto no ordenamento atômico (por exemplo distância da ligação Pd-Pd, número de coordenação, etc.) como nos níveis eletrônicos (ocupação da banda 5d) quando comparado ao sistema que utiliza Pd puro nas mesmas condições.³⁴ Estes fatores podem influenciar as energias de quimissorção de CO, contribuindo para menor ação desse contaminante que envenena a ROE sobre a cinética da reação eletrodica de interesse.⁷⁴

1.6 Catalisadores de Pd modificados por Ru, Mo e Ag

Catalisadores bimetálicos ou trimetálicos resultantes da combinação de Pt ou Pd com metais menos nobres têm sido amplamente estudados visando diminuir os custos da síntese por meio da diminuição da quantidade dos metais nobres e aumentar a atividade catalítica, resultando em melhores densidade de corrente e menor envenenamento na ROE.^{22,40} Foi observado que a combinação de diversos metais com Pt ou Pd produziu catalisadores resultantes que apresentaram melhores resultados na atividade catalítica em relação ao metal nobre e essa melhoria do desempenho catalítico pode estar relacionado a vários fatores, tais como tamanho das partículas, estrutura, ligantes, área de superfície e efeitos eletrônicos.^{16,20,42,46,47}

Catalisadores com Ag são conhecidos por formarem soluções sólidas em todas as composições, o que os tornou muito atrativos para estudos eletroquímicos²⁸, além de serem um material abundante e barato sob a forma de sais, exibindo bons resultados eletroquímicos quando combinados com Pd.⁷⁵ Ag é um metal com raio atômico superior ao Pd (1,34 e 1,28 Å respectivamente)⁷⁶ e sua adição ao Pd facilita a formação de ligas

metálicas, apresentando uma expansão da rede cristalina⁷⁷, sendo também relatado uma diminuição do tamanho das partículas quando Ag foi adicionado a Pd.⁷⁶ Esses fatos levaram a estudos da influência de Ag ao Pd nos catalisadores.^{28,78,79}

A incorporação de Ru a metais nobres tais como Pt para estudos em catálise tem sido investigados pois favorece o mecanismo bifuncional e apresenta excelentes resultados em meio ácido.^{80,81} Como alternativa para economia na síntese de catalisadores, o estudo dos catalisadores de Pd modificados por Ru tem se mostrado viável com bons resultados apresentados para catalisadores do tipo PdRu, sendo observado que esses catalisadores apresentaram melhor atividade catalítica do que o PtRu em meio alcalino.^{20,82,83}

Além do Ru, o Mo é um metal interessante para formar catalisadores com metais nobres, conforme relatado por Gong e colaboradores,⁸⁴ Robinson e colaboradores⁸⁵ e Martinez-Huerta e colaboradores.⁸⁶ Fortes efeitos sinérgicos foram observados para a liga ternária PtRuMo, concluindo que a adição de Mo a Pt e Ru levou ao mecanismo intrínseco ao invés do mecanismo bifuncional, o qual não foi observado.^{84,85} Além disso, a presença de Mo no catalisador PtRu pode levar a uma diminuição significativa nos custos de síntese, uma vez que os sais de Mo são mais baratos do que os sais de Pt e Ru.⁸⁴ O Mo é um metal oxofílico que, combinado com metais nobres, apresenta seletividade e atividade promissoras para reações de oxidação.⁸⁵

Com a finalidade de listar alguns estudos publicados nos últimos anos para esses tipos de catalisadores, a Tabela 6 apresenta o estado da arte dos catalisadores a base de Pd modificados por Ru, Mo e Ag e um resumo dos principais resultados observados.

Tabela 6. Estado da arte nos estudos dos catalisadores a base de Pd modificados por Ru, Mo e Ag.

Catalisador	Estudo realizado	Principais resultados observados	Referência
PdAg	Síntese de liga PdAg pela técnica de impregnação-redução	A adição de Ag melhorou a atividade catalítica	28
	ROE em meio alcalino comparando Pd e PdAg	A atividade catalítica teve notáveis alterações com a adição de Ag ao Pd	79

	Preparo de catalisadores PdAg/C pelo método “electroless” para estudo da ROE	PdAg/C tiveram melhoria na atividade catalítica e estabilidade aumentada na ROE e os melhores resultados foram observados para a proporção Pd ₇₉ Ag ₂₁ /C	87
	Síntese de catalisadores PdAg pela técnica de poliol	Catalisadores PdAg apresentaram densidades de corrente de até 12,9 mA cm ⁻² na ROE	88
	Preparação de catalisadores PdAg pela técnica de irradiação de micro-ondas para o estudo da ROE	A incorporação de Ag melhorou a atividade catalítica aumentou a durabilidade e a tolerância ao envenenamento na ROE	89

	Síntese de catalisadores PdAg em diversas proporções molares pelo método hidrotérmico para o estudo da ROE em meio alcalino	A proporção Pd₄Ag₁ apresentou os melhores resultados com maiores densidades de potência	90
	Síntese de catalisadores PdAg pelo método “CL bromide” para o estudo da ROE em meio alcalino	Pd₂Ag₁ obteve densidades de potência superiores aos outros catalisadores, incluindo o Pd/C	91

	Síntese de catalisadores PdAg pela técnica poliol em meio alcalino para o estudo da ROE	Pd₃Ag₁ apresentou menor propensão ao envenenamento por CO	76
	Síntese de catalisadores PdAg pela técnica de redução por ácido ascórbico para utilização em células a combustível de etanol em meio alcalino	Pd₂Ag₁ apresentou menor propensão ao envenenamento e menor potencial de início na ROE	92

	Comparação da atividade catalítica de catalisadores PdAg/C para comparação com o catalisador comercial Pd/C	O catalisador Pd₇₆Ag₂₄/C apresentou densidade de corrente 3,55 vezes maior que o catalisador comercial Pd/C	93
PdRu	Adição de Ru ao Pd para estudar a catálise na ROE em meio alcalino Síntese de diversos catalisadores do tipo PdRu/C para comparação de suas propriedades eletroquímicas com o catalisador comercial PtRu/C	O catalisador Pd₃Ru/C dobrou a densidade de potência em relação ao Pd/C O catalisador Pd₁₂Ru/C obteve as melhores densidades de corrente, densidade de potência e menor propensão ao envenenamento em relação ao PtRu/C comercial	33 20

	Síntese de catalisadores PdRu/C pelo método de redução por fase líquida para comparação com o catalisador PtRu/C	O catalisador PdRu/C obteve atividade catalítica superior ao PtRu/C	82
	Síntese por microondas de catalisador PdRu na proporção 1:1 para comparação co Pd/C	O catalisador PdRu apresentou maior tolerância ao CO	67
	Síntese de catalisadores PdRu para observar a influência do Ru quando combinado ao Pd na ROE	A adição de Ru aumentou a oxifididade da superfície do Pd, sendo os potenciais de início da ROE deslocada para valores mais negativos	21
	Síntese de catalisadores PdRu/C pelo método e impregnação-redução para comparação com as propriedades eletroquímicas do Pd/C na ROE	O catalisador PdRu apresentou atividade eletroquímica 5 vezes superior ao Pd na ROE	94
	Preparação de nanopartículas de PdRu/C pelo método poliol para comparação com Pd/C na ROE	Pd ₉₀ Ru ₁₀ /C e Pd ₉₉ Ru ₁ /C obtiveram atividade catalítica 4 vezes maiores que Pd/C	95

	Síntese de catalisadores PdRu de alta carga metálica (60%), pelo método do borohidreto para estudar a reação de oxidação de diversos álcoois e meio alcalino	A adição de Ru resultou numa notável melhoria da atividade catalítica e remoção mais eficiente de CO na ROE	96
PdMo	Ligas PdMo/C preparados pelo método hidrotérmico para os estudos de suas propriedades físicas e eletroquímicas	Pd ₃ Mo/C apresentou melhor atividade catalítica e estabilidade para ROE devido a estrutura eletrônica diferente em comparação com Pd/C	97
	Estudo das aplicações práticas para ligas PdMo em reações eletroquímicas	PdMo mostrou ser um catalisador eficiente e estável não só para ânodo em células a combustível, mas também se mostrou promissor para baterias de Li e Zn	98
	Adição de quantidades determinadas de Mo ao Pd para o estudo da ROE	A adição de Mo nas proporções estudadas melhorou a atividade catalítica e aumentou a resistência ao envenenamento na ROE em meio alcalino	99
PtRuMo	Estudo da incorporação de Mo ao sistema PtRu	Mo mostrou efeito oxofílico além de observar diminuição significativa nos custos	84
	Influência de diferentes quantidades de Mo ao sistema PtRu	O comportamento eletroquímico e a tolerância ao envenenamento dependeram tanto da quantidade de Mo quanto do potencial aplicado	100

	Influência da incorporação de Mo ao sistema PtRu	A natureza do suporte de carbono e a incorporação de Mo ao PtRu melhorou a durabilidade e diminuiu os custos do catalisador na ROE, sendo que o Mo reforçou a dissociação da água, promovendo a oxidação de CO	86
--	--	--	----

1.7 Eficiência das células a combustível e polarizações

A eficiência da ADEFC pode ser calculada relacionando a variação de entalpia ($\Delta H_r \sim 1369 \text{ kJ/mol}$) e da energia livre de Gibbs ($\Delta G_r \sim 1325 \text{ kJ/mol}$) e é aproximadamente 97%, mas na prática ocorre uma drástica redução devido a três mecanismos de polarização: por ativação, por queda ôhmica e por concentração.¹⁰¹ A Figura 5 ilustra o gráfico de potencial em função da densidade de corrente exemplificando uma curva de polarização típica de uma célula a combustível, destacando os três mecanismos.¹⁰¹

A dependência do potencial com a densidade de corrente é consequência das reações eletroquímicas descritas nas equações 7, 8 e 9. Em baixas densidades de corrente, baixas concentrações de combustível e oxigênio são exigidas nos eletrodos. Portanto, a geração de corrente pela reação global é limitada pelas reações na superfície dos catalisadores. Esse processo é caracterizado por uma queda exponencial do potencial com aumento da densidade de corrente.¹⁰¹

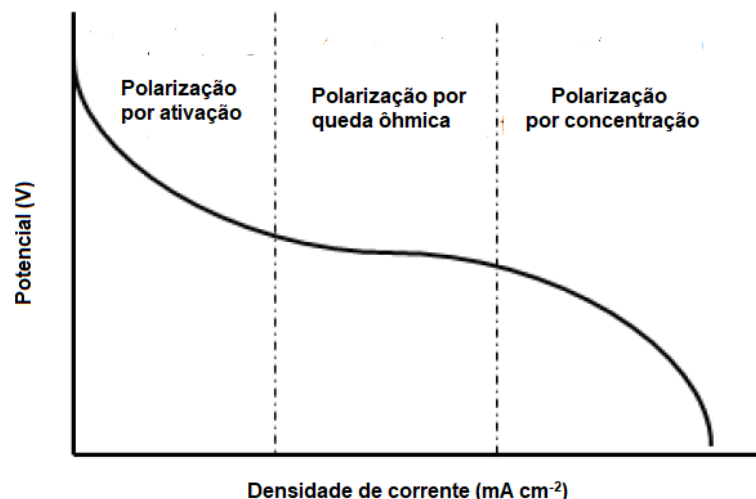


Figura 5. Esquema de gráfico de potencial em função da densidade de corrente para células a combustível, com destaque aos três mecanismos de polarização.¹⁰¹ (adaptado)

Em densidades de corrente intermediárias, uma alta concentração de íons hidroxila, existe na interface eletrodo/eletrólito do cátodo, que precisam ser transportados para o ânodo da célula e desse modo a reação global é limitada pelo transporte iônico no eletrólito polimérico que segue a lei de Ohm e exibe uma discrepância linear do potencial com a densidade de corrente.¹⁰¹

Em altas densidades de corrente, quando as limitações por ativação e por queda ôhmica são superadas, predomina uma grande taxa de conversão de íons hidroxila e de etanol adsorvidos na superfície do catalisador em energia elétrica. Nessa etapa, o processo é limitado à chegada dos reagentes na superfície do catalisador. Esse processo é governado pelas leis de difusão e apresenta uma queda exponencial do potencial com a densidade de corrente.¹⁰¹

Em uma ADEFC, o potencial de equilíbrio teórico (~1,145 V) é reduzido a aproximadamente 0,4 a 0,8 V a 25°C¹⁷ e essa perda de desempenho ocorre devido a três principais fatores: (I) cinética da oxidação do etanol e redução do oxigênio, pois devido ao fato do rompimento da ligação C-C necessitar de um elavado contigente energético, a ROE não é direta, ocorrendo a formação de subprodutos indesejáveis

(ácido acético, acetaldeído e monóxido de carbono); (II) *crossover*, no qual o etanol alimentado no ânodo e os subprodutos gerados na oxidação incompleta se difundem facilmente através do eletrólito polimérico alcançando o cátodo da célula e o etanol e os subprodutos são oxidados ocupando os sítios catalíticos disponíveis para a reação de redução de oxigênio; (III) envenenamento do catalisador, onde a forte adsorção de CO nos sítios do catalisador poderá inibir a continuidade da ROE na ânodo.¹⁰²

A redução das perdas de potencial associadas aos fatores relatados requer o desenvolvimento de novos catalisadores que contribuam para a melhoria da cinética da ROE e que sejam mais tolerantes ao envenenamento por CO, como por exemplo catalisadores de Pd modificados por metais menos nobre tais como Ag, Ru e Mo.

2 Ferramentas de análise

2.1 Métodos Físicos

Diversos métodos físicos têm sido relatados como ferramentas de análise para a caracterização física de catalisadores a base de metais nobres. Dentre os métodos, destacam-se os seguintes: análise termogravimétrica (TG),¹⁰³ método no qual se mede a variação de massa da amostra (perda ou ganho) em função da variação de temperatura imposta ao material analisado; área superficial Brunauer, Emmett e Teller (BET),^{104,105} uma medida que inclui a distribuição do tamanho dos poros e dá informações úteis para prever a taxa de dissolução através da adsorção de gás N₂ na superfície do catalisador; espectroscopia Raman,¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ uma técnica que utiliza uma fonte monocromática de luz no qual, ao atingir um objeto é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente e nos dá informações sobre grupos químicos presentes no catalisador; Difratomia de raios X (DRX),¹⁰³⁻¹⁰⁹ técnica que nos dá informações sobre a cristalografia e tamanho de partículas do catalisador; espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS ou EDX),¹¹⁰ técnica analítica que permite a caracterização química de análise elementar em materiais e microscopia eletrônica de varredura (MEV),^{103,110} um tipo de microscopia eletrônica em que um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria, gerando diferentes tipos de sinais que oferecem informações sobre a morfologia do material.

2.2 Métodos eletroquímicos

2.2.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma importante técnica para adquirir informações de processos eletroquímicos, sendo baseada na aplicação de uma variação de um potencial linear na forma de uma onda triangular a um eletrodo de trabalho, ocasionando reações de oxidação e redução na presença de espécies eletroativas na solução e na superfície do eletrodo.¹¹¹ O método consiste em, a partir de um potencial inicial (E_i), variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura constante até um potencial final (E_f) para então retornar ao valor inicial.^{101,112} Essa variação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho pode ser observada na Figura 6.

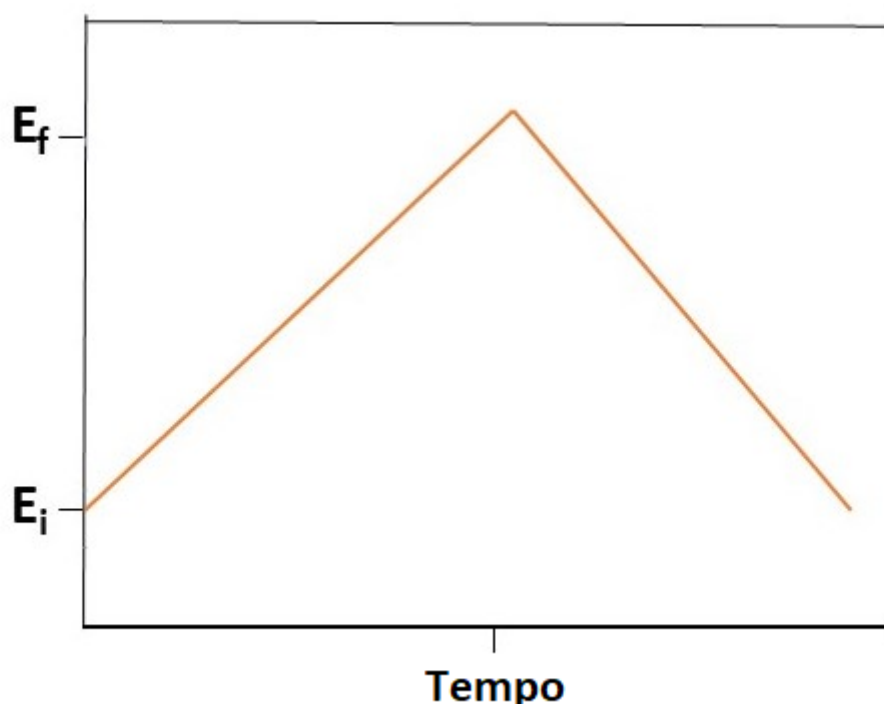


Figura 6. Variação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica.

Conforme apresentado na Figura 6, um E_i é selecionado para uma varredura linear (varredura direta) em uma velocidade constante em função do tempo, até alcançar um E_f . Então, a direção da varredura é invertida em direção ao E_i e o ciclo é repetido, obtendo-se como resposta um gráfico de corrente x potencial denominado “voltamograma cíclico”, apresentado na Figura 7, no qual E_{pa} é o potencial anódico, E_{pc} é o potencial catódico, i_{pa} é a corrente anódica e i_{pc} é a corrente catódica. No voltamograma cíclico, quando o potencial aplicado é varrido para regiões mais positivas, ocorre a oxidação da espécie eletroativa em solução, ocorrendo aumento da corrente. Então, a corrente passa a diminuir à medida que o potencial aumenta e quando E_f é atingido, o potencial passa a ser varrido em sentido inverso.

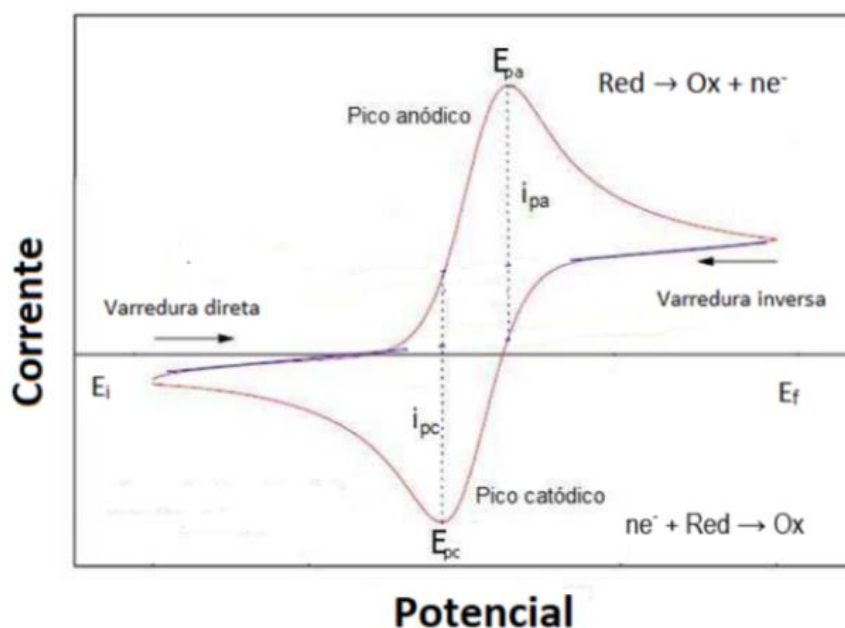


Figura 7. Voltamograma esquemático obtido pela técnica de voltametria cíclica, no qual Ox representa a espécie oxidada, Red a espécie reduzida e ne^- o número de elétrons envolvidos.

Na VC são necessários três tipos de eletrodos: de referência, de trabalho e auxiliar (contra eletrodo).^{113,114} O eletrodo de trabalho corresponde aquele onde ocorrem os fenômenos eletroquímicos investigados, no qual um bom material para a construção desse eletrodo é um material inerte como o carbono (carbono vítreo, eletrodo de pasta de carbono) sendo útil para a oxidação e redução em soluções aquosas e não aquosas.^{115,116}

O eletrodo de referência é aquele cujo o potencial se mantém constante e deve obedecer a equação de Nernst e ter potencial estável com o tempo, sendo os mais comuns o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).^{104,105} O eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) atua para conduzir corrente elétrica da fonte de sinal através da solução para o eletrodo de trabalho.¹¹⁴ A Figura 8 apresenta uma célula eletroquímica utilizada em VC.

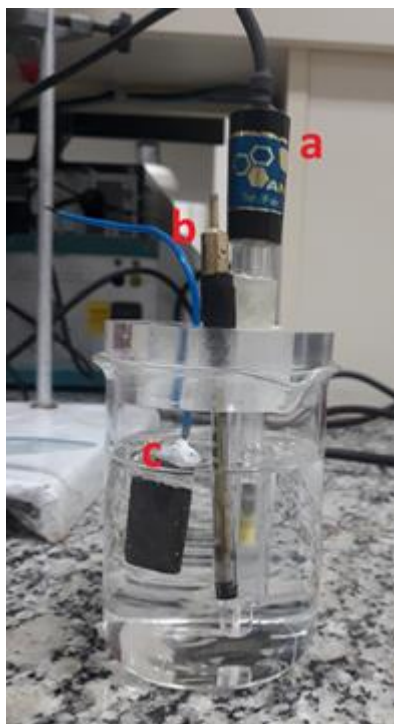


Figura 8. Célula eletroquímica utilizada em VC (a) eletrodo de referência (b) eletrodo de trabalho (c) contra-eletrodo em uma solução de eletrólito.

