



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ROSENDO PARRA MILIAN**

**ESTUDOS DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL EM  
NANOCATALISADORES DE PdNi e PdCu**

**Araraquara  
2017**

**Rosendo Parra Milian**

**ESTUDOS DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL EM  
NANOCATALISADORES DE PdNi e PdCu**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química.

**Orientadora: Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas**

**Araraquara  
2017**

FICHA CATALOGRÁFICA

P258e	<p>Parra Milian, Rosendo</p> <p>Estudos da eletro-oxidação de etanol em nanocatalisadores de PdNi e PdCu / Rosendo Parra Milian. – Araraquara: [s.n.], 2017 84 f.: il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Hebe de las Mercedes Villullas</p> <p>1. Catalisadores de paládio. 2. Etanol. 3. Eletrocatalise. 4. Nanoparticulas. 5. Ligas. I. Título</p>
-------	---

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação  
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

**ROSENDO PARRA MILIAN**

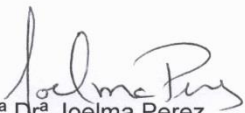
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 07 de março de 2017.

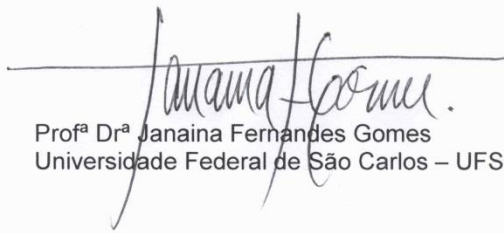
**BANCA EXAMINADORA**



Profª Drª Hebe de las Mercedes Villullas (Orientadora)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Joelma Perez  
Instituto de Química – USP, São Carlos



Profª Drª Janaina Fernandes Gomes  
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – São Carlos

À minha mãe Antonieta, ao meu pai Segundo

Aos meus irmãos e irmãs

A Dios todopoderoso, por todas las  
oportunidades que me ha brindado

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à professora Hebe de las Mercedes Villullas pela orientação e paciência.

Ao Instituto de Química – UNESP/Araraquara e aos colegas de laboratório, Irã, Felipe, Sufaid, Gabriel e Douglas pela amizade e discussões teórico-práticas no laboratório.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas/Brasil por possibilitar as medidas de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS).

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) – Campinas/Brasil por possibilitar as medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios – X (XPS).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelos auxílios concedidos ao grupo.

Ao pessoal da portaria pela paciência de abrir a porta do Instituto nas muitas vezes em que trabalhei durante o fim de semana.

## RESUMO

Esse trabalho consistiu em sintetizar, caracterizar e avaliar o desempenho catalítico para a oxidação de etanol de catalisadores contendo nanopartículas de PdCu e PdNi com diferente conteúdo do segundo metal (Cu e Ni em 10, 20, 30, 40 e 50%). A síntese foi realizada pelo método do poliol modificado e as nanopartículas foram suportadas em carbono de alta área superficial. Os catalisadores de PdCu e PdNi sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (STEM), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios-X (XAS). A caracterização eletroquímica foi feita por voltametria cíclica em meio ácido e alcalino. A atividade catalítica foi avaliada por cronoamperometria em solução alcalina contendo etanol. De forma geral, os dados mostraram a incorporação do segundo metal (Cu e Ni) na estrutura cristalina do Pd que resulta na contração da rede cristalina, nanopartículas pequenas (menores que 5 nm) e presença de aglomerados. Tanto para PdCu quanto para PdNi, a formação de liga com o segundo metal produz um aumento da ocupação eletrônica da banda 4d do Pd. A presença de espécies oxidadas tem efeito oposto, ou seja, produz uma diminuição do preenchimento da banda. No caso de PdCu, os dados de XPS indicaram uma diminuição da quantidade de Pd metálico na superfície. O efeito contrário foi observado para PdNi. As atividades catalíticas para a oxidação de etanol foram menores que para Pd, diferentemente do que mostram a maioria dos dados da literatura. Resultados de espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho por transformada de Fourier (FTIRAS) mostraram que em todos os casos o principal produto da oxidação de etanol é acetato. PdCu/C (70:30) e PdNi/C (90:10) foram os catalisadores que apresentaram maior atividade catalítica para a oxidação de etanol em meio alcalino no seus respectivos conjuntos.

**Palavras-chave:** Catalisadores à base de Pd. Oxidação de etanol. Eletrocatalise.

## ABSTRACT

This work consisted in the synthesis, characterization and evaluation of the catalytic performance for the oxidation of ethanol of catalysts containing PdCu and PdNi nanoparticles with different contents of the second metal (Cu and Ni at 10, 20, 30, 40 and 50%). The synthesis was carried out by a modified polyol method and the nanoparticles were supported on high surface area carbon. Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy scanning mode (STEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). The electrochemical characterization was done by cyclic voltammetry in acid and alkaline medium. The catalytic activity was evaluated by chronoamperometry in alkaline solution containing ethanol. In general, data showed incorporation of the second metal (Cu and Ni) into the crystal structure of Pd that results in the contraction of the Crystal lattice, small particles (smaller than 5 nm) and the presence of agglomerates. For PdCu as well as for PdNi, the formation of alloy with the second metal produces an increase in the electronic occupancy of the Pd 4d band. The presence of oxidized species has the opposite effect, i.e., produces a decrease in the band filling. For PdCu, XPS data indicated a decrease in the percentage of metallic Pd on the surface. The opposite was observed for PdNi. The catalytic activities for the oxidation of ethanol were lower than for Pd, differently from what most data in the literature show. Results of measurements by Fourier transformed absorption-reflection infrared spectroscopy showed that the main product of the oxidation of ethanol is, in all cases, acetate. The PdCu/C (70:30) and PdNi/C (90:10) exhibited the highest catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline solution of the corresponding set of catalysts.

**Key words:** Pd-based catalysts. Ethanol oxidation. Electrocatalysis.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** - Esquema do mecanismo da reação de oxidação de etanol. .... 18
- Figura 2** - Representação esquemática do mecanismo proposto para a oxidação de etanol em meio alcalino. .... 18
- Figura 3** - Difractogramas de raios X dos catalisadores de Pd/C e de PdCu/C de diferentes composições (teor de Cu de 10 a 50% em átomos). .... 35
- Figura 4** - Padrões de difração de raios X dos catalisadores. Inseridas: Região do pico (220) do Pd ampliada mostrando a curva ajustada aos dados. ... 37
- Figura 5** - Comparação de valores teóricos e experimentais do parâmetro de rede em função do teor de átomos de Cu. .... 38
- Figura 6** - Micrografias obtidas por microscopia de transmissão eletrônica em modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro para Pd/C (a) e PdCu/C 70:30 (b). .... 39
- Figura 7** - Espectros de XPS de alta resolução do sinal Pd 3d para os catalisadores Pd/C e PdCu/C. Catalisadores indicados na figura. .... 41
- Figura 8** - Porcentagem de Pd<sup>0</sup> vs teor nominal de Cu (% em átomos) ..... 42
- Figura 9** - Comparação dos espectros de XPS do sinal Cu2p para Cu metálico e das espécies oxidadas (sinal Cu2p). .... 42
- Figura 10** - Espectros de XPS de alta resolução do sinal Cu2p para os catalisadores PdCu/C. Catalisadores indicados na figura. À direita, detalhe do pico em torno de 932 eV. .... 43
- Figura 11** - Espectros de absorção de raios X normalizados, na borda L3 do Pd para os catalisadores de PdCu/C e Pd/C. .... 44
- Figura 12** - Voltametrias cíclicas para os catalisadores de PdCu/C e Pd/C obtidas a uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> entre 0,05 e 1,00 V. a) Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M e b) Solução NaOH 0,1 M. Densidades de corrente obtidas por normalização pela área geométrica do eletrodo. .... 46
- Figura 13** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de PdCu/C de diferentes composições (teor de Cu de 10 a 50% em átomos). Solução Etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. .... 48
- Figura 14** - Cronoamperogramas de oxidação de etanol em 0,6 V para catalisadores de Pd/C e PdCu/C de diferentes composições (teor de Cu de 10 a 50% em átomos). Solução de Etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M saturada com argônio. a) em corrente, b) em corrente por grama de Pd. .... 49

<b>Figura 15</b> - a) Curvas de oxidação de CO adsorvido dos catalisadores de PdCu/C e Pd/C em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M a uma velocidade de varredura de 10 mV s <sup>-1</sup> saturada com argônio. b) Região do início ampliada. ....	51
<b>Figura 16</b> - Difrátogramas de raios X do catalisador de PdCu/C com o 30% de átomos de cobre com isopropanol e sem isopropanol. ....	53
<b>Figura 17</b> - Micrografias obtidas por microscopia de transmissão eletrônica em modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro para PdCu/C (70:30) preparado com isopropanol. ....	54
<b>Figura 18</b> - Voltametrias cíclicas para o catalisador de PdCu/C (70:30) obtidas a uma velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> entre 0,05 e 1,00 V. a) Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M e b) Solução NaOH 0,1 M. Densidades de corrente obtidas por normalização pela área geométrica do eletrodo. Método de síntese indicado na figura. ....	55
<b>Figura 19</b> - Voltamogramas cíclicos do catalisador PdCu/C com o 30% de átomos de cobre. Solução Etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> . Método de síntese indicado na figura. ....	55
<b>Figura 20</b> - Cronoamperogramas de oxidação de etanol em 0,6 V para o catalisador de PdCu/C com o 30% de átomos de cobre. Solução de Etanol 0,5 M e NaOH 0,1 M saturada com argônio. a) em corrente, b) em corrente por grama de Pd. Método de síntese indicado na figura. ....	56
<b>Figura 21</b> - Espectros de absorção de raios X normalizados, na borda L3 do Pd para o catalisador de PdCu/C com o 30% de átomos de cobre. Método de síntese indicado na figura. ....	57
<b>Figura 22</b> - Espectros de FTIRAS <i>in situ</i> para Pd/C coletados em diferentes potenciais em 0,5 M etanol em 0,1M NaOH. Número de interferogramas: 100. ....	59
<b>Figura 23</b> - Espectros de FTIRAS <i>in situ</i> para PdCu/C 70:30 coletados em diferentes potenciais em 0,5 M etanol em 0,1M NaOH. Número de interferogramas: 100. ....	59
<b>Figura 24</b> - Espectros de FTIRAS <i>in situ</i> para PdCu/C 70:30 preparado com isopropanol coletados em diferentes potenciais em 0,5 M etanol em 0,1M NaOH. Número de interferogramas: 100. ....	60
<b>Figura 25</b> - Comparação dos espectros de FTIRAS <i>in situ</i> coletados em diferentes potenciais em 0,5 M etanol em 0,1M NaOH. Número de interferogramas: 100. Catalisadores e potenciais indicados na figura. ....	61
<b>Figura 26</b> - Difrátogramas de raios X dos catalisadores de Pd/C e de PdNi/C de diferentes composições (teor de Ni de 10 a 50% em átomos). ....	62

<b>Figura 27</b> - Padrões de difração de raios X dos catalisadores. Inseridas: Região do pico (220) do Pd ampliada mostrando a curva ajustada aos dados. ...	63
<b>Figura 28</b> - Comparação de valores teóricos e experimentais do parâmetro de rede em função do teor de átomos de Ni. ....	65
<b>Figura 29</b> - Micrografias obtidas por microscopia de transmissão eletrônica em modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro para PdNi/C (90:10). ....	65
<b>Figura 30</b> - Espectros de XPS de alta resolução do sinal Pd 3d para os catalisadores Pd/C e PdNi/C. Catalisadores indicados na figura. ....	66
<b>Figura 31</b> - Porcentagem de Pd <sup>0</sup> vs teor nominal de Ni (% em átomos).....	67
<b>Figura 32</b> - Espectros de XPS de alta resolução do sinal Ni2p para os catalisadores PdNi/C. Catalisadores indicados na figura. ....	68
<b>Figura 33</b> - Comparação dos espectros de XPS do sinal Ni2p para Ni metálico e das espécies oxidadas (sinal Ni2p). ....	69
<b>Figura 34</b> - Espectros de absorção de raios X normalizados, na borda L3 do Pd para os catalisadores de PdNi/C e Pd/C. ....	70
<b>Figura 35</b> - Voltametrias cíclicas para os catalisadores de PdNi/C e Pd/C obtidas a uma velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> entre 0,05 e 1,00 V. a) Solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M e b) Solução NaOH 0,1 M. Densidades de corrente obtidas por normalização pela área geométrica do eletrodo. ....	71
<b>Figura 36</b> - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de PdNi/C de diferentes composições (teor de Ni de 10 a 50% em átomos). Solução Etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	72
<b>Figura 37</b> - Cronoamperogramas de oxidação de etanol em 0,6 V para catalisadores de Pd/C e PdNi/C de diferentes composições (teor de Ni de 10 a 50% em átomos). Solução de Etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M saturada com argônio. a) em corrente, b) em corrente por grama de Pd. ....	73
<b>Figura 38</b> - Curvas de oxidação de CO adsorvido dos catalisadores de PdNi/C e Pd/C em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M a uma velocidade de varredura de 10 mV s <sup>-1</sup> saturada com argônio. ....	74
<b>Figura 39</b> - Comparação dos espectros de FTIRAS <i>in situ</i> coletados em diferentes potenciais em 0,5 M etanol em 0,1M NaOH. Número de interferogramas: 100. Catalisadores e potenciais indicados na figura. ....	75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Valores de $2\theta$ do pico do plano (220), parâmetro de rede, distância interatômica e tamanho do cristalito para os catalisadores de PdCu/C obtidos pelo estudo de DRX. ....	38
<b>Tabela 2</b> - Energias de ligação do sinal Pd3d <sub>5/2</sub> (em eV) e porcentagens de Pd metálico e óxidos (PdOx)* dos catalisadores PdCu/C. ....	42
<b>Tabela 3</b> - Energias de ligação dos principais sinais na região Cu2p. ....	43
<b>Tabela 4</b> - Valores da área da curva Lorentziana ajustada aos espectros de absorção dos catalisadores de PdCu/C em relação ao teor nominal de Cu. ....	45
<b>Tabela 5</b> - Valores de $2\theta$ do pico do plano (220), parâmetro de rede, distância interatômica e tamanho do cristalito obtidos pelo estudo de DRX para os catalisadores de PdCu/C (70:30). ....	53
<b>Tabela 6</b> - Valores de $2\theta$ do pico do plano (220), parâmetro de rede, distância interatômica e tamanho do cristalito para os catalisadores de PdNi/C obtidos pelo estudo de DRX. ....	64
<b>Tabela 7</b> - Energias de ligação do sinal Pd3d <sub>5/2</sub> (em eV) e porcentagens de Pd metálico e óxidos (PdOx)* dos catalisadores PdNi/C. ....	67
<b>Tabela 8</b> - Energias de ligação dos principais sinais na região Ni2p. ....	69
<b>Tabela 9</b> - Valores da área da curva Lorentziana ajustada aos espectros de absorção dos catalisadores de PdNi/C em relação ao teor nominal de Ni. ....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**DRX:** Difractometria de raios X

**ERH:** Eletrodo reversível de hidrogênio

**FTIRAS:** Espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho por transformada de Fourier

**TEM:** Microscopia eletrônica de transmissão

**XANES:** X-ray Absorption Near Edge Structure

**XAS:** Espectroscopia de absorção de raios X

**XPS:** Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	15
<b>1.1</b>	<b>A reação de oxidação de etanol</b>	17
<b>1.2</b>	<b>Catalisadores baseados em Pd para a reação de oxidação de etanol em meio alcalino.</b>	19
1.2.1	Catalisadores bimetálicos PdCu e PdNi	20
<b>1.3</b>	<b>Preparação de nanopartículas: o método do poliol modificado</b>	26
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	27
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b>	27
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	27
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	28
<b>3.1</b>	<b>Preparação de catalisadores</b>	28
<b>3.2</b>	<b>Preparação do eletrodo de trabalho</b>	29
<b>3.3</b>	<b>Caracterização das propriedades</b>	30
3.3.1	Difratometria de raios – X (DRX)	30
3.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	31
3.3.3	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	31
3.3.4	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	31
<b>3.4</b>	<b>Caracterização Eletroquímica</b>	32
3.4.1	Voltametria cíclica	32
3.4.2	Cronoamperometria	32
3.4.3	Stripping de CO	33
3.4.4	Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção (FTIRAS) in situ	33
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	35
<b>4.1</b>	<b>Catalisadores de PdCu/C</b>	35
4.1.1	Caracterização da estrutura por difração de raios X	35
4.1.2	Microscopia de Transmissão Eletrônica	39
4.1.3	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	40
4.1.4	Espectros de absorção de raios X	44
4.1.5	Voltametria ciclica em meio acido e alcalino	45
4.1.6	Oxidação de etanol em meio alcalino	47
4.1.7	Stripping de CO	50

4.1.8	Comparação dos catalisadores obtidos em diferentes condições de síntese .....	52
4.1.9	Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção (FTIRAS) in situ..	57
<b>4.2</b>	<b>Catalisadores de PdNi/C .....</b>	<b>61</b>
4.2.1	Estudo das propriedades físicas, químicas e eletrônicas. ....	61
4.2.2	Estudos eletroquímicos .....	70
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>77</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis (petróleo, gás natural, e carvão) são uma parte importante da matriz energética, mas a queima destes combustíveis gera gases de efeito estufa (dióxido de carbono, metano e outros) que contribuem às mudanças climáticas [1].

Diversos setores da economia contribuem à geração dos gases de efeito estufa. Segundo os dados mais recentes do Estado de São Paulo mais de 80% das emissões de CO<sub>2</sub> são provenientes das diversas atividades que pertencem ao setor Energia [2]. Por outro lado, dentre todas as atividades vinculadas a este setor, mais de 50% das emissões de CO<sub>2</sub> são produzidas pelo transporte rodoviário. No Brasil, de acordo com os dados do Balanço Energético Nacional 2015 [3], o transporte utiliza principalmente óleo diesel e gasolina, que derivam do petróleo.

Nas cidades, a queima de combustíveis fósseis produz emissões de gases tóxicos e a acumulação no ar de partículas finas que são muito prejudiciais à saúde [4].

Por isso, gerar energia utilizando fontes renováveis se tornou uma necessidade para conseguir uma matriz energética estável e limpa. Energias como a energia eólica, solar (fotovoltaica), geotérmica e das marés e a conversão de energia química em dispositivos eletroquímicos, como células a combustível, são exemplos de energias de fontes renováveis. Dentre todas estas possibilidades, somente os dispositivos eletroquímicos podem ser aplicados no setor de transportes, que é responsável pela emissão de uma grande parte das partículas finas e do CO<sub>2</sub>.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que podem ser alimentadas com diversos combustíveis, como hidrogênio, metanol e etanol [5]. Estas células não produzem poluição sonora porque não têm partes móveis e têm eficiência teórica maior que as máquinas térmicas [6], cuja eficiência é limitada pelo ciclo de Carnot e normalmente menor que 35% [7].

Há diferentes tipos de células e são geralmente classificadas pelas temperaturas de operação e pelo eletrólito [5]. As que operam em altas temperaturas (600-900 °C) são adequadas para a geração de energia distribuída enquanto as que operam em baixas temperaturas (< 200 °C) podem ser utilizadas em veículos. Dentre aquelas que funcionam em baixas temperaturas, as chamadas células de



membrana trocadora de prótons (Proton-Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC) utilizam uma membrana de Nafion como eletrólito e produzem potências adequadas para aplicações práticas quando alimentadas com hidrogênio. O hidrogênio apresenta também alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado [8]. As denominadas células de álcool direto (Direct Alcohol Fuel Cells - DAFCs) são células PEM que utilizam um álcool, como metanol ou etanol, como combustível e são interessantes principalmente pelas vantagens associadas à utilização de um combustível líquido. As DAFCs alimentadas etanol (Direct Ethanol Fuel Cells – DEFCs) têm eficiência termodinâmica de 97%, que maior que a eficiência das células a combustível de H<sub>2</sub> (83%), apesar de que as DEFCs têm um menor potencial teórico (1,15 V vs. 1,23 V para as células de combustível de H<sub>2</sub> na condição padrão). Além disso, o etanol possui uma capacidade de energia volumétrica de 6,3 kWh L<sup>-1</sup> que é maior que para hidrogênio (2,6 kWh L<sup>-1</sup>) e metanol (4,8 kWh L<sup>-1</sup>) [7]. Durante muito tempo, a pesquisa científica centrou-se principalmente nos materiais para os eletrodos das células de membrana trocadora de prótons, e os resultados publicados para as reações de oxidação de álcoois em meio alcalino foram poucos.

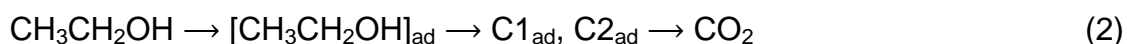
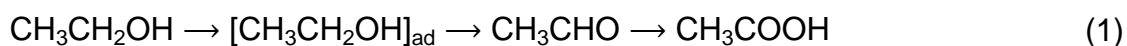
As células alcalinas foram utilizadas pelo programa espacial da NASA para proporcionar eletricidade e água potável, utilizando uma solução concentrada de KOH como eletrólito. A desvantagem destas células é a formação de carbonatos [9] e a ocorrência de vazamentos do eletrólito líquido. Nos últimos anos, as células alcalinas voltaram a ser interessantes como resultado do desenvolvimento de membranas poliméricas trocadoras de ânions [10,11] que tornam viável a utilização de DAFCs alcalinas alimentadas com combustíveis líquidos, como álcoois, para a geração de energia [12,13]. O meio alcalino tem vantagens porque muitos metais que não são estáveis em meios ácidos são estáveis em meio básico, o que permitiria utilizar nos eletrodos metais mais baratos que não podem ser empregados em células ácidas. Assim, houve um aumento considerável no número de estudos envolvendo materiais que não contem Pt. Um dos metais mais promissores para substituir a Pt é o Pd, que tem propriedades catalíticas semelhantes que a Pt (pertence ao mesmo grupo da tabela periódica, tem a mesma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e tamanho atômico semelhante) [14], mas é muito

mais barato e abundante. Em particular, a abundância do Pd sobre a crosta terrestre é 200 vezes maior do que a Pt (0,6 partes por bilhão [ppb] vs. 0,003 ppb), tornando-se muito atraente para aplicações industriais a longo prazo [15].

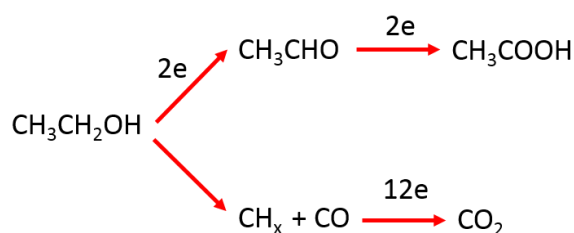
O Pd exibe atividade catalítica para as reações de oxidação de metanol e etanol em meio básico [16–19] e diversos estudos de catalisadores de Pd e baseados em Pd foram publicados nos últimos anos [20], mas muito precisa ainda ser estudado em relação à composição química, propriedades eletrônicas, efeitos de tamanho de partícula, etc. para alavancar o desenvolvimento de catalisadores mais ativos que os atuais, assim como para aprofundar a compreensão do mecanismo de reação de oxidação de etanol.

### 1.1 A reação de oxidação de etanol

A oxidação do etanol é uma reação complexa que envolve várias etapas. As reações mais importantes que representam esta reação em meio ácido são as seguintes [21]:

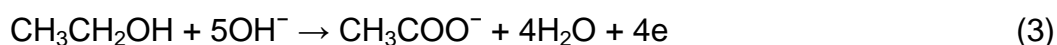


A reação (1) representa a oxidação parcial do etanol, e a reação (2) representa a oxidação total do etanol a  $\text{CO}_2$  onde  $\text{C1}_{\text{ad}}$  e  $\text{C2}_{\text{ad}}$  representam fragmentos com um e dois átomos de carbono, respectivamente. Esta reação de oxidação parcial produz acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) e ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). A oxidação total do etanol a  $\text{CO}_2$  envolve a quebra da ligação C-C e os dados da literatura para diversos catalisadores demonstram que a oxidação ocorre muito pouco por esta via. A oxidação de etanol foi muito estudada em meio ácido e, mesmo assim, houve muita discussão sobre as etapas, principalmente tentando determinar se o ácido acético se formaria a partir do acetaldeído ou se poderia ser formado em uma etapa paralela. Hoje, há consenso em relação a representar o mecanismo da reação como ilustrado na figura 1, onde  $\text{CH}_x$  representa fragmentos da molécula de etanol [22]:



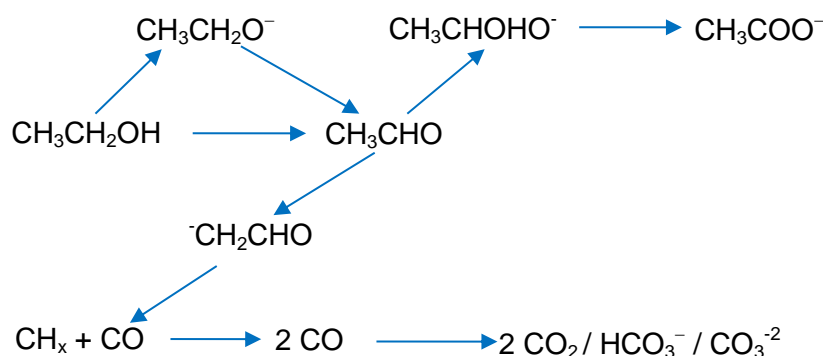
**Figura 1** - Esquema do mecanismo da reação de oxidação de etanol.  
Fonte: Adaptado de Wang et al. [21].

Em meio alcalino, a oxidação de etanol envolve principalmente a oxidação parcial a acetato:



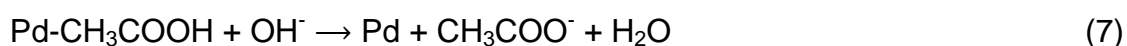
Sabe-se que em alguns metais que são ativos para oxidar etanol só ocorre a oxidação parcial, como em Au puro [23]. Para Pd puro, há evidências de formação de pequenas quantidades de  $\text{CO}_2$  em altos potenciais [24].

Em meio alcalino a atividade é maior que em meio ácido. Este fato foi interpretado por Lai et al [25] como devido à maior produção de acetaldeído. Estes autores propuseram que etanol adsorvido na forma de espécies etoxi levaria à formação de acetaldeído. O acetaldeído em solução levaria à forma hidratada ( $\text{CH}_3\text{CHOHO}^-$ ) que seria a espécie ativa, que seria oxidada a acetato. O esquema do mecanismo que estes autores propuseram está mostrado na figura 2. Segundo esta proposta, a espécie que levaria à quebra da ligação C-C seria uma espécie tipo-aldeído ( $-\text{CH}_2\text{CHO}$ ).



**Figura 2** - Representação esquemática do mecanismo proposto para a oxidação de etanol em meio alcalino  
Fonte: Adaptada de Lai et al. [25].

Liang et al [26] estudaram o mecanismo da oxidação do etanol em eletrodo de Pd variando as concentrações de etanol e NaOH. Estes autores sugeriram que a adsorção dissociativa do etanol é rápida e que a etapa determinante da velocidade é a remoção das espécies etoxi adsorvidas envolvendo as hidroxilas adsorvidas na superfície do eletrodo de Pd, e propuseram o seguinte mecanismo:



As espécies etoxi estariam fortemente adsorvidas na superfície do eletrodo e a reação (6) seria a etapa determinante da velocidade de reação, sendo o produto final da oxidação do etanol em meio alcalino o acetato, o que está em concordância com estudos espectroeletróquímicos [24], [27].

Como já mencionado, a oxidação de etanol foi muito estudada em meio ácido sobre catalisadores de Pt e baseados em Pt, verificando-se a existência de reações paralelas que limitam a oxidação completa do etanol e levam à formação dos produtos da oxidação parcial como já mostrado no esquema da figura 1. O Pd tem uma boa atividade catalítica para a oxidação de etanol em meio alcalino, mas a reação ocorre por um mecanismo similar que para Pt, com produção de intermediários indesejáveis que limitam a capacidade catalítica do Pd para promover a oxidação total a  $\text{CO}_2$ . Assim, para melhorar a atividade, estabilidade e seletividade do Pd para a oxidação de etanol em meio alcalino promoveu-se a busca de catalisadores baseados em Pd (forma de liga, adição de óxidos, modificação do suporte, etc.).

## 1.2 Catalisadores baseados em Pd para a reação de oxidação de etanol em meio alcalino

Estudos sobre a oxidação de etanol em meio alcalino mostraram que o Pd é mais ativo que a Pt [16]. Como mostrado nos esquemas das figuras 1 e 2 propostos, respectivamente, para a oxidação de etanol em catalisadores Pt (meio ácido) e Pd (meio alcalino), a oxidação completa do etanol que envolve a quebra da ligação C-C

levaria à formação de intermediários (CH<sub>x</sub> e CO) que imediatamente envenenariam os sítios ativos do catalisador reduzindo a sua eficiência catalítica. Diferentes abordagens foram adotadas para melhorar a eficiência catalítica do Pd, como catalisadores monometálicos de Pd em distintos suportes de carbono (carbono na forma de esferas, nanotubos, nanofibras, grafeno), suportados sobre materiais sem carbono (polímeros condutores, zeolitas, nitridos, deposição sobre metais) [28], ou suportados em carbono modificado com óxidos metálicos [29]. Também foram investigadas distintas nanoestruturas como paládio nanoporoso, nanofios, nanoesferas com buracos, etc., e a incorporação de outros metais em estruturas caroço-casca e na formação de ligas [28]. De modo geral, a pesquisa foi mais voltada aos catalisadores bimetálicos, havendo pouca ênfase nos trimetálicos [30]. Dos resultados reportados, obteve-se evidência que a formação de liga de Pd com outros metais ou a sua combinação com óxidos metálicos podem melhorar significativamente a atividade catalítica e estabilidade do Pd para a oxidação do álcool em solução alcalina [31]. Então, o emprego de materiais não nobres mais baratos, como Cu e Ni podem contribuir à melhora da atividade catalítica do Pd. O uso desses materiais permite gerar espécies oxigenadas adsorvidas em baixos potenciais que se difundem para os sítios do paládio, que facilitariam a oxidação de espécies intermediárias (como acetaldeído, CH<sub>x</sub>, CO). Além disso, a presença do segundo metal pode contribuir à modificação da estrutura eletrônica do Pd e influenciar a remoção de espécies adsorvidas ao alterar as energias de adsorção.

A continuação se descrevem sucintamente os resultados de pesquisa da oxidação de etanol em catalisadores bimetálicos de PdCu e PdNi em solução alcalina.

### **1.2.1 Catalisadores bimetálicos PdCu e PdNi**

#### **Catalisadores de PdCu/C**

Guo et al. [32] sintetizaram catalisadores de PdCu/C ricos em óxidos com diferentes proporções Pd:Cu. As nanopartículas foram preparadas pelo método de redução química usando NaBH<sub>4</sub> como agente redutor. Dentre todas as proporções, o material Pd<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>/C rico em óxido (proporção atômica Pd:Cu = 9:1) apresentou a

maior atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de etanol em meio alcalino comparado ao Pd/C.

Wang et al. [33] desenvolveram uma estratégia solvotermal simples para a preparação de uma liga de PdCu de tamanho nanométrico. O controle da morfologia das ligas foi obtido pelo uso de etileno glicol (EG) na presença de KOH. Com o aumento da razão KOH/EG, as ligas PdCu foram obtidas com diferente morfologia desde nanopartículas quase-esféricas até nanobastões e rede de nanofios. Dentre todas as morfologias obtidas, as nanopartículas de PdCu quase-esféricas exibiram a melhor atividade catalítica ( $11,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e estabilidade para a oxidação de etanol comparando com um catalisador de Pd/C comercial modificado ( $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

Xue et al. [34] preparam 2 tipos de nanopartículas PdCu<sub>2</sub> pelo método de síntese em um só pote e o processo de redução de duas etapas. Os materiais foram nomeados PdCu<sub>2</sub>-1 e PdCu<sub>2</sub>-2, respectivamente. As medidas eletroquímicas indicaram que as nanopartículas de PdCu<sub>2</sub>-1 e PdCu<sub>2</sub>-2 mostraram a melhor atividade eletrocatalítica que as nanopartículas de Pd. Particularmente, o material PdCu<sub>2</sub>-2 apresentou uma melhor estabilidade e durabilidade assim como um menor potencial de início e uma maior densidade de corrente catalítica que o PdCu<sub>2</sub>-1 para a oxidação de etanol em meio alcalino.

Mukherjee et al. [35] sintetizaram nanopartículas de Pd, Cu e ligas de Pd<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> (x= 0,95 a 0,50) sem a presença de agentes protetores. A síntese das nanopartículas de PdCu de diferentes composições foi feita pela co-redução dos precursores metálicos numa solução fortemente alcalina. Os estudos espectroscópicos e microscópicos revelaram que as partículas se apresentam aglomeradas, fracamente interligadas e com tamanhos no intervalo de 17 - 25 nm. Os estudos eletroquímicos das nanopartículas Pd<sub>0.90</sub>Cu<sub>0.10</sub> suportadas em grafeno mostraram que este foi o melhor catalisador, já que apresentou uma maior densidade de corrente para a reação de oxidação do etanol e a maior atividade catalítica para a oxidação do acetaldeído.

Mao et al. [36] prepararam catalisadores de Cu<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C com diferentes proporções de Cu:Pd. Os catalisadores nanoestruturados de Cu<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C foram sintetizados pelo processo químico húmido e testados para a oxidação de metanol e etanol. As nanopartículas de Cu<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C apresentaram boa dispersão sobre o carbono com tamanhos de 3 a 5 nm. Os catalisadores de Cu<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C mostraram melhor

atividade e estabilidade para a oxidação de etanol que para a oxidação de metanol em meio alcalino. O material  $\text{Cu}_1\text{Pd}_2/\text{C}$  mostrou a maior densidade de corrente e a melhor estabilidade, atribuída a uma maior resistência ao envenenamento.

Zhai et al. [37] reportaram a síntese de liga bimetálica PdCu com estrutura nanoporosa bem definida (3D), estrutura altamente porosa obtida usando  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor. As nanopartículas bimetálicas sintetizadas mostraram uma melhor atividade e estabilidade do que o Pd/C comercial para a eletro-oxidação do etanol em meio alcalino. O catalisador  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$  mostrou uma elevada área ativa e melhor atividade eletrocatalítica que  $\text{Pd}_1\text{Cu}_2$  e  $\text{Pd}_2\text{Cu}_1$ .

Bai et al. [38] sintetizaram um catalisador liga de PdCu com buracos na forma de nanocubos suportados em grafeno dopado com nitrogênio (H-PdCu/ppy-NG) usando um método simples (one-pot template-free). Adicionalmente, os materiais de partículas sólidas PdCu suportadas em grafeno dopado com nitrogênio (PdCu/ppy-NG) e os nanocubos de PdCu com buracos suportados em óxido de grafeno reduzido (H-PdCu/RGO) foram preparadas com o mesmo método. Foi encontrado que o H-PdCu/ppy-NG tem a maior área eletroquimicamente ativa e a maior uniformidade e dispersibilidade das partículas de H-PdCu. Além disso, o catalisador H-PdCu/ppy-NG mostrou a melhor atividade e estabilidade para a eletrooxidação de etanol em meio alcalino dentre todos os catalisadores sintetizados por estes autores.

Dong et al. [39] prepararam nanopartículas bimetálicas Pd/Cu bem distribuídas suportadas sobre nanofolhas de grafeno. As nanopartículas foram preparadas através de um método sintético fácil: iniciado com uma via de deposição não eletrolítica para ancorar as nanosementes de Cu sobre as nanofolhas de grafeno, seguida por uma última reação de deslocamento para atingir a nanoestrutura de sobreposição de Pd/Cu. A distribuição de tamanho e dispersão de nanopartículas sobre o grafeno foi ajustada variando proporcionalmente a quantidade inicial de precursor de Cu e agente redutor, o que foi evidenciado pelos resultados de STEM e TEM. As medições eletroquímicas mostraram que o material híbrido Pd/Cu/grafeno exibe uma maior atividade eletrocatalítica para a electrooxidação de etanol em meio alcalino que o catalisador comercial Pd/C.

Zhao et al. [40] prepararam redes sub-micrométricas de PdCu com superiores atividades catalíticas para a reação de oxidação de etanol em meio alcalino, usando  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor. A composição  $\text{Pd}_{73}\text{Cu}_{27}$  foi comparada intensivamente

com o catalisador Pd/C comercial e mostrou um desempenho eletrocatalítico superior com um aumento de 178% na atividade mássica, uma melhoria de 160% na estabilidade ao longo prazo e uma melhor tolerância ao envenenamento por espécies de CO.

Zhang et al [41] utilizaram uma estratégia solvotermal simples e de um só pote para preparar nanopartículas bimétálicas que descreveram como “Pd-on-Cu”, distribuídas sobre óxido de grafeno reduzido (Pd-on-Cu/RGO). A síntese foi realizada em sistema de etileno glicol usando brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente estruturante. Os nanocompostos exibiram uma área superficial de  $64,98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pd}}$ , e boa atividade eletrocatalítica e estabilidade para a oxidação de etanol em meio alcalino.

Hu et al. [42] preparam nanocápsulas de PdCu (com tamanho em torno de 10 nm) sobre grafeno tridimensional pelo processo solvotermal de um só pote. Devido a rede porosa tridimensional do grafeno e à estrutura das nanocápsulas de PdCu com uma espessura de parede em torno de 3 nm, os híbridos PdCu/3D mostraram alta atividade eletrocatalítica para a oxidação do etanol em meio alcalino, muito melhor que a de Pd de simples fase e que a de Pt/C E-TEK 20%.

### **Catalisadores de PdNi/C**

Feng et al. [43] prepararam catalisadores bimetálicos porosos de PdNi e foram obtidos por um novo método, nomeadamente, redução de óxidos de Pd e Ni preparados por calcinação do quelato complexo de PdNi-dimetilglioxima (PdNi-dmg). Em comparação com o Pd poroso e o catalisador comercial Pd/C, o catalisador PdNi poroso mostrou a melhor atividade eletrocatalítica e durabilidade para a eletrooxidação de etanol.

Gopalsamy et al. [44] sintetizaram uma liga de PdNi na forma de nanopartículas sobre nanofolhas de grafeno (liga de NiPd NPs/GNS) pelo método de amônia-hidrazina por meio de um processo hidrotérmico livre de surfactante. Os catalisadores NiPd NPs/GNS apresentaram um desempenho superior em termos de atividade catalítica para a eletrooxidação de ácido fórmico e etanol.

Zhang et al. [45] reportaram uma estratégia fácil de dois passos para a síntese de nanonúcleos de níquel caroço - paládio casca em grafeno dopado com nitrogênio



(Ni@Pd/NG) sem a adição de surfactante e agente redutor. O grafeno dopado com nitrogênio atua como substância ativa e como suporte, aproveitando as suas capacidades de redução e dispersão. As caracterizações mostraram uma dispersão uniforme das nanopartículas Ni@Pd sobre o óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio obtendo um tamanho médio de partícula de 2,8 nm. As nanopartículas preparadas Ni@Pd/NG apresentaram uma maior atividade e estabilidade que o Pd/grafeno e o catalisador comercial Pd/C com as mesmas cargas de Pd.

Obradović et al. [46] sintetizaram catalisadores de PdNi/C usando o método de redução de borohidreto. O Ni de elevada área foi primeiro disperso no suporte de carbono e depois modificado por nanopartículas de Pd. A microscopia de transmissão eletrônica confirmou uma distribuição relativamente uniforme de Ni no suporte de carbono com partículas de paládio de diâmetro médio de 3,3 nm. Os catalisadores de PdNi/C mostraram maior atividade para a reação de oxidação de etanol em meio alcalino comparado com o Pd/C.

Yi e Chen [47] prepararam catalisadores binários de PdNi com baixas cargas mássicas de Pd por eletrodeposição in situ de nanopartículas de Pd em partículas de Ni. Dentre os catalisadores sintetizados ( $\text{Pd}_{4.1}\text{Ni}_1/\text{MWCNT}$ ,  $\text{Pd}_{3.7}\text{Ni}_1/\text{MWCNT}$  e  $\text{Pd}_{1.3}\text{Ni}_1/\text{MWCNT}$ ) o catalisador  $\text{Pd}_{3.7}\text{Ni}_1/\text{MWCNT}$  apresentou a maior atividade catalítica para oxidação de etanol em meio alcalino comparado com o Pd/MWCNT.

Yang et al. [48] usaram 4 tipos de estabilizadores (G, EDTA, SC e SDS) para preparar eletrocatalisadores de PdNi/C suportadas em carbono usando  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor. Os estabilizadores tiveram um evidente impacto na morfologia, na distribuição das partículas e no grau de liga das nanopartículas de PdNi sintetizadas. As atividades eletrocatalíticas para a oxidação de etanol em meio alcalino dos 4 catalisadores diminuem na ordem PdNi/C-SC > PdNi/C- EDTA > PdNi/C-G > PdNi/C-SDS. A variação da atividade catalítica é atribuída ao diferente grau da contração da rede.

Dutta e Datta [49] sintetizaram partículas de catalisador de PdNi/C com diferentes composições suportadas em carbono por redução controlada, usando  $\text{NaBH}_4$  como agente de redução. As nanopartículas apresentaram uma boa dispersão e distribuição uniforme em todo o suporte. Os resultados eletroquímicos mostraram que dentre as composições de PdNi estudadas, o  $\text{Pd}_{37}\text{Ni}_{63}/\text{C}$  exibiu maior

atividade e estabilidade assim como uma melhor dependência da temperatura para a oxidação de etanol em meio alcalino comparado com o Pd/C.

Anne et al. [50] fabricaram catalisadores bimetálicos de níquel (Ni) -paládio (Pd) com estrutura de bicamada, usando deposição por pulverização sobre uma folha de titânio (Ti). Os resultados mostraram que o Ni-Pd modificado (NiPd/Ti) possui a melhor atividade para eletrooxidação de etanol em meio alcalino comparado com o PdNi/Ti e catalisadores monometálicos.

Lee et al. [51] prepararam nanopartículas de PdNi de diâmetro médio de 5 nm altamente dispersas pela redução da mistura de Pd(acac)<sub>2</sub>/Ni(acac)<sub>2</sub> com o complexo de tert-butilamina borano na presença de ácido oleico (OA) e oleilamina (OAm). As nanopartículas de PdNi mostraram-se bem dispersas sobre o suporte de carbono e exibiram uma atividade e estabilidade eletrocatalítica muito mais elevada para a oxidação do etanol que a do catalisador comercial Pd/C.

Zhang et al. [52] prepararam com sucesso nanopartículas de Ni@Pd com estrutura caroço/casca dispersas uniformemente em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Ni@Pd/MWCNTs) através de uma técnica de dois passos: método de impregnação-redução e método de substituição. Os resultados indicaram uma dispersão uniforme das nanopartículas Ni@Pd com estrutura caroço/casca sobre MWCNTs com um tamanho médio de partícula de 3,4 nm. A atividade eletrocatalítica do Ni@Pd/MWCNTs para a oxidação de etanol foi 2,3 vezes maior do que o catalisador de Pd/MWCNTs nas mesmas cargas mássicas de Pd.

Os resultados discutidos acima indicam que, de modo geral, catalisadores de PdCu e PdNi têm bom desempenho catalítico. No entanto, as atividades catalíticas foram comparadas na maioria dos casos com os resultados obtidos para materiais comerciais. Por outro lado, a maioria dos resultados foi obtida para materiais contendo nanopartículas preparadas por impregnação usando o NaBH<sub>4</sub> como agente redutor sobre o carbono, além do uso de diferentes protetores orgânicos e suportes.

Outra alternativa de síntese é a preparação das nanopartículas em estado coloidal (como em microemulsões ou pelo método do poliol), com a vantagem de ter um processo de formação das nanopartículas sem a influência do suporte permitindo um bom controle sistemático das propriedades estruturais dos materiais. Assim, as

nanopartículas já formadas são posteriormente ancoradas no suporte, o que usualmente permite obter uma dispersão uniforme.

### **1.3 Preparação de nanopartículas: o método do poliol modificado**

O método do poliol envolve a redução dos cátions dos precursores metálicos dissolvidos por um poliálcool. Este método foi proposto inicialmente para a síntese de partículas de Ni e de Co a partir dos hidróxidos utilizando dietilenoglicol, etileno glicol ou uma mistura deles [53]. Neste método, o poliálcool é o solvente, mas também atua como protetor porque se adsorve na superfície das partículas metálicas formadas evitando que se aglomerem.