Os parâmetros que podem ser obtidos em um voltamograma cíclico estão apresentados na Figura 7 e são o potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico anódico (i_{pa}) e corrente de pico catódico (i_{pc}).¹¹⁵ O formato do voltamograma obtido é dependente do tipo de mecanismo redox que o substrato em estudo sofre na superfície do eletrodo e portanto, a partir dos principais parâmetros extraídos de um voltamograma cíclico, é possível obter diversas informações relacionadas a reversibilidade do sistema em estudo, a elucidação de mecanismos das reações eletroquímicas, detecção de reações acopladas a processos eletroquímicos, identificação de espécies presentes na solução e análise da velocidade de reação.¹¹⁷

2.2.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria (CA) é um método eletroanalítico no qual a magnitude do sinal elétrico (corrente) é medida em função do tempo.¹⁰⁶ CA a potencial constante consiste no monitoramento da corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do tempo a um potencial fixo no qual ocorrerá a reação redox do sistema em estudo.¹¹⁸ Na CA, aplica-se um potencial inicial (E_i) em que nenhum processo faradáico ocorre, para um potencial final (E_f), onde a resposta da corrente é limitada pelo transporte de massa.^{117,118}

A Figura 9 apresenta uma representação esquemática dos princípios básicos da cronoamperometria, no qual o estudo potencioestático irá fornecer informações sobre as reações de oxidação de moléculas em solução.

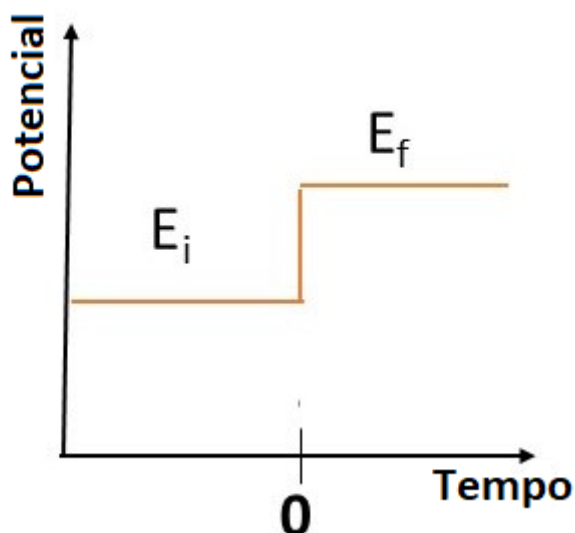


Figura 9. Representação básica dos princípios da cronoamperometria.

Pelas curvas obtidas nas medidas de cronoamperometria é possível estimar a taxa de envenenamento na ROE calculando a declividade da reta quando a reação estabiliza,²⁰ calcular a carga envolvida na ROE integrando a curva $i \times t$ obtida nas medidas de cronoamperometria^{117,118} e observar qual o catalisador com maior atividade catalítica comparando os valores de densidade de corrente observados.^{20,61}

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar catalisadores do tipo Pd/C modificados por Ag, Ru e Mo para a investigação das mudanças de suas propriedades estruturais correlacionadas com as respostas eletroquímicas frente a reação de oxidação do etanol em meio alcalino para aplicação em células a combustível. Os resultados visam a diminuição da quantidade de Pd e sua viabilidade econômica avaliada para a utilização comercial e em larga escala como ânodo em células a combustível.

3.2 Objetivos específicos

Sintetizar catalisadores do tipo Pd/C, PdAg/C, PdRu/C e PdRuMo/C pela técnica da decomposição térmica dos precursores poliméricos;

Determinar as composições empíricas dos catalisadores por meio da técnica de energia dispersiva de raios X;

Estimar a porcentagem de metais e carbono pela técnica de análise termogravimétrica;

Identificar a estrutura cristalina, calcular os parâmetros de rede e os tamanhos de cristalito dos catalisadores por análises de difração de raios X;

Caracterizar a superfície dos catalisadores por microscopia eletrônica de varredura.

Analisar a atividade dos catalisadores frente a oxidação do etanol em meio básico por meio de análises de voltametria cíclica e cronoamperometria;

Analisar os potenciais de absorção de CO;

Calcular a área eletricamente ativa por meio de redução de PdO;

Calcular o grau de envenenamento a partir das curvas de cronoamperometria;

Avaliar a estabilidade dos catalisadores pela perda de corrente;

Estimar a economia gerada pela adição dos metais a matriz de Pd e sua viabilidade para aplicações comerciais a partir das massas de Pd nos catalisadores.

4 Procedimento Experimental

4.1 Materiais

A Tabela 7 apresenta os materiais utilizados no desenvolvimento desse trabalho. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, purificada no equipamento Sartorius mini Arium®, resistividade 18,0 MΩ·cm a temperatura de 22°C.

Tabela 7 Materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho

Material	Marca	Origem	Grau de pureza (%)
Carbono Vulcan XC72®	Carbot	Billerica, USA	99
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	Cotia, Brasil	99
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	Cotia, Brasil	99
MoCl_5	Sigma-Aldrich	Cotia, Brasil	95
AgCl	Sigma-Aldrich	Cotia, Brasil	99
Etilenoglicol (EG)	Sigma-Aldrich	Cotia, Brasil	99,8
Etanol	Vetec	São Paulo, Brasil	99,9
Ácido cítrico monohidratado (AC)	Sigma-Aldrich	Cotia, Brasil	99,5
KOH PA	Proquimios	Duque de Caxias, Brasil	99
HNO_3	Vetec	São Paulo, Brasil	65
Suspensão de alumina n° 3 - 0,3 µm	Skill-Tec	São Paulo, Brasil	-
Solução de Nafion®117	Sigma-Aldrich	Cotia, Brasil	-
N_2 5.0	White Martins	Serra	99
CO	White Martins	Serra	99

4.2 Tratamento do suporte Carbono Vulcan XC72

Para o tratamento (funcionalização) do suporte, seguiu-se o procedimento sugerido por Moraes e colaboradores,¹⁶ no qual pesou-se 1,500 g de Carbono Vulcan XC72 (C_{vulcan}). A seguir adicionou-se 100 mL de HNO_3 2,0 mol L^{-1} ao C_{vulcan} , sendo mantido em banho ultrassônico por 30 min e em seguida, a mistura foi colocada em agitação sob refluxo a 80°C por 24 h. Após esse tempo, a suspensão foi filtrada a vácuo e para a secagem, o material foi mantido a 80°C em estufa por cerca de 12 h.

4.3 Síntese dos catalisadores

Todos os catalisadores foram sintetizados utilizando o método de decomposição térmica dos precursores poliméricos.⁴⁴ Foram preparados 100 mg de catalisadores na proporção teórica molar Pd_{100}/C (nominado Pd/C), $Pd_{80}Ag_{20}/C$, $Pd_{60}Ag_{40}/C$, $Pd_{60}Ru_{40}/C$ e $Pd_{70}Ru_{20}Mo_{10}/C$ e 200 mg de $Pd_{60}Ru_{20}Mo_{20}/C$ no qual 60% em massa corresponde ao suporte C_{vulcan} tratado e 40% correspondente aos metais (Pd, Ag, Ru e Mo). A massa necessária de cada metal foi calculada a partir de suas respectivas frações molares, recorrendo-se a Equação 14, em que m_i , MM_i , x_i e m_{total} são a massa, a massa molar, a fração molar de cada metal e a carga metálica total, respectivamente.

$$m_i = x_i MM_i \left(\frac{m_{total}}{\sum x_i MM_i} \right) \quad (14)$$

Os precursores metálicos $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$, $AgCl$ e $MoCl_5$ foram ultrassonificados em uma solução de ácido cítrico anidro e etilenoglicol na proporção molar 1:4:16 respectivamente. Em seguida foi adicionado o C_{vulcan} , permanecendo em banho ultrassônico durante 30 minutos. A suspensão produzida foi levada a uma chapa de aquecimento com agitação em uma temperatura entre 80-90°C durante 2 h. Após esse tempo a temperatura foi aumentada para 130°C para secagem. Por fim, calcinou-se o material em mufla a 300°C durante 5 minutos em ar atmosférico e a massa pesada, repetindo-se o procedimento até a estabilização da massa. As massas de cada um dos reagentes, juntamente com a quantidade esperada em massa dos catalisadores e os valores experimentais estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Quantidades de reagentes utilizados para a síntese de cada catalisador

Catalisador	Pd/C	Pd ₆₀ Ru ₄₀ /C	Pd ₇₀ Ru ₂₀ Mo ₁₀ /C	Pd ₆₀ Ru ₂₀ Mo ₂₀ /C	Pd ₈₀ Ag ₂₀ /C	Pd ₆₀ Ag ₄₀ /C
Massa Pd(NO ₃) ₂ (g)	0,1004	0,0629	0,0723	0,01183	0,0798	0,0748
Massa RuCl ₃ ·6H ₂ O (g)	-	0,0360	0,0179	0,0347	-	-
Massa MoCl ₅ (g)	-	-	0,0129	0,0433	-	-
Massa AgNO ₃ (g)	-	-	-	-	0,0127	0,0318
Massa AC (g)	0,3179	0,3279	0,3253	0,6515	0,3144	0,03918
Volume EG (mL)	0,2543	0,3420	0,3422	0,6906	0,2671	0,2512
Massa Cvulcan (g)	0,0600	0,0605	0,0603	0,0604	0,0605	0,0603
Massa teórica do catalisador (g)	0,100	0,100	0,100	0,200	0,100	0,100
Massa experimental do catalisador após a calcinação (g)	0,0894	0,0902	0,0979	0,196	0,0986	0,0965
Rendimento (%)	89,4	90,2	97,9	98,0	98,6	96,5

4.4 Caracterização física dos catalisadores

4.4.1 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (Labpetro), com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente, com ângulo de difração $2\theta = 10$ a 90° e no intervalo de $0,01^\circ$. Os padrões de difração de raios X foram avaliados utilizando o programa Evolution[®] (EVA) e os tamanhos de cristalitos estimados em nanômetros pela equação de Scherrer (Eq. 15), no qual D é o tamanho estimado de cristalitos, K é o fator de forma (0,9 para cristais esféricos, considerando como uma forma de aproximação),¹⁶ λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), β é a intensidade do pico a meia altura e θ é o ângulo na intensidade máxima.¹⁰⁹

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (15)$$

Os parâmetros de rede para estruturas cúbicas e tetragonais foram obtidos por meio das Equações 16 e 17 respectivamente, onde d é a distância entre dois planos sucessivos (hkl) e a e c são os parâmetros de rede.¹⁰⁹

$$\frac{1}{d} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (16)$$

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (17)$$

4.4.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG) dos catalisadores $\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{40}/\text{C}$, $\text{Pd}_{70}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{10}/\text{C}$ e $\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ foram processadas em um equipamento Jupiter STA F3 da coordenadoria de metalurgia e materiais do Ifes Campus Vitória, sob atmosfera de O_2 , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ de 25 - 900°C . As TG dos catalisadores Pd/C , $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}/\text{C}$ e $\text{Pd}_{60}\text{Ag}_{40}/\text{C}$ foram realizadas em atmosfera de ar sintético no equipamento Shimadzu TGA50-H do Laboratório de Materiais Carbonosos do DFIS-UFES na mesma faixa de temperatura e taxa de aquecimento dos catalisadores com Ru e Mo.

4.4.3 Área superficial BET

A determinação da área superficial BET dos catalisadores foram realizadas através da análise textural de adsorção/dessorção de gás N₂, no qual cerca de 20 mg dos catalisadores foram submetidos a um fluxo de N₂ líquido (77 K) com fluxo de aquecimento a 120°C, sendo os resultados obtidos através da isoterma apresentada na Equação 18.

$$\frac{1}{[w(\frac{P_o}{P})-1]} \quad (18)$$

No qual P_o e P são respectivamente as pressões iniciais e finais do sistema na célula de análise e w uma constante.

Os ensaios para o suporte e para os catalisadores Pd/C, Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C foram realizados no equipamento Quanta Chrome Autosorb do Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do DFIS UFES. Os ensaios para os catalisadores Pd₈₀Ag₄₀/C e Pd₆₀Ag₄₀/C foram realizados no equipamento Quanta Chrome NovaWin do Laboratório de Caracterização e Dosagem de Materiais (LACAR/LADEMA) da Universidade Federal da Integração Latino Americana (Unila).

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios X

Para a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX), as amostras dos catalisadores foram depositadas em uma tira de carbono impregnada em um suporte de amostra de alumínio e metalizadas com ouro no equipamento Denton Vacuum Desk V do Luccar, Departamento de Morfologia, CCS-Ufes. Em seguida, as imagens foram produzidas no aparelho Jeol JSM 6610L e realizadas análises subsequentes de EDX.

4.4.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada no equipamento confocal Witec Alpha 300 do laboratório de instrumentação do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (labpetro) do Departamento de Química Ufes, com ampliação de 20 X, laser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) a 20°C .

4.5 Caracterização eletroquímica

4.5.1 Preparação do eletrodo de trabalho

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado como eletrodo de trabalho um eletrodo de carbono vítreo de área $0,066 \text{ cm}^2$ previamente polido com solução aquosa de alumina e seco em estufa a 60°C . O substrato foi preparado com uma tinta catalítica preparada com 1,0 mg do catalisador dissolvido em 5 μL de solução de nafion e 95 μL de etanol e homogeneizado por 30 minutos em banho ultrassônico. A tinta catalítica foi depositada de 10 em 10 μL no eletrodo de carbono vítreo, sendo seca em estufa a 60°C até a finalização do volume da tinta preparada.

4.5.2 Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica (VC) foram realizadas a temperatura ambiente no potenciostato/galvanostato modelo VersaStat 4[®] da Princeton Applied Research (Ametek), utilizando o software VersaStudio[®], no laboratório de eletroquímica e eletroanalítica do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (Labpetro) do Departamento de Química da Ufes. A célula eletroquímica foi preparada com o eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) (Analizer, modelo 3A41) como o eletrodo de referência e uma barra de grafite (área de $12,05 \text{ cm}^2$) como eletrodo auxiliar e em as todas soluções de eletrólito suporte borbulhadas em fluxo de gás N_2 durante 10 minutos, para eliminação de O_2 . Primeiramente foi feito o condicionamento eletroquímico com 50 ciclos na faixa de potencial entre -0,8 a 0,4 V vs. ECS, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em eletrólito suporte de solução aquosa de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Após o condicionamento eletroquímico, foram feitas medidas de VC na faixa de potencial entre -0,8 a 0,4 V vs. ECS, 2 ciclos e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e para os eletrólitos suportes uma solução contendo $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e solução aquosa de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1} + 5,83 \text{ mL}$ de etanol.

4.5.3 Cronoamperometria

As medidas de cronoamperometria (CA) foram feitas utilizando a mesma célula eletroquímica da VC e realizadas, aplicando-se um potencial fixo a -0,4 V vs. ECS por 2 horas a uma solução composta por KOH 1,0 mol L⁻¹ + 5,83 mL de etanol.

4.5.4 Voltametria de CO-Stripping

Para a voltametria de CO-Stripping, a célula eletroquímica foi montada utilizando o ECS como eletrodo de referência e a solução aquosa de KOH 1,0 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. A tinta catalítica (1 mg do catalisador + 5 µL de nafion e 95 µL de etanol) foi depositada no eletrodo de carbono vítreo e a célula eletroquímica completa com o eletrodo de grafite como eletrodo auxiliar. As medidas foram realizadas utilizando o potenciostato/galvanostato Vertex controlado através do software Ivium®, sendo aplicado um potencial fixo a -0,4 V durante 15 minutos com passagem de CO. Para se obter as curvas de VC, foram realizados ensaios na faixa de potencial entre -0,8 a 0,4 V vs. ECS, com taxa de varredura a 20 mV s⁻¹. O excesso de CO do eletrólito suporte foi removido através da utilização de N₂ borbulhado na solução de eletrólito suporte antes dos ensaios de VC.

4.5.5 Cálculo da Área Elétricamente Ativa

A área eletricamente ativa (AEA) foi calculada seguindo o procedimento sugerido por Moraes,¹¹⁹ utilizando-se a região de redução de PdO. O cálculo da carga utilizada para a redução de PdO foi realizado por meio da Equação 19.

$$Q = \frac{A}{v} \quad (19)$$

Em que A é a área do pico de redução de PdO e v a velocidade de varredura utilizada na VC. Em seguida, foi calculada a área superficial (AS), utilizando-se a equação 20.

$$AS = \frac{Q}{Q_o} \quad (20)$$

Sendo $Q_o = 0,405 \text{ mC cm}^{-2}$.¹⁶

A AEA foi calculada utilizando a Equação 21.

$$AEA = \frac{AS}{m} \quad (21)$$

Sendo m a massa de Pd presente no eletrodo de trabalho.

4.5.6 Testes de estabilidade

Os testes de estabilidade foram realizados para todos os catalisadores de acordo com o procedimento sugerido por Moraes e colaboradores¹⁶ e Carrión-Satorre e colaboradores,²⁰ através de VC na faixa de potencial entre -0,8 a 0,4 V. Foram aplicados 500 ciclos com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ ao sistema com o catalisador depositado no eletrodo de carbono vítreo, ECS como eletrodo de referência e carbono grafite como eletrodo auxiliar. O eletrólito da célula eletroquímica foi a solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ + 5,83 mL de etanol e os experimentos conduzidos à temperatura ambiente.

5. Resultados e discussão

5.1 Tratamento do Carbono Vulcan XC72

Os valores da área de superfície BET obtidos para amostras de C_{vulcan} e C_{vulcan} tratado, foram de $249,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $211,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente, estando de acordo com os valores observados por Song e Tsiakaras.⁶⁴ Dos valores obtidos, a área de superfície específica diminui aproximadamente 15% após o tratamento com HNO_3 e isso pode estar relacionado com a dificuldade das moléculas de N_2 em chegar aos poros devido à adição de grupos oxigenados à superfície de carbono, uma vez que o tratamento com ácido fragmenta as paredes dos poros, aumentando o seu volume e consequentemente reduzindo a sua área.¹²⁰

5.2 Caracterização física dos catalisadores

5.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

Para avaliar as composições atômicas obtidas para os catalisadores, foram realizadas análises de EDX, cujo os resultados são apresentados na Tabela 9 (os gráficos estão apresentados nas Fig. S2 a S7 dos anexos). Os valores estimados para a composição dos catalisadores foram estimados a partir dos valores da Tabela 9 e estão apresentados na Tabela 10. Para a estimativa dos valores da composição dos catalisadores, o Al e o Cu podem ser desconsiderados devido ao suporte e porta amostra e o carbono foi desconsiderado porque os catalisadores foram depositados numa tira de carbono e, portanto, haveria interferência nas medições reais do suporte vulcan. A estimativa por EDX produz resultados semi-quantitativos pois são medidas efetuadas por leituras na superfície do catalisador. Para medidas mais precisas devem ser consideradas técnicas quantitativas tais como espectroscopia de absorção atômica.

Tabela 9. Composições atômicas dos catalisadores obtidos por EDX (os valores estão apresentados em % atômica)

Catalisador	Pd	Ru	Mo	Ag	O	Al	Cu
Pd/C	4,74	-	-	-	84,63	9,38	1,26
Pd ₆₀ Ru ₄₀ /C	2,22	1,67	-	-	84,41	10,4	1,29
Pd ₇₀ Ru ₂₀ Mo ₁₀ /C	55.8	23.5	16.6	-	-	4,10	-
Pd ₆₀ Ru ₂₀ Mo ₂₀ /C	42,9	24,0	28,0	-	-	5,10	-
Pd ₈₀ Ag ₂₀ /C	5,81	-	-	1,54	85,46	5,45	1,24
Pd ₆₀ Ag ₄₀ /C	3,10	-	-	2,29	86,70	6,81	1,10

5.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise TG obtém um gráfico de massa ou porcentagem de massa em função da temperatura. Pela análise desse gráfico é possível obter as informações necessárias para o estudo da amostra. A Figura 10 apresenta um gráfico típico de TG de uma amostra de um catalisador eletroquímico a base de Pd, onde é possível observar a

variação de porcentagem de perda de massa em relação ao aumento da temperatura, de aproximadamente 25°C (temperatura ambiente) até 900°C. A região A apresenta a temperatura média da perda de água na amostra, em torno de 100°C. As regiões entre B e C apresentam as faixas média de temperatura onde ocorre a degradação do material orgânico, entre aproximadamente 200 a 500°C. A região D, em cerca de 900°C, apresenta a porcentagem de massa restante que pode ser a carga metálica após a completa degradação do material orgânico e carbono, isto é, a quantidade aproximada de 25% de carga metálica.

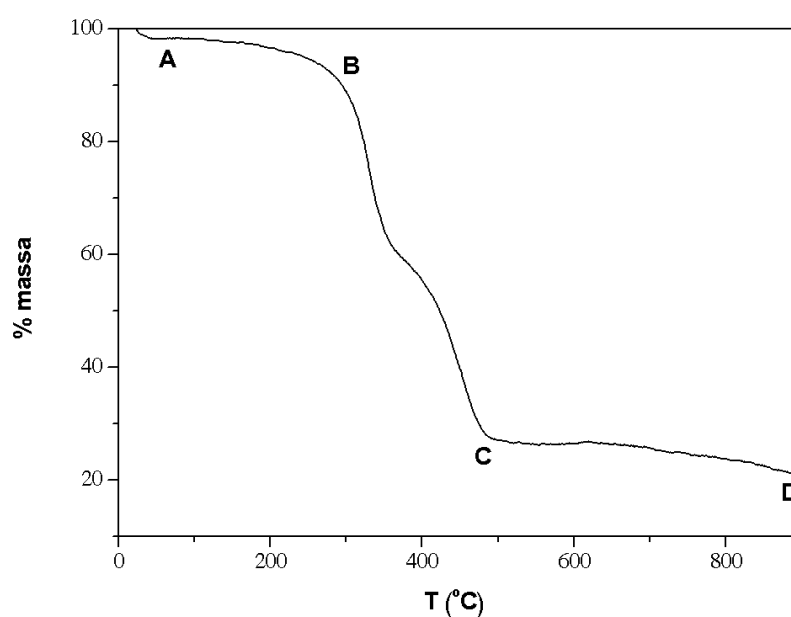


Figura 10. Curva da análise termogravimétrica de um catalisador eletroquímico a base de Pd com aproximadamente 30% metais-70% C em atmosfera de O₂ na faixa de temperatura entre 25 a 900°C.

As curvas de análise TG/DTG dos catalisadores estudados nesse trabalho são apresentadas na Figura S1 (anexos) e foram realizadas no intervalo de temperatura entre 25 a 900°C para estimar a porcentagem de carbono que degrada pela oxidação do suporte, pois é relatado na literatura que a oxidação do carbono ocorre no intervalo de temperatura entre 300-600°C e a massa remanescente pode ser utilizada para estimar a quantidade de metal.^{16,121} Essa porcentagem de massa em combinação com os resultados de EDX nos fornece a estimativa da massa de Pd que será utilizada na

discussão dos fenômenos eletroquímicos investigados nesse trabalho.¹⁶ Os valores estimados de carbono e metais estão apresentados na Tabela 10. Os picos observados nas inflexões das curvas DTG são relativos à temperatura a partir da qual ocorre a total degradação de carbono do suporte, no qual o ganho de massa observado a partir desse valor é relativo à sua oxidação.

Tabela 10. Composições obtidas por EDX, rendimentos das reações, áreas de superfície BET e dados das análises termogravimétricas para os catalisadores.

Composição teórica (%)	Composição^a (% mol)	Rendimento (%)	% metal^b	% C^b	Área BET (m² g⁻¹)
Pd/C	Pd/C	97,1	45,5	54,5	27,5
Pd₆₀Ru₄₀/C	Pd₅₇Ru₄₃/C	90,2	48,0	52,0	100
Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C	Pd₅₈Ru₂₄Mo₁₈/C	97,9	30,0	70,0	47,2
Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C	Pd₄₅Ru₂₅Mo₃₀/C	98,0	32,0	68,0	38,9
Pd₈₀Ag₂₀/C	Pd₇₉Ag₂₁/C	98,6	49,0	51,0	84,8
Pd₆₀Ag₄₀/C	Pd₅₈Ag₄₂/C	96,5	58,0	42,0	103,6

^aEstimados por EDX, ^bEstimados por TG

Os valores experimentais apresentados na Tabela 10 mostraram valores discrepantes aos valores calculados teoricamente, tanto em relação a quantidade de carbono esperada, quanto em relação a proporção de metais desejados. Esse fato pode ser justificado devido as medidas de massa muito pequenas que podem levar a erros indezejáveis nas medidas de massa dos materiais precursores e do carbono. A Tabela 8 apresenta os valores das medidas de massa de cada material utilizado nesse trabalho, no qual é possível observar as quantidades dos sais precursores que foram calculados pela Equação 14. As medidas experimentais não seguiram as quantidades estequiométricas desejadas e, portanto, não foi possível evitar esses erros experimentais que só foram observados após a síntese dos catalisadores e suas análises pelas técnicas de EDX e TG.

5.2.3 Área superficial BET

A determinação da área superficial BET é de grande importância no estudo dos catalisadores pois quanto maior a área superficial, maior o número de sítios ativos para a ROE.¹⁰³ As áreas de superfícies BET para os catalisadores estão apresentadas na Tabela 10. Em comparação com o C_{vulcan} tratado (área BET = $211,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), há uma diminuição em sua área superficial BET após a produção dos catalisadores. A redução da área superficial do carbono é perceptível quando impregnado com metal, fato que pode ser explicado pela existência de nanopartículas metálicas em sua superfície, o que leva a diminuição da área de superfície de suporte, dificultando a adsorção de N_2 .^{103,104} Em comparação com a Tabela 10, pode-se observar que os catalisadores com maior área BET ($Pd_{60}Ag_{40}/C$, $Pd_{60}Ru_{40}/C$ e $Pd_{80}Ag_{20}/C$ respectivamente) são os que apresentam os menores valores de tamanho de cristalito, sugerindo que partículas menores possuem maior facilidade de dispersão no suporte, o que facilita a adsorção de N_2 , aumentando a área superficial.^{63,72} Para os catalisadores com menor área BET (Pd/C , $Pd_{70}Ru_{20}Mo_{10}/C$ e $Pd_{60}Ru_{20}Mo_{10}/C$), observa-se uma discrepância com os valores dos tamanhos de cristalito. Esse fato pode ser explicado pela presença de grande quantidade de PdO na estrutura do catalisador Pd/C (Fig. 13 e 14), o que levaria a mais uma espécie química dispersa no suporte, dificultando a adsorção de N_2 e consequentemente levaria a diminuição da área BET.

5.2.4 Padrões de Difração de Raios X

A Figura 11 apresenta os padrões de DRX obtidos para os catalisadores estudados neste trabalho.

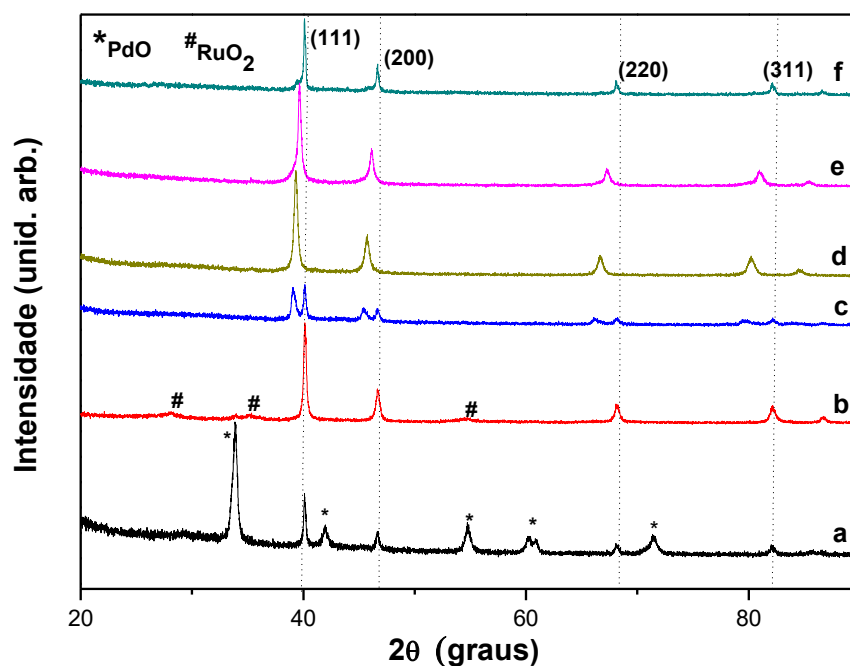


Figura 11. Padrão de difração de raios X para os catalisadores 40% metal-60% C (a) Pd/C, (b) Pd₆₀Ru₄₀/C, (c) Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, (d) Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, (e) Pd₈₀Ag₂₀/C, (f) Pd₆₀Ag₄₀/C.

Pd/C (Fig. 11 a) apresentou picos em $2\theta = 40,0, 46,0, 68,0$ e $82,0^\circ$ correspondentes à estrutura cúbica de face centrada (CFC) de Pd metálico em (111), (200), (220) e (311) respectivamente (JCPDS 05-0681).¹⁶ Para o mesmo catalisador, foram também observados picos de difração em $2\theta = 33,5, 41,5, 54,3, 59,9, 60,5$ e $81,8^\circ$, correspondentes aos planos cristalográficos de PdO da fase tetragonal (td) em (101), (110), (112), (103), (220) e (222) respectivamente (JCPDS 41-1107),²¹ indicando a oxidação parcial de Pd durante o processo de calcinação a 300°C .

Considerando os catalisadores com Ag, Pd₆₀Ag₄₀/C (Fig. 11 f) apresentou picos de difração em 39,4, 45,8, 67,1, e 80,7° correspondentes aos planos cristalográficos de Pd em estrutura CFC em (111), (200), (220), e (311) respectivamente (JCPDS 87-0641)⁷⁶ e não foram observados picos de difração para o óxidos de Pd. Pd₈₀Ag₂₀/C (Fig. 11 e) apresentou picos de difração em 38,9, 45,4, 66,5, e 84,5° correspondentes aos planos cristalográficos de Pd em estrutura CFC em (111), (200), (220), e (222) (JCPDS 87-0641)⁷⁶ e também não foram observados picos de difração para os óxidos neste catalisador. Estes valores observados apresentaram um deslocamento dos picos de difração de PdAg/C em relação ao Pd/C, sugerindo a formação de liga (solução sólida), um fato observado por Peng e colaboradores.¹²²

Na análise dos catalisadores com Ru e Mo, Pd₆₀Ru₄₀/C (Fig. 11 b), além dos picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos de Pd, também apresentou três picos em 28,1, 35,1 e 54,5°, que podem ser atribuídos à presença de RuO₂, referindo-se aos planos (110), (101) e (211) (JCPDS 01-0702-662),²⁰ respectivamente. A presença de RuO₂ pode indicar separação de fases na liga entre Pd e Ru, uma vez que estudos relataram uma pequena quantidade de Ru dissolvido na estrutura CFC do Pd.³⁹ Além disso, Fisher e colaboradores¹²³ sugeriram que a liga PdRu pode ser formada em temperaturas abaixo de 250°C e não foi observada em temperaturas mais altas. O presente trabalho sintetizou os catalisadores calcinados a 300°C e esse pode ser mais um motivo para a não formação de liga entre Pd e Ru no catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C.

A comparação entre os ângulos do plano (111) da estrutura Pd CFC mostra que Pd/C, Pd₆₀Ru₄₀/C e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C (Fig. 11 d) apresentaram este plano cristalográfico em 40,12, 40,12 e 40,11°, respectivamente, e Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C apresentou duas fases distintas de Pd cúbico: uma em 39,06° (JCPDS 01-087-0637) e outra em 40,12° (JCPDS 46-1043). Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C (Fig. 11 c) também apresentou picos em 45,41, 66,17 e 79,60° correspondendo aos planos (200), (220) e (311) da estrutura Pd CFC (JCPDS 01-087-0637). Nenhum deslocamento é observado em 2θ para Pd/C e Pd₆₀Ru₄₀/C, sugerindo que não há formação de liga entre Pd e Ru, fato observado por Carrión-Satorre e colaboradores²⁰ e Monyoncho e colaboradores⁹⁵ para catalisadores PdRu/C com proporções metálicas semelhantes aos usados neste trabalho, no qual os autores sugeriram a incorporação ineficaz de Ru na rede Pd. Por outro lado, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C apresentam deslocamentos de pico de difração, sugerindo a formação

de ligas conforme observado por Moraes e colaboradores para catalisadores de Pd modificados por Ni e Sn.¹⁶

A Tabela 11 apresenta os parâmetros de rede e tamanhos estimados de cristalito (D) para os catalisadores, calculados pela equação de Scherrer (Eq. 15). A adição de metais com um raio atômico superior ao Pd (1,28 Å) à sua estrutura aumenta os valores dos parâmetros de rede, indicando uma expansão da rede cristalina, como já relatado na literatura,^{16,36} no qual metais com um raio atômico superior a Pd, como Mo (1,29 Å), Au (1,34 Å), Ag (1,34 Å) e Sn (1,40 Å), aumentaram os parâmetros de rede quando adicionados a Pd (Tabela 11).

Para os tamanhos de cristalito, estes diminuem quando Ag foi adicionado a Pd, concordando com os dados apresentados na literatura.^{16,20,35} Yin e colaboradores observaram a influência da concentração de Ag no tamanho de cristalito e na distribuição do tamanho da partícula de Pd.⁷⁸ Os autores estudaram catalisadores de PdAg preparados por decomposição térmica de sal de Pd e redução de Ag em um sistema ternário com etilenoglicol na presença de oleilamina e ácido oleico e concluíram que uma maior concentração de sal de Ag nos precursores diminuiu o tamanho das partículas dos catalisadores sintetizados, fato também observado no presente trabalho.

Para os tamanhos de cristalitos dos catalisadores modificados por Ru e Mo foram observados valores entre 16,0-47,0 nm para a fase de Pd CFC. Esses valores não correspondem aos relatados na literatura, onde foram observados tamanhos de cristalito entre 4-15 nm. As possíveis razões para esta discrepância estão relacionadas ao método de síntese para catalisadores de Pd adotado e a relação metal/carbono utilizada.^{16,27,28} Com base na relação metal/carbono, Pillai e colaboradores¹²⁴ estudaram catalisadores com relações metal/carbono entre 20 a 40% preparados por redução de metal com a técnica do ácido fórmico, observando um aumento no tamanho do cristalito quando a proporção metal era em torno de 30%. Comportamento semelhante é observado para os catalisadores Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C preparados neste trabalho pela técnica com ácido cítrico, que apresentam cargas metálicas em torno de 30% (Tab. 10). Em relação ao método de síntese, este trabalho adotou um método não relatado na literatura para a preparação de catalisadores ternários de Pd e pode explicar a produção de cristalitos com tamanhos superiores aos valores relatados, uma vez que a técnica de preparo é um dos fatores que afetam a estrutura das partículas.⁹⁸

Tabela 11. Parâmetros de rede e tamanhos de cristalito dos catalisadores obtidos por difração de raios X

Catalisador	Fase	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm) Pd			
					(111)	(200)	(220)	(311)
Pd/C	Pd	3,89	-	58,9	40,9	29,4	21,3	16,4
	PdO	3,05	5,34	49,5	-	-	-	-
Pd ₆₀ Ru ₄₀ /C	Pd	3,89	-	58,9	28,7	19,9	16,9	14,9
	RuO ₂	4,49	3,11	62,6	-	-	-	-
Pd ₇₀ Ru ₂₀ Mo ₁₀ /C	Pd ^d	3,89	-	58,9	47,0	31,2	28,1	23,6
	Pd ^e	3,99	-	63,6	47,0	31,1	28,0	23,5
Pd ₆₀ Ru ₂₀ Mo ₂₀ /C	Pd	3,89	-	58,9	46,9	36,1	28,4	23,7
Pd ₈₀ Ag ₂₀ /C	Pd	3,96	-	62,0	31,7	24,9	18,3	15,9
Pd ₆₀ Ag ₄₀ /C	Pd	3,96	-	62,0	25,5	20,9	16,4	14,3

^d2θ = 40,12° e 2θ = 39,06°; a, b e c = parâmetros de rede (Eq. 16 e 17); V = volume; D = tamanhos de cristalitos estimados pela Eq. 15; Pd cúbico de face centrada e Pd e RuO₂ tetragonal

5.2.5 Espectroscopia Raman

A Figura 12 apresenta os espectros Raman para os catalisadores, sendo possível observar picos de maior intensidade relacionada ao PdO e RuO₂. Pd/C apresenta espectro PdO Raman típico, com o pico mais intenso em 646 cm⁻¹. McBride e colaboradores¹²⁵ e Zhao e colaboradores¹²⁶ obtiveram espectro semelhante em temperatura ambiente para o PdO, com pico mais intenso em 648 cm⁻¹, que está muito próximo do valor encontrado neste trabalho. Portanto, os resultados obtidos por espectroscopia Raman estão de acordo com os resultados de DRX, comprovando a formação de PdO sobre o catalisador Pd/C. Pd₆₀Ru₄₀/C apresentou valores de deslocamento Raman em 628 e 698 cm⁻¹. Shin e colaboradores¹²⁷ e Meng e colaboradores¹²⁸ obtiveram esses valores em temperatura ambiente para o espectro RuO₂, sendo observado que os resultados da espectroscopia Raman para Pd₆₀Ru₄₀/C também concordam com os resultados de DRX. Os catalisadores PdRuMo/C e PdAg/C não apresentaram deslocamentos Raman para óxidos (Fig. 14), confirmando os resultados de DRX, onde não foram observados óxidos para esses catalisadores, sugerindo a incorporação mais eficaz de Ag, Ru e Mo na estrutura do Pd. O catalisador Pd₈₀Ag₂₀/C apresentou um pico de deslocamento Raman em 2154 cm⁻¹, relacionado a grupos vibracionais de Pd.¹⁴⁷ Esse pico pode estar relacionado com a complexação do sal precursor de Pd com citrato e também pelo fato do catalisador ter a maior quantidade de Pd, favorecendo diferentes estados de oxidação do Pd.¹⁴⁷ Em resumo, os resultados obtidos por DRX e Raman, o qual não foram observadas a presença de óxido nos catalisadores do tipo PdRuMo/C e PdAg/C sugerem a formação de ligas para esses catalisadores.

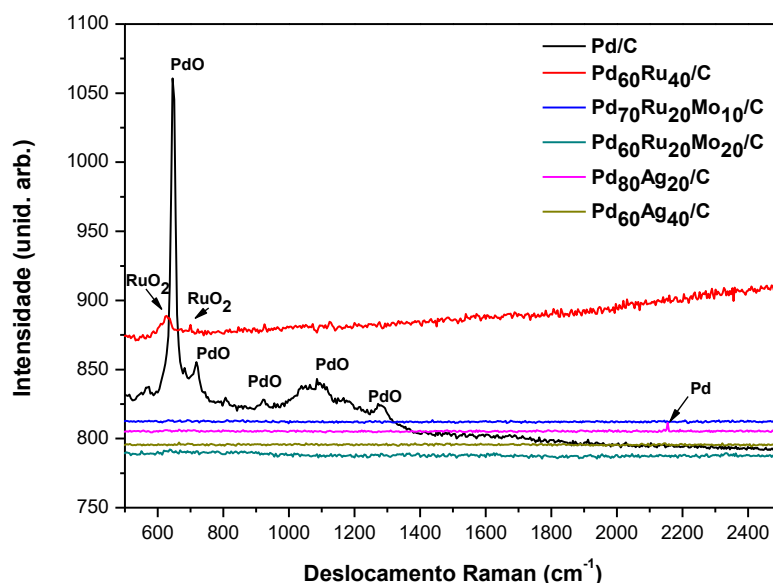


Figura 12. Espectros Raman para catalisadores 40% metal-60% C, a 20°C, excitados por um laser de 532 nm e magnificação de 20 X

5.3 Resultados eletroquímicos

5.3.1 Voltametria cíclica em meio alcalino

As Figuras 13, 14 e 15 apresentam os perfis voltamétricos dos catalisadores em meio alcalino com densidades de corrente anódica e catódica semelhantes na faixa de potencial entre -0,8 a 0,4 V vs. ECS. Essa faixa de potencial foi adotada pelo fato de as curvas voltamétricas para compostos com Pd geralmente apresentarem três regiões distintas durante a varredura: a chamada região do hidrogênio, observada entre -0,8 a -0,4 V; a região de oxidação do Pd a PdO, observada entre -0,4 a 0,4 V e a redução do PdO, observada entre -0,6 e -0,4 V.^{16,20}

Na Figura 13 é possível observar os picos dos potenciais catódicos (E_{cat}), apresentados na Tabela 12 para o catalisador Pd/C em que se observa um pico de redução de PdO em aproximadamente -0,40 V, relacionado a equação $PdO + H_2O + 2 e^- \rightarrow Pd + 2 OH^-$ (Eq. 22).²⁵ No catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C (Fig. 14), a presença de Ru desloca o pico catódico para $E = -0,30$ V, fato explicado pela redução dos óxidos de rutênio.²⁰ O deslocamento dos valores E_{cat} para os catalisadores Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C (Fig. 14 e Tab.

12) pode estar relacionado à interação mais forte de Ru e Mo com Pd, corroborada pela não formação de óxidos por esses catalisadores.

Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ag₄₀/C apresentaram picos catódicos mais negativos em comparação com o Pd/C (Fig. 15 e Tab. 12), sugerindo uma melhoria da atividade catalítica em meio alcalino para ambos os catalisadores. Esta melhoria pode estar relacionada com a formação de ligas em ambos os catalisadores bimetálicos, o que facilitaria o mecanismo de efeito eletrônico (mecanismo intrínseco) no qual a presença de um segundo metal modifica a estrutura eletrônica do Pd, enfraquecendo a sua adsorção de espécies contendo oxigênio.^{34,129,130} Além disso, os metais adicionados não só interagem fortemente com os grupos hidroxil adsorvidos, tornando os catalisadores bimetálicos mais eficazes do que os monometálicos, como também podem conduzir a uma menor energia de ativação, fato que tornaria os catalisadores mais eficientes para o ROE.^{16,34} Esse fato foi observado por Mancera, Behm e Grob¹³¹ para cálculos teóricos realizados pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT - do inglês *Density Functional Theory*) no qual os autores observaram uma forte interação na combinação PdAg e o favorecimento de uma estrutura energeticamente estável e favorável para ligas PdAg com concentrações aproximadamente iguais de Pd e Ag. Os autores concluíram que a substituição de Pd por Ag conduz a ligações mais fracas, diminuindo a adsorção de CO e favorecendo a reatividade. Esse fato foi observado experimentalmente nesse trabalho, onde é possível observar um valor de E_{cat} menor para o catalisador Pd₆₀Ag₄₀/C em relação ao Pd₈₀Ag₂₀/C (Fig. 15 e Tab. 12), sugerindo que a diminuição da quantidade de Pd favoreceu a melhoria da atividade catalítica.

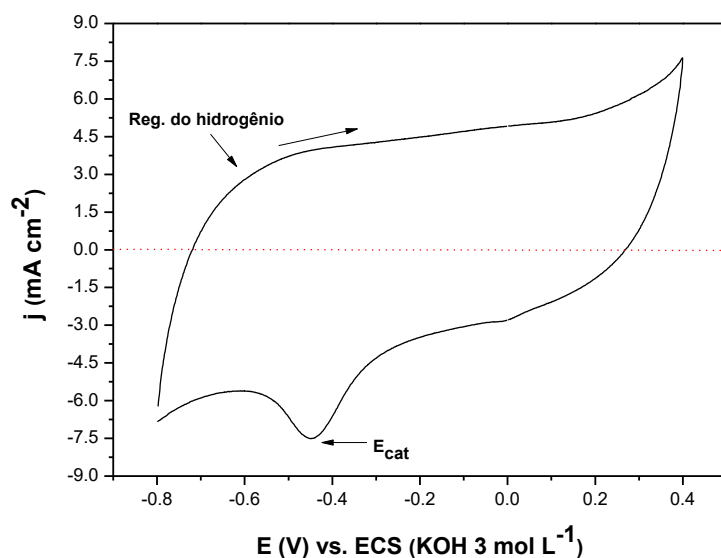


Figura 13. Voltamograma cíclico do catalisador Pd/C 40% metal-60% C, em eletrólito suporte KOH 1,0 mol L⁻¹ purgado com N₂ e com velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹.

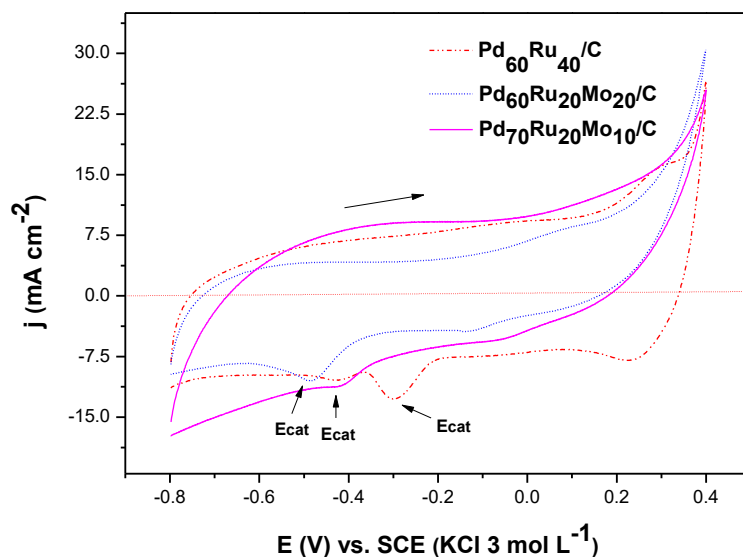


Figura 14. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PdRu/C e PdRuMo/C 40% metal-60% C, em eletrólito suporte KOH 1,0 mol L⁻¹ purgado com N₂ e com velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹.