Com base nesta metodologia, Sun et al. [54] desenvolveram um método que utiliza um diol de cadeia longa (hexadecanodiol) como redutor. A síntese se realiza em solvente orgânico (dioctiléter) e na presença de agentes protetores (ácido oleico e oleilamina). Esta metodologia foi aprimorada no nosso grupo de pesquisa e aplicada na síntese de PtCo [55], PtFe [56] e de catalisadores bimetálicos PdM (M=Ni, Fe, Co) [57]. Estes trabalhos mostraram que o método do poliol modificado permite obter catalisadores suportados em carbono com pequeno tamanho de partícula (2-3 nm), com estreita distribuição de tamanho e bem distribuídas no suporte. Uma das desvantagens, no entanto, é que alguns precursores inorgânicos não se solubilizam facilmente no solvente ou tem solubilidade limitada. Isso significa que as condições de síntese devem ser otimizadas para cada sistema.

Neste trabalho, nanocatalisadores de PdNi e PdCu com diferentes teores de segundo metal (Ni ou Cu) foram sintetizados pelo método de poliol modificado e estudados comparativamente, determinando-se as suas propriedades físicas e eletrônicas, e as suas atividades catalíticas para a reação de oxidação de etanol em meio alcalino.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Estudar a reação de oxidação de etanol em meio alcalino em nanocatalisadores baseados em Pd (PdNi e PdCu) visando subsidiar o desenvolvimento de materiais sem Pt para anodos de células a combustível.

### **2.2 Objetivos específicos**

- I.** Sintetizar catalisadores de PdNi e PdCu com diferentes composições na forma de nanopartículas suportadas sobre carbono.
  
- II.** Determinar as propriedades físico-químicas dos catalisadores (tamanho e distribuição de tamanho de partículas, composição, cristalinidade, grau de formação de liga) por técnicas difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).
  
- III.** Avaliar o desempenho eletrocatalítico para a reação de oxidação de etanol em meio alcalino em termos de densidade de corrente em função do potencial aplicado, de modo comparativo para catalisadores contendo entre 10 e 50% (em átomos) de Ni ou Cu.
  
- IV.** Determinar os intermediários e produtos da reação de oxidação de etanol em meio alcalino em função do potencial aplicado através da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção (FTIRAS) in situ.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparação de catalisadores

Os catalisadores PdNi e PdCu suportados em carbono foram preparados com composições Pd:M (M=Ni ou Cu) 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 (em átomos). Estes materiais foram obtidos preparando primeiramente as nanopartículas em estado coloidal, que foram posteriormente ancoradas no suporte. Um catalisador de Pd/C preparado pelo mesmo método foi utilizado como material de referência. As nanopartículas metálicas foram preparadas pelo método de poliol modificado [54,55,57–59], como se descreve a continuação.

Num balão de três bocas, quantidades adequadas dos precursores metálicos (acetilacetonato de paládio ( $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ), acetilacetonato de níquel ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) e acetilacetonato de cobre ( $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ) foram dissolvidos em dioctiléter. Sob atmosfera de argônio e agitação magnética constante, o sistema foi então aquecido até  $110^\circ\text{C}$  e mantido nessa temperatura por um tempo total de 60 minutos. Nesse intervalo de tempo, após 40 minutos foram adicionados ácido oleico e oleilamina como agentes protetores. O poliol utilizado como redutor (1,2-hexadecanodiol) foi adicionado 10 minutos depois da adição dos protetores. Após o tempo de 60 minutos em  $110^\circ\text{C}$ , a mistura foi levada até a temperatura de refluxo ( $298^\circ\text{C}$ ) onde se manteve por 30 minutos. O aquecimento foi então interrompido deixando o sistema resfriar até a temperatura ambiente.

Para separar as nanopartículas formadas do meio reacional, se adicionou etanol à mistura que foi então centrifugada. Após a separação por centrifugação, o sobrenadante foi descartado e as nanopartículas foram dispersas em hexano e etanol, e novamente separadas por centrifugação. Após a limpeza das nanopartículas, uma suspensão de pó de carbono (Vulcan XC-72, Cabot Brasil) em isopropanol foi adicionada à suspensão das nanopartículas. Esta mistura permaneceu sob agitação magnética por 12 horas para garantir o ancoramento das nanopartículas no carbono. Em todos os casos, a proporção metal/suporte foi de 20:80 em massa. Depois de ancorar as nanopartículas metálicas no carbono, o catalisador foi filtrado numa membrana de PVDF de  $0,22\ \mu\text{m}$  de tamanho de poro,

lavado com etanol, acetona e água ultrapura (Milli-Q, 18,2 M $\Omega$ ) e seco em estufa a 80 °C por 2 horas.

Com fins comparativos, algumas etapas do processo de síntese foram modificadas para facilitar a solubilização do  $(\text{Cu}(\text{acac})_2)$ . Foi preparado um material de PdCu/C com teor de cobre de 30%, dissolvendo o precursor de Cu em isopropanol e adicionando esta solução ao sistema durante o processo de síntese. A quantidade necessária de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  para a síntese foi colocada num béquer e dissolvida em isopropanol (o álcool adicionado foi o necessário para dissolver o sal, sendo o volume adicionado de 2-3 mL). Neste procedimento se colocaram num balão de três bocas as quantidades determinadas de  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , hexadecanodiol e dioctiléter. O sistema foi aquecido até 110 °C durante 15 min. Após 5 min a solução de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  em álcool isopropílico foi adicionada ao meio reacional. A seguir foram adicionados o ácido oleico e a oleilamina. A temperatura da mistura foi levada até 298 °C (temperatura de refluxo) onde se manteve por 30 minutos. Seguidamente, o aquecimento foi interrompido deixando o sistema resfriar até a temperatura ambiente. A limpeza das nanopartículas sintetizadas foi feita como descrito anteriormente.

### 3.2 Preparação do eletrodo de trabalho

Os catalisadores foram utilizados na forma de camada ultrafina depositada sobre um eletrodo de material inerte. Primeiramente, se preparou uma suspensão misturando uma quantidade adequada de catalisador com solução de Nafion (Aldrich, 5% em massa) e isopropanol. A mistura foi colocada num banho ultrassônico por aproximadamente 50 minutos. A preparação do eletrodo de trabalho foi feita depositando a suspensão do catalisador com o auxílio de uma microseringa sobre um eletrodo de carbono vítreo de 5,0 mm de diâmetro (área superficial 0,1964 cm<sup>2</sup>) previamente polido (alumina 0,3  $\mu\text{m}$ ). O volume de suspensão depositado foi de 10  $\mu\text{L}$ , o que corresponde a uma camada contendo 28  $\mu\text{g cm}^{-2}$  de metal sobre o eletrodo. A camada depositada foi exposta ao ar para a evaporação do solvente. Uma vez seca, a camada de catalisador foi enxaguada abundantemente para remover os resíduos de solvente e promover a sua hidratação.

### 3.3 Caracterização das propriedades

#### 3.3.1 Difractometria de raios – X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados foram obtidos em um equipamento Rigaku Rotaflex modelo Ru200B, no intervalo de 20 a 100 graus em  $2\theta$  com velocidade de varredura de  $0.5^\circ \text{ min}^{-1}$  e comprimento de onda da radiação incidente de  $1,5406 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}\alpha$ ).

Estas medidas foram feitas como o objetivo de determinar as fases formadas e estimar o tamanho médio de cristalito, o parâmetro de rede e a distância interatômica Pd-Pd. Os valores do ângulo de difração do pico (220) foram empregados para estimar as propriedades estruturais dos catalisadores, já que na região deste pico não há interferência do sinal do carbono.

O tamanho médio do cristalito (**d**) das nanopartículas foi estimado a partir da equação de Scherrer, considerando-se que sejam esféricas:

$$d = 0,9 \frac{\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (8)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,5406 \text{ \AA}$ ),  $B$  é a largura do pico, em radianos, onde o valor da intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e  $\theta_B$  é o ângulo de difração de intensidade máxima.

O parâmetro de rede, **a**, foi estimado a partir da posição angular do máximo do pico de difração dos planos (220):

$$a = \sqrt{2} \frac{\lambda}{\text{sen}\theta_B} \quad (9)$$

e a distância interatômica Pd-Pd calculada como:

$$d_{\text{FCC}} = \frac{\sqrt{2}}{2} a \quad (10)$$

### **3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

O estudo de tamanho e distribuição das nanopartículas preparadas foi realizado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) usando um equipamento FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM operado a 120 kV em modo varredura (STEM). Para a preparação das amostras para a análise por TEM, foi inicialmente preparada uma suspensão de catalisador em isopropanol. Com a suspensão mantida no banho ultrassônico, um pequeno volume foi colhido com uma microseringa e uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre recoberta de carbono. A amostra foi seca em ar.

### **3.3.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)**

As medidas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas no LNNano utilizando um equipamento K-Alpha da Thermo Scientific. Os espectros foram coletados utilizando radiação monocromática Al K $\alpha$  (1486.7 eV) e com passo de energia de 30 eV. Em todos os casos, os sinais de Pd foram os primeiros a serem medidos para evitar exposição excessiva à radiação que causa redução dos óxidos. O ruído de fundo dos espectros foi subtraído empregando o método de Shirley. A deconvolução dos espectros foi realizada utilizando curvas simétricas para todas as espécies (Gaussiana-Lorentziana) sem aplicar restrições.

### **3.3.4 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)**

Os experimentos de XAS para a avaliação das propriedades eletrônicas do Pd nos diferentes catalisadores de PdCu/C e PdNi/C foram realizados na linha SXS (Tender X-rays Spectroscopy) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Brasil. As medidas foram realizadas em torno da borda L3 do Pd (3,173 eV, transições  $2p_{3/2} \rightarrow 4d$ ) com o objetivo de avaliar a ocupação eletrônica da banda 4d do Pd, que é a banda envolvida nas interações nos processos de adsorção.

Para realizar as medidas o catalisador seco foi colocado numa fita de carbono de dupla face aderida ao porta-amostra. Os experimentos foram realizados em



vácuo utilizando um cristal de InSb(111) como monocromador. A energia foi calibrada com uma chapa de Mo e os espectros coletados em modo de detecção TEY (total electron yield), com resolução de 2,2 eV.

Todos os espectros foram normalizados com o programa ATHENA [60].

### **3.4 Caracterização Eletroquímica**

#### **3.4.1 Voltametria cíclica**

As medidas eletroquímicas foram realizadas numa célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos. Um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi empregado como eletrodo de referência e um fio de platina como contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho foi um disco de carbono vítreo recoberto por uma camada ultrafina de catalisador em quantidade suficiente para ter uma massa de metal em relação à área geométrica de  $28 \mu\text{g cm}^{-2}$ .

A avaliação das propriedades eletroquímicas dos catalisadores PdNi/C e PdCu/C foi realizada pela técnica de voltametria cíclica em solução ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M e em solução alcalina de NaOH 0,1 M. As varreduras de potencial foram realizadas no intervalo de 0,05 e 1,00 V (vs. ERH) com uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e borbulhando argônio constantemente. Em alguns experimentos o limite superior da varredura de potencial foi variado até 1,60 V.

A oxidação de etanol foi avaliada em solução de etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M no intervalo de potencial de 0,05 a 1,00 V e com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### **3.4.2 Cronoamperometria**

A atividade catalítica dos materiais em relação à oxidação de etanol foi avaliada por cronoamperometria aplicando um potencial inicial de 0,1 V seguido de um salto de potencial até 0,6 V. As medidas foram realizadas em solução de etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M e a corrente foi registrada durante 3600 seg.

### 3.4.3 Stripping de CO

As medidas de oxidação de CO adsorvido foram feitas em uma célula eletroquímica convencional, em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M com o intuito de determinar a área eletroquimicamente ativa de Pd dos catalisadores. O CO foi adsorvido sobre a superfície do eletrodo borbulhando continuamente CO de alta pureza (99,5 %) na solução ácida aplicando um potencial de 0,35 V durante 5 min de polarização. Após 5 min de adsorção, o CO foi removido da solução borbulhando argônio durante pelo menos 15 min. Seguidamente, se oxidou o CO adsorvido realizando uma varredura de potencial a 10 mV s<sup>-1</sup> desde 0,30 a 1,20 V (vs. ERH).

### 3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção (FTIRAS) *in situ*

Os estudos realizados por Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção *in situ* (FTIRAS) permitem verificar quais espécies estariam presentes na interface eletrodo-eletrólito, e estas informações podem ajudar a entender o mecanismo da reação. Nesse trabalho, os experimentos foram realizados utilizando uma célula especial que permite colocar a janela ótica na parte inferior. O eletrodo de trabalho foi uma camada ultrafina do catalisador depositada sobre um disco de Au, que foi introduzido na célula e pressionado contra a janela de CaF<sub>2</sub> para ter uma camada fina de eletrólito entre a janela e o catalisador. Nestes experimentos, o etanol (0,5 M) foi adicionado à célula espectroeletroquímica, contendo solução de NaOH 0,1 M. Os experimentos de FTIRAS foram realizados com um espectrômetro de infravermelho Nicolet 6700, combinado com um potenciostato para o controle do potencial. Os espectros foram coletados em diferentes potenciais, tomando como espectro de referência o espectro em 0,05 V, potencial no qual não ocorre nenhum processo faradaico. Os espectros foram medidos aumentando-se o potencial aplicado com saltos de potencial de 0,1 V. Cada espectro é a média 100 interferogramas.

A normalização foi feita com a relação

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{ES} - R_{EB}}{R_{EB}} \quad (11)$$

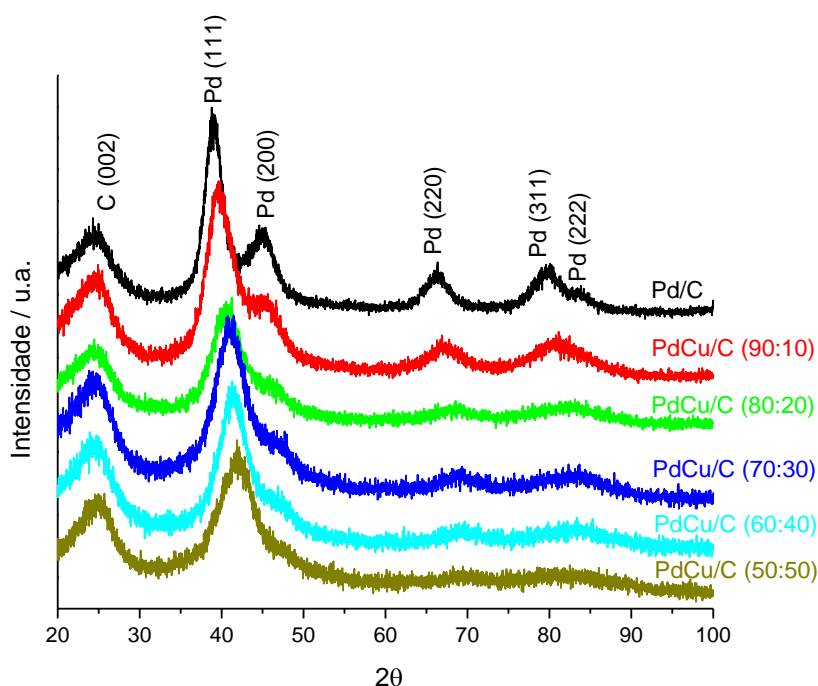
onde  $R_{ES}$  é o espectro em cada potencial e  $R_{EB}$  é o espectro no potencial de referência. De acordo com esta definição, as bandas negativas (para baixo) indicam espécies sendo geradas ou um aumento na sua concentração em relação ao potencial anterior. Entretanto, as bandas positivas (para cima) correspondem a uma diminuição da concentração da espécie (consumo de etanol) [61].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Catalisadores de PdCu/C

#### 4.1.1 Caracterização da estrutura por difração de raios X

A estrutura dos catalisadores de PdCu/C e Pd/C preparados pelo método de poliol modificado como descrito na página 20 (ou seja, solubilizando os precursores diretamente em dioctiléter sem utilizar isopropanol) foi avaliada por DRX e os difratogramas obtidos são apresentados na figura 3. Para todos os catalisadores sintetizados, observa-se um pico de difração em torno  $2\theta \approx 25^\circ$  que corresponde ao plano (002) do suporte de carbono e sinais de difração que correspondem aos sinais típicos da estrutura cúbica de face centrada (FCC) do Pd (PDF 00-002-1439).



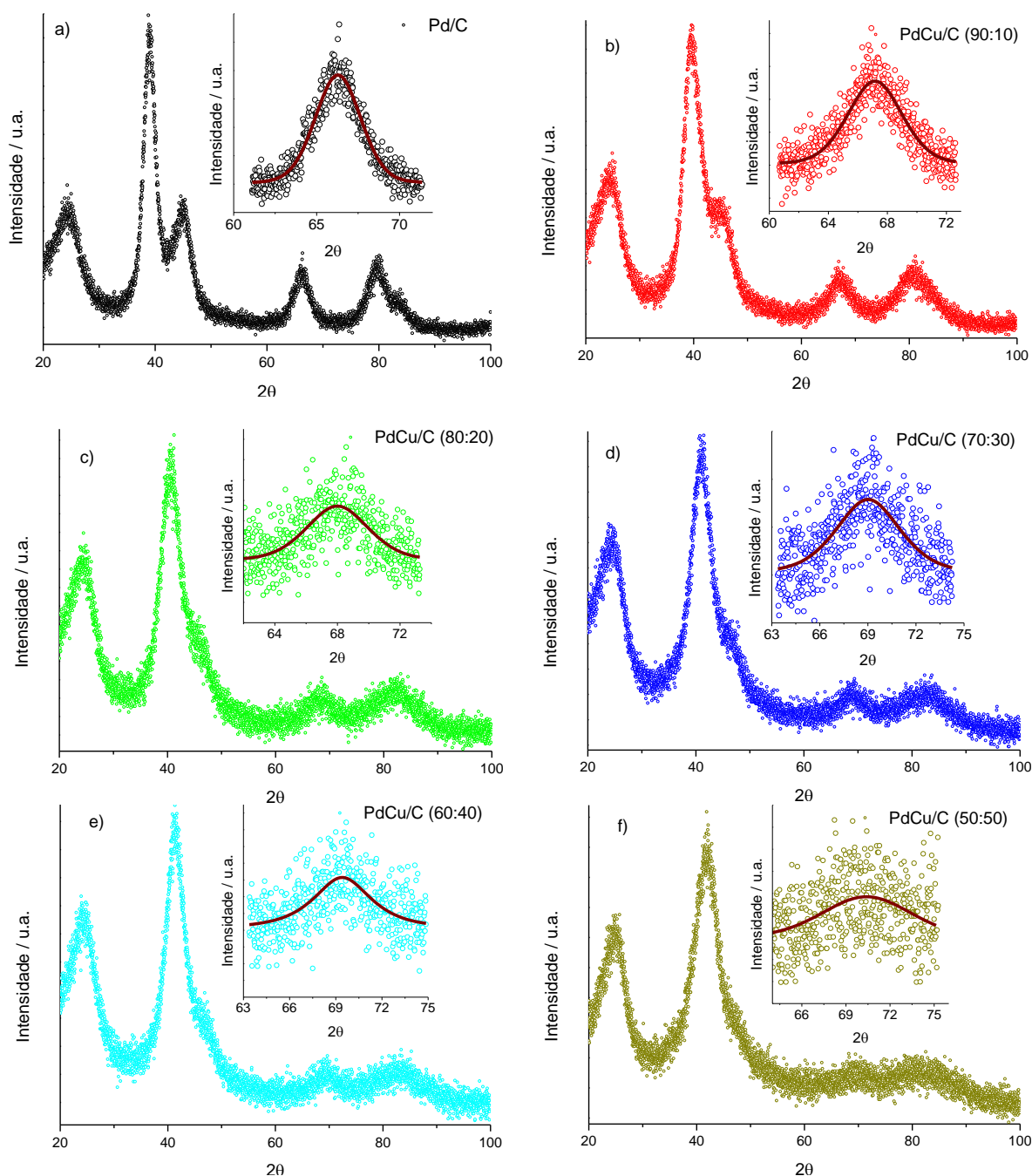
**Figura 3** - Difratogramas de raios X dos catalisadores de Pd/C e de PdCu/C de diferentes composições (teor de Cu de 10 a 50% em átomos).

De modo geral, se observa que para os catalisadores PdCu/C os ângulos onde aparecem os picos de difração do Pd sofreram uma mudança para valores maiores em relação ao Pd/C, atribuída à substituição de átomos de paládio pelo cobre na estrutura cristalina do paládio formando uma estrutura bimetálica desordenada (liga). Este deslocamento do ângulo de difração para valores maiores conforme aumenta-

se o teor de cobre é mais claro para o sinal do plano (111), indicando uma contração da rede cristalina do Pd com a incorporação de átomos de cobre que são de menor tamanho que os de paládio. Observa-se que a medida que o teor de Cu aumenta a intensidade relativa do pico dos planos (111) aumenta em relação aos outros sinais que se tornam largos e pouco definidos, indicando uma diminuição no tamanho das partículas [62], [63]. Os difratogramas para PdCu/C mostram picos relativamente simétricos, indicando que o cobre não estaria segregado nas nanopartículas. Não se observaram picos relacionados à estrutura do cobre, embora possa se argumentar que espécies segregadas (metal ou óxido) podem estar em forma amorfa ou com baixa cristalinidade. O alargamento crescente dos picos com o teor de Cu pode ser explicado pelo pequeno tamanho médio dos cristalitos [55].

Na figura 4 são mostrados novamente os difratogramas obtidos, mas utilizando escalas de intensidade diferentes para evidenciar a mudança na proporção dos picos de difração. Como se pode observar na figura 4a referente ao Pd, o ângulo de difração onde aparece o sinal (220) do Pd é diferente ao valor tabelado, obtendo-se um parâmetro de rede maior que o reportado na literatura (valor obtido  $a_0 = 3,985$ , pela literatura  $a_0 = 3,890$  [64]). Esta mudança é atribuída ao efeito de expansão isotrópica da estrutura do paládio (uniform strain) característico do Pd na forma de partículas pequenas [57], [65].

A análise do pico referente ao plano (220) dos catalisadores de Pd/C e PdCu/C foi feita ajustando aos dados uma função do tipo Pseudo-Voigt. Os valores de ângulo de difração ( $2\theta$ ) e da largura a meia-altura obtidos pelo ajuste, permitiram calcular o parâmetro de rede, a distância Pd-Pd e o tamanho médio do cristalito (equações (8), (9) e (10)).