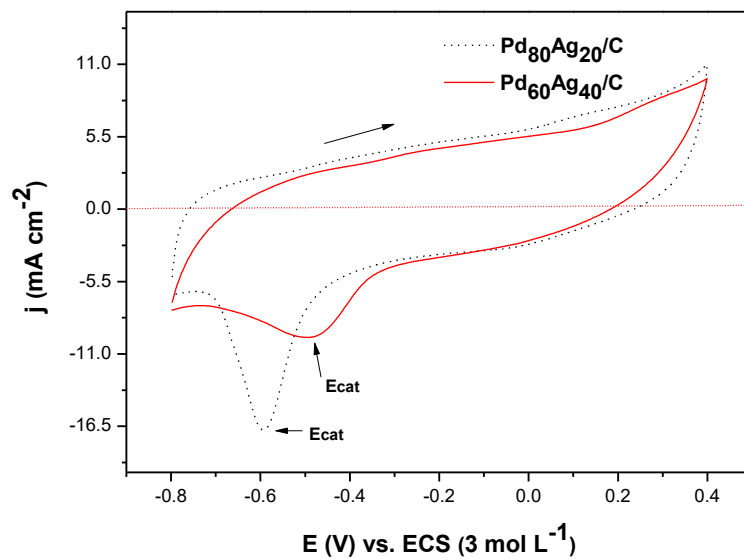


Figura 15. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PdAg/C 40% metal-60% C, em eletrólito suporte KOH 1,0 mol L⁻¹ purgado com N₂ e com velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹.

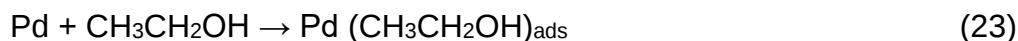
Tabela 12. Dados eletroquímicos calculados por VC (Fig. 13 a 16) e CA (Fig. 17)

Catalisador	m Pd (mg)	E_{cat} (V) ^a	$E_{\text{início}}$ (V) ^b	j_{pico} (mA cm ⁻²) ^c	$j_{(-0.4 \text{ V})}$ (mA cm ⁻²) ^d	$\delta \cdot 10^{-3}$ (% s ⁻¹) ^e	μ^f
Pd/C	0.5011	-0,40	-0,43	18,1	12,1	-0,450	0.371
Pd₆₀Ru₄₀/C	0,3118	-0,30	-0,62	24,3	16,4	-2,18	0.552
Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C	0,2431	-0,48	-0.69	20,4	14,0	-1,10	0.929
Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C	0,2046	-0,44	-0,68	20,0	14,3	-0.970	1.35
Pd₈₀Ag₂₀/C	0.4250	-0,49	-0,59	44.7	42.1	-1,36	1.10
Pd₆₀Ag₄₀/C	0.3190	-0,58	-0,61	64.8	53.4	-1,53	0.618

^aPicos de potenciais catódicos (Fig. 13 a 15); ^bPotencial de início para ROE (Fig. 16); ^cMáxima densidade de corrente (Fig. 16); ^dDensidade de corrente em $E = -0,4 \text{ V vs. ECS}$ (Fig. 16); ^eTaxa de envenenamento (Eq. 28); ^fTolerância do catalisador (Eq. 27).

5.3.2 Voltametria cíclica em etanol/KOH

A Figura 16 apresenta os voltamogramas cíclicos dos catalisadores em meio KOH/etanol e a Tabela 12 apresenta seus parâmetros eletroquímicos. Dois picos são observados nos voltamogramas do etanol e são relativos à sua oxidação. Na varredura direta, o pico observado corresponde à oxidação de espécies adsorvidas nos catalisadores gerados pela adsorção dissociativa de etanol. Na varredura inversa, o pico está relacionado à remoção de espécies carbonáceas que não foram completamente oxidadas na varredura direta.³⁷ Segundo Hammed,¹³² a reação de oxidação do etanol sobre o Pd resulta da adsorção do etanol na superfície eletrocatalítica, onde não é completamente oxidado em meio alcalino e pode ser representada pelas Equações 23 a 26.



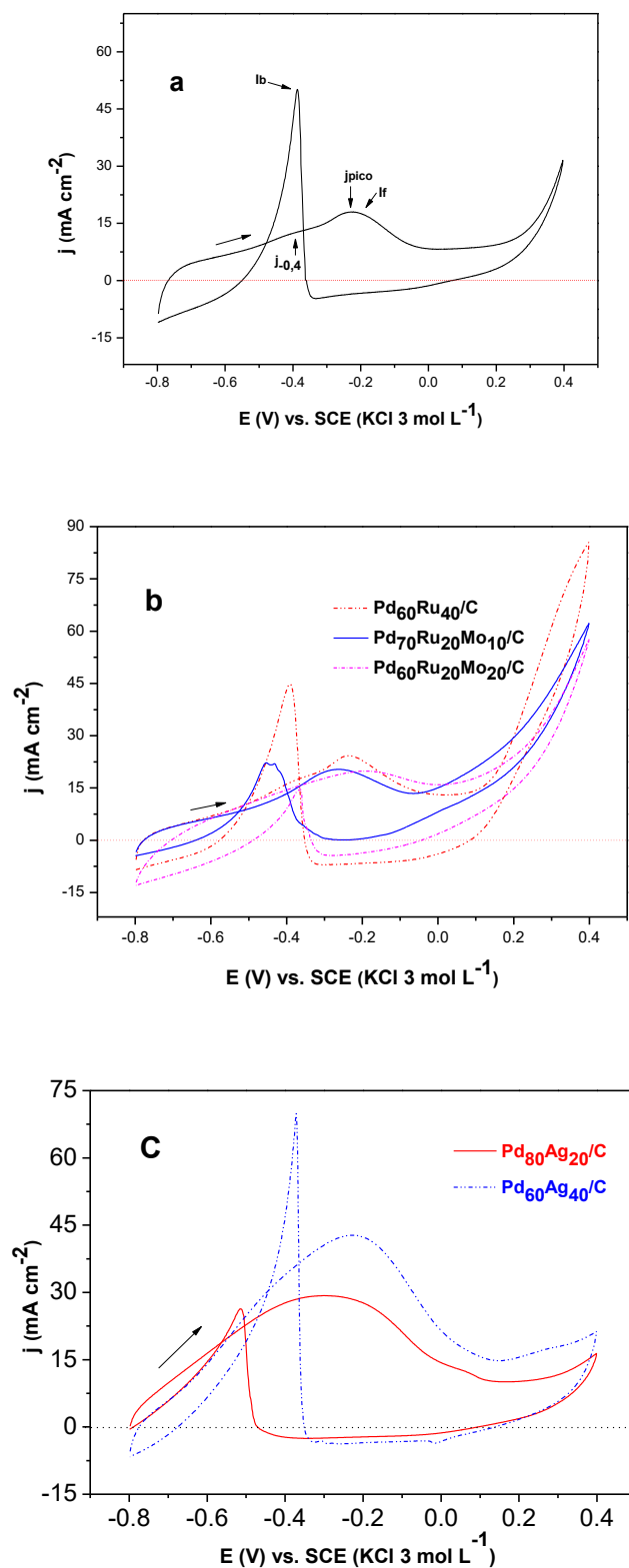


Figura 16. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores 40% metal-60% C, em eletrólito suporte KOH 1,0 mol L⁻¹/etanol 1,0 mol L⁻¹ purgado com N₂ e com velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹ (a) Pd/C (b) PdRuMo/C (c) PdAg/C.

O potencial de início da ROE ($E_{\text{início}}$) apresenta valores mais negativos para os catalisadores contendo metais adicionados ao Pd (Tab. 12). Esse fato sugere não apenas uma maior facilidade para iniciar a reação, mas também a modificação da estrutura do Pd/C pela adição de Ag, Ru e Mo ao Pd, favorecendo a catálise na ROE.¹⁶ Valores máximos de densidade de corrente para pico de oxidação anódica (j_{pico}) também foram observados e são apresentados na Tabela 12.

A melhoria do desempenho catalítico pode estar relacionada com quatro fatores:^{25,31,66} tamanho de cristalito, área de superfície BET, efeito eletrônico (mecanismo intrínscio) e mecanismos bifuncionais. Para os catalisadores modificados por Ru e Mo, Pd₆₀Ru₄₀/C apresentou a maior área de superfície BET e o menor tamanho médio de cristalito (Tab. 10 e 11). Além disso, a presença de RuO₂ promove o mecanismo bifuncional, com o óxido favorecendo a oxidação do CO para o CO₂.²⁰ Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C apresentaram tamanhos de cristalitos maiores, sugerindo que as suas atividades catalíticas não estão relacionadas a este fator e sim com a área de superfície BET (Tab. 10) e com o mecanismo de efeito eletrônico gerado pelas ligas formadas entre os metais, que modificam as suas estruturas eletrônicas, favorecendo a ROE.^{16,29} Para os catalisadores modificados por Ag a melhoria da atividade catalítica observada pode estar relacionado a diminuição do tamanho de cristalito (Tab. 11)^{76,78} e aos efeitos eletrônicos do mecanismo intrínscio devido a formação de ligas.⁷⁹

A tolerância dos eletrocatalisadores (μ) por espécies carbonáceas acumuladas pode ser calculada pela Equação 27, conforme descrito por Peng e colaboradores.¹²²

$$\mu = \frac{I_f}{I_b} \quad (27)$$

Onde I_f é de densidade da corrente na direção anódica e I_b é o pico de densidade da corrente na direção anódica inversa. Quanto mais elevados forem os valores de μ , mais eficaz é a remoção de intermediários carbonáceos que envenenam a superfície dos catalisadores.¹²² A Tabela 12 apresenta os valores de μ para os catalisadores. De acordo com os dados apresentados, os valores de μ para o Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C e Pd₈₀Ag₂₀/C são superiores, sugerindo que esses catalisadores têm maior eficácia na remoção dos intermediários carbonáceos que promovem o envenenamento.

5.3.3 Cronoamperometria

A cronoamperometria (CA) é uma técnica eletroquímica importante para a avaliação da atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores na ROE e Figura a 19 apresenta as curvas cronoamperométricas para oxidação do etanol a -0,4 V, visto que foi observado que a região entre -0,6 e -0,4 V pode nos dar uma ideia das tendências que podem ser observadas em uma célula a combustível que tem Pd como base de catalisador.²⁰

Durante os primeiros minutos de análise, uma redução acentuada na corrente é observada e é seguida por um declínio mais lento ao longo do tempo. Este comportamento deve-se ao fato de os locais ativos dos catalisadores estarem livres de pequenas moléculas orgânicas no início do processo.²⁰ A medida que o tempo passa, os sítios ativos tornam-se ocupados por pequenas moléculas orgânicas ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CO e CH_3COOH) diminuindo a taxa de adsorção de novas moléculas de etanol, no qual essas moléculas indesejáveis envenenam o sítio ativo. Na análise da Figura 17, observa-se que a estabilização ocorre em aproximadamente 250, 700, 850, 1000, 600 e 600 s para Pd/C, Pd₈₀Ag₂₀/C, Pd₆₀Ag₄₀/C, Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C respectivamente. A taxa de envenenamento (δ) pode ser obtida utilizando-se a Equação 28, por meio da medida da queda linear da densidade de corrente ao longo de um tempo maior que 250 s.²⁰

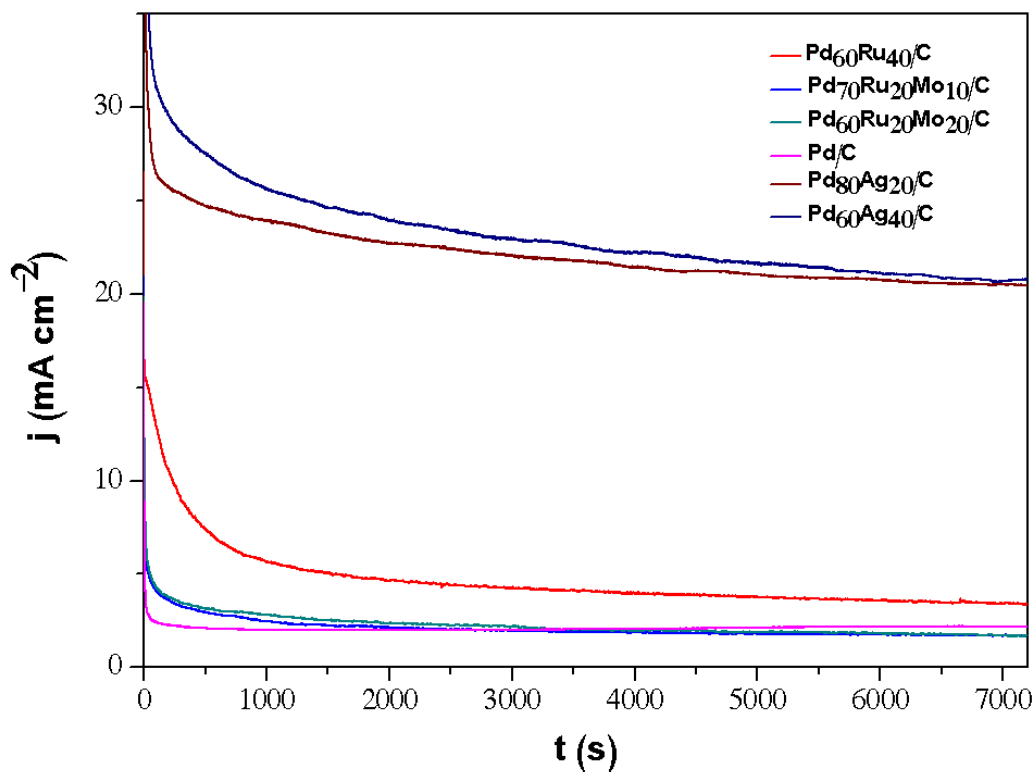


Figura 17. Curvas cronoamperométricas dos catalisadores 40% metal-60% C em em eletrólito suporte KOH 1,0 mol L⁻¹/etanol 1,0 mol L⁻¹ purgado com N₂ em E = -0,4 V vs. ECS

$$\delta = \frac{100}{i} \times \frac{dj}{dt} \quad (28)$$

no qual dj/dt é taxa de variação na inclinação da porção linear do declínio da densidade de corrente e i é a densidade de corrente em -0,4 V (Fig. 16). Os valores calculados para δ estão apresentados na Tabela 12.

Como pode ser observado na Tabela 12, a adição de metais ao Pd muda δ para valores mais negativos, sugerindo que os metais adicionados contribuem para diminuir a taxa de envenenamento dos catalisadores. Pd₆₀Ru₄₀/C mostra um valor mais baixo de δ e um maior tempo de estabilização (aproximadamente 1000 s) e isto se deve à presença de Ru, um elemento químico mais oxifílico do que Pd no catalisador. Ru pode favorecer a formação de espécies oxidadas (RuO₂) na superfície do material e este óxido ativa os átomos de oxigênio na ROE, favorecendo a reação e tornando o catalisador mais

resistente ao envenenamento (mecanismo bifuncional).²⁰ $\text{Pd}_{70}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{10}/\text{C}$ e $\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ mostram em vez disso, valores intermédios de tempo de estabilização (aproximadamente 600 s) e mais valores δ negativos em comparação com o catalisador Pd/C , mas mais positivos do que o catalisador $\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{40}/\text{C}$. Este fato pode ser explicado pelo mecanismo de efeito eletrônico (mecanismo intrínscico), no qual os metais adicionados ao Pd modificam a sua estrutura eletrônica e formam ligas com Pd, reduzindo o envenenamento dos locais ativos dos catalisadores.¹⁶ Esses fatos confirmam os resultados da VC, com $\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{40}/\text{C}$ mostrando uma maior atividade catalítica para ROE, seguido de $\text{Pd}_{70}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{10}/\text{C}$, $\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{20}/\text{C}$ e Pd/C (Fig. 16 e Tabela 12), sendo também o catalisador mais estável e o mais resistente ao envenenamento.

Essas observações foram discutidas por Petrii¹³³ para catalisadores de Pt modificados por Ru e Mo, no qual os catalisadores PtRu apresentam uma alta tolerância ao CO e facilitava a oxidação do CO ao CO_2 , devido ao mecanismo bifuncional, onde a presença de Ru modificou fortemente a superfície das espécies Pt e oxigênio ativado. Segundo o autor, os catalisadores PtRuMo não ativam o CO tão facilmente porque não formam óxidos para facilitar a oxidação do CO para o CO_2 . Portanto, devido às semelhanças entre Pt e Pd, espera-se um comportamento semelhante, fato observado no comportamento intermédio da taxa de envenenamento dos catalisadores PdRuMo/C e uma menor taxa de envenenamento do catalisador $\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{40}/\text{C}$ (Tab. 12).

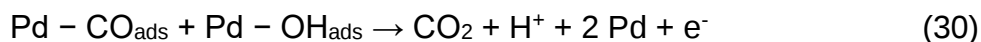
Para a adição de Ag ao Pd foi observado uma mudança nos valores da taxa de envenenamento para valores mais negativos (Tab. 12), sugerindo que existe uma contribuição de Ag para diminuir o envenenamento no catalisador PdAg/C em relação ao Pd/C , sendo também observado um tempo de estabilização mais longo para PdAg/C (Fig. 17). Esse fato pode ser explicado pelo mecanismo intrínscico pois a adição de Ag ao Pd modifica a estrutura eletrônica de PdAg favorecendo a formação de ligas (soluções sólidas), conforme discutido nos resultados de DRX. Esse fenômeno foi relatado na literatura por Li e colaboradores⁸⁷, Carrera-Cerritos e colaboradores⁸⁸ e Mostashari e colaboradores⁷⁶ no qual os autores associam a diminuição do envenenamento na ROE ao enfraquecimento das interações devido a modificação da estrutura PdAg , melhorando as atividades catalíticas. Esse fato foi observado no presente trabalho pelos resultados do CV, onde PdAg/C apresentam maiores atividades catalíticas (Fig. 16 e Tab. 12).

5.3.4 Voltametria de CO-Stripping

Os catalisadores do tipo Pd/C modificados por Ru, Mo e Ag foram produzidos para serem testados como ânodo em células a combustível para a ROE em meio alcalino. Em sistemas que utilizam combustíveis líquidos, em geral álcoois de baixo peso molecular tais como metanol, etanol ou etilenoglicol, a reação de oxidação pode ocorrer de maneira incompleta, produzindo CO em vez de CO₂, causando o envenenamento da superfície onde ocorre a reação e ocorrerem perdas no rendimento da célula.¹³⁴

O CO tende a adsorver fortemente nos sítios ativos de Pd devido à doação de elétrons π do metal para o CO e a aplicação de um potencial fixo promove a adsorção do CO nos sítios ativos de Pd.¹³⁴ Analisando as VC após a adsorção do CO, é possível determinar o potencial correspondente à oxidação do CO ao CO₂ e, assim, estudar as propriedades dos catalisadores. A adsorção de CO é observada em picos sensíveis à cristalografia dos planos superficiais dos eletrodos e é devida a defeitos superficiais, tamanho das partículas e aglomeração e difusão do CO na superfície do eletrodo.¹³⁴

O mecanismo de adsorção de CO no Pd pode ser proposto em analogia ao mecanismo de adsorção em Pt e está apresentado nas Equações 29 e 30.¹³⁴



No primeiro momento (Eq. 29), as espécies contendo oxigênio (OH_{ads}) são formadas pela oxidação da água na superfície do Pd. A conversão de CO para CO₂ é descrita na Equação 30, onde as moléculas adsorvidas de CO interagem com OH, formando CO₂, H⁺, elétrons e dois mols de Pd livre.

Nesse contexto, realizou-se o estudo da tolerância ao CO nos catalisadores, com o objetivo de avaliar seus comportamentos quando contaminados. Para isso, aplicou-se um potencial fixo de -0,4 V vs. referência na célula eletroquímica, sendo passado um fluxo contínuo de CO no eletrólito para contaminar o eletrodo com o catalisador depositado e após a retirada do CO do eletrólito com gás inerte (N₂), foi feita a VC na janela de potencial estudados (-0,4 a 0,8 V).

Em geral, a avaliação da tolerância se dá em termos de potencial inicial de oxidação ao CO, sendo que quanto mais negativo for o potencial de início da oxidação do CO

adsorvido do catalisador, melhor será seu desempenho para a ROE¹³⁵⁻¹³⁹, sendo relatado na literatura que o Pd combinado com metais menos nobres, têm a diminuição nos potenciais de adsorção de CO em relação ao Pd monometálico, fato observado para o Ga¹³⁵, La¹³⁶, Nb¹³⁷, Ag¹³⁸ e Ru.¹³⁹ Sendo menor o valor de potencial de início, o catalisador possui maior capacidade de remoção do intermediário CO, apresentando maior facilidade de remoção de CO dos sítios ativos do Pd e facilitando a ROE.

A Figura 18 apresenta os gráficos de VC de CO-Stripping para os catalisadores estudados neste trabalho, onde o primeiro ciclo apresenta o pico de absorção e o segundo ciclo a apresenta a remoção de CO, sendo os valores de potenciais de início ($E_{início}$) da absorção de CO apresentados na Tabela 13. O catalisador Pd/C, conforme relatado na literatura, apresentou o maior E_{onset} de absorção de CO¹³⁵⁻¹³⁹ sugerindo ser o catalisador com menor tolerância a absorção de CO, fato observado nas CA (Fig. 17 e Tab. 12).

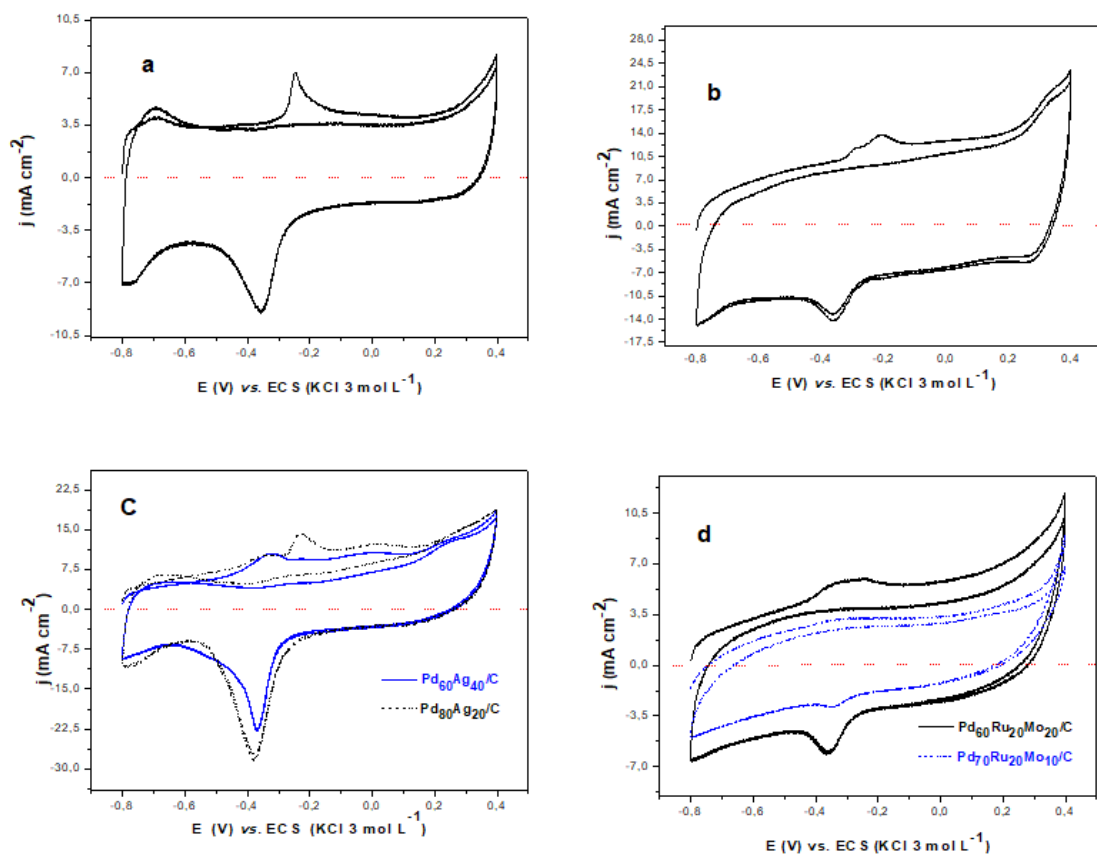


Figura 18. CO-Stripping dos catalisadores 40% metal-60% C em eletrólito suporte KOH 1,0 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, com o primeiro ciclo apresentando o pico de absorção de CO. (a) Pd/C (b) Pd₆₀Ru₄₀/C (c) PdAg/C (d) PdRuMo/C.

Tabela 13. Dados eletroquímicos obtidos por voltametria de CO-Stripping

Catalisador	$E_{\text{início}}$ (V)	E_{pico} (V)	$E_{\text{pré-pico}}$ (V)	j_{pico} (mA cm ⁻²)
Pd/C	-0,278	-0,247	Não observado	6,96
Pd₆₀Ru₄₀/C	-0,314	-0,208	-0,290	13,7
Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C	Não observado	Não observado	Não observado	Não observado
Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C	-0,392	-0,261	Não observado	5,98
Pd₈₀Ag₂₀/C	-0,402	-0,230	-0,342	14,3
Pd₆₀Ag₄₀/C	-0,439	-0,321	Não observado	10,5

O catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C apresentou $E_{\text{início}}$ com um valor mais negativo em relação ao catalisador Pd/C (Tab. 13). Esse fato foi relatado por Awasthi e Singh¹³⁹ e Ochal e colaboradores¹⁴⁰ para catalisadores do tipo PdRu, em que os autores concluíram que a adição de Ru ao Pd favorece o mecanismo bifuncional, no qual em baixos potenciais o Ru interage com espécies de OH_{ads} produtoras de água. As espécies de OH_{ads} podem remover os intermediários que causam o envenenamento, melhorando a atividade catalítica nas reações de oxidação. Também é relatado pelos autores que um aumento de Ru nos catalisadores PdRu aumenta a formação de espécies OH_{ads} aumentando a atividade eletroquímica dos catalisadores. O catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C apresentou dois picos de oxidação de CO (Fig. 18). Um pico bem definido em -0,208 V e um pré-pico (ombro) em -0,304 V. A presença de dois picos é relatada como como adsorção de CO linear (CO_L) e CO em ponte (CO_P).¹⁴¹ No CO_L, uma molécula de CO é adsorvida em dois sítios de Pd. A interação Pd-CO_L é mais forte que a interação Pd-CO_P, sendo seu potencial de oxidação mais positivo. Nesse sentido, o potencial de oxidação do pré-pico está associado ao Pd-CO_P e do pico ao Pd-CO_L.¹⁴¹

Os catalisadores com Ag apresentaram valores mais baixos de E_{onset} , indicando que esses catalisadores tem uma maior capacidade de remover os intermediários de CO dos sítios ativos de Pd, facilitando a ROE.¹³⁸ Este resultado concorda com os resultados cronoamperométricos (Fig. 17 e Tab. 12), nos quais PdAg/C se revelaram menos susceptíveis ao envenenamento por CO. Os benefícios da remoção facilitada de CO da superfície e a redução do envenenamento por CO alinham-se para melhorar o desempenho catalítico e a resposta sustentada ao longo do tempo, sendo que os resultados experimentais sugerem que o Pd₆₀Ag₄₀/C é mais eficaz para ROE.

O catalisador Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C não apresentou qualquer pico relacionado a oxidação de CO (Fig. 19), sugerindo uma baixa susceptibilidade de adsorção de CO na superfície do catalisador nas condições estudadas. Esse fato foi observado para o catalisador Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, que apresentou j_{pico} com menor valor em relação aos catalisadores estudados (Fig. 18 e Tab. 13), sugerindo que a adição de Mo diminuiu a susceptibilidade dos catalisadores em adsorver CO, mesmo com o favorecimento da ROE.

A Tabela 13 também apresenta os valores dos E_{pico} , no qual é possível observar valores menores para os catalisadores Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C e Pd₆₀Ag₄₀/C e valores maiores para Pd₆₀Ru₄₀/C e Pd₈₀Ag₂₀/C em relação ao Pd/C. Esse fato é discutido por Ciapina, Santos e Gonzales¹³⁴ como influência da quantidade de carbono no suporte dos catalisadores. Os autores relatam que o aumento na quantidade de carbono acarreta na diminuição do E_{pico} no CO-Stripping dos catalisadores. Os valores das porcentagens do suporte de carbono nos catalisadores, estimados por EDX e TG (Tab. 10), apresentaram os valores de 54,5, 52,0, 68,0, 51,0 e 42,0% para os catalisadores Pd/C, Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ag₄₀/C respectivamente. Portanto, a quantidade de carbono pode ser utilizada para explicar os valores de E_{pico} observados para os catalisadores Pd₆₀Ru₄₀/C, Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C e Pd₈₀Ag₂₀/C. O catalisador Pd₆₀Ag₄₀/C apresentou $E_{\text{pico}} = -0,321 \text{ V}$ e 42,0 % de C (Tab. 13 e 10) e, portanto, seu comportamento não pode ser explicado pela influência da quantidade de carbono. Nesse sentido, Lin e colaboradores¹³⁸ estudaram a influência da quantidade de Ag na adsorção de CO em ligas PdAg e concluíram que o aumento da quantidade de Ag enfraqueceu a adsorção de CO e apresentou menores E_{pico} em relação ao Pd.

5.3.5 Área eletricamente ativa

As áreas eletricamente ativas (AEA) para os catalisadores foram calculadas a partir da área do pico de redução de PdO (Fig. 13, 14 e 15), utilizando-se as Equações 19 a 21 e os valores são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Área eletricamente ativa dos catalisadores, calculadas a partir da área do pico de redução de PdO (Fig. 13 a 15).

Catalisador	m Pd (mg)	AEA (m ² /g)
Pd/C	0,5011	2,36
Pd ₆₀ Ag ₄₀ /C	0,3190	11,5
Pd ₈₀ Ag ₂₀ /C	0,4250	7,62
Pd ₆₀ Ru ₄₀ /C	0,3118	4,63
Pd ₇₀ Ru ₂₀ Mo ₁₀ /C	0,2431	4,24
Pd ₆₀ Ru ₂₀ Mo ₂₀ /C	0,2046	3,04

A AEA é uma forma de estimar o número de sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador para a ROE, podendo ser obtida pela região de adsorção/desorção de hidrogênio, pela região de redução de PdO ou pela região de adsorção de CO.¹⁴² No presente trabalho a AEA foi calculada utilizando-se a região de redução de PdO, pois não pode ser obtida na região de adsorção/dessorção de hidrogênio (Fig.13, 14 e 15) e não foi observado pico de adsorção de CO para o catalisador Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C (Fig.18). Para explicar a AEA em catalisadores a base de Pd, foi relatado por Mostashari e colaboradores⁷⁶ que o aumento desses valores pode estar relacionado ao tamanho das partículas, no qual catalisadores com menores tamanhos de cristalito apresentam maiores valores de AEA e também relacionadas a uma melhor dispersão das partículas metálicas no suporte. Também é importante frisar que a AEA é uma medida da área ativa de Pd para cada catalisador, no qual a área adicional das fases de óxidos incorporadas não é contabilizada.¹⁶

O catalisador Pd/C apresentou um menor valor de AEA, estando na mesma ordem de grandeza com o valor apresentado por Moraes e colaboradores¹⁶ para um catalisador

Pd em carbono vulcan funcionalizado obtido pelo método de impregnação/redução, no qual os autores obtiveram AEA com valor $3,82 \text{ m}^2/\text{g}$, utilizando o mesmo procedimento de cálculo apresentado nesse trabalho. Conforme observado na Tabela 14, a adição de metais ao Pd/C aumentou a AEA, mesmo com a diminuição da massa de Pd, fato também observado nos valores de área BET, conforme observado por Moraes¹¹⁹ para catalisadores de Pd modificados por Sn e Ni, no qual foram obtidos catalisadores com valores de AEA entre $5,10$ e $11,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Os catalisadores PdAg/C apresentaram menores tamanhos de cristalito (Tab. 11) e melhores dispersões no suporte (Fig. S1, material suplementar), apresentando menos formação de aglomerados e, portanto, apresentaram maiores AEA (Tab. 14). Os valores de AEA dos catalisadores PdAg observados neste trabalho foram superiores aos apresentados por Podlovchenko, Maksimov e Utikin¹⁴⁵, que obtiveram AEA para catalisadores PdAg com valor médio de $4,0 \text{ m}^2/\text{g}$ e inferiores aos valores obtidos por Mostashari e colaboradores⁷⁶ (AEA entre $39,08$ a $64,40 \text{ m}^2/\text{g}$) e Carrera-Cerritos, Arriaga e Guerra-Batazar⁸⁸ (AEA entre 39 e $93 \text{ m}^2/\text{g}$).

Para os catalisadores modificados por Ru e Mo, Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C apresentaram menores valores de AEA em relação aos catalisadores com Ag devido a seus maiores tamanhos de cristalito (Tab. 11). Os valores de AEA para os catalisadores PdRuMo apresentaram menores valores que catalisadores PtRuMo estudados por Jeon, Lee e Woo⁸⁰, no qual os autores observaram valores entre $15,7$ e $17,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esse fato sugere que a combinação de Pd com Ru e Mo aumenta e a quantidade de sítios ativos na superfície desses catalisadores em relação ao PtRuMo. O catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C apresentou a mesma tendência observada para os catalisadores PdAg/C e PdRuMo/C, tendo sua AEA relacionada ao tamanho das partículas e foi observado valor próximo ao relatado por Kang e colaboradores¹⁴⁶ que obtiveram um catalisador PdRu com valor de AEA = $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Comparando os valores de AEA (Tab. 14) e os dados de VC para ROE (Tab. 12), observa-se que os catalisadores com melhores atividades catalíticas são os que tiveram maior AEA, confirmando a tendência esperada e relatada na literatura.^{16,119, 142}

5.3.6 Testes de estabilidade

Os testes de estabilidade foram efetuados para 500 ciclos no tempo aproximado de 600 minutos, de acordo com o procedimento sugerido por Moraes e colaboradores¹⁶ e Carrión-Satorre e colaboradores²⁰ e a durabilidade testada comparando a densidade de corrente no pico de oxidação a partir do ciclo 100 (aproximadamente 120 minutos) até o ciclo 500 (aproximadamente 600 minutos).

A Figura 19 apresenta os VC dos catalisadores a cada 100 ciclos voltamétricos e a Tabela 15 os valores de densidade de corrente observados para os picos máximos de oxidação.

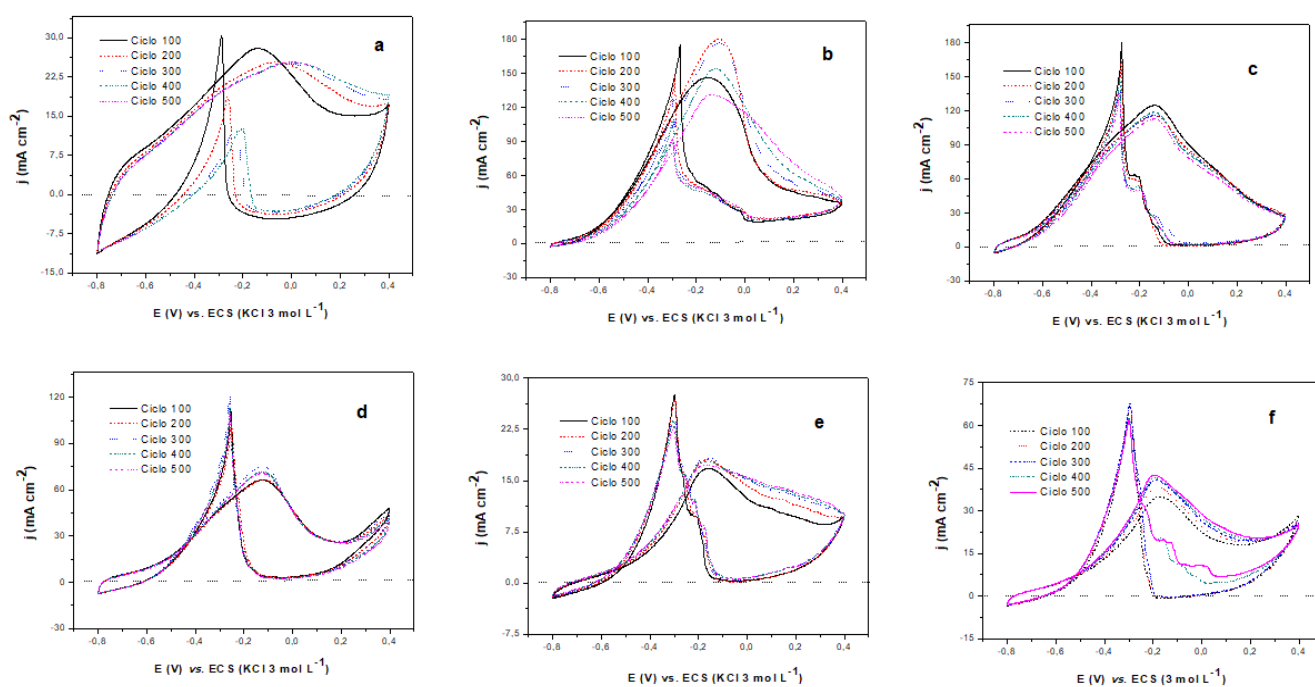


Figura 19. Teste de estabilidade para os catalisadores em eletrólito suporte KOH 1,0 mol L⁻¹/etanol 1,0 mol L⁻¹, velocidade de varredura 20 mV s⁻¹, sendo apresentados as curvas para os ciclos 100 a 500. (a) Pd/C (b) Pd₆₀Ag₄₀/C (c) Pd₈₀Ag₂₀/C (d) Pd₆₀Ru₄₀/C (e) Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C (f) Pd₆₀Ru₂₀Mo₁₀/C.

Tabela 15. Densidades de corrente para o pico de oxidação da voltametria cíclica do ciclo 100 ao 500 para os catalisadores

Ciclo	Tempo aprox. (min)	j max. (mA cm ⁻²)					
		Pd/C	Pd ₆₀ Ag ₄₀ /C	Pd ₆₀ Ru ₂₀ Mo ₂₀ /C	Pd ₆₀ Ru ₄₀ /C	Pd ₇₀ Ru ₂₀ Mo ₁₀ /C	Pd ₈₀ Ag ₂₀ /C
100	120	28,0	146	34,8	66,4	16,8	125
200	240	25,3	180	38,2	66,4	18,0	116
300	360	25,3	177	40,8	75,1	18,4	116
400	480	25,3	155	41,5	71,6	17,8	118
500	600	25,3	132	42,6	70,9	17,4	113

A comparação dos dados apresentados na Fig. 20 e Tab. 15 confirmam a tendência observada nos resultados de CA (Fig. 17) no qual Pd₆₀Ag₄₀/C, Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ru₄₀/C apresentaram maiores correntes ao longo do tempo. Esses dados confirmam a menor tendência de envenenamento apresentada por esses três catalisadores. O catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C apresentou presença de Ru, um elemento mais oxifílico que o Pd e esse fato favoreceu a presença de RuO₂ que promoveu a ativação de oxigênio na ROE, tornando o catalisador mais resistente ao envenenamento e com maior tendência a estabilidade.²⁰ Esse fato também foi observado por Moraes e colaboradores¹⁶ para catalisadores de Pd modificados com Ni, no qual a presença de óxidos de níquel aumentou a capacidade de resistência ao envenenamento e a estabilidade dos catalisadores PdNi.

Para os catalisadores PdAg, a adição de Ag ao Pd modificou a estrutura favorecendo a formação de ligas nas quais pelo mecanismo intrínseco favorece o enfraquecimento das interações entre os metais, liberando o Ag para atuar como co-catalisador, permitindo que o Pd fique mais seletivo e atue com maior efetividade na ROE.^{76,87,88} Esse fato aumenta a capacidade de resistência ao envenenamento e a estabilidade dos catalisadores e também foi observado por Zheng e colaboradores⁸¹ para catalisadores PdCu e Li e colaboradores para catalisadores PtPd.¹⁴³

Nos catalisadores PdRuMo/C, pode-se fazer uma comparação com catalisadores do tipo PtRuMo/C estudados por Jeon, Lee e Woo.⁸⁰ Os autores relatam que foi observada a dissolução de Mo na liga PtMo durante o ciclo da voltametria cíclica em regiões de alto potencial. Também foi relatado pelos autores que o aumento da quantidade de Mo manteve a estabilidade durante aproximadamente 1500 h em altos potenciais. Os

autores sugerem que quanto maior o conteúdo de Mo, a dissolução desse metal pode ser suprimida pelo favorecimento da formação de ligas, aumentando a estabilidade. Esse fato foi observado nos catalisadores PdRuMo/C estudados neste trabalho, no qual Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C apresentou maior tendência a estabilidade em relação ao catalisador Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C, fato observado pelas maiores densidades de corrente para o catalisador Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C no período de tempo estudado (Fig. 19 e Tab. 15).

Após as análises dos dados da Figura 19 e Tabela 15, sugere-se que em termos de estabilidade nas condições estudadas, os melhores catalisadores foram Pd₆₀Ag₄₀/C, pois apresentou maior densidade de corrente após 600 minutos e Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C, pois apresentou maior tendência a estabilidade.

6 Comparação entre os catalisadores e perspectivas futuras

Os principais desafios para o desenvolvimento de novos materiais para células a combustível de etanol estão relacionados ao envenenamento do catalisador (o que diminui sua eficiência), a perda da atividade catalítica para a ROE com o tempo e ao alto custo dos sais de Pd e Pt utilizados na preparação dos catalisadores, no qual a oscilação de preços tem sido alta devido a instabilidade econômica e variação cambial. Atualmente, o preço médio de 1,0 g de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ utilizado neste trabalho está em torno de US\$ 150,00.¹⁴⁴ Essas limitações podem ser reduzidas diminuindo a quantidade de Pd no catalisador, seja aumentando a quantidade do suporte ou adicionando metais menos nobres.^{16,20} A Tabela 16 apresenta a comparação entre os principais resultados obtidos para os catalisadores modificados por Ag, Ru e Mo em relação ao Pd/C. Além disso, essa Tabela apresenta a massa de Pd em 1 mg de catalisador (considerando Pd/C 100%), a variação do potencial de início na ROE ($\Delta E_{\text{início}}$), a porcentagem da variação máxima do pico de oxidação (Δj_{pico}), o aumento aproximado na porcentagem do tempo médio para iniciar o envenenamento do catalisador (% t), a diminuição no percentual de envenenamento ($\Delta \delta$), a variação da densidade de corrente após 600 minutos (Δj_{600}) e o percentual de redução de custo em relação ao Pd/C ($\Delta \$$), sendo considerado o valor de US\$ 150,00/g do sal Pd.

Tabela 16. Comparação entre os resultados obtidos para os catalisadores em relação ao Pd/C.

Catalisador	m Pd (mg)	$\Delta E_{\text{início}}$ (%) ^a	Δj_{pico} (%) ^b	Δt (%) ^c	$\Delta \delta$ (%) ^d	Δj_{600} (%) ^e	$\Delta \$$ (%) ^f
Pd₆₀Ru₄₀/C	0,3118	30,6	25,5	75,0	79,4	64,3	45,2
Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C	0,2431	37,7	11,3	58,3	59,1	-45,4	57,3
Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C	0,2046	36,8	9,50	58,3	53,6	40,6	64,1
Pd₈₀Ag₂₀/C	0.4250	27,1	59,5	64,3	66,9	77,5	15,2
Pd₆₀Ag₄₀/C	0.3190	29,5	72,1	70,6	70,6	80,9	36,6

a-variação no potencial de início da ROE, b-porcentagem da variação máxima do pico de oxidação, c-aumento aproximado da porcentagem do tempo médio para iniciar o envenenamento do catalisador, d-diminuição da porcentagem de envenenamento, e-variação da densidade de corrente após 600 min (500 ciclos) f- porcentagem de redução de custo em relação ao Pd/C.