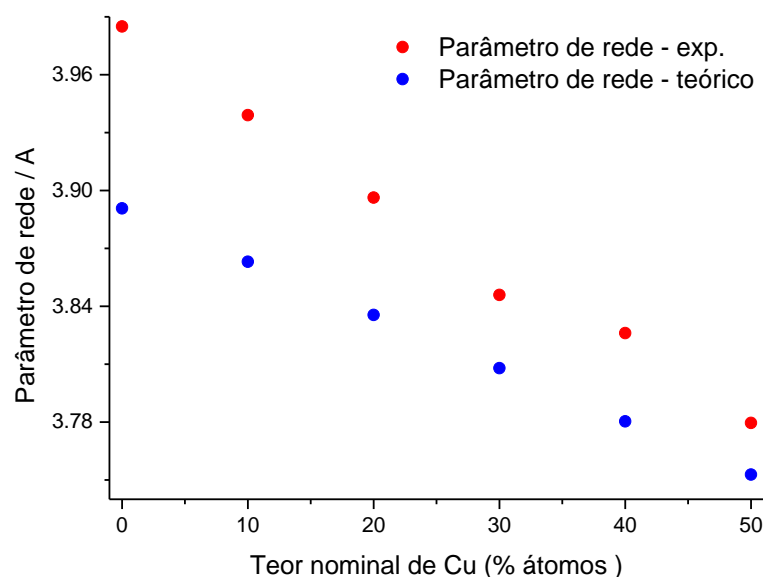
**Figura 4** - Padrões de difração de raios X dos catalisadores. Inseridas: Região do pico (220) do Pd ampliada mostrando a curva ajustada aos dados.

Os resultados obtidos das análises dos dados de difração de raios X dos catalisadores são mostrados na tabela 1. Em todos os casos, os valores do parâmetro de rede dos catalisadores de PdCu/C foram menores que o valor determinado para Pd puro, o que está em concordância com o fato da rede cristalina se contrair pela substituição de átomos de Pd por átomos de Cu na rede cristalina do Pd.

**Tabela 1** - Valores de  $2\theta$  do pico do plano (220), parâmetro de rede, distância interatômica e tamanho do cristalito para os catalisadores de PdCu/C obtidos pelo estudo de DRX.

% de Cu (em átomos)	$2\theta$ (graus)	Parâmetro de rede (Å)	Distância Pd- Pd (Å)	Tamanho do cristalito (nm)
0	66,3	3,985	2,818	3,05
10	67,2	3,939	2,785	2,29
20	68,0	3,896	2,755	2,12
30	69,0	3,846	2,719	2,11
40	69,4	3,826	2,705	2,22
50	70,4	3,779	2,673	1,44

Com fins comparativos, foi calculado o parâmetro de rede teórico em ausência do efeito da expansão isotrópica do paládio ( $a_0 = 3,8907$ ), variando a concentração de átomos de Cu ( $a_0 = 3,6148$ ) e considerando a formação de uma liga ideal que segue a lei de Vegard. A figura 5 mostra o parâmetro de rede das soluções sólidas de PdCu em função da porcentagem de átomos de Cu.



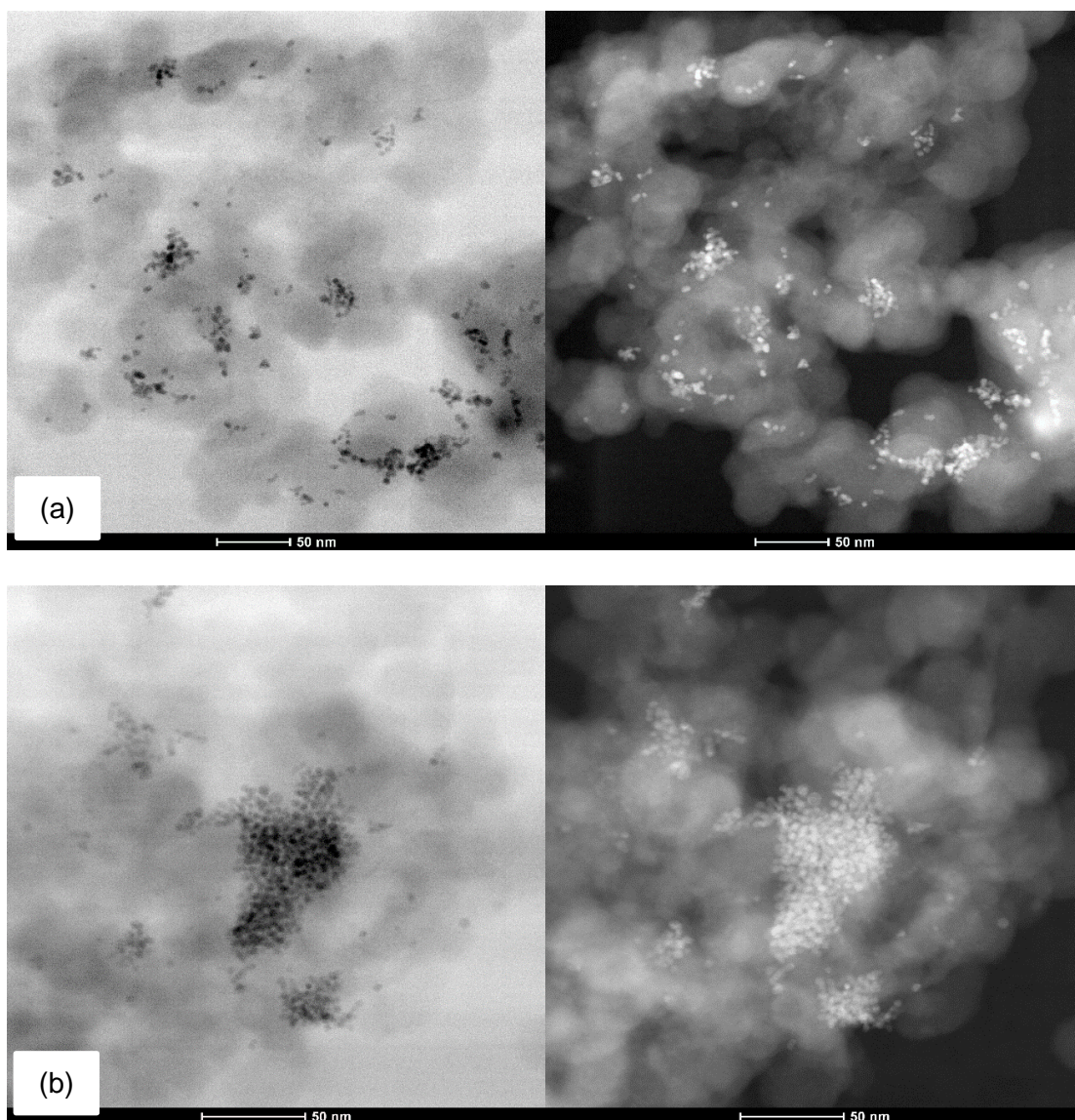
**Figura 5** - Comparação de valores teóricos e experimentais do parâmetro de rede em função do teor de átomos de Cu.

O valor experimental do parâmetro de rede vai se aproximando do valor teórico à medida que aumenta o teor de Cu, indicando que a expansão anisotrópica da rede do Pd vai diminuindo. Assim, não é possível estimar a composição da liga formada nos catalisadores PdCu/C utilizando a lei de Vegard, já que não se pode separar o efeito da composição no parâmetro de rede do efeito da expansão anisotrópica.

#### 4.1.2 Microscopia de Transmissão Eletrônica

Na figura 6 são apresentadas micrografias para Pd/C e PdCu/C (70:30), que como será discutido mais adiante, mostrou a maior atividade para a oxidação de etanol dentre os materiais de PdCu/C deste conjunto.

De forma geral, as micrografias mostram que o método de síntese tem a capacidade de produzir partículas de tamanho inferiores a 5 nm. Além disso, as micrografias mostram partículas diminutas e observa-se a formação de uma quantidade considerável de aglomerados. O fato das nanopartículas estarem aglomeradas impossibilitou a sua contagem e a medida do tamanho.



**Figura 6** - Micrografias obtidas por microscopia de transmissão eletrônica em modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro para Pd/C (a) e PdCu/C 70:30 (b).



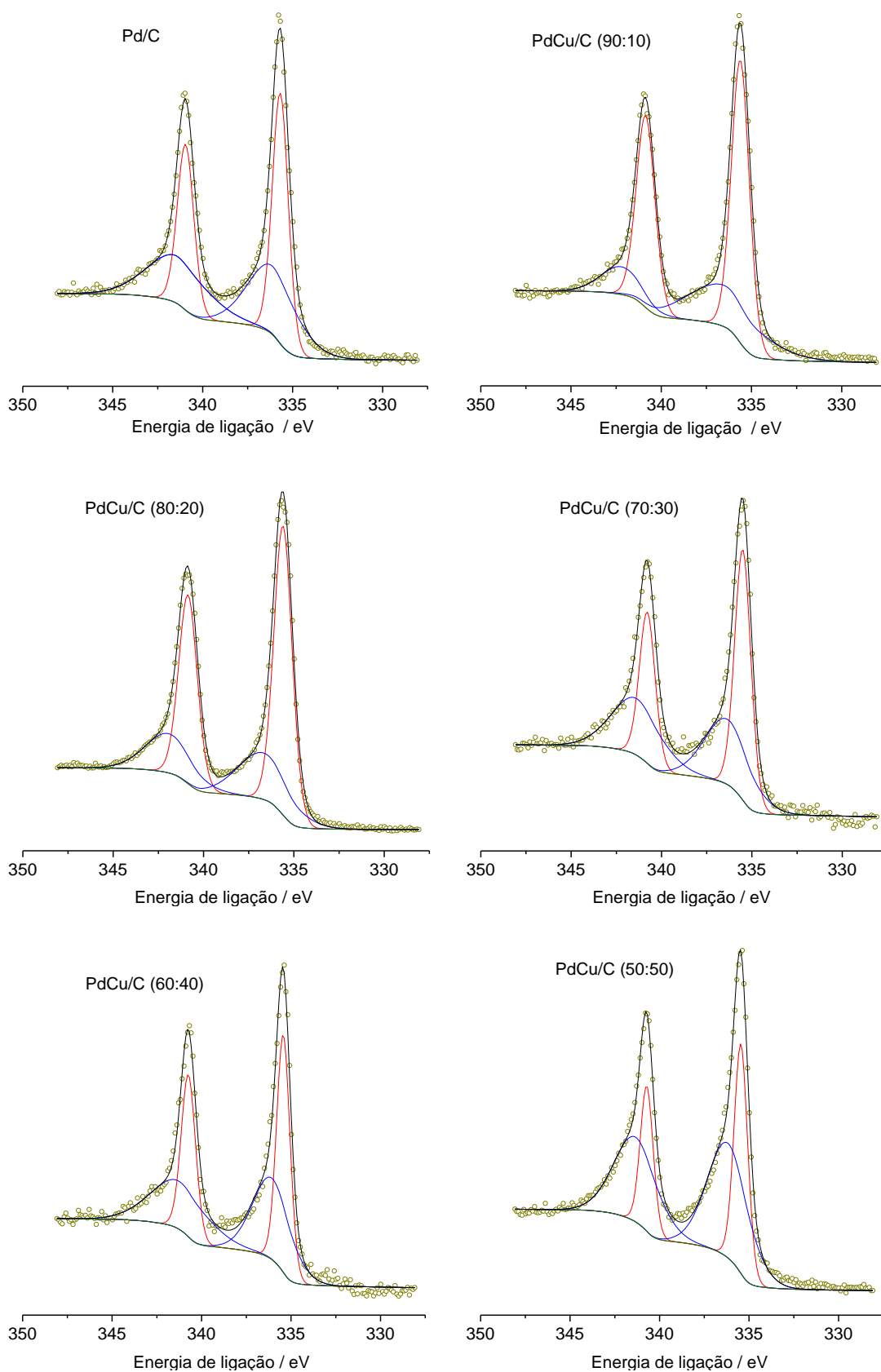
### 4.1.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

A análise por Espectroscopia fotoeletrônica de raios X foi feita com o intuito de avaliar a composição superficial dos catalisadores. A figura 7 mostra os espectros de XPS para os catalisadores de Pd/C e PdCu/C.

As energias de ligação para as componentes do Pd $3d_{5/2}$  e as porcentagens de Pd metálico e óxidos obtidos da análise dos espectros da figura 7 são apresentados na tabela 2.

Da tabela, observa-se o deslocamento da energia de ligação do Pd<sup>0</sup> dos materiais de PdCu/C para menores valores comparado com o catalisador Pd/C, que sugere uma interação eletrônica entre o Pd e o Cu [31].

A figura 8 mostra a variação porcentual de Pd<sup>0</sup> em relação ao teor nominal de cobre. De forma geral, a quantidade de Pd metálico mostra um aumento para baixos teores de Cu e diminui quando se aumenta a concentração do cobre acima de 40%, apresentando a maior quantidade de óxidos de paládio no catalisador PdCu/C (50:50).

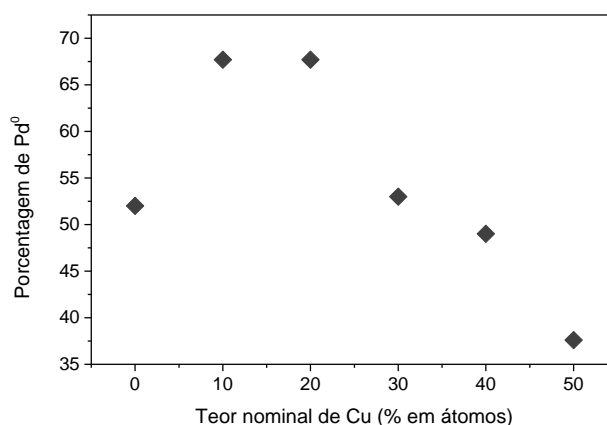


**Figura 7** - Espectros de XPS de alta resolução do sinal Pd 3d para os catalisadores Pd/C e PdCu/C. Catalisadores indicados na figura.

**Tabela 2** - Energias de ligação do sinal Pd3d<sub>5/2</sub> (em eV) e porcentagens de Pd metálico e óxidos (PdOx)\* dos catalisadores PdCu/C.

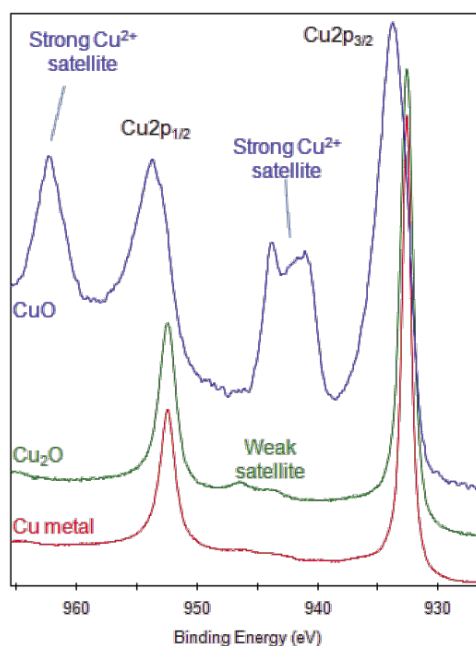
	Pd	Pd <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub>	Pd <sub>80</sub> Cu <sub>20</sub>	Pd <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub>	Pd <sub>60</sub> Cu <sub>40</sub>	Pd <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>
<b>Pd<sup>0</sup> (eV)</b>	335,7	335,6	335,6	335,5	335,4	335,4
<b>PdOx (eV)</b>	336,1	336,5	336,7	336,4	336,1	336,2
<b>Pd<sup>0</sup> (%)</b>	52	67,7	67,7	53	49	37,6
<b>PdOx (%)</b>	48	32,3	32,3	47	51	62,4

\* Um único componente



**Figura 8** - Porcentagem de Pd<sup>0</sup> vs teor nominal de Cu (% em átomos)

A análise do sinal Cu2p pode ser feita só qualitativamente, devido ao fato de que os sinais de distintas espécies aparecem nas mesmas faixas de energia de ligação, como mostra a figura 9.



**Figura 9** - Comparação dos espectros de XPS do sinal Cu2p para Cu metálico e das espécies oxidadas (sinal Cu2p).

Fonte: <http://xpssimplified.com/elements/copper.php>

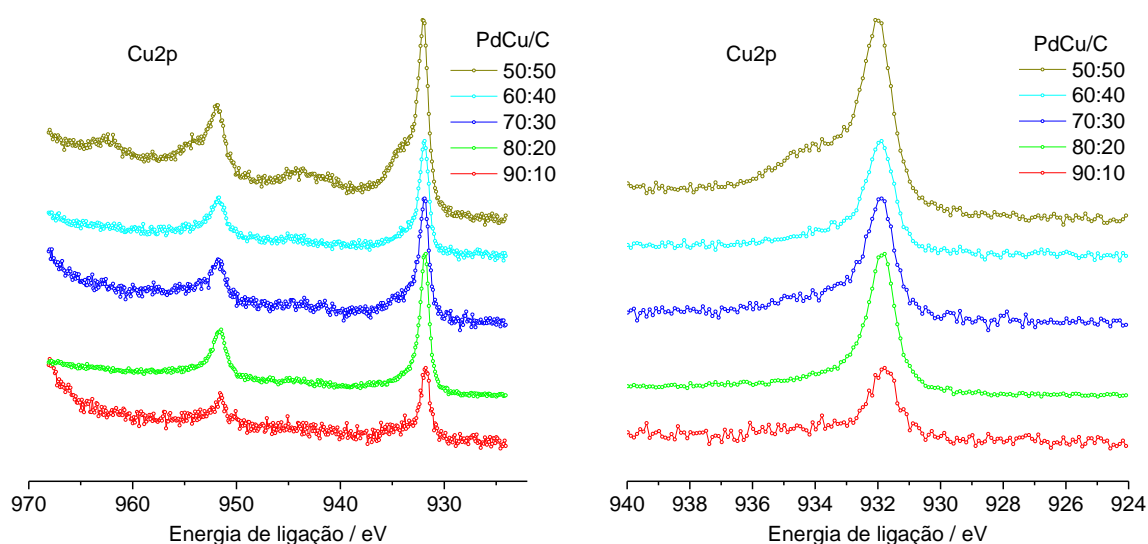
Na tabela 3 se apresentam as energias de ligação dos principais picos na região de absorção do Cu2p.

**Tabela 3** - Energias de ligação dos principais sinais na região Cu2p.

Espécie	Energias de ligação Cu 2p <sub>3/2</sub> / eV
Cu metal	933
Cu (I) óxido	933
Cu (II) óxido	~933.5
Cu (II) carbonato bihidróxido	934.7

Fonte: <http://xpssimplified.com/elements/copper.php>

A figura 10 mostra os espectros de alta resolução do sinal Cu2p dos catalisadores de PdCu/C.



**Figura 10** - Espectros de XPS de alta resolução do sinal Cu2p para os catalisadores PdCu/C. Catalisadores indicados na figura. À direita, detalhe do pico em torno de 932 eV.

Os espectros de Cu metálico e Cu<sub>2</sub>O são similares, mas é pouco provável que este óxido esteja presente já que se oxidaria a CuO. Os dados de XPS mostram sinais que podem ser atribuídos ao Cu<sup>0</sup> e ao Cu(II). Note-se que a presença de Cu<sup>0</sup> já foi demonstrada pelos estudos de DRX (formação de liga). A análise qualitativa dos espectros mostra sinais que podem ser atribuídos ao Cu(II), já que à medida que aumenta o teor de Cu, o sinal de Cu(II) que aparece em energias maiores se torna mais aparente. Também se observa um sinal mais intenso na região acima de 940 eV, que pode ser atribuído ao sinal satélite intenso do Cu(II). No geral, o

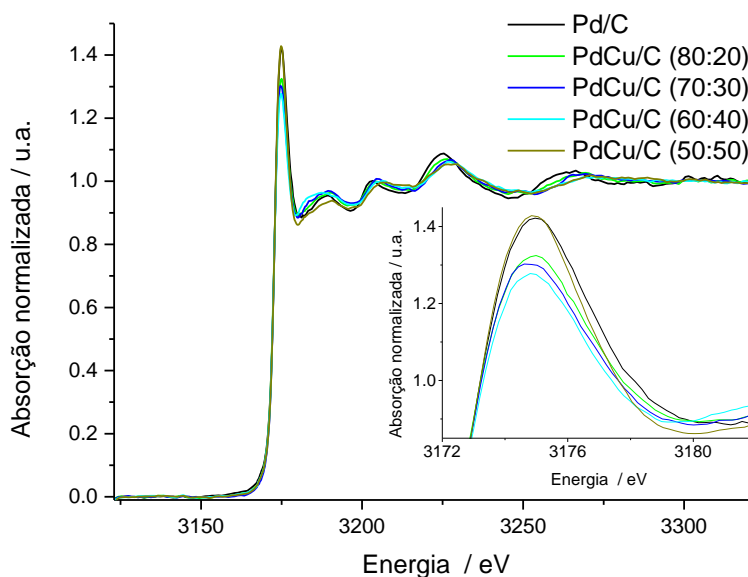
conjunto indica maior quantidade de espécies Cu(II) para maiores teores de Cu no catalisador. A oxidação do Cu pode ser atribuída à longa exposição no ar antes da detecção XPS. Quanto maior o conteúdo de Cu distribuído na superfície, mais facilmente será oxidado [66].

#### 4.1.4 Espectros de absorção de raios X

A figura 11 mostra os espectros de absorção de raios X normalizados obtidos em torno da borda L3 do Pd para os catalisadores de PdCu/C e Pd/C.

De acordo com a literatura [67], a intensidade da absorção na borda L3 da Pt aumenta conforme a vacância eletrônica da banda 5d aumenta se há adsorção de espécies oxigenadas na superfície [68]. A afinidade da quimisorção de OH sobre a Pt depende do tamanho da partícula e do grau de liga. Além disso, é sabido que há um aumento da afinidade de quimisorção do OH quando o tamanho da partícula diminui [69] e a quantidade do segundo metal M presente na liga Pt-M diminui em ligas de Pt [68].

Estas considerações podem ser aplicadas para o sistema PdCu/C. De forma qualitativa, podemos indicar que a intensidade da linha branca de Pd L3 correspondente aos catalisadores PdCu/C são menores em relação ao Pd/C evidenciando um aumento na ocupação eletrônica da banda 4d do paládio.



**Figura 11** - Espectros de absorção de raios X normalizados, na borda L3 do Pd para os catalisadores de PdCu/C e Pd/C.

Dentre todos os catalisadores de PdCu/C, o PdCu/C (50:50) apresentou a absorção mais intensa indicando um preenchimento menor da banda 4d do Pd. Este fenômeno é atribuído à maior concentração de óxidos de paládio, conforme evidenciado pelos dados de XPS.