A partir dos dados apresentados na Tabela 16, é possível observar que, em geral, os catalisadores mostraram ser mais eficientes que o Pd/C. Para o $\Delta E_{\text{início}}$, a adição de Ru e Mo favoreceu a ROE, sendo observado uma maior variação para os catalisadores ternários, sugerindo que os efeitos eletrônicos relacionados ao mecanismo intrínscio favoreceram o início da ROE, estando de acordo com as observações de Gong e colaboradores⁸⁴ para catalisadores do tipo PtRuMo, no qual os autores atribuem esse favorecimento da ROE ao caráter oxofílico do Mo. Também é relatado por Martinez-Huerta e colaboradores⁸⁶ que a incorporação de Mo ao PtRu reforçou a dissociação da água, favorecendo a ROE. Para os catalisadores do tipo PdAg, foi observado que a diminuição da quantidade de Pd favoreceu a ROE (Tab. 16). Esses resultados estão de acordo com os cálculos de DFT propostos por Mancera, Behm e Grob¹²² para

catalisadores de Pd modificados por Ag, no qual foi observado por cálculos teóricos a forte interação PdAg e o favorecimento de uma estrutura energeticamente estável e favorável para ligas de Pd com concentrações aproximadamente iguais de Pd e Ag. Os autores sugerem que a substituição de Pd por Ag conduz a ligações mais fracas, o que favorece a reatividade.

Os valores de Δj_{pico} apresentados na Tabela 16 são relacionados a densidades de corrente no pico de oxidação para a ROE. O catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C apresentou maior valor de Δj_{pico} em relação aos catalisadores ternários PdRuMo/C. Esse fato pode ser explicado pela presença de RuO₂, espécie que ativa a oxidação no catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C.²⁰ Como nos catalisadores PdRuMo a presença de óxido não foi observada devido a uma alteração estrutural no qual a presença de Mo levou à formação de liga, os catalisadores ternários têm uma propensão intermédia para o envenenamento. Esse fenômeno também pode ser utilizado para explicar os valores intermediários de Δt e $\Delta \delta$, no qual os catalisadores ternários apresentaram menores valores em relação ao catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C. Os valores de Δj_{pico} , Δt e $\Delta \delta$ apresentados para os catalisadores PdAg/C confirmam as observações relatadas na literatura, no qual Mancera, Behm e Grob¹²² concluíram por cálculos teóricos utilizando DFT que quando a quantidade de Pd e Ag são aproximadamente iguais, ocorre a melhoria da atividade catalítica por influência da absorção de CO.¹³¹

Para a variação da estabilidade (Δj_{600}), o catalisador Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C apresentou queda na densidade de corrente no pico de oxidação em relação ao Pd/C após 600 minutos da ROE, mostrando ser pouco viável em termos de estabilidade após um longo tempo de atividade. Os catalisadores PdAg/C apresentaram os maiores valores de Δj_{600} , mostrando serem viáveis após um longo período de tempo.

Para os valores de $\Delta \Phi$ apresentados na Tabela 16, pode-se observar que o catalisador Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C mostrou ser o mais viável em termos de economia pois foi o catalisador no qual foi necessária uma menor massa de Pd e também apresentando facilidade em iniciar a ROE (ΔE_{onset}). A partir dos valores observados, são apresentadas na Tabela 17 as principais vantagens e desvantagens para os catalisadores de Pd modificados por Ag, Ru e Mo e Tabela 18 um breve resumo das principais características e diferenças entre os catalisadores estudados neste trabalho.

Tabela 17 Vantagens e desvantagens observadas para os catalisadores estudados neste trabalho

Catalisador	Vantagens	Desvantagens
$\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{40}/\text{C}$	Menos propício ao envenenamento	Pico de densidade de corrente baixo em relação aos catalisadores do tipo PdAg
$\text{Pd}_{70}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{10}/\text{C}$	Maior facilidade para iniciar a ROE	Menor pico de densidade de corrente para a ROE e pouca estabilidade em relação ao tempo de reação.
$\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{20}/\text{C}$	Menor massa de Pd e portanto maior economia de sal utilizado na síntese	Menor pico de densidade de corrente para a ROE
$\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}/\text{C}$	Boa estabilidade após longo período na ROE	Maior massa de Pd e portanto menor economia de sal de Pd
$\text{Pd}_{60}\text{Ag}_{40}/\text{C}$	Maior pico de densidade de corrente para a ROE e boa estabilidade após longo período na ROE	Maior dificuldade para iniciar a ROE

Tabela 18. Resumo das principais características e diferenças entre os catalisadores avaliados neste trabalho.

Catalisador	Formação de Liga	Presença de óxidos	Tempo de Início do Envenenamento	Massa de Pd	Densidade de corrente para o pico de oxidação da ROE	Custo em relação ao sal de Pd
Pd/C	-	sim	baixo	alta	baixa	alto
$\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{40}/\text{C}$	não	sim	alto	média	média	médio
$\text{Pd}_{70}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{10}/\text{C}$	sim	não	intermediário	baixa	média	baixo
$\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{20}/\text{C}$	sim	não	intermediário	baixa	média	baixo
$\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}/\text{C}$	sim	não	alto	alta	alta	alto
$\text{Pd}_{60}\text{Ag}_{40}/\text{C}$	sim	não	intermediário	média	alta	médio

7 Conclusões

Esse trabalho teve como objetivo a síntese e o estudo das propriedades físicas e eletroquímicas de catalisadores do tipo Pd/C modificados por Ag, Ru e Mo para utilização como ânodo na ROE em meio alcalino para células a combustível. Uma diminuição da quantidade de Pd, melhores densidades de corrente e uma menor propensão ao envenenamento são fatores fundamentais para aplicações comerciais dos catalisadores. A técnica de decomposição térmica dos precursores poliméricos se mostrou eficiente para produzir materiais com alto rendimento, principalmente para os catalisadores do tipo PdAg/C e PdRuMo/C, observando valores próximos a 100%. Nas análises cristalográficas, os catalisadores ternários (PdRuMo/C) e PdAg/C apresentaram tendência a formação de ligas, fato que favoreceu o mecanismo intrínseco e o catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C apresentou a formação de óxido (RuO₂), favorecendo o mecanismo bifuncional. Devido a presença de RuO₂, o catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C apresentou uma melhor atividade catalítica e uma menor propensão ao envenenamento em relação aos catalisadores do tipo PdRuMo/C, os quais apresentaram uma propensão intermediária ao envenenamento. Nos catalisadores Pd₈₀Ag₂₀/C e Pd₆₀Ag₄₀/C, o mecanismo intrínseco favoreceu o aumento de suas atividades catalíticas e minimizaram o envenenamento por CO. Pelo fato dos catalisadores Pd₆₀Ag₄₀/C e Pd₆₀Ru₂₀Mo₁₀/C apresentarem uma combinação no qual após os experimentos foram observados melhores potenciais de início e picos da densidade de corrente para a ROE e menor propensão ao envenenamento, além de menor quantidade de Pd, o que diminui os seus custos, conclui-se que esses catalisadores mostraram ser os mais promissores para uso comercial como ânodo para a ROE em células a combustível.

8 Sugestões para futuros trabalhos

Para o aprimoramento da técnica, melhoria dos resultados e novas frentes de investigações, é sugerido que futuros trabalhos realizem os seguintes procedimentos.

1. Medir a composição experimental dos catalisadores por técnicas quantitativas, como por exemplo ICP OES;
2. Observar a dispersão e calcular o tamanho das partículas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET);
3. Avaliar o desempenho dos catalisadores utilizando testes de célula unitária;
4. Estudar o comportamento eletroquímico dos catalisadores pela técnica espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
5. Estudar os estados de oxidação do Pd combinado com Ag, Ru e Mo pela técnica de XPS;
6. Quantificar os intermediários na ROE por meio de técnicas cromatográficas;
7. Diminuir a quantidade de Pd na síntese dos catalisadores PdRuMo/C e PdAg/C para composições inferiores a Pd₆₀.

9. Referências bibliográficas

1. GOLDEMBERG, J.: Biomassa e energia, **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.
2. WANG, Y., CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, p. 981-1007, 2011.
3. NIYA, S. M. R.; HOORFAR, M.: Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique: a review. **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 281-293, 2013.
4. BROUZGOU, A.; SONG, S. Q.: Tsiakaras, P. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects. **Applied Catalysis B. Environ**, V. 127, p. 371–388, 2012.
5. DEBE, M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. **Nature**, v. 486, 43-51, 2012.
6. SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, **Renewable Sustainable Energy Reviews**, 32, 810-853, 2014.
7. VILLULLAS, H.; TICIANELLI, E.; GONZÁLES, E.: Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis, **Química Nova na Escola**, 15, 1-7, 2002.
8. ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F.: Fuel cells: history and updating. A walk along two centuries, **Renewable Sustainable Energy Reviews**, 13, 9, 2309-2322, 2009.
9. SOLOVEICHIK, G.L.: Liquid fuel cells; **Beilstein Journal of Nanotechnology**, 5, p. 1399-1418, 2014.

10. IQBAL, M.Z.; SIDDIQUE, S.; KHAN, A.; HAIDER, S. S.; KHALID, M.: Recent developments in graphene based novel structures for efficient and durable fuel cells, **Materials Research Bulletin**, 122, 1-11, 2020.
11. ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F.: Fuel cells: history and updating. A walk along two centuries, **Renewable Sustainable Energy Reviews**, 13, 2309-2322, 2009.
12. APPLEBY, A. J.: Fuel cell technology: status and future prospects, **Energy**, 21, 521-653, 1996.
13. HO, J.C.; SAW, E.C.; LU, L. Y. Y.; LIU, J.S.: Technological barriers and research trends in fuel cell technologies: a citation network analysis, **Technological Forecast. Society Change**, 82, 66-79, 2014.
14. WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W.B.: Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt and Pd based catalysts from reaction mechanisms to catalytic materials, **Catalysts**, 5, 1507-1534, 2015.
15. KAMARUDIN, M.Z.F.; KAMARUDIN, S.K.; MASDAR, M.S.; DAUD, W.R.W.: Review direct ethanol fuel cells, **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 9438-9453, 2013.
16. MORAES, L.P.R.; MATOS, B.R.; RADTEK, C.; SANTIAGO, E.I.; FONSECA, F.C.; AMICO, S.C.; MALFATI, C.F.: Synthesis and performance of palladium-based electrocatalysts in alkaline direct ethanol fuel cell; **International Journal of Hydrogen Energy**, 41, 6457-6468, 2016.
17. ANTOLINI, H.; GONZALES, R.: Alkaline direct ethanol fuel cells; **Journal of Power Sources**, 195, 3431-3450, 2010.
18. TRIPKOVIC, A.V.; POPOVIC, K.D.; LOVIC, J.D.: The influence of the oxygen-containing species on the electro-oxidation of the C1-C4 alcohols at some platinum single crystal surface in alkaline solution, **Electrochimica Acta**, 46, 3163-3173, 2001.

19. TARASEVICH, O.V.; KORCHAGIN, O.V.; KUZOV, A.V.; Electrocatalysis of anodic oxidation of ethanol; **Russian Chemical Reviews**, 82, 10471065, 2013.
20. CARRIÓN-SATORRE, S.; MANTIEL, M.; ESCUDERO-CID, R.; FIERRO, J.L.G.; FATÁS, E.; OCÁN, P.: Performance of carbon-supported palladium and palladium-ruthenium catalysts for alkaline membrane direct ethanol fuel cells; **International Journal Hydrogen of Energy**, 41, 8954-8962, 2016.
21. TORRERO, J., MONTIEL, M., PEÑA, M.A., OBÓN, P., ROJAS, S. Insights on the electrooxidation of ethanol with Pd-based catalysts in alkaline electrolyte, **International Journal of Hydrogen Energy**, 44, 31995-32002, 2019.
22. PALMA, L.M., ALMEIDA, T.S., ANDRADE, A.R.: Comparative study of catalyst effect on ethanol electrooxidation in alkaline medium: Pt- and Pd-based catalysts containing Sn and Ru, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 878, 114592, 2020.
23. MONYONCHO, E.A., WOO, T.K., BARANOVA, E.A.: Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells, **Electrochemistry**, 15, 1-57, 2018.
24. TRAN, L.T., NEGUEN, Q.M., NEGUYEN, M.O., LE, H.N.T., NEGUYEN, T.T., VU, T.H.: Preparation and electrocatalytic characteristics of the Pt-based anode catalysts for ethanol oxidation in acid and alkaline media, **International Journal of Hydrogen Energy**, 43, 20563-20572, 2018.
25. DUTTA, A., MAHAPATRA, S.S., DATTA, J. S. S. S.: High performance PtPdAu nano-catalyst for ethanol oxidation in alkaline media for fuel cell applications; **International Journal of Hydrogen Energy**, 36, 22 14898-14906, 2011.
26. CAI, J., HUANG, Y., GUO, Y.: Bi-modified Pd/C catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium; **Electrochimica Acta**, v. 99, 22-29, 2013.
27. DU, W., MACKENZIE, K. E., MILANO, D.F., DESKINS, N.A., SU, D., TENG, X.: Palladium-tin alloyed catalysts for ethanol oxidation reaction in an alkaline medium, **ACS Catalysis**, 2, 287-297, 2012.

28. OLIVEIRA, M., REGO, R., FERNANDES, L., TAVARES, P.: Evolutions of the catalytic activity of Pd-Ag alloys on ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium, **Journal of Power Sources**, 196, 6092-6098, 2011.
29. SHEIKH, S.Y., SILVA, E.L., MORAES, L., ANTONINI, L.M., ABELLAH, M.Y., Malfatti, C.F. Pd-based catalysts for ethanol oxidation in alkaline electrolyte, **American Journal of Mining and Metallurgy**, 2, 64-69, 2014.
30. ZHAO, X., ZHANG, J., WANG, L., LIU, Z., Chem, J. Pd_xCu 100-x networks: an active and durable electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline medium, **Journal of Materials Chemistry A**, 2, 20933-20988, 2014.
31. XU, J.B., ZHAO, T.S., SHENS, Y., LI, Y.S. Atomic layer deposition preparation of Pd nanoparticles on a porous carbon support for alcohol oxidation, **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 6490-6500, 2010.
32. CHEN, Y., ZHUANG, L., LU, J.: Non-Pt anode catalysts for alkaline direct alcohol fuel cells, **Chinese Journal Catalysis**, 28, 10, 870-874, 2007.
33. MA, L., HE, H., HSU, A., CHEN, R. : PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells, **Journal of Power Sources**, 241, 696-702, 2013.
34. GOMEZ, J.C.C., MOLINER, R., LÁZARO, M.J.: Palladium-Based Catalysts as Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells: A Last Ten Years Review, **Catalysts**, 6, 130-138, 2016.
35. FARIBA, F., AFZALI, D.: Bimetallic Pd-Mo nanoalloys supported on Vulcan XC-72R carbon as anode catalysts for direct alcohol fuel cell; **International Journal of Hydrogen Energy**, 42, 3215-3221, 2017.
36. SOUZA, F.M., BÓHNSTED, P., PINHEIRO, V.S., OLIVEIRA, L.A., BATISTA, B.L., PARREIRA, L.S., ANTUNES, R.A., SANTOS, M.C.: Niobium increasing the electrocatalytic activity of palladium for alkaline direct ethanol fuel cell; **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 858, 113824, 2020.
37. MAYALAGAM, T., SCOTT, K.: Performance of carbon nanofiber supported PdNi catalysts for electro-oxidation of ethanol in alkaline medium, **Journal of Power Sources**, 195, 5246-5251, 2010.

38. ELEZOVIC, N.R., ZABINSKIB, P., ERCIUS, P., WYTRWAL, M., RADMILOVIC, V.R, LACNJEVAC, U.C., KRSTAJICD, N.V., High surface area Pd nanocatalyst on core-shell tungsten based support as a beneficial catalyst for low temperature fuel cells application, **Electrochimica Acta**, 247, 674-684, 2017.
39. WEN, C., WEI, Y., TANG, D., SA, B., ZHANG, T., Changxin Chen, C.: Improving the electrocatalytic properties of Pd-based catalyst for direct alcohol fuel cells: effect of solid solution, **Scientific Reports**, 7, 4907, 2017.
40. ANTOLINI, E. Structural parameters of supported fuel cell catalysts: The effect of particle size, inter-particle distance and metal loading on catalytic activity and fuel cell, **Applied Catalysis B: Environmental**, 181, 298-313, 2016.
41. SOUZA, F.M., BÓHNSTED, P., PINHEIRO, V.S., OLIVEIRA, L.A., BATISTA, B.L., PARREIRA, L.S., ANTUNES, R.A., SANTOS, M.C.: Niobium increasig the electrocatalytic activity of palladium for alkaline direct ethanol fuel cell; **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 858, 113824, 2020.
42. WANG, T., CHUTIA, A. BRETT, D.J.L., SSHEARING, P.R., HE, G., CHAI, G., PARKIN. I.P.: Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, **Energy & Environmental Science**, 14, 2639, 2021.
43. ESMAEILIFAR, A., ROWSHANZAMIR, S., EIKANI, M.H., GHAZANFARI, E., Synthesis methods of low-Pt-loading electrocatalysts for proton Exchange membrane fuel cell systems, **Energy**, 35, 3941-3957, 2010.
44. QUEIROZ, M.A.R, RIBEIRO, J.: Catalysts of PtSn/C Modified with Ru and Ta for Electrooxidation of Ethanol, **Catalysts**, 9, 277-293, 2019.
45. GASTEIGER, H., UCHIDA, H., RAMANI, V., WEBER, A., SCHMIDT, T., FULLER, T., STRASSER, P., SHIRVANIAN, M., INABA, M., EDMUNDSON, M., BÜCHI, F., JONES, D., LAMY, C., MANTZ, R., NARAYAN, S., DARLING, R., ZAWODZINSKI. T.: Polymer Electrolyte Fuel Cells, **ECS Transactions**, 33, 1, 2010.
46. KIBLER, L.A., EL-AZIZ, A., HOYER, R., KOLB, D.M.: Tuning Reaction Rates by Lateral Strain in a Palladium Monolayer, **Angewandte chemie**, 44, 2080-2084, 2005.

47. NEGUYEN, 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, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 827,120-127, 2018.
48. RAMANATHAN, M.; LI, B.; GREELEY, J.; PRAKASH, J.; Microstructure-ORR Activity Relationships in Pd₃M (M = Cu, Ni, Fe) Electrocatalysts Synthesized at Various Temperatures. **ECS Transactions**, 33, 181, 2010.
49. WANG, T.; CHUTIA, A.; BRETT, D.J.L.; SHEARING, P.R.; HE, G.; CHAI, G.; PARKIN, I.P. Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Energy & Environmental Science**, 14, 2639-2669, 2021.
50. YANG, L., GUO, D., LIN, D., ZHANG, H. Highly efficient Pd–ZnO catalyst doubly promoted by CNTs and Sc₂O₃ for methanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, 455, 137-144, 2013.
51. FERNÁNDEZ, J.L.; WALSH, D.A.; BARD, A.J. Thermodynamic Guidelines for the Design of Bimetallic Catalysts for Oxygen Electoreduction and Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy. M–Co (M: Pd, Ag, Au) **Journal of the American Chemical Society**, 127, 1, 357–365, 2005.
52. HUANG, C., YANG, X., HUANG, P. SONG, H., LIAO, S.: High-performance PdRu bimetallic catalyst supported on mesoporous silica nanoparticles for phenol hydrogenation, **Applied surface Science**, 315, 138-143, 2014.
53. YAN, Y.; ZHAN, F.; DU, J.; JIANG, Y.; JIN, C.; FU, M.; ZHANG, H.; AND YANG, D.; Kinetically-controlled growth of cubic and octahedral Rh–Pd alloy oxygen reduction electrocatalysts with high activity and durability, **Nanoscale**, 7, 301-307, 2015.
54. ZUO, Y.; RAO, D.; LI, T.; ZHU, G.. CHEN, S.; SONG, L., CHAI, Y. HAN. H. Atomic Vacancies Control of Pd-Based Catalysts for Enhanced Electrochemical Performance, **Advanced Materials**, 30, 1, 1704171, 2018.
55. ZHAO, J.; SARKAR, A.; MANTHIRAM, A.; Synthesis and characterization of Pd-Ni nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. **Electrochimica Acta**, 55, 5,1756-1765, 2010.

56. JANG, J.H.; PAK, C.; KWON, Y. Ultrasound-assisted polyol synthesis and electrocatalytic characterization of Pd_xCo alloy and core–shell nanoparticles. **Journal of Power Sources**, 201, 179-183, 2012.
57. SÁNCHEZ, C.; DORIA, J.; PAUCAR, C.; HERNANDEZ, M.; MÓSQUERA, A.; RODRÍGUEZ, J. E.; GÓMEZ, A.; BACA, E.; MORÁN, O. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 17, p. 3679–3684, 2010.
58. BRAGA, A.S.N.; DUARTE-NETO, J.F.; MENEZES, R.R.; LIRA, G.A.N. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60–73, 2014.
59. SANTOS, D.M., PAGANOTO, G.T., QUEIROZ, M.A.R., GUIMARÃES, M.C.C., RIBEIRO, J.: Influence of Support Material of PtSnNiGa/C Electrocatalysts for Ethanol Oxidation, **Orbital: The electronic journal of chemistry**, 9, 140-150, 2017.
60. PAGANOTO, G.T.: Fabricação de catalisadores de PtSn/C modificados com Ni e Ga para a oxidação do etanol, **Dissertação de mestrado**, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016.
61. ANTOLINI, E.; Catalysts for ethanol fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 170, 1-12, 2007.
62. ANTOLINI, E. Carbon Supports for low-temperatures fuel cell catalysts, **Applied Catalyst B: Environmental**, 88, 1-24, 2009.
63. VIGNAROOBAN, K.; LIN, J.; ARVAY, A.; KOLLY, S.; KRUUSENBERG, I.; TAMMEVESKY, K.; MUNUKULTA, L.; KANNAN, A. M. Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: a review, **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p. 458-472, 2015.
64. SONG, S.; TSIKAKAS, P.: Recent progress in direct ethanol proton exchange membranes fuel cells (DE-PEMFCs); **Applied Catalyst B: Environmental**, v. 88, n. 1-24, p. 187-193, 2006.
65. FIGUEIREDO, J., PEREIRA, M.F., ÓRFÃO, J.J.: Modification of the surface chemistry of activated carbons, **Carbon**, 37(9), 1379–1389, 1999.

66. WANG, J.; YIN, G.; ZHANG, S.; WANG, Z.; GAO, Y.: Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst; **Journal of Power Sources**, 171, 331-339, 2007.
67. SEPEDER, J.; ZANA, A.; SPANOS, I.; KIRKENSGAARD, J. J. K.; MORTENSEN, K.; HANZLIK, M.; ARENZ, M.: Comparative degradation study of carbon supported proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts - the influence of platinum to carbon ratio on the degradation rate; **Journal of Power Sources**, v. 261, p. 14-22, 2014.
68. WANG, J.; YIN, G.; ZHANG, S.; WANG, Z.; GAO, Y.: Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst; **Journal of Power Sources**, 171, 331-339, 2007.
69. CIAPINA, E.G.; VIANA, L.B.; SANTOS, R.M.I.S.; NNOGUEIRA, M.S.M.; ALMEIDA JÚNIOR, O.P.; NUNES, R.S.; SANTOS, S.F.; NAKAZANO, R.Z.; Metal loading effects on carbon- supported Pd electrocatalysts, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 17748- 17752, 2018.
70. SANTOS, D.M., PAGANOTO, G.T., QUEIROZ, M.A.R., GUIMARÃES, M.C.C., RIBEIRO, J.: Influence of Support Material of PtSnNiGa/C Electrocatalysts for Ethanol Oxidation, **Orbital: The electronic journal of chemistry**, 9, 140-150, 2017.
71. ZHANG, J.: PEM fuel cell electrocatalysts and layers: fundamentals and applications, **Springer**, London, 2008.
72. KUMAR, S. M. S.; HERRERO, J. S.; IRUSTA, S.; SCOTT, K.; The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported nano-particle in acid electrolyte, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 647, 211-221, 2010.
73. LOPES, P.P., TICIANELLI, E.A.: Estudo do efeito de tratamentos térmicos em catalisadores de PtRu/C frente à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO, **Química Nova**, 30, 1256-1260, 2007.

74. GOMES, W.S., LEAN, U.S., SOUZA, J.P.I.: Influência do método de preparação de eletrocatalisadores PtRu/C sobre a atividade catalítica frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido, **Química Nova**, 36, 507-512, 2013.
75. GODÍNEZ-GARCIA, A., PÉREZ-ROBLES, J.F., TEJADA, V.M., FERIA, O.S.: Characterization and electrocatalytic properties of sonochemical synthesized PdAg nanoparticles, **Materials Chemistry and Physics**, 134, 1013-1019, 2012.
76. MOSTASHARI, S.M., DEHKHARGHANI, R.A., TAROMI, F.A. FARSADROOH, M.: A straightforward one-pot synthesis of Pd-Ag supported on activated carbon as a robust catalyst toward ethanol electrooxidation, **International Journal of Hydrogen Energy**, 46, 14, 9406-9416, 2021.
77. HE, Q., CHEN, W., MUKERJEE, S., CHEN, S., LAUFEK, F.: Carbon-supported PdM (M = Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media, **Journal of Power Sources**, 187, 298-304, 2009.
78. YIN, Z.; ZHANG, Y.; CHEN, K.; LI, J.; LI, W.; TANG, P.; ZHAO, H., ZHU, Q.; BAO, X.; MA, D.: Monodispersed bimetallic PdAg nanoparticles with twinned structures: Formation and enhancement for the methanol oxidation, **Scientific Reports**, 4, 4288, 2014.
79. FENG, Y.; ZHANG, K.; YAN, B.; LI, S., DU, Y.: Hydrothermal Method Using DMF as a Reducing Agent for the Fabrication of PdAg Nanochain Catalysts towards Ethanol Electrooxidation, **Catalysts**, 6, 103, 2016.
80. JEON, M.K., LEE, K.R., WOO, S.I.: Ternary Pt₄₅Ru₄₅M₁₀/C (M=Mn, Mo and W) catalysts for methanol and ethanol electro-oxidation, **Korean Journal of Chemical Engineering**, 26, 1028-1033, 2009.
81. ZHENG, Y., WAN, X., CHENG, X., CHENG, K., DAI, Z., LIU, Z.: Advanced Catalytic Materials for Ethanol Oxidation in Direct Ethanol Fuel Cells, **Catalysts**, 10, 166, 2020.
82. SHIMADA, I., OSHIMA, Y., OTOMO, J.: Reaction Analysis of Ethanol Electro-Oxidation on PdRu/C Catalyst at Intermediate Temperature, **Journal of chemical engineering of Japan**, 47, 514, 520, 2014.

83. BAGCHI, J., BHATTACHARYA, S.K.: Electrocatalytic activity of binary Palladium Ruthenium anode catalyst on Ni-support for ethanol alkaline fuel cells, **Transition Metal Chemistry**, 32, 47-55, 2007.
84. GONG, L., YANG, Z., LI, K., XING, W., LIU, C., GEA, J.: Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell, **Journal of Energy Chemistry**, 27, 1618-1628, 2018.
85. ROBINSON, A., FERGUSON, G.A., GALLAGHER, J.R., CHEAH, S., BECKHAM, G.T., SCHAIDLE, J.A., HENSLEY, J.E., MEDLIN, J.W.: Enhanced Hydrodeoxygenation of m-Cresol over Bimetallic Pt–Mo Catalysts through an Oxophilic Metal-Induced Tautomerization Pathway, **ACS Catalysis**, 6, 64356-4368, 2016.
86. MARTÍNEZ-HUERTA, M.V., TSIIOUVARAS, N., GARCÍA, G., PEÑA, M.A., PASTOR, E., RODRIGUEZ, J.L., FIERR, J.L.G.: Carbon-Supported PtRuMo Electrocatalysts for Direct Alcohol Fuel Cells, **Catalysts**, 3, 811-838, 2013.
87. LI, G., JIANG, L., JIANG, Q., WANG, S., SUN, G.: Preparation and Characterization of Pd_xAg_y/C Electrocatalysts for Ethanol Electrooxidation Reaction in Alkaline media, **Electrochimica Acta**, 56, 7703–7711, 2011.
88. CARRERA-CERRITOS, R., SALAZAR-HERNANDEZ, C., GALINDO-ESQUIVEL, I.R.R., FUENTES-RAMIREZ, R. Effect of the Reduction Temperature of PdAg Nanoparticles during the Polyol Process in the Ethanol Electrooxidation Reaction. **Journal of Nanomaterials**, 1-9, 2018.
89. NGUYEN, M.T.X., HUYNH, H.K.P., DANG, H.Q., NGUYEN, H.T., LEE, C.T., PHAM Y.N.; LUU T.H., NGUYEN S.T.: Microwave Heated Synthesis of PdAg Core-Shell Nanowires for Electrochemical Oxidation of Ethanol in Alkaline Medium. **Chemical Engineering Transactions**, 78, 169-174, 2020.

90. GAO, F.; YIN, Y., CAO, Z., LI, H., GUO, P.: Chemical Design and Environmental/Energetic Applications of Self-Assembled Nanocomposites and Nanostructures, **Journal of Chemistry**, Article ID 1917380, 9 pages, 2020.
91. FANG, C., XU, X., ZHAO, J., CUI, Z., YU, N., BI, T., HU, J., JIANG, X. Composition and size engineering of porous PdAg alloy for high performance ethanol electrooxidation., **Journal of Alloys and Compounds**, 806, 239-245, 2019.
92. LV, H., WANG, Y., LOPES, A., XU, D., LIU, B. Ultrathin PdAg single-crystalline nanowires enhance ethanol oxidation electrocatalysis, **Applied Catalysis B: Environmental**, 249, 116-125, 2019.
93. YOU, H., GAO, F., SONG, T., ZHANG, Y., WANG, H., LIU, X., YUAN, M., WANG, Y., DU, Y.: Tunable long-chains of core@shell PdAg@Pd as high-performance catalysts for ethanol oxidation, **Journal of colloids and interface science**, 574, 182-189, 2020.
94. HUANG, C., YANG, X., HUANG, P. SONG, H., LIAO, S.: High-performance PdRu bimetallic catalyst supported on mesoporous silica nanoparticles for phenol hydrogenation, **Applied surface Science**, 315, 138-143, 2014.
95. MONYONCHO, E.A., NTAIS, S., SOARES, F., WOO, T.K., . BARANOVA, E.A.: Synergetic Effect of Palladium-Ruthenium Nanostructures for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media; **Journal of Power Sources**, 287, 139-149, 2015.
96. LIM, H.: Design and Applications of Single-Site Photocatalysts Using Nano-Space, **Journal of Materials Chemistry A**, 10, 5225-5226, 2015.
97. FATHIRAD, F., MOSTAFAVI, A., AFAZALI, D.: Bimetallic Pd-Mo nanoalloys supported on Vulcan XC-72R carbon as anode catalysts for direct alcohol fuel cell, **International journal of hydrogen energy**, 42, 5, 2017.

98. LUO, M., ZHAO, Z., ZHANG, Y., SUN, Y., XING, Y., LV, F., YANG, Y., ZHANG, X., HWANG, S., QIN, Y., MA, J., LIN, F., SU, D., GUO, S.: PdMo bimetallic for oxygen reduction catalysis, **Nature**, 574, 81-85, 2019.
99. CHEN, W., ZHANG, Y.: A study of Mo-modified Pd/MWCNT catalysts for ethanol oxidation in the alkaline solution, **Journal of Applied Electrochemistry**, 44, 255-261, 2014.
100. GONZALO-GARCIA, N., TSIIOUVARAS, N., PASTOR, E., PEÑA, M., FIERRO, L., MARTINEZ-HUERTA, M.V.: Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: *In situ* FTIR spectroscopy and DEMS studies, **International journal of hydrogen energy**, 37, 7131-7140, 2012.
101. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; **Eletroquímica: princípios e aplicações**, 2ª Ed., Edusp, São Paulo, 2005.
102. DELUCA, N. W.; ELABD, Y. A.; Polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell: a review, **Journal of Polymer Science Part. B Polymer Physics**, 44, 2201-2225, 2006.
103. CANEVAROLO Jr., S. (org), **Técnicas de caracterização de polímeros**, Artliber, São Paulo, 2003.
104. THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A.V., OLIVIER, J.P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), **Pure and applied chemistry**, 87, 1051-1069, 2015.
105. ACEVEDO, N.I.A., ROCHA, M.C.R., BERTOLINO, L.C.: Determination of specific surface area and porosity of two clays originated from Taubaté - Basin - São Paulo, **Brazilian applied science review**, 5, 1-19, 2021.
106. SALA, O., **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**, Ed. Unesp, São Paulo, 2008.
107. FARIA, D.L.A: **Entenda o que é espectroscopia Raman**, Química Viva, CRQ IV, 1999, Disponível em http://crq4.org.br/sms/files/Espectroscopia_Raman_4.pdf, Acessado em 11 de novembro de 2021.
108. FARIA, D.L.A, SANTOS, L.G.C, GONÇALVES, N.S: Demonstração sobre a dispersão inelástica de luz, **Química nova**, 20, 319-323, 1997.

109. CULLITY, B. D.: **Elements of X-Ray Diffraction**, 2nd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1978.
110. GOLDSTER, J.I., NEWBURY, D.E., ECHELIN, P., JOY, D., FIORI, C., LIFSHIN, E.: **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**, Plenum publish corporation, USA, 1984.
111. CARDOSO, E.S., Síntese e caracterização de eletrocatalisadores Pt/C, PtAu/C e PtAuBi/C pelo método da redução via feixe de elétrons para a oxidação direta de metano e etanol, **Tese de Doutorado**, USP, 2012.
112. SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A.: **Princípios de análise instrumental**, 5^a edição, Bookman, Porto Alegre, 2002.
113. SILVA, D. C.; SILVA, G. F.: Métodos Eletroanalíticos: **Voltametria Cíclica**, Ed. UFMG, Belo Horizonte, 2006.
114. KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R.: Cyclic Voltammetry, **Journal of Chemical Education**, 60, 702-706, 1983.
115. MATSUDA, H.; AYABE, Y. Z.: Cyclic Voltammetry - A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes, **Electrochemistry**, 59, 494-503, 1955.
116. ELGRISHI, N., ROUNTREE, K.J., MCCARTHY, B.D., ROUNTREE, E.S., EISENHART, T.T., DEMPSEY, J.L.: A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, **Journal of chemical education**, 95, 197-206, 2017.
117. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Oxford University Press, 1996, v.5, p. 236-244, 416-418.
118. BARD, A.J., FAULKNER, L.R., **Electrochemicals methods: fundaments and applications**, J. Wiley & Sons, New York, 2001.
119. MORAES, L.P.R.: Eletrocatalisadores a base de paládio para células a combustível alcalinas de etanol direto (ADEFC), **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
120. PATTABIRAMAN, R.: Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts. **Applied Calalysis A: General**, 153, 9-20, 1997.

121. HOLADE, Y.; MORAIS, C.; ARRILLO-CLACENS, S.; SERVAT, K.; NAPPORN, T.W.; KOKOH, K.B.: New Preparation of PdNi/C and PdAg/C Nanocatalysts for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium, **Electrocatalysis**, 4, 167-178, 2013.
122. PENG, C; HU, Y.; LIU, M.; ZHENG, Y.: Hollow raspberry-like PdAg alloy nanospheres: High electrocatalytic activity for ethanol oxidation in alkaline media, **Journal of Power Sources**, 278, 69-75, 2015.
123. FISHER, J.M.; CABELLO, N.M.; CHRISTIAN, E.; THOMPSETT, D.: Methanol oxidation activity of PdRu alloy nanoparticles in direct methanol fuel cells; **Electrochimical And Solid-State Letters**, 12, 77-81, 2009.
124. PILLAI, S. R., SONAWANE, S. H., GUMFEKAR, S. P., SURYAWANSHI, P. L., ASHOKKUMAR, M., POTOROKO, I.: Continuous flow synthesis of nanostructured bimetallic Pt-Mo/C catalysts in milli-channel reactor for PEM fuel cell application, **Materials Chemistry and Physics**, 237, 121854, 2019.
125. MCBRIDE, J. R., HASS, K. C., WEBER, W.H.: Resonance-Raman and lattice-dynamics studies of single-crystal PdO, **Physical Review B**, 44, 5016-5028, 1991.
126. ZHAO, Z., ELWOOD, J., CARPENTER, M.A.: Phonon Anharmonicity of PdO Studied by Raman Spectrometry, **The Journal of Physical Chemistry C**, 119, 23094-23102, 2015.
127. SHIN, H.Y., LEE, J., LEE, Y., JEONG, S., JUNG, H., YU, H.K., BAIK, J.M., KIM, YOON, S.: Probing the Growth Habit of Highly Single Crystalline Twinned V-Shape RuO₂ Nanowires by Polarized Raman Scattering, **The Journal of Physical Chemistry C**, 118, 20716-20720, 2014.
128. MENG, L.J., TEIXEIRA, V., SANTOS, M.: Raman spectroscopy analysis of magnetron sputtered RuO₂ thin films, **Thin Solid Films**, 442, 93-97, 2003.
129. IWASITA, T.: Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, 47, 3663-3674, 2002.
129. AWASTHI, R., SINGH, R.N.: Graphene-supported Pd-Ru nanoparticles with superior methanol electrooxidation activity, **Carbon**, 51, 282-289, 2013.

130. CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A.; TROUGHTON, G.L.: The role of morphology in the methanol electro-oxidation reaction, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 362, 207-218, 1993.
131. MANCERA, L. A.; BEHM, R.J.; GROB, A.: Structure and local reactivity of PdAg/Pd(111) surface alloys, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 15, 1497-1508, 2013.
132. HAMMED, R. M. A.: Enhanced ethanol electrooxidation reaction on carbon supported Pd-metal oxide electrocatalyst, *Journal of Colloid Interface Science*, 505, 230-240, 2017.
133. PETRII, O.A.: Pt-Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 12, 604–642, 2008.
134. CIAPINA, E.G.; SANTOS, S.F.; GONZALEZ, E.R.: Electrochemical CO stripping on nanosized Pt surfaces in acid media: a review on the issue of peak multiplicity, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 815, 47-60, 2015.
135. MA, S., DU, X., JIA, Z., WANG, Y., QI, T.: Novel palladium-gadolinium (Pd-Gd/C) bimetallic catalysts for electrooxidation of methanol in alkaline media, **Ionics**, 24, 2421-2426, 2018.
136. WANG, L., WANG, Y., LI, A., YANG, Y., WANG, J., ZHAO, H., DU, X., QI, T.: Electrocatalysis of carbon black- or chitosan-functionalized activated carbon nanotubes-supported Pd with a small amount of La₂O₃ towards methanol oxidation in alkaline media, **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 14730-14738, 2018.
137. MOURA, F. S., PARREIRA, L.S., HAMMER, P., BATISTA, B.L., SANTOS, M.C.: Niobium: a promising Pd co-electrocatalyst for ethanol electrooxidation reactions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 22, 1495-1506, 2018.
138. LIN, R., MA, X., CHEONG, W.C., ZHANG, C., ZHU, W., PEI, J., WANG, B., LIANG, S., LIU, Y., ZHUANG, Z., YU, R., XIAO, H., LI, J., WANG, D., PENG, Q., CHEN, C., LI, W.: PdAg bimetallic electrocatalyst for highly selective reduction of CO₂ with low COOH* formation energy and facile CO desorption. **Nano Research**, 12, 2866-2871, 2019.

139. AWASTHI, R., SINGH, R.N.: Graphene-supported Pd-Ru nanoparticles with superior methanol electrooxidation activity, **Carbon**, 51, 282-289, 2013.
140. OCHAL, P., GOMEZ, J.L., TSYPKIN, M., SELAND, F., SUNDE, S., MUTHUSAWAMY, N., RONNING, M., CHEN, O., GARCIA, S., ALAYOGIU, S., EICHHORN, B.: CO stripping as an electrochemical tool for characterization of Ru@Pt core-shell catalysts, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 665, 140-146, 2011.
141. ISIDORO, R.A.: Desenvolvimento de eletrocatalisadores PdM (M = Ni, Cu e Ag) para a reação de redução de oxigênio em meio básico na ausência e presença de álcool, **Tese de Doutorado**, USP, São Paulo, 2015.
142. LUKASZEWSKI, M., SOSZKO, M., CZERWINSKI, A.: Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes-an Overview, **International Journal of electrochemical science**, 11, 4442-4469, 2016.
143. LI, S.S., ZHENG, J.N., MA, X., HU, Y.Y., WANG, A.J., CHEN, J.R., FENG, J.J.: Facile synthesis of hierarchical dendritic PtPd nanogarlands supported on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic properties, **Nanoscale**, 6, 5708-5713, 2014.
144. **Merck Brazil**. <https://www.merckmillipore.com/BR/pt>, acessado em 02 de dezembro de 2021.
- 145 Podlovchenko, B.I.; Maksimov, Y.M.; Utikin, A.G. Formation of the core shell structure in the Pd–Ag system by electroleaching of the alloy. Electrocatalytic properties, **Russian Journal of Electrochemistry**, 51, 10, 2015.
146. Kang, X.; Miao, K.; Guo, Z.; Zou, J.; Shi, Z.; Lin, Z.; Huang, J.; Chen, S. PdRu alloy nanoparticles of solid solution in atomic scale: Size effects on electronic structure and catalytic activity towards electrooxidation of formic acid and methanol, **Journal of Catalysis**, 364, 183-191, 2018.
147. **The Royal Society of Chemistry**, Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds, vol. 28, Cambridge, UK, 1995.

Anexos

A1 Produções científicas geradas por esse trabalho

A.1.1 Trabalhos apresentados em congressos

A.1.1.1 Fornazier Filho, Y; Ribeiro, J.: Synthesis and characterization of Pd/C and Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C to act in fuel cells of ethanol and glycerol in alkaline médium; XXII Simpósio da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica (Sibee 2019), Ribeirão Preto, Brasil (apresentação oral).

A.1.1.2 Fornazier Filho, Y.; da Cruz, A.C.C.; Ribeiro, J.: Synthesis and characterization of Pd/C, PdRu/C, and PdRuMo/C catalysts to act on alkaline ethanol fuel cells, XXIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de electroquímica (Sibae 2020), Montevideo, Uruguai (apresentação oral).

A.1.1.3 Fornazier Filho, Y., da Cruz, A.C.C.; Pedicini, R.; Salgado, J.R.C.; Rodrigues, R.V.; Luz, P.P.; Ribeiro, J.: Performance of PdAg/C catalysts synthesized by thermal decomposition of polymeric precursors method for ethanol oxidation reaction in fuel cells, XXIII Simpósio da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica (Sibee 2021), Bonito, Brasil (apresentação em pôster).

A.1.2 Artigos Publicados

A.1.2.1 Fornazier Filho, Y., da Cruz, A.C.C., Pedicini, R., Salgado, J.R.C.; Paiva, P.P., Ribeiro, J.: Development of palladium catalysts modified by ruthenium and molybdenum as anode in direct ethanol fuel cell. Materials for Renewable Sustainable Energy 10, 5 (2021). <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00187-1>

A.1.2.2 Fornazier Filho, Y., da Cruz, A.C.C., Pedicini, R., Salgado, J.R.C.; Rodrigues, R.V., Paiva, P.P., Garcia-Segura, S.; Ribeiro, J.: PdAg/C Electrocatalysts Synthesized by Thermal Decomposition of Polymeric Precursors Improve Catalytic Activity for Ethanol Oxidation Reaction. Catalysts, 2022, 12 (1), 96. <https://doi.org/10.3390/catal12010096>



Se certifica que el trabajo

Síntese E Caracterização De Catalisadores Pd/C, PdRu/C E PdRuMo/C Para Atuar Em Células A Combustível De Etanol Em Meio Alcalino

cuyos autores son: *Yonis Fornazier Filho, Ana Carolyn Carvalho da Cruz, Josimar Ribeiro,*

fue presentado en formato **oral**

en el marco del **XXIV CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA**

7 al 10 de diciembre de 2020

Fernando Zinola
Presidente
Comité Organizador



EVENTO VIRTUAL

EVENTO VIRTUAL

Materials for Renewable and Sustainable Energy (2021) 10:5
<https://doi.org/10.1007/s40243-020-00187-1>

ORIGINAL PAPER



Development of palladium catalysts modified by ruthenium and molybdenum as anode in direct ethanol fuel cell

Yonis Fornazier Filho¹ · Ana Carolyn Carvalho da Cruz¹ · Rolando Pedicini² · José Ricardo Cezar Salgado³ · Priscilla Paiva Luz¹ · Josimar Ribeiro¹

Received: 2 September 2020 / Accepted: 30 December 2020
© The Author(s) 2021





CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho intitulado **Performance Of PdAg/C Synthesized By Thermal Decomposition Of Polymeric Precursors Method For Eor In Fuel Cells** de autoria de **Yonis Fornazier Filho, Ana Carolyn Carvalho da Cruz, Rolando Pedicini, José Ricardo, Cezar Salgado, Rodrigo Vieira Rodrigues, Priscilla Paiva Luz, Josimar Ribeiro** foi apresentado na modalidade **POSTER** durante o XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado de forma virtual no período de 24 a 26 de novembro de 2021.

Mato Grosso do Sul, novembro de 2021.