A análise quantitativa da região XANES dos espectros XAS foi feita usando o método proposto por Shukla et al [70]. O método consiste em ajustar ao espectro de absorção uma curva teórica que combina uma curva Lorentziana com uma curva arco-tangente. A área da curva Lorentziana ajustada ao espectro fornece uma forma de comparação quantitativa entre distintos materiais. Na tabela 4 se apresentam os valores da área determinados para as curvas Lorentziana ajustadas aos espectros de absorção dos catalisadores PdCu/C e Pd/C

**Tabela 4** - Valores da área da curva Lorentziana ajustada aos espectros de absorção dos catalisadores de PdCu/C em relação ao teor nominal de Cu.

Teor nominal de Cu (% em átomos)	Área Lorentziana / u.a.
0	4,6
20	4,1
30	4,0
40	3,5
50	4,2

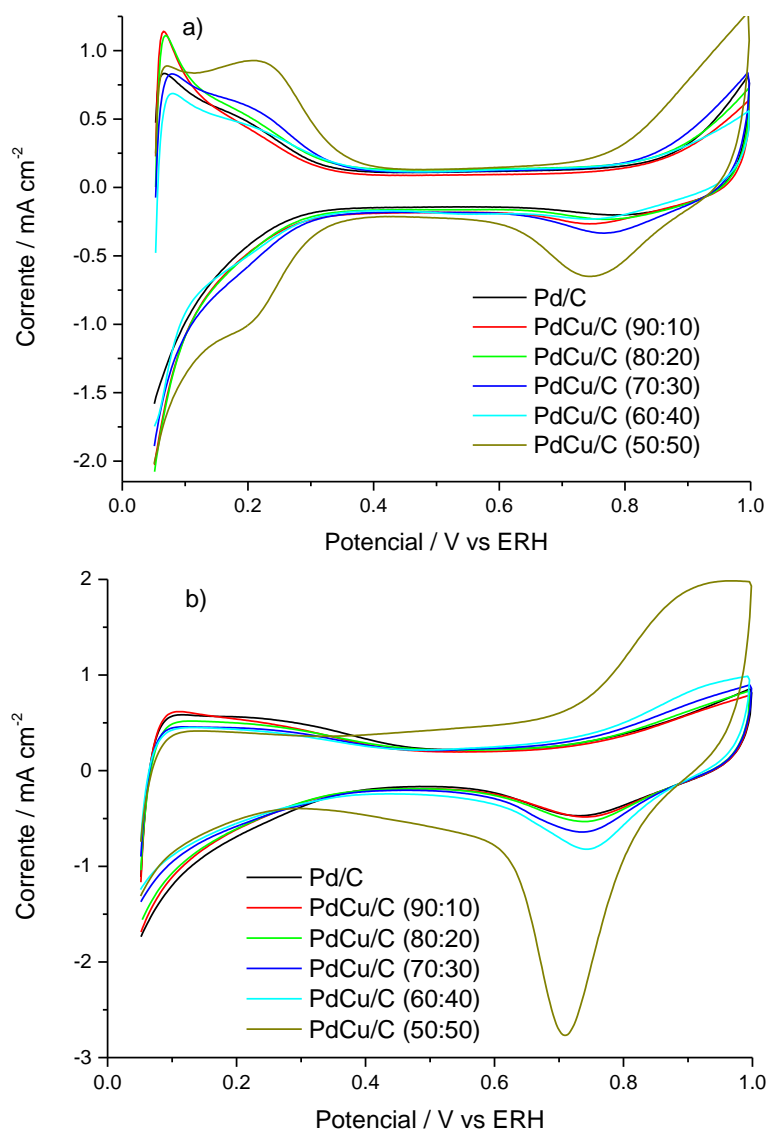
A diminuição dos valores da área da Lorentziana indica um aumento da ocupação eletrônica da banda 4d do Pd. Observa-se que, no geral, a adição de Cu provoca um aumento na ocupação eletrônica da banda. Considerando que os dados de DRX mostram formação de liga, podemos inferir que a alteração nas propriedades eletrônicas resulta de uma transferência de elétrons do Cu (metálico) para o Pd. Observa-se também que o valor para o catalisador PdCu/C (50:50) é o maior de todos, fato que pode ser explicado pela maior quantidade de espécies oxigenadas que poderiam contribuir ao esvaziamento da banda 4d do Pd (PdOx e óxidos de Cu).

#### 4.1.5 Voltametria cíclica em meio ácido e alcalino

Os processos de adsorção-dessorção de hidrogênio, de carregamento da dupla camada elétrica, e de formação e redução de óxidos podem ser observados nas

diferentes regiões de potencial das curvas de voltametria obtidas para os catalisadores PdCu/C, que são apresentadas na figura 12. As medidas foram feitas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de potencial de 0,05 - 1,00 V (vs ERH), em soluções saturadas com argônio:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (figura 12a) e NaOH 0,1 M (figura 12b).

Na figura 12a apresentam-se os voltamogramas obtidos em meio ácido. Observa-se que os processos na região de potenciais entre 0,05 e 0,35V (adsorção/dessorção de hidrogênio no Pd) envolvem cargas relativamente maiores à medida que aumenta o teor de Cu no catalisador. Nesta figura pode-se ver que há uma ligeira mudança nos valores do potencial de início de formação de óxidos, mais evidente para PdCu/C (70:30) e (50:50), que poderia ser devida à lixiviação do Cu.



**Figura 12** - Voltametrias cíclicas para os catalisadores de PdCu/C e Pd/C obtidas a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  entre 0,05 e 1,00 V. a) Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M e b) Solução NaOH 0,1 M. Densidades de corrente obtidas por normalização pela área geométrica do eletrodo.

Também se observa um deslocamento em relação ao Pd/C do pico de redução dos óxidos de Pd e variações na densidade de corrente envolvida nos processos de oxidação e redução que podem-se atribuir à influência do segundo metal [71]. A variação nos processos de oxidação superficial e de redução poderia estar associada à oxidação/eletrodissolução do Cu, que sendo um metal não nobre tende a se oxidar mais facilmente [72].

As curvas da figura 12b apresentam a avaliação eletroquímica em meio alcalino dos materiais de PdCu/C. Os materiais de PdCu/C exibem menores cargas na região de adsorção/dessorção de hidrogênio conforme aumenta o conteúdo de Cu, comparado com o Pd/C. Esse fenômeno é diferente do observado em meio ácido, e é devido ao fato de que em soluções alcalinas o cobre se oxida em potenciais maiores, apresentando nessa região só a presença da carga de dessorção de hidrogênio dos sítios de paládio, além de mostrar que a carga diminui conforme diminui a carga mássica de paládio no eletrodo. Pode-se ver também que a adição de Cu parece causar deslocamentos de potencial nos processos de oxidação/redução de óxidos de Pd, mas deve-se lembrar que também neste caso pode haver contribuição dos processos do Cu. Tanto em meio ácido como em meio alcalino se destaca a curva do PdCu/C (50:50) que mostra que este material tem uma área de superfície muito maior que os outros catalisadores.

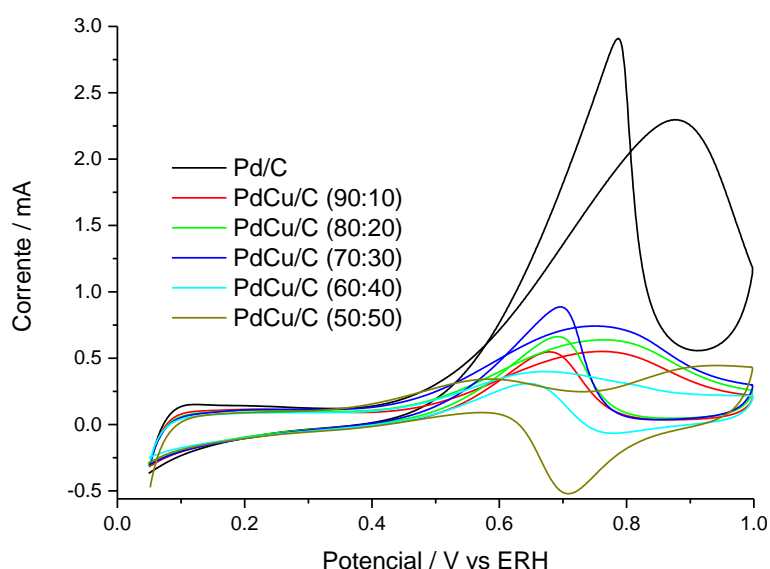
#### **4.1.6 Oxidação de etanol em meio alcalino**

As curvas de voltametria cíclica de oxidação de etanol em meio alcalino são mostradas na figura 13 para Pd/C e para os materiais de PdCu/C. Os voltamogramas cíclicos mostrados foram obtidos no intervalo de potencial entre 0,05 e 1,00 V a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em uma solução de 0,5 M etanol em 0,1 M de NaOH saturada com argônio. Como se pode observar, a adsorção/dessorção de hidrogênio é inibida pela presença de etanol devido à forte adsorção dos produtos do processo de adsorção dissociativa do etanol nos sítios ativos do paládio. As voltametrias mostram a presença de dois picos de oxidação indicando a natureza irreversível do processo. Na varredura positiva é possível ver que a corrente aumenta e posteriormente cai devido à formação de PdO que bloqueia os sítios ativos do paládio e inibe a adsorção de etanol. Na varredura de volta, a monocamada de óxido



é reduzida e os sítios ativos são liberados e surge o pico de oxidação por efeito da adsorção de etanol e as oxidações de espécies intermediárias [26].

Segundo a literatura, uma mudança de corrente seria esperada e estaria associada à variação da estrutura eletrônica dos materiais de PdCu/C à medida que aumenta-se a concentração de átomos de Cu [35]. Em termos gerais, as curvas da figura 13 mostram que todos os catalisadores PdCu/C produzem correntes menores que Pd/C, sendo que para o catalisador de composição Pd:Cu 70:30 a corrente de oxidação de etanol é a mais alta do conjunto. Também se observa que os catalisadores com composição Pd:Cu 60:40 e 50:50 quase não tem atividade.



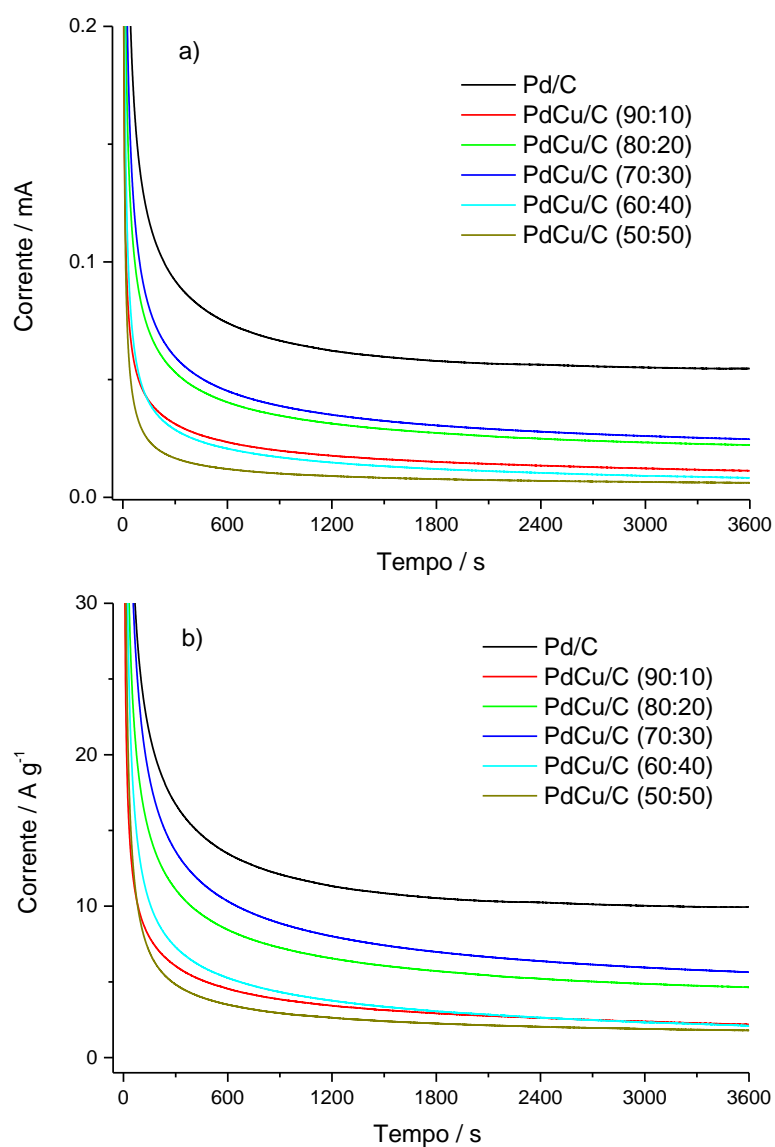
**Figura 13** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de PdCu/C de diferentes composições (teor de Cu de 10 a 50% em átomos). Solução Etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M saturada com argônio. Velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Dos voltamogramas registrados em solução de etanol, se conclui que a adição de cobre não melhorou as propriedades catalíticas do paládio, e o potencial de início da oxidação para os catalisadores de PdCu/C não teve considerável mudança em relação ao Pd/C. As menores atividades podem ser atribuídas à inativação dos sítios do paládio pela inapropriada distribuição dos átomos de cobre na superfície, pela presença de espécies óxido de cobre [35], ou à modificação da estrutura eletrônica do paládio.

A atividade catalítica para a reação de oxidação de etanol nos catalisadores de PdCu/C foi avaliada por cronoamperometria aplicando-se um potencial inicial de 0,1 V seguido de um salto de potencial até 0,6 V. O aumento inicial da corrente é devido

ao carregamento da dupla camada elétrica. Os resultados obtidos para a oxidação de etanol nestes experimentos são apresentados na figura 14, em termos de corrente medida e de atividade mássica, obtida quando a corrente medida nas cronoamperometrias é normalizada pela massa do paládio no eletrodo.

Para os materiais de PdCu/C se observa uma diminuição rápida na densidade de corrente que pode ser atribuída à acumulação de intermediários de reação fortemente adsorvido sobre os sítios ativos da superfície do Pd [35,36]. O catalisador PdCu/C (70:30) mostrou a maior densidade de corrente de oxidação de etanol do conjunto, em bom acordo com os resultados obtidos por voltametria cíclica. As atividades mássicas mostram a mesma tendência (figura 14b).

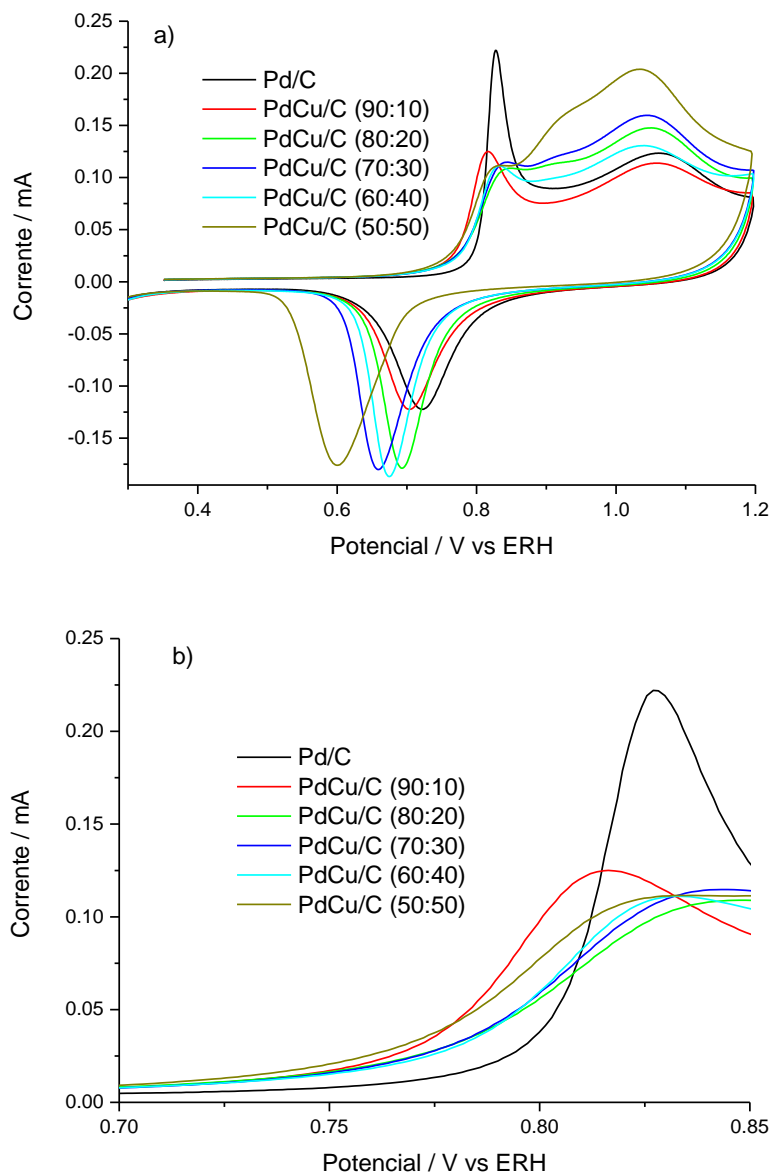


**Figura 14** - Cronoamperogramas de oxidação de etanol em 0,6 V para catalisadores de Pd/C e PdCu/C de diferentes composições (teor de Cu de 10 a 50% em átomos). Solução de Etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M saturada com argônio. a) em corrente, b) em corrente por grama de Pd.

A baixa atividade dos catalisadores de PdCu/C para a oxidação de etanol em meio alcalino contrasta com os dados reportados na literatura. Vários estudos da oxidação de etanol em catalisadores de PdCu/C foram publicados nos últimos anos [31,35,36,40–42,72–74]. De modo geral, foram reportadas boas atividades para PdCu em estudos envolvendo variação de concentração de etanol e eletrólito e da quantidade de catalisador no eletrodo [31,35,36,40,41,72,73]. Também foram estudados os efeitos de suportes como grafeno [42] e carbono modificado com SnO<sub>2</sub> [74]. Os dados da literatura são difíceis de comparar porque os catalisadores foram preparados com diferentes métodos que levam a diferentes propriedades. As diferenças nos resultados de diferentes estudos podem ser explicadas com base em distintos tamanhos de partícula, variações na composição, formação de liga, etc. As atividades informadas na literatura para os materiais de PdCu são, de modo geral, melhores que as do catalisador de paládio de cada estudo, resultados que diferem dos obtidos para o sistema PdCu/C avaliado nesse trabalho. Os distintos trabalhos da literatura demonstraram o efeito benéfico da adição de cobre na oxidação de etanol. A deficiência de desempenho dos catalisadores estudados neste trabalho pode ser atribuída ao uso de protetores orgânicos. Uma desvantagem do uso ácido oleico e oleilamina como protetores é que se adsorvem fortemente à superfície das nanopartículas tornando difícil sua posterior remoção. A inapropriada limpeza das nanopartículas produziria o bloqueio de sítios de paládio. Além disso, a solubilidade do cobre em oleilamina poderia afetar o processo de formação das partículas de liga PdCu.

#### 4.1.7 Stripping de CO

O estudo da atividade para a oxidação de CO adsorvido foi realizado em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M) removendo o CO da superfície com uma varredura de potencial realizada a 10 mV s<sup>-1</sup> e em temperatura ambiente. O objetivo principal destas medidas, e a razão para a escolha do meio, era verificar se seria possível determinar as áreas ativas de Pd a partir das cargas de oxidação de CO adsorvido. Os resultados são apresentados na figura 15.



**Figura 15** - a) Curvas de oxidação de CO adsorvido dos catalisadores de PdCu/C e Pd/C em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  saturada com argônio. b) Região do início ampliada.

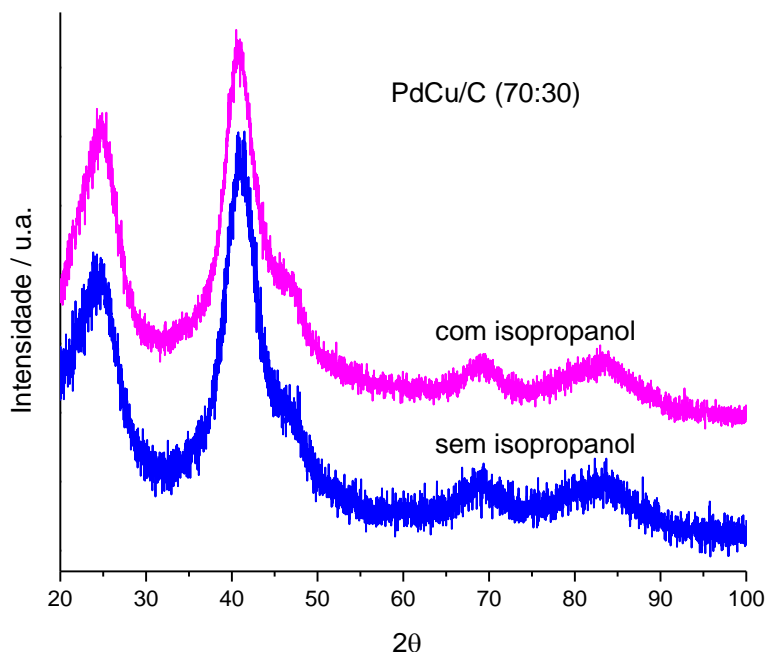
Como se pode observar, a forma das curvas e o potencial de início da reação de oxidação de CO variam significativamente conforme aumenta o conteúdo nominal de Cu. Observa-se claramente a diminuição na intensidade do pico de oxidação de CO para os catalisadores PdCu/C em relação ao catalisador Pd/C, e uma mudança significativa no potencial onde a corrente começa a aumentar. Estas curvas sugerem que há outros efeitos e não somente a diminuição da área ativa de Pd. Além disso, metais não-nobres como o Cu apresentam pouca interação com o CO e, por conseguinte, uma superfície com átomos de Cu expostos tenderá a mostrar uma

menor adsorção de CO e, em consequência, baixas as correntes de oxidação. Destaca-se, também a mudança na posição dos picos de corrente de redução, que mostram a complexidade da análise destes dados, que não permitem estimar as áreas de Pd expostas à solução.

#### **4.1.8 Comparação dos catalisadores obtidos em diferentes condições de síntese**

Os resultados obtidos para o conjunto dos materiais de PdCu/C mostraram que os materiais preparados têm atividades menores que Pd/C. Porém, os dados sugerem que o material de composição nominal Pd:Cu 70:30 é mais ativo que os catalisadores de outras composições. Esta diferença foi a que nos levou a fazer uma mudança nas condições de síntese, descrita na página 21. A continuação se apresenta uma comparação de resultados obtidos para PdCu/C (70:30). Para diferenciar estes catalisadores, para o material sintetizado utilizando condições diferentes será indicado “com isopropanol”.

A figura 16 mostra uma comparação dos resultados de DRX. A figura evidencia que na síntese realizada dissolvendo o precursor em isopropanol foi obtido um material com as mesmas características. Os difratogramas são idênticos e os picos aparecem deslocados para maiores valores de  $2\theta$  e na mesma posição, indicando formação de liga. A tabela 5 mostra uma comparação das propriedades obtidas a partir da análise por DRX.



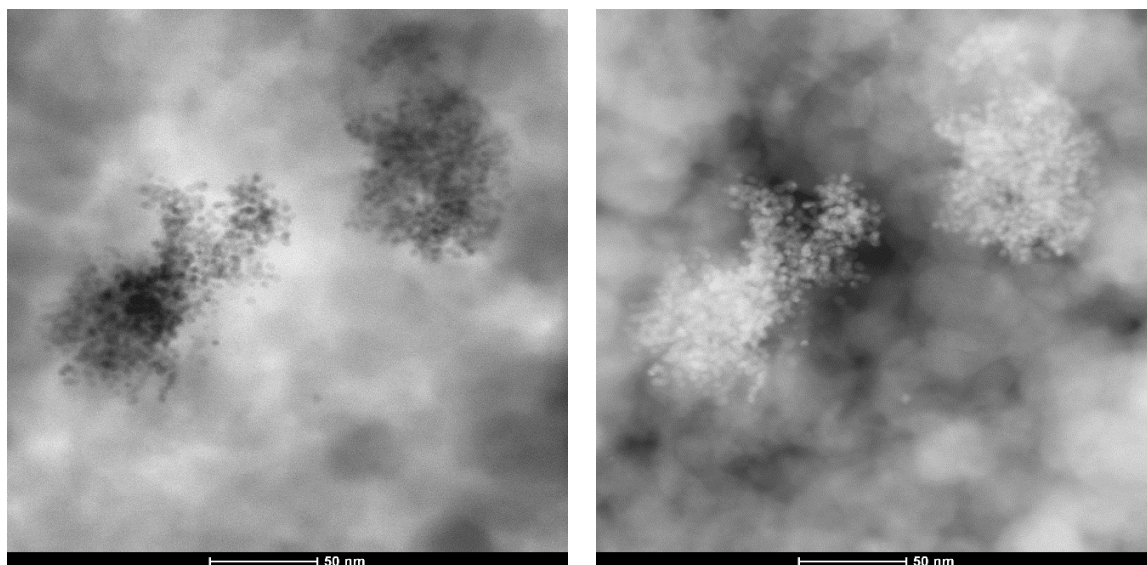
**Figura 16** - Difratomogramas de raios X do catalisador de PdCu/C com o 30% de átomos de cobre com isopropanol e sem isopropanol.

A tabela 5 mostra uma comparação das propriedades obtidas a partir da análise por DRX. Os dados da tabela sugerem que os 2 materiais de PdCu/C (70:30) de diferente método de síntese conseguiram relativamente a mesma incorporação de átomos de cobre na estrutura cristalina do paládio obtendo a formação de liga.

**Tabela 5** - Valores de  $2\theta$  do pico do plano (220), parâmetro de rede, distância interatômica e tamanho do cristalito obtidos pelo estudo de DRX para os catalisadores de PdCu/C (70:30).

30% de Cu (em átomos)	$2\theta$ (graus)	Parâmetro de rede (Å)	Distância Pd-Pd (Å)	Tamanho do cristalito (nm)
Com isopropanol	69,0	3,846	2,719	2,11
Sem isopropanol	69,1	3,844	2,718	2,30

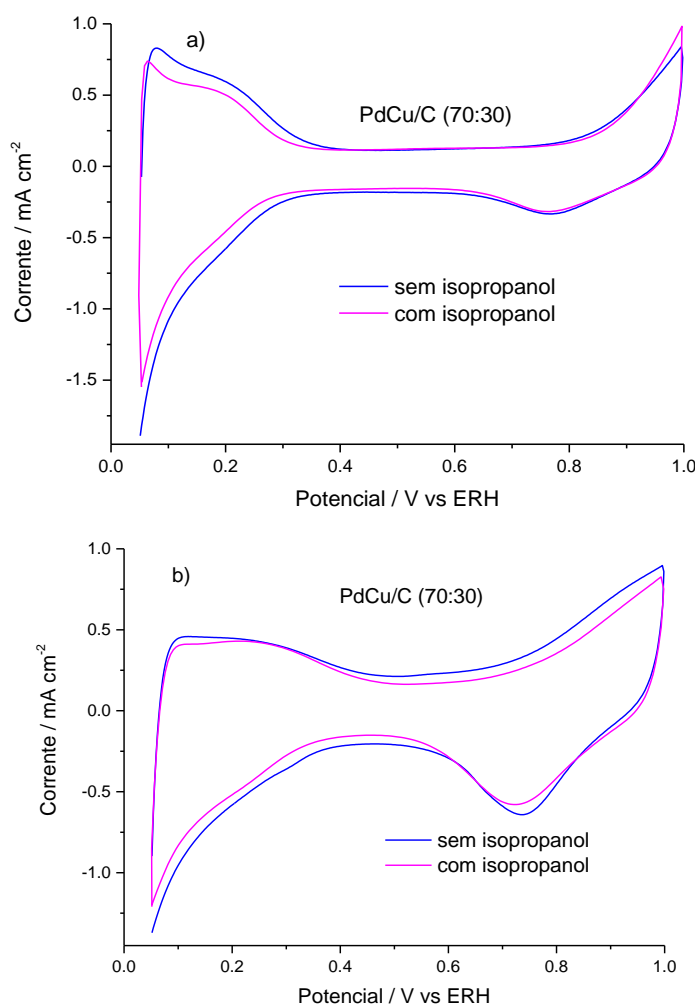
Na figura 17 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador preparado com isopropanol. Observa-se que as partículas têm tamanho similar às do catalisador preparado sem isopropanol (figura 6b), mas parece haver maior presença de agregados.



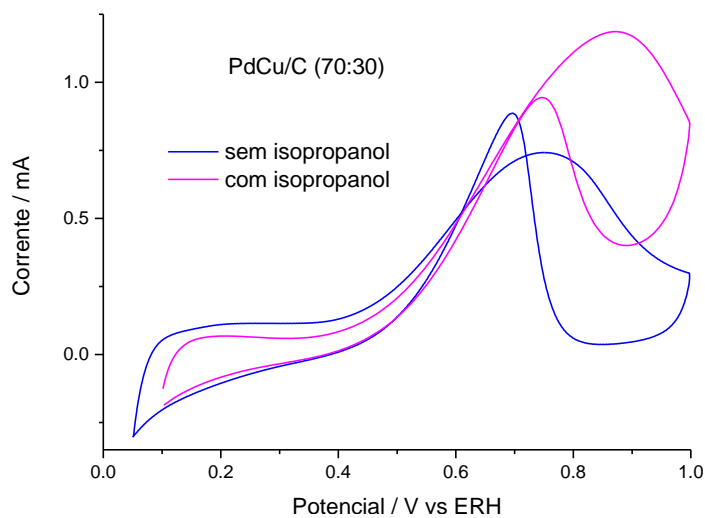
**Figura 17** - Micrografias obtidas por microscopia de transmissão eletrônica em modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro para PdCu/C (70:30) preparado com isopropanol.

A figura 18 mostra as curvas de voltametria cíclica para os catalisadores PdCu/C (70:30). Comparando as curvas dos materiais preparados “sem isopropanol” e “com isopropanol” se observa que tanto em meio ácido quanto em meio alcalino são similares. Ou seja, não há indícios de diferenças significativas na área ativa de Pd.

As curvas de voltametria cíclica da oxidação de etanol em meio alcalino para os dois catalisadores PdCu/C (70:30) estudados são mostradas na figura 19. Da figura, observa-se que o material sintetizado “com isopropanol” apresentou maior corrente para a oxidação de etanol. Estas diferenças de atividade são mais evidentes nas curvas de oxidação de etanol em 0,6 V mostradas na figura 20.

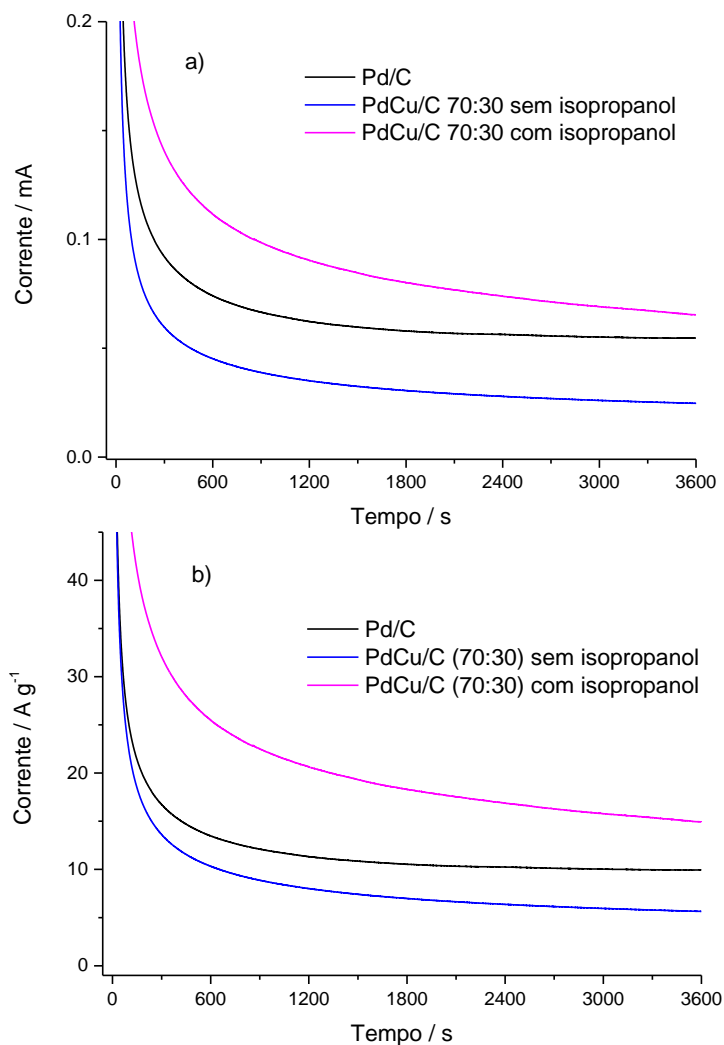


**Figura 18** - Voltametrias cíclicas para o catalisador de PdCu/C (70:30) obtidas a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  entre 0,05 e 1,00 V. a) Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M e b) Solução NaOH 0,1 M. Densidades de corrente obtidas por normalização pela área geométrica do eletrodo. Método de síntese indicado na figura.



**Figura 19** - Voltamogramas cíclicos do catalisador PdCu/C com o 30% de átomos de cobre. Solução Etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M saturada com argônio. Velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Método de síntese indicado na figura.



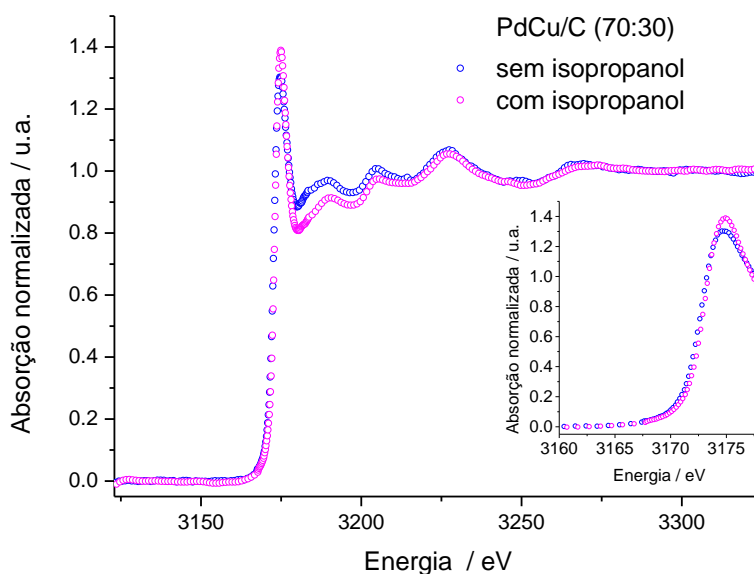


**Figura 20** - Cronoamperogramas de oxidação de etanol em 0,6 V para o catalisador de PdCu/C com o 30% de átomos de cobre. Solução de Etanol 0,5 M e NaOH 0,1 M saturada com argônio. a) em corrente, b) em corrente por grama de Pd. Método de síntese indicado na figura.

Dado que os catalisadores PdCu/C em análise têm a mesma composição nominal de cobre (30% em átomos), apresentam uma estrutura bimetalica semelhante (liga) e têm áreas similares, pode-se inferir que a diferença de corrente observada para o catalisador preparado “com isopropanol” seria devida ao conteúdo combinado de óxidos de paládio e cobre na superfície do catalisador.

Na figura 21 é mostrada uma comparação dos espectros de XAS para os materiais PdCu/C (70:30) preparados pelos dois métodos. Se observa na figura que a intensidade do pico de absorção é maior para o catalisador preparado com isopropanol. A área da curva Lorentziana ajustada ao espectro do material preparado “com isopropanol” (4,9) é maior que todos os valores informados na

tabela 4. Isso indica uma maior vacância eletrônica da banda 4d do Pd para este catalisador.



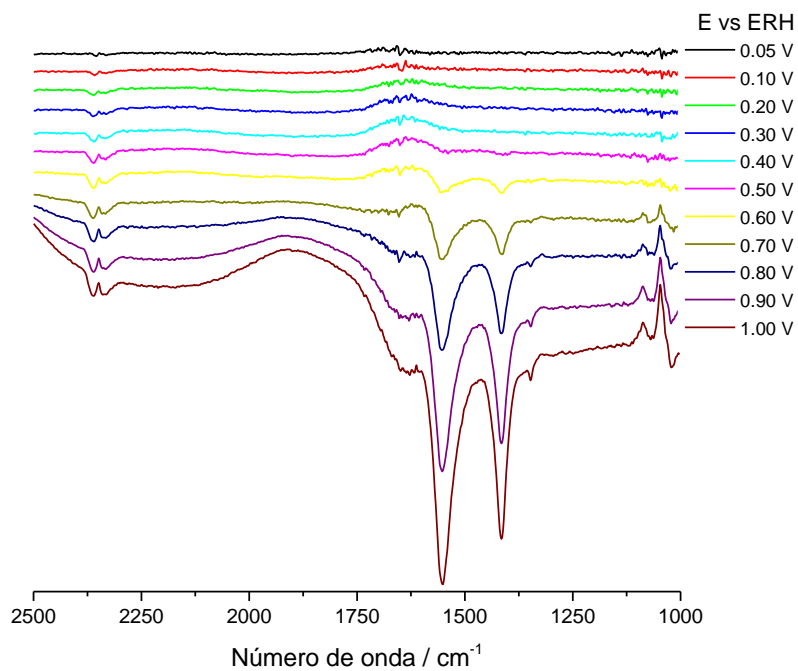
**Figura 21** - Espectros de absorção de raios X normalizados, na borda L3 do Pd para o catalisador de PdCu/C com o 30% de átomos de cobre. Método de síntese indicado na figura.

Uma possível interpretação considerando o conjunto dos dados seria que a banda mais vazia facilita a dessorção do acetaldeído e assim a maior corrente seria devida à liberação dos sítios onde o etanol pode se adsorver. Ou seja, a maior corrente pode ser atribuída ao aumento do número de ciclos catalíticos que podem ocorrer em cada sítio (aumento da frequência de “turnover”).

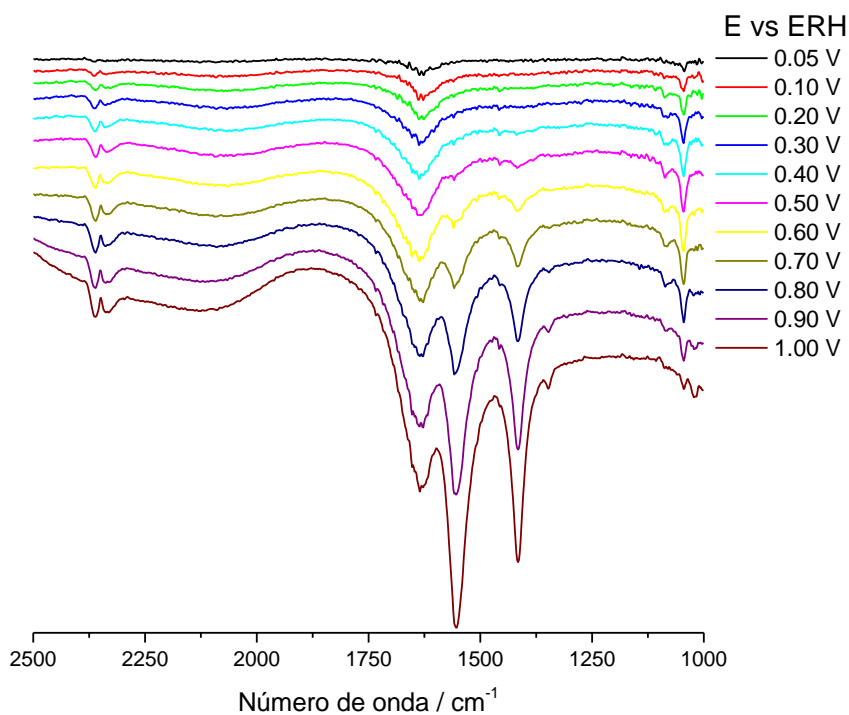
#### 4.1.9 Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção (FTIRAS) *in situ*

A técnica de FTIRAS *in situ* permite estudar a presença de espécies presentes na interfase eletrodo-eletrólito, que é importante para compreender o mecanismo da eletro-oxidação do álcool no eletrólito de estudo. Com fins comparativos foram estudados por esta técnica os dois catalisadores PdCu/C de composição nominal Pd:Cu 70:30 e o catalisador Pd/C que apresentaram maior densidade de corrente. Os espectros obtidos (figuras 22, 23 e 24) são relativamente similares. A similaridade na intensidade das bandas nos espectros sugere que os resultados poderiam estar afetados pela contribuição do eletrodo de Au na oxidação do etanol. No entanto, estudos da oxidação de etanol em eletrodo de Au demonstraram que a

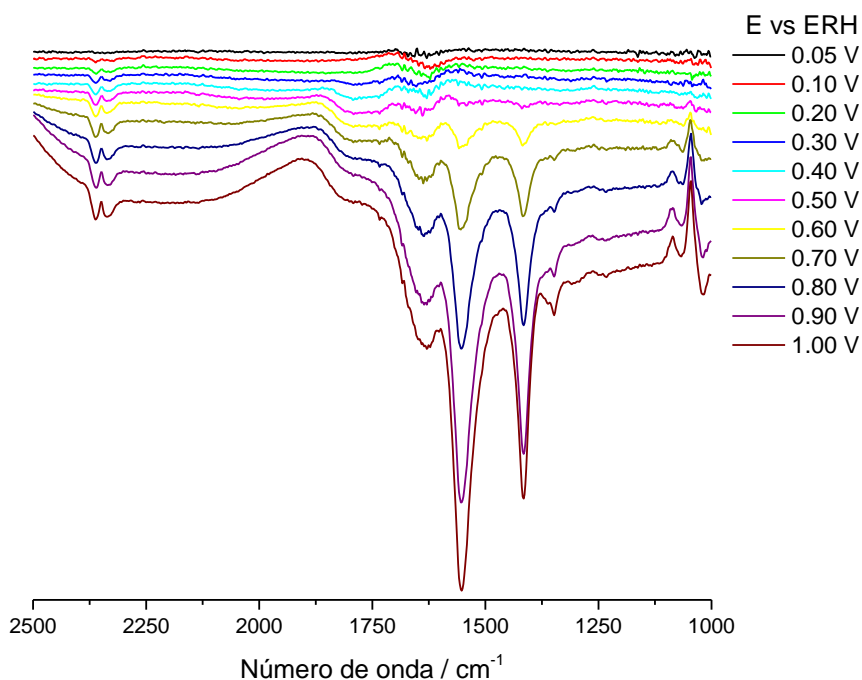
oxidação do etanol (nas mesmas condições de concentração de eletrólito e álcool) ocorre de modo apreciável em potenciais acima de 0,9 V [29]. De forma geral, os espectros mostram duas bandas em 1085 e 1045  $\text{cm}^{-1}$  (bandas para cima) que são atribuídas ao etanol (estiramento C-O) [24], e que evidenciam a diminuição da concentração do etanol na camada de eletrólito entre o catalisador e a janela de  $\text{CaF}_2$  à medida que o mesmo é oxidado. As duas bandas observadas em 1550 e 1415  $\text{cm}^{-1}$  (para baixo) são atribuídas às bandas vibracionais de estiramento C-O (estiramento assimétrico e simétrico do  $\text{COO}^-$ ) característico do íon acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). A banda do carbonato (1370  $\text{cm}^{-1}$ ) não foi claramente visível no espectro devido à sobreposição com a banda de acetato a 1415  $\text{cm}^{-1}$ , mas o alargamento da banda em 1415  $\text{cm}^{-1}$  sugere sua presença [27]. Pode-se mencionar que não foram detectados sinais de CO nos espectros, diferentemente dos resultados de Zhou et al. que observaram a banda vibracional do CO em torno de 1840  $\text{cm}^{-1}$  [24]. Além disso, a formação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  não pode ser completamente descartada, dado que a detecção dessa espécie é difícil em solução alcalina [27]. A formação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  pode ter acontecido neste estudo, mas devido à maior concentração de acetato produzido é complicado detectar sua presença [27], [61]. A banda observada em 1347  $\text{cm}^{-1}$  poderia ser atribuída ao acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) [61], como sugerido nos trabalhos de Oliveira Neto et al. [75] e de Pech-Rodriguez et al [61]. A banda em torno de 1650  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à mudança nas condições de pH da camada [76], indicando o consumo do etanol como foi proposto no mecanismo de reação de oxidação de etanol [26]. Em todos os espectros registrados em diferentes potenciais se observa a presença de sinais em torno de 2340  $\text{cm}^{-1}$ , que indicam  $\text{CO}_2$  residual na câmara do equipamento.



**Figura 22** - Espectros de FTIRAS *in situ* para Pd/C coletados em diferentes potenciais em 0,5 M etanol em 0,1M NaOH. Número de interferogramas: 100.

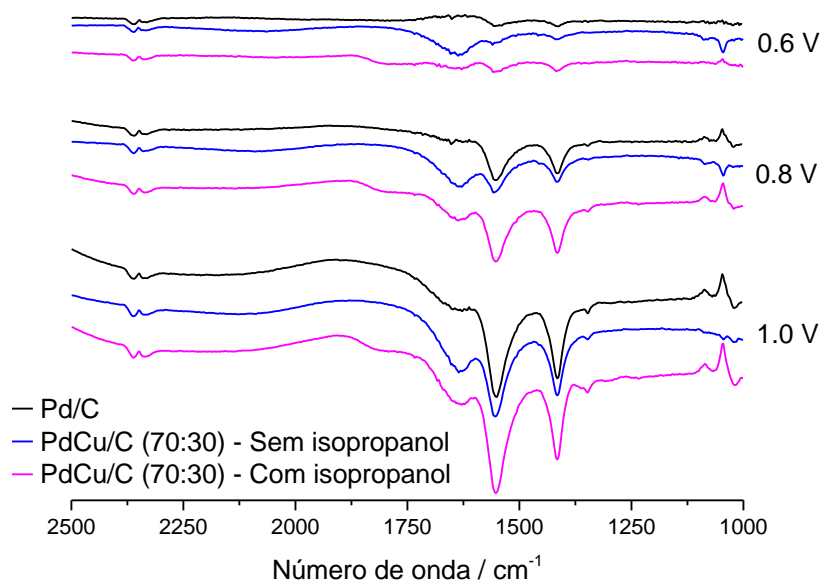


**Figura 23** - Espectros de FTIRAS *in situ* para PdCu/C 70:30 coletados em diferentes potenciais em 0,5 M etanol em 0,1M NaOH. Número de interferogramas: 100.



**Figura 24** - Espectros de FTIRAS *in situ* para PdCu/C 70:30 preparado com isopropanol coletados em diferentes potenciais em 0,5 M etanol em 0,1M NaOH. Número de interferogramas: 100.

Os resultados mostram que, em potenciais baixos a densidade de corrente registrada está relacionada diretamente com a oxidação parcial do etanol. De modo geral, as únicas diferenças observadas se referem ao potencial onde começam a ser evidentes as diferentes bandas, que são mais aparentes em potenciais mais baixos para o catalisador mais ativo (PdCu/C preparado com isopropanol) como mostrado na figura 25. Isso pode ser atribuído ao fato de que se as correntes são maiores, há mais produto sendo formado que pode ser detectado. O conjunto dos dados evidencia que o acetato é o produto final da oxidação de etanol nos catalisadores de PdCu/C estudados.



**Figura 25** - Comparação dos espectros de FTIRAS *in situ* coletados em diferentes potenciais em 0,5 M etanol em 0,1M NaOH. Número de interferogramas: 100. Catalisadores e potenciais indicados na figura.

O conjunto de todos os dados obtidos para os catalisadores PdCu permite concluir que adicionar cobre ao paládio não necessariamente produzirá uma melhora da atividade. As condições de síntese utilizadas (com e sem propanol) parecem produzir catalisadores com propriedades estruturais e áreas ativas similares, mas que podem ter diferentes conteúdos de espécies oxidadas. Mais estudos que permitam correlacionar propriedades físicas, químicas e eletrônicas com as atividades catalíticas são necessários para entender o comportamento do sistema PdCu.

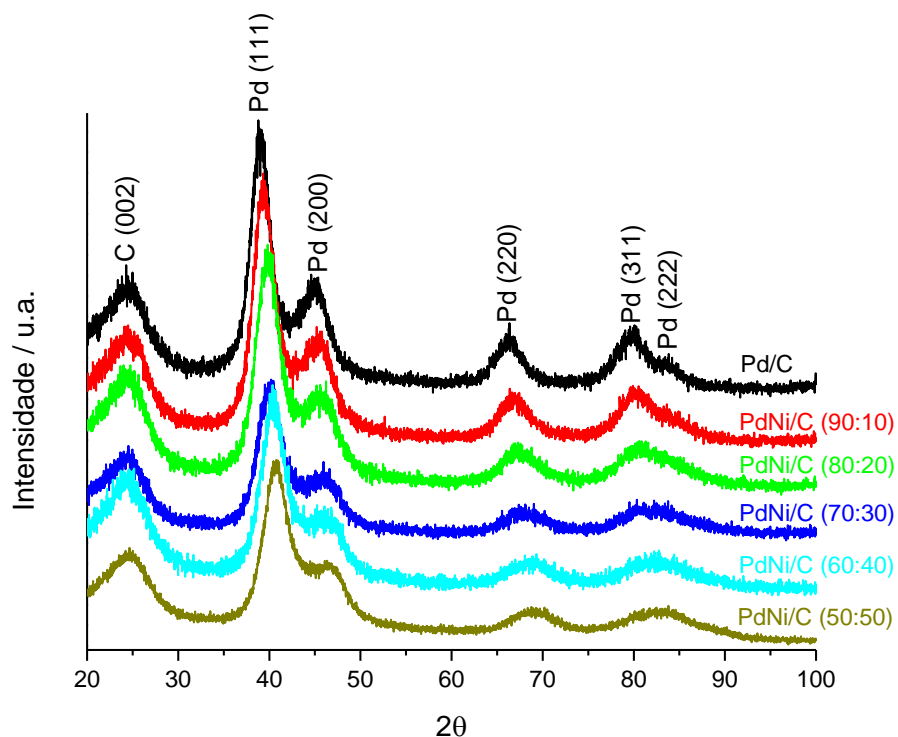
## 4.2 Catalisadores de PdNi/C

Nesta parte, apresenta-se o estudo da oxidação do etanol em materiais de PdNi/C produzidos pelo mesmo método de síntese que o utilizado para PdCu/C. Os catalisadores de PdNi/C foram caracterizados pelas mesmas técnicas empregadas para os materiais de PdCu/C, já descritas.

### 4.2.1 Estudo das propriedades físicas, químicas e eletrônicas

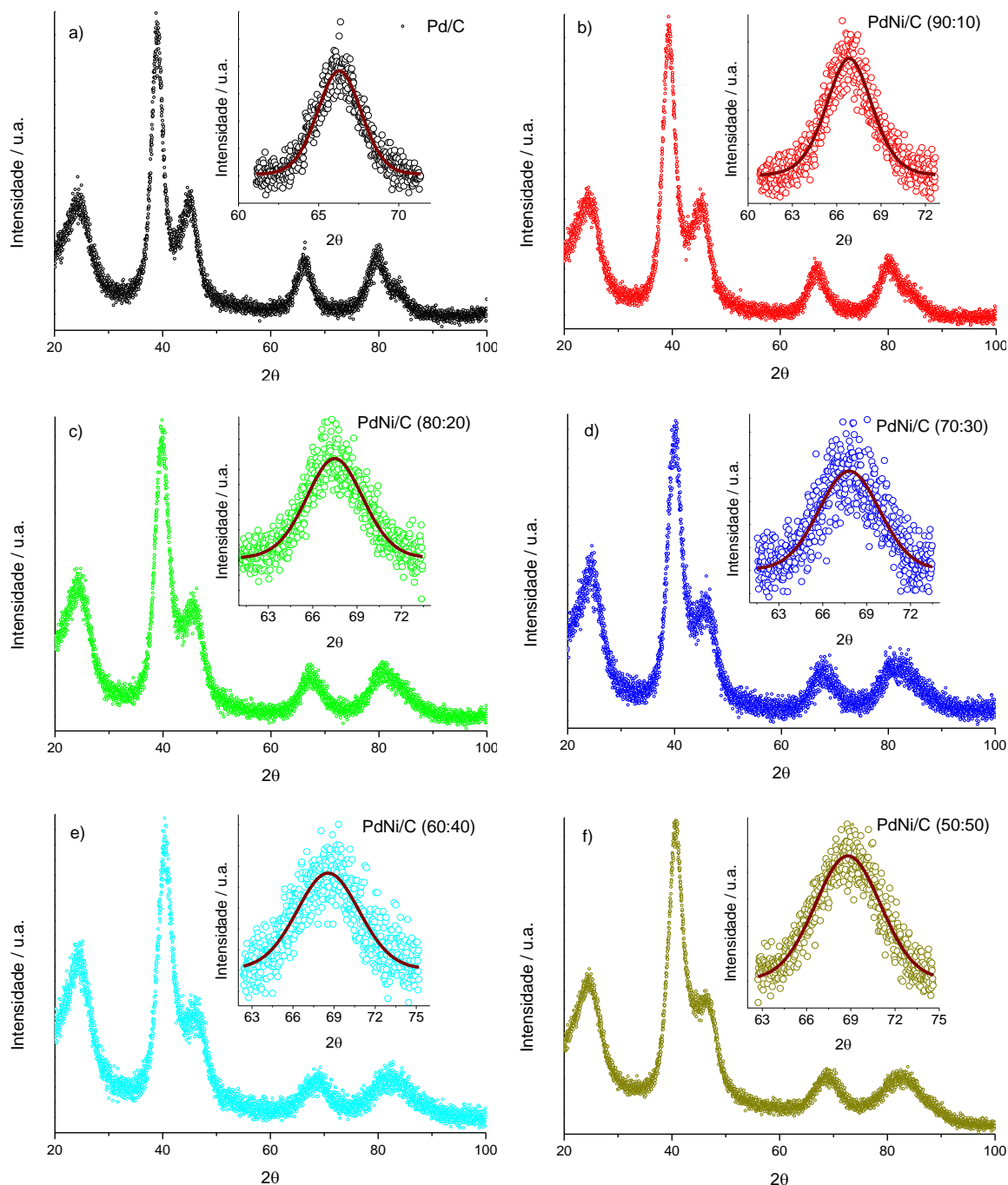
Os catalisadores de PdNi/C com diferente teor de Ni foram preparados pelo mesmo método do poliol modificado utilizado para a síntese do sistema PdCu (sem

utilizar isopropanol). Os padrões de difração de raios X dos catalisadores de PdNi/C e Pd/C são mostrados nas figuras 26 e 27.



**Figura 26** - Difratogramas de raios X dos catalisadores de Pd/C e de PdNi/C de diferentes composições (teor de Ni de 10 a 50% em átomos).

Pode-se verificar que aparecem os sinais típicos da estrutura FCC do Pd e que, de modo geral, há uma mudança no ângulo de difração para maiores valores em relação ao Pd. Este deslocamento no ângulo evidencia a substituição de átomos de Pd por Ni na rede cristalina do paládio. Como no caso do sistema PdCu, parece haver um alargamento dos picos de difração que indica que o tamanho médio de cristalito diminui com o aumento do teor de Ni.



**Figura 27** - Padrões de difração de raios X dos catalisadores. Inseridas: Região do pico (220) do Pd ampliada mostrando a curva ajustada aos dados.

Em nenhum caso os difratogramas mostraram sinais que possam ser atribuídos a Ni metálico, óxidos de Ni ou hidróxidos de Ni nem picos relacionados ao óxido de paládio. Estas espécies poderiam, no entanto, estar presentes em forma amorfa ou apresentando baixa cristalinidade [51]. A determinação do parâmetro de rede, da distância interatômica Pd-Pd e do tamanho médio de cristalito foi realizada como já descrito (equações 8, 9 e 10). Ao se analisar o sinal de difração dos planos (220) dos catalisadores de PdNi/C da figura 27b-e, foi possível determinar a presença só

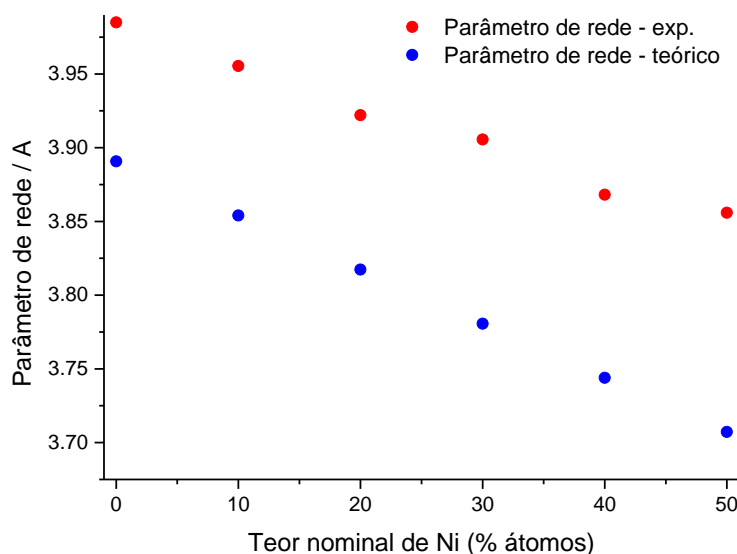


de um pico apresentando simetria. Os dados sugerem que houve formação de uma estrutura bimetálica (liga). Na tabela 6, apresentam-se os valores das propriedades determinadas a partir dos dados de difração de raios X para os catalisadores de PdNi/C e Pd/C. De forma geral, se observa que conforme aumenta a concentração de níquel o parâmetro de rede e a distância Pd-Pd diminuem, indicando a inserção do níquel na estrutura do paládio.

**Tabela 6** - Valores de  $2\theta$  do pico do plano (220), parâmetro de rede, distância interatômica e tamanho do cristalito para os catalisadores de PdNi/C obtidos pelo estudo de DRX.

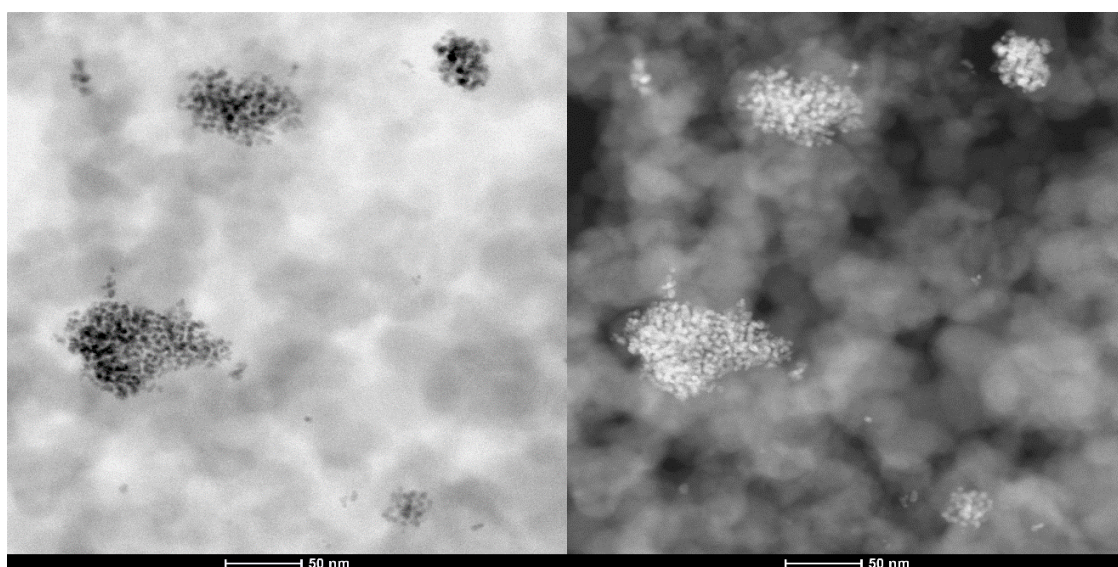
<b>% de Ni (em átomos)</b>	<b><math>2\theta</math> (graus)</b>	<b>Parâmetro de rede (Å)</b>	<b>Distância Pd-Pd (Å)</b>	<b>Tamanho do cristalito (nm)</b>
<b>0</b>	66,3	3,985	2,818	3,05
<b>10</b>	66,9	3,955	2,797	2,67
<b>20</b>	67,5	3,922	2,773	2,18
<b>30</b>	67,8	3,906	2,762	2,03
<b>40</b>	68,6	3,868	2,735	1,85
<b>50</b>	68,8	3,856	2,726	1,91

Com fins comparativos, foi calculado o parâmetro de rede teórico admitindo que a formação de liga de paládio ( $a_0=3,890$  Å) e o níquel ( $a_0=3,524$  Å) segue a lei de Vegard. A comparação de valores experimentais e calculados é apresentada na figura 28. A variação quase linear do parâmetro de rede experimental em função da concentração Ni indica incorporação do níquel na estrutura do paládio enquanto os valores experimentais para os materiais com maior quantidade de Ni (40% e 50%) indicariam uma tendência a uma maior expansão da rede. Considerando a tendência do Pd a mostrar o efeito do “uniform strain” não é possível estimar a composição da liga formada utilizando a lei de Vegard, como já discutido para o sistema PdCu.



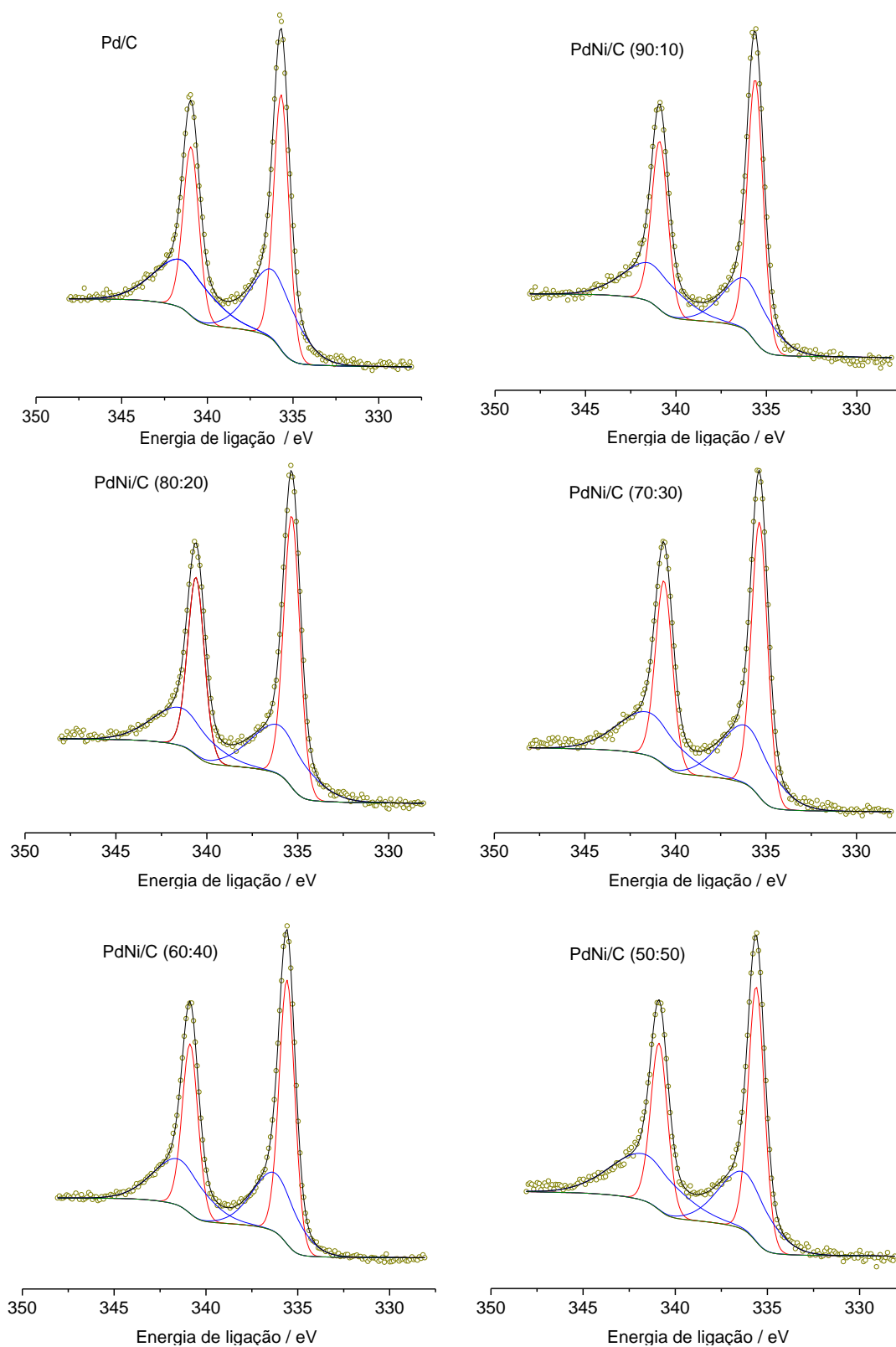
**Figura 28** - Comparação de valores teóricos e experimentais do parâmetro de rede em função do teor de átomos de Ni.

Micrografias de microscopia de transmissão eletrônica para o catalisador de PdNi/C (90:10), que apresentou a maior atividade catalítica dentro do conjunto de catalisadores de PdNi/C, são mostradas na figura 29. As micrografias mostram que as partículas têm tamanhos inferiores a 5 nm, similares às partículas do sistema PdCu descrito previamente. Além de apresentar partículas diminutas, observa-se que neste material houve formação de aglomerados grandes. Como no caso anterior, a presença de aglomerados não permite a determinação do tamanho médio de partícula.



**Figura 29** - Micrografias obtidas por microscopia de transmissão eletrônica em modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro para PdNi/C (90:10).

Apresentam-se na figura 30 os espectros de XPS de alta resolução do Pd3d para os catalisadores Pd/C e PdNi/C.



**Figura 30** - Espectros de XPS de alta resolução do sinal Pd 3d para os catalisadores Pd/C e PdNi/C. Catalisadores indicados na figura.

A deconvolução e a atribuição das energias de ligação dos picos dos espectros do Pd3d foram realizadas de igual forma que para os catalisadores de PdCu/C. Na tabela 7 se indicam as energias de ligação para as componentes do Pd3d<sub>5/2</sub> e as porcentagens de Pd metálico e óxidos.

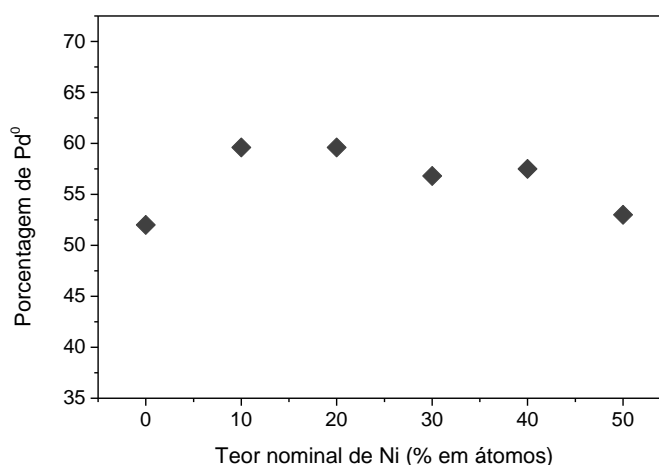
**Tabela 7** - Energias de ligação do sinal Pd3d<sub>5/2</sub> (em eV) e porcentagens de Pd metálico e óxidos (PdOx)\* dos catalisadores PdNi/C.

	Pd	Pd <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub>	Pd <sub>80</sub> Ni <sub>20</sub>	Pd <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	Pd <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub>	Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>
<b>Pd<sup>0</sup></b>	335,7	335,6	335,3	335,4	335,6	335,6
<b>PdOx</b>	336,1	336,1	336,0	336,1	336,2	336,2
<b>Pd (%)</b>	52	59,6	59,6	56,8	57,5	53
<b>PdOx (%)</b>	48	40,4	40,4	43,2	42,5	47

\* Um único componente

O pico Pd3d<sub>5/2</sub> aparece em 335,7 eV para o Pd/C enquanto que para os materiais de PdNi/C está deslocado para menores valores de energia de ligação. Isso sugere uma ligeira transferência eletrônica do Ni para o Pd, devido à diferença de eletronegatividades. Ou seja, a estrutura eletrônica do paládio é modificada pela adição de níquel [77].

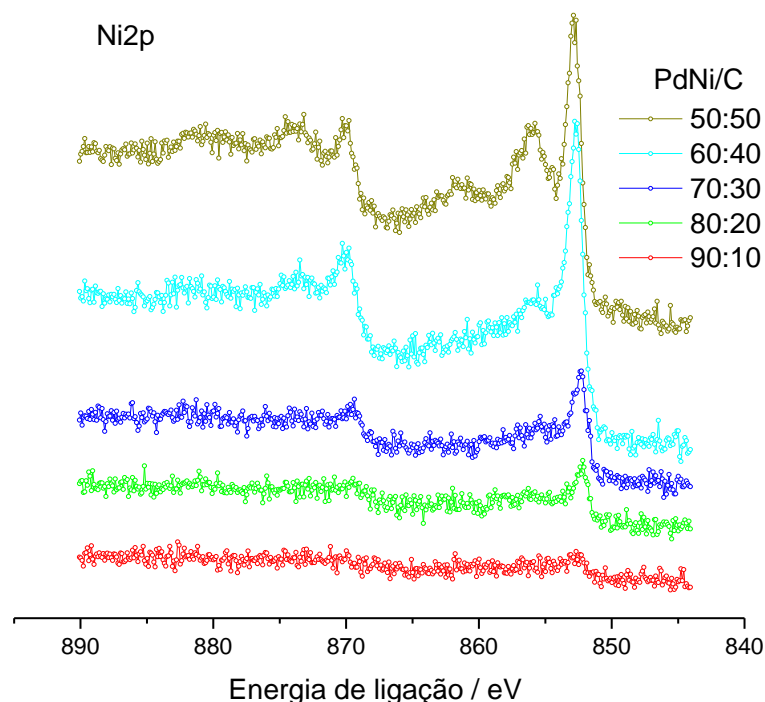
Na figura 31 se apresenta a porcentagem do Pd metálico em função do teor nominal de Ni. Destaca-se nela o fato de que o Pd/C apresenta a menor quantidade de Pd metálico (ou seja, maior concentração de óxidos comparado com os materiais de PdNi/C).



**Figura 31** - Porcentagem de Pd<sup>0</sup> vs teor nominal de Ni (% em átomos)

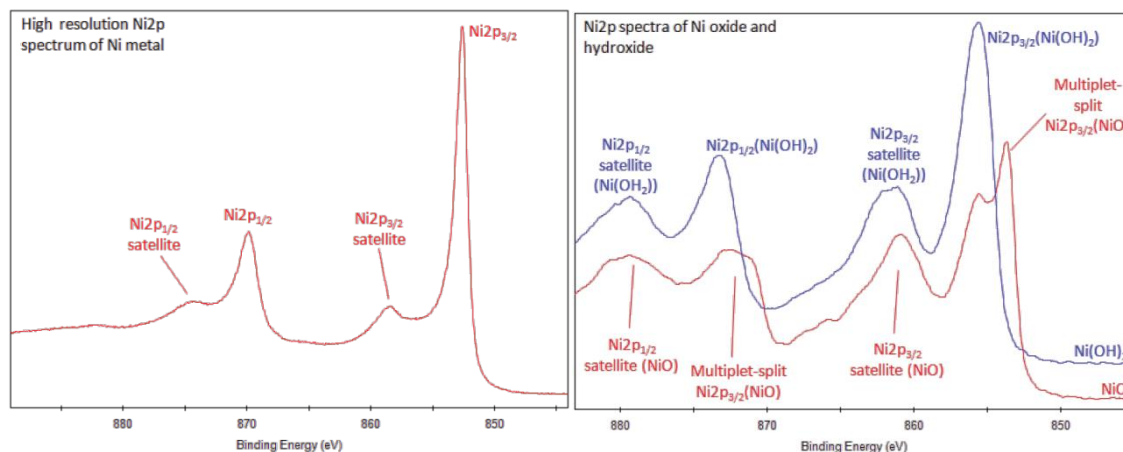
A figura 32 mostra os espectros de XPS de alta resolução do sinal de Ni2p para os catalisadores de PdNi/C. Com o objetivo de comparar os resultados experimentais obtidos para o sinal Ni2p, na figura 33 se apresentam os espectros

obtidos da literatura e na tabela 8 as energias de ligação das espécies oxidadas do níquel.



**Figura 32** - Espectros de XPS de alta resolução do sinal Ni<sub>2p</sub> para os catalisadores PdNi/C. Catalisadores indicados na figura.

De modo geral, se observa que conforme se aumenta a concentração nominal de níquel, surgem e aumentam em intensidade os picos satélites atribuídos aos óxidos de níquel. Para maiores concentrações de Ni os espectros mostram uma complicada estrutura pela presença de picos satélites de alta energia de ligação adjacentes aos picos principais, que pode ser atribuída à excitação multieletrônica [78]. Pelo fato de que os sinais das espécies com distintos estados de oxidação aparecem na mesma faixa de energias de ligação, uma análise quantitativa para níquel metálico e os óxidos e hidróxidos não é possível.



**Figura 33** - Comparação dos espectros de XPS do sinal Ni2p para Ni metálico e das espécies oxidadas (sinal Ni2p).

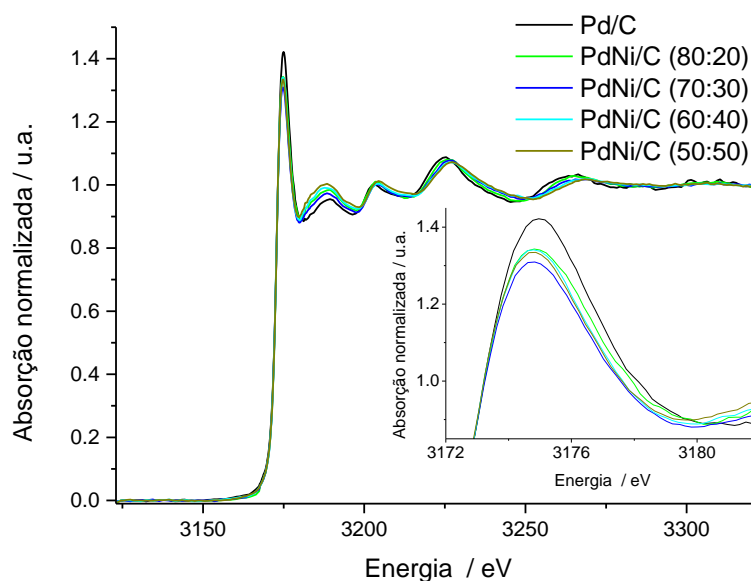
Fonte: <http://xpssimplified.com/elements/nickel.php>

**Tabela 8** - Energias de ligação dos principais sinais na região Ni2p.

Espécie	Energias de ligação Ni 2p <sub>3/2</sub> / eV
Ni metal	852,6
NiO	853,7
Ni(OH) <sub>2</sub>	855,6

Fonte : <http://xpssimplified.com/elements/nickel.php>

Os espectros de absorção de raios X normalizados dos catalisadores PdNi/C são mostrados na figura 34. Observa-se qualitativamente que os catalisadores de PdNi/C mostram um pico de absorção menos intenso, que indicaria que a banda 4d do Pd está mais preenchida. A análise da região XANES dos espectros de absorção foi feita do mesmo modo descrito para os materiais de PdCu/C. Os valores das áreas das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros são apresentadas na tabela 9. Observa-se de maneira geral que há uma diminuição da área da Lorentziana conforme aumenta o teor nominal de Ni que indica que a banda 4d do Pd se preenche, produto da transferência eletrônica Ni-Pd, que está em concordância com os dados de XPS.



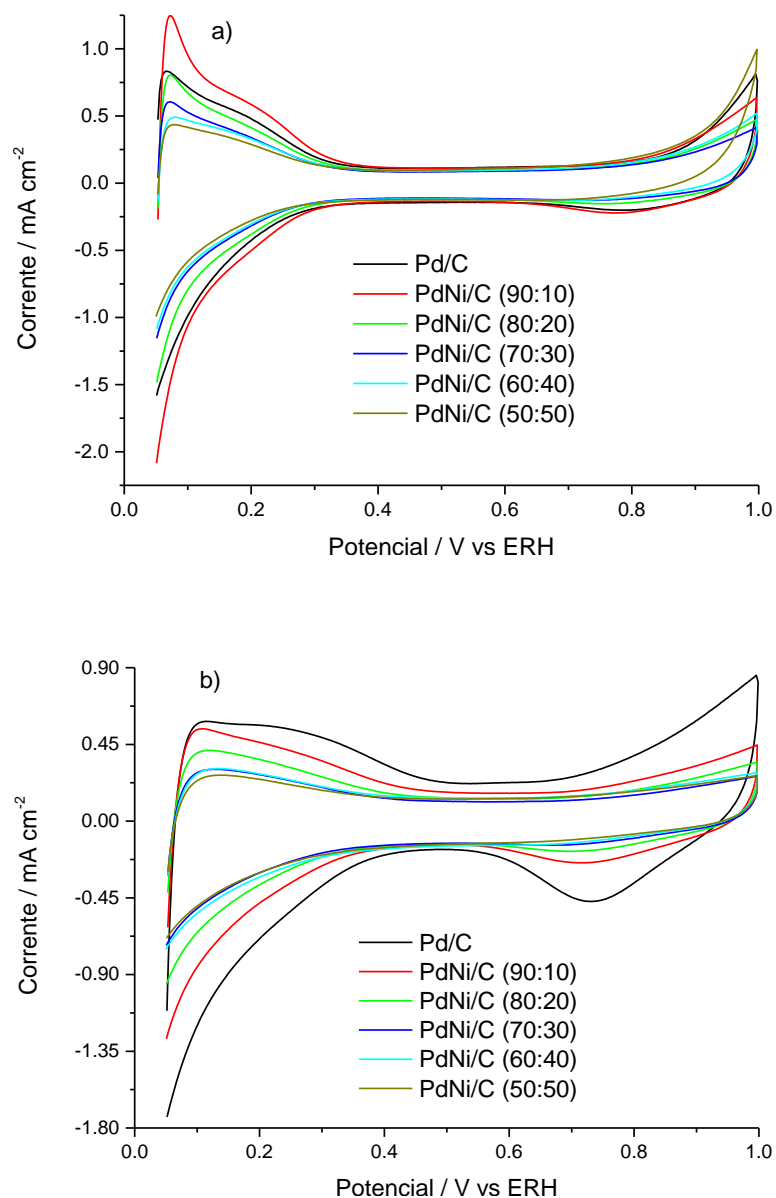
**Figura 34** - Espectros de absorção de raios X normalizados, na borda L3 do Pd para os catalisadores de PdNi/C e Pd/C.

**Tabela 9** - Valores da área da curva Lorentziana ajustada aos espectros de absorção dos catalisadores de PdNi/C em relação ao teor nominal de Ni.

Teor nominal de Ni (% em átomos)	Área Lorentziana / u.a.
0	4,6
20	4,4
30	4,1
40	4,1
50	4,0

#### 4.2.2 Estudos eletroquímicos

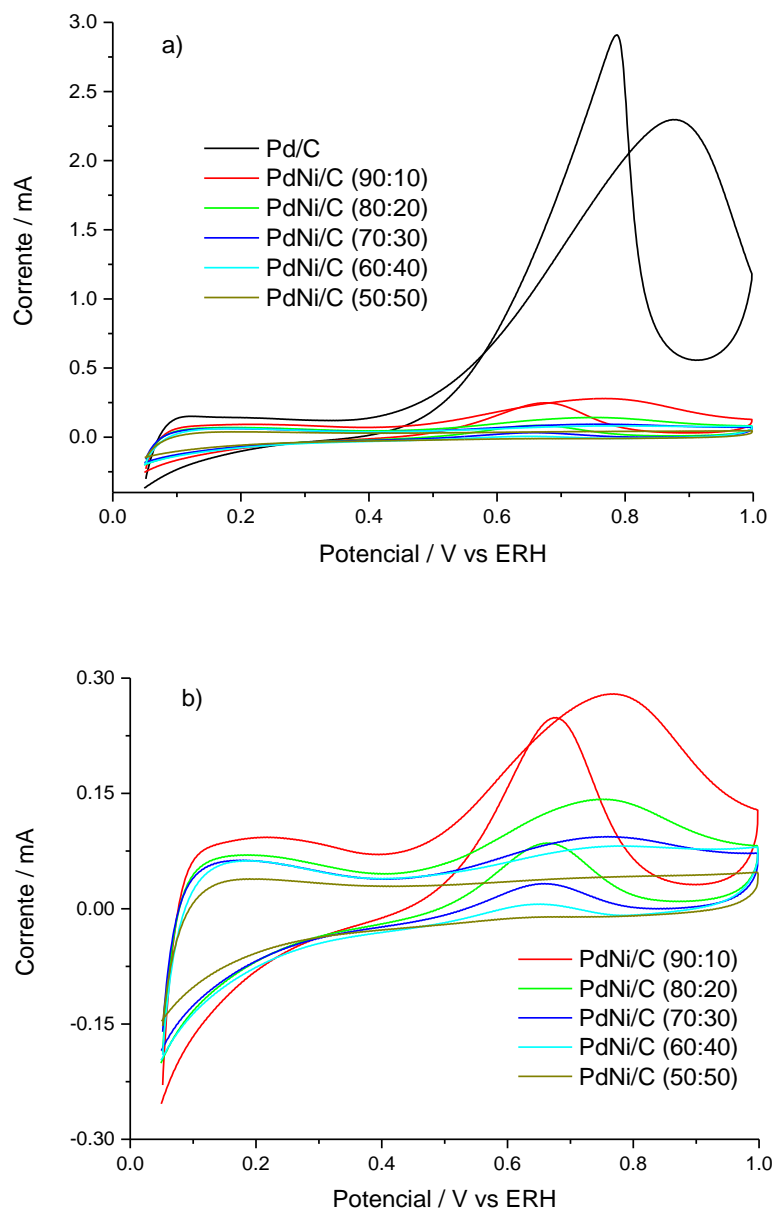
Os voltamogramas obtidos para os materiais de PdNi/C em meio ácido e em meio alcalino estão mostrados na figura 35. De modo geral, observa-se que os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio no Pd, na região de potenciais entre 0,05 e 0,35V, envolvem cargas menores à medida que aumenta o teor de Ni no catalisador. Esta variação da carga evidencia uma menor área de Pd resultante da presença de Ni na superfície [79,80]. Há uma aparente discrepância em relação ao Pd/C, cuja origem não foi elucidada.



**Figura 35** - Voltametrias cíclicas para os catalisadores de PdNi/C e Pd/C obtidas a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  entre 0,05 e 1,00 V. a) Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M e b) Solução NaOH 0,1 M. Densidades de corrente obtidas por normalização pela área geométrica do eletrodo.

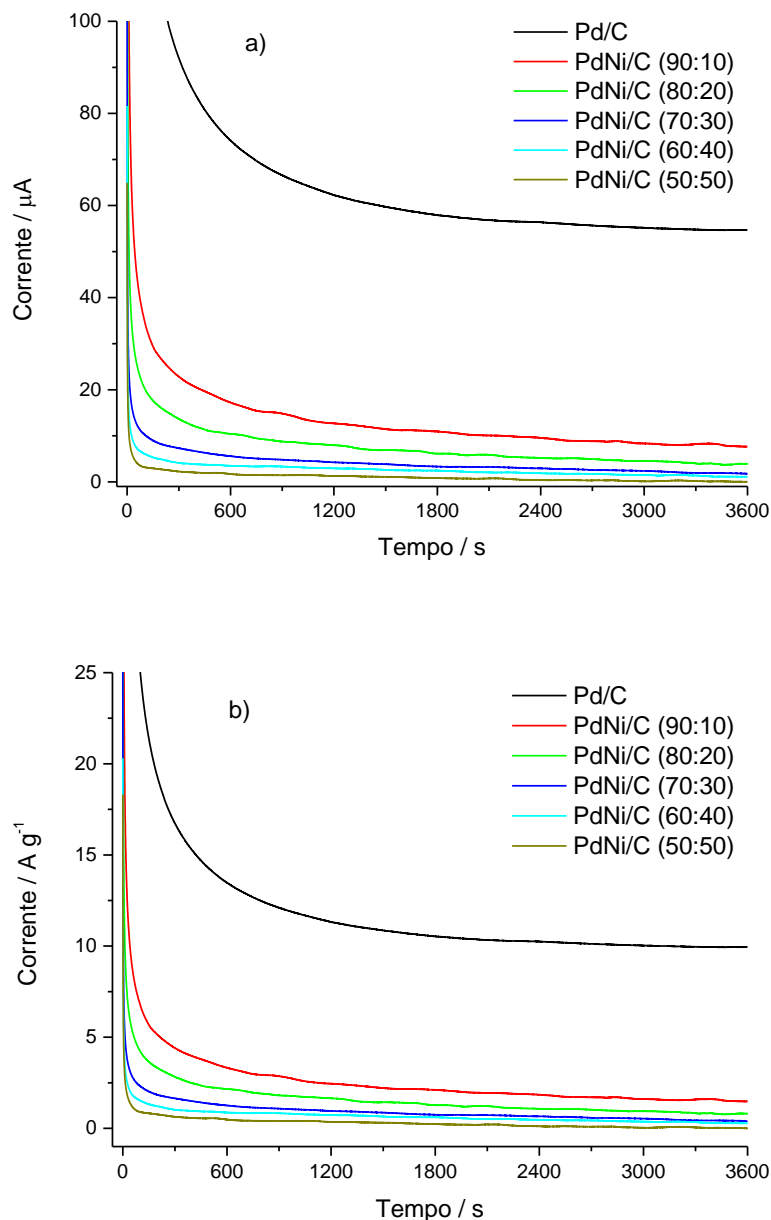
Curvas de voltametria cíclica obtidas para os catalisadores de PdNi/C em solução alcalina contendo etanol são apresentadas na figura 36. Em geral, as correntes de oxidação de etanol produzida pelos catalisadores de PdNi/C são significativamente menores que para Pd/C. Além disso, na figura 36b, observa-se que o aumento da quantidade de Ni produz uma diminuição das correntes de oxidação de etanol.





**Figura 36** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de PdNi/C de diferentes composições (teor de Ni de 10 a 50% em átomos). Solução Etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M saturada com argônio. Velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

As curvas de oxidação do etanol em 0,6 V são apresentadas na figura 37 e mostram mais claramente as menores atividade dos materiais de PdNi. Estes resultados podem ser interpretados como parcialmente associados à diminuição da quantidade de Pd na superfície. Estudos em catalisadores do sistema Pd-Ni identificaram a propriedade oxofílica do Ni, capacidade de gerar espécies OH, como sendo favorável no processo de oxidação de etanol [7].

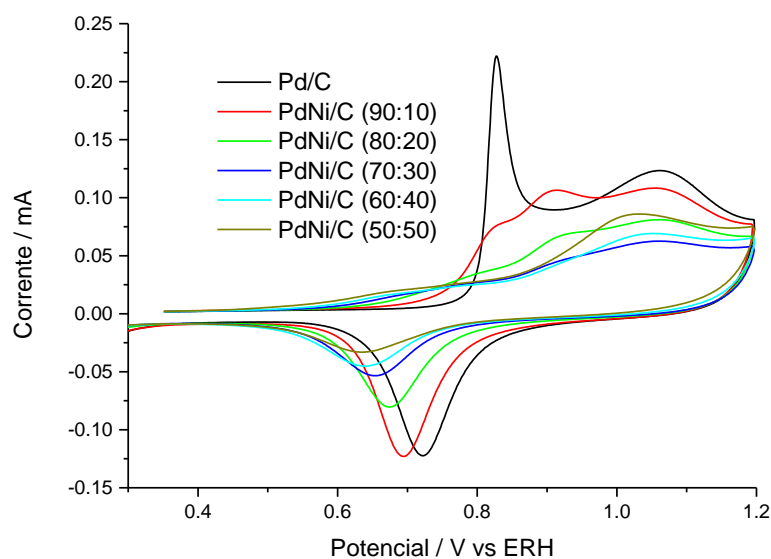


**Figura 37** - Cronoamperogramas de oxidação de etanol em 0,6 V para catalisadores de Pd/C e PdNi/C de diferentes composições (teor de Ni de 10 a 50% em átomos). Solução de Etanol 0,5 M em NaOH 0,1 M saturada com argônio. a) em corrente, b) em corrente por grama de Pd.

Dentre todos os catalisadores de PdNi/C sintetizados, o PdNi/C (90:10) mostrou a maior atividade catalítica, no entanto a atividade é ínfima comparada com a atividade do Pd/C. O bom desempenho deste catalisador comparado com os outros materiais PdNi estudados nesse trabalho poderia ser atribuído a uma distribuição do Ni na superfície mais favorável que permitiria que haja mais OH