Patricia H. Suegama

Profa. Dra. Patricia H. Suegama
Presidente

Willyam Barros

Prof. Dr. Willyam R.P Barros
Vice-Presidente

[Signature]

Prof. Dr. Magno A.G Trindade
Coordenador da Comissão Científica

Patrocínio:



Realização:



Apoio:



catalysts



Article

PdAg/C Electrocatalysts Synthesized by Thermal Decomposition of Polymeric Precursors Improve Catalytic Activity for Ethanol Oxidation Reaction

Yonis Fornazier Filho ¹, Ana Carolyn Carvalho da Cruz ¹, Rolando Pedicini ², José Ricardo Cezar Salgado ³, Rodrigo Vieira Rodrigues ⁴, Priscilla Paiva Luz ¹, Sergi Garcia-Segura ^{5,*} and Josimar Ribeiro ^{1,*}

A.2 Análise termogravimétrica

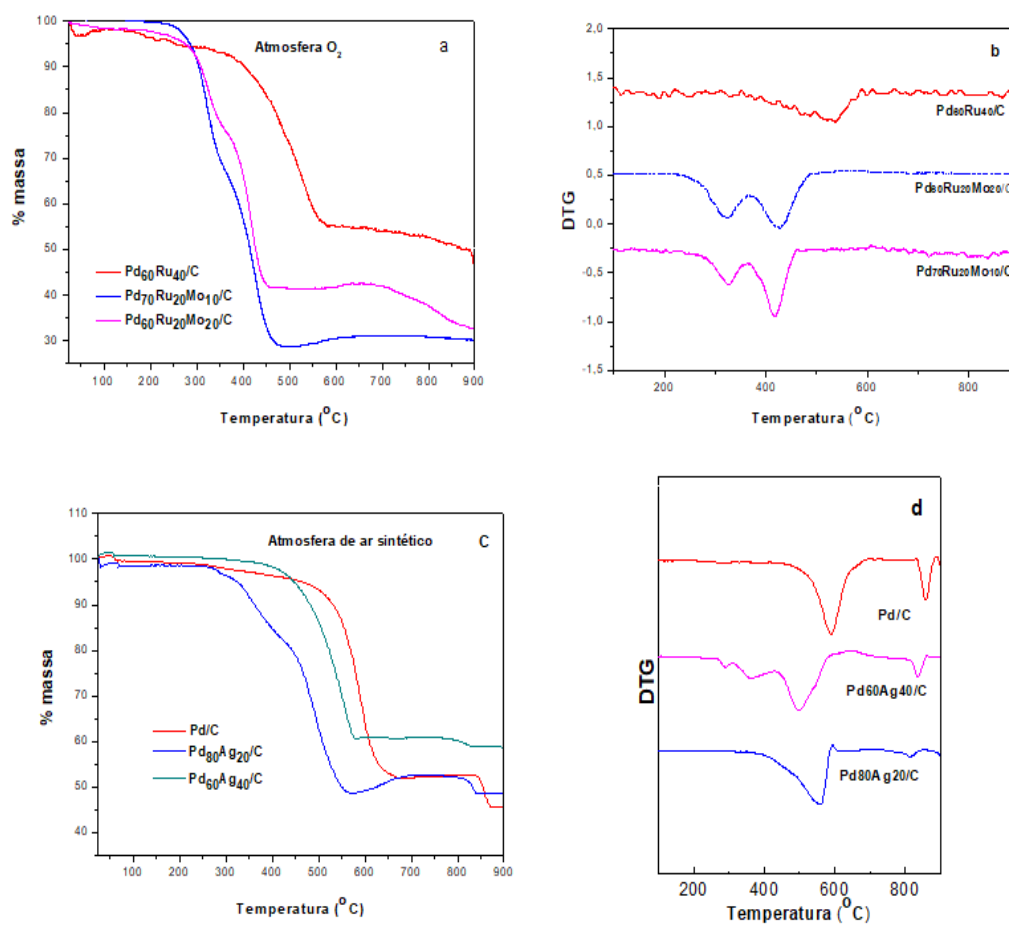


Figura S1. Perfis termogravimétricos dos catalisadores 40% metais-60% C - Faixa de temperatura entre 25 a 900 $^{\circ}C$ (a) e (c) TG, (b) e (d) DTG.

A.3 Gráficos EDX

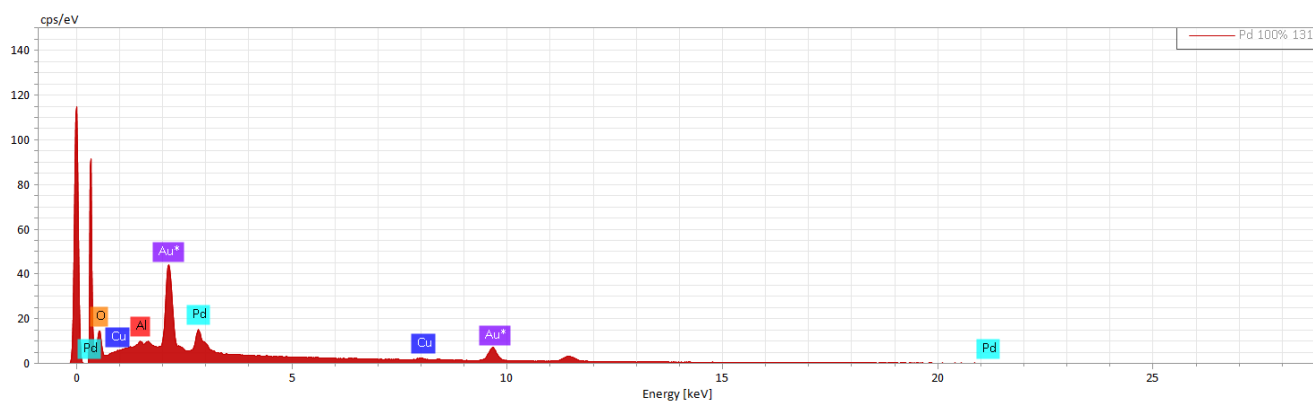


Figura S2. Gráfico EDX do catalisador Pd/C

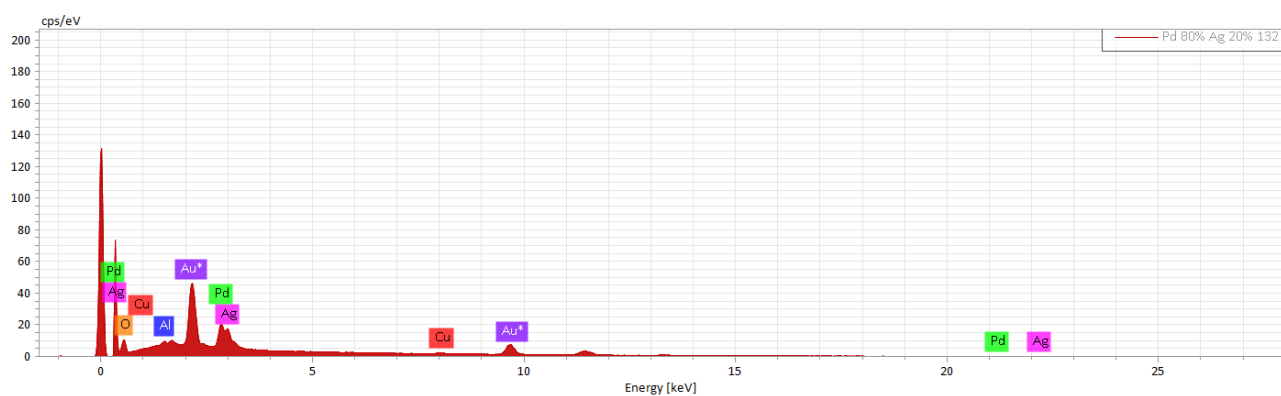


Figura S3. Gráfico EDX do catalisador Pd₈₀Ag₂₀/C

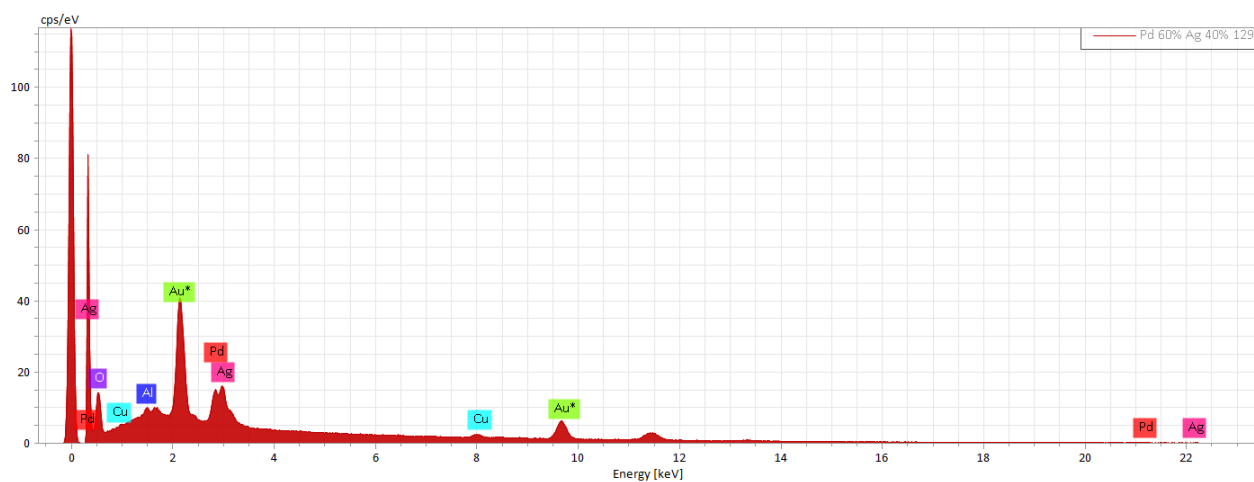


Figura S4. Gráfico EDX do catalisador Pd₆₀Ag₄₀/C

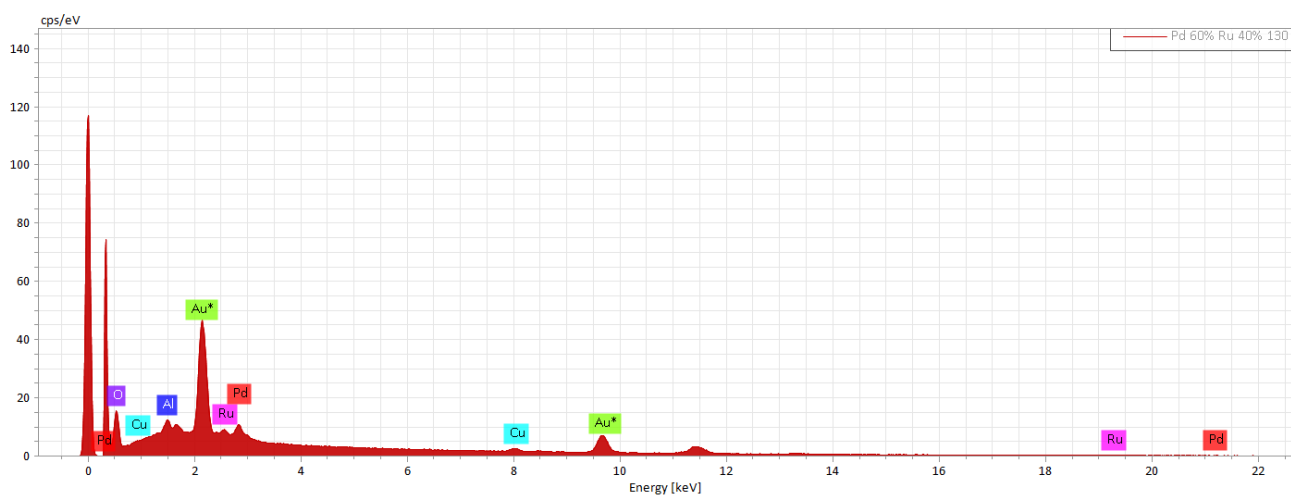


Figura S5. Gráfico EDX do catalisador Pd₆₀Ru₄₀/C

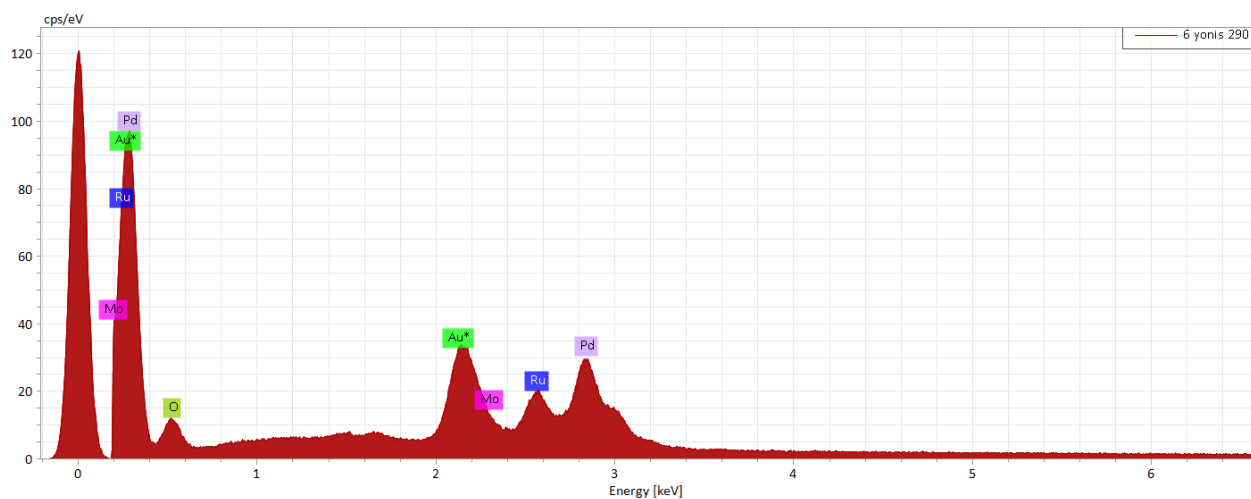


Figura S6. Gráfico EDX do catalisador Pd₇₀Ru₂₀Mo₁₀/C

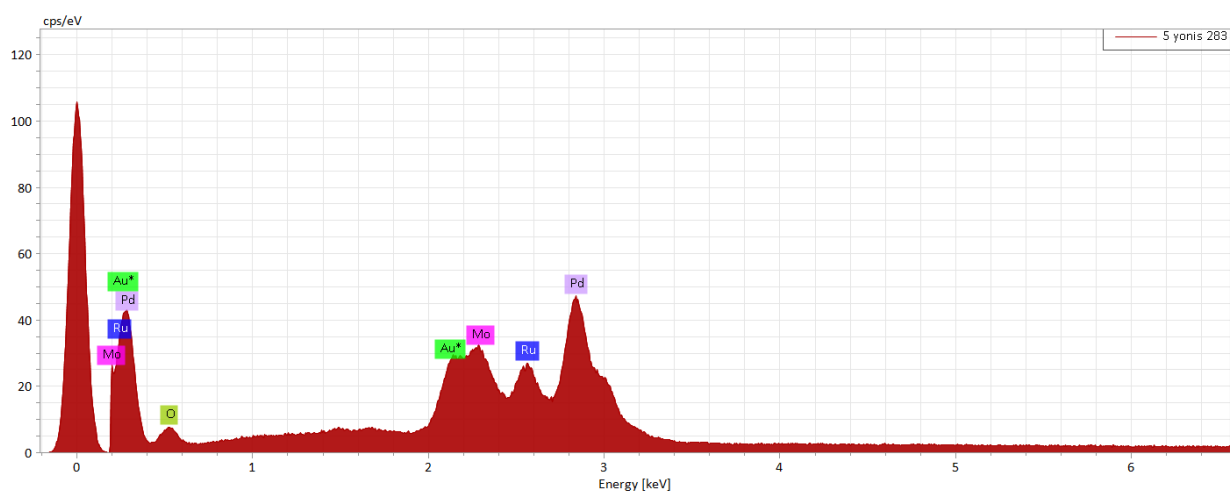


Figura S7. Gráfico EDX do catalisador Pd₆₀Ru₂₀Mo₂₀/C

A.4 Medidas complementares

A.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura S2 apresenta as imagens de MEV obtidas para os catalisadores (exceto $\text{Pd}_{70}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{10}/\text{C}$) em 100 μm . Foi observado grande aglomeração de partículas no catalisador Pd/C e uma melhor dispersão para os catalisadores PdAg/C , sendo que $\text{Pd}_{60}\text{Ag}_{40}/\text{C}$ apresentou uma melhor dispersão entre eles. Esse fato foi relatado por Mostashari e colaboradores [67], no qual os autores concluíram que uma boa dispersão das nanopartículas PdAg na superfície de carbono leva a um aumento do acesso dos reagentes a superfície do catalisador e sugerem uma consequente melhoria no desempenho dos catalisadores.

De acordo com Farthirad e colaboradores [87], a morfologia favorável dos nanocatalisadores poderia ser atribuída à nucleação e crescimento bem controlado e homogêneo gerado pelo etilenoglicol como agente redutor. As micrografias mostram a formação de aglomerados, fato observado devido à formação de óxidos para Pd/C e $\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{40}/\text{C}$ e confirmado pelo DRX e Raman, o que não foi observado para os catalisadores do tipo PdRuMo/C .

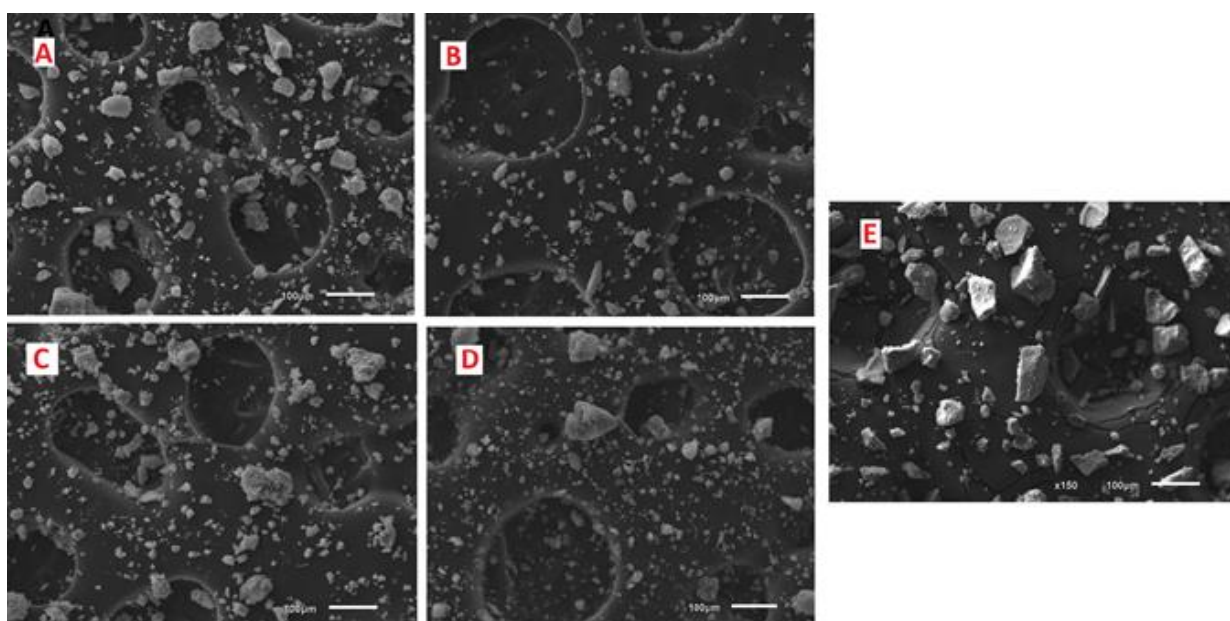
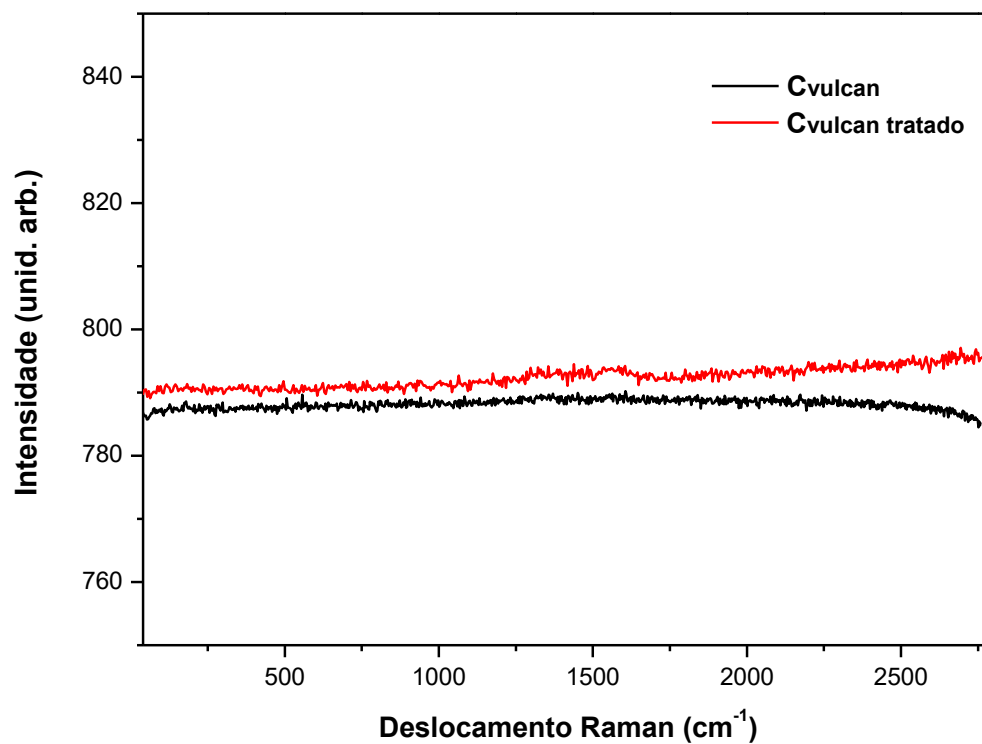


Figura S.2 Micrografias MEV para os catalisadores 40% metal-60% C
(a) Pd/C , (b) $\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{40}/\text{C}$, (c) $\text{Pd}_{60}\text{Ag}_{40}/\text{C}$, (d) $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}/\text{C}$, (e) $\text{Pd}_{60}\text{Ru}_{20}\text{Mo}_{20}/\text{C}$

A.4.2. Espectros Raman para os suportes carbono vulcan e carbono vulcan tratado



Espectros Raman para os suportes, a 20°C, excitados por um laser de 532 nm e magnificação de 20 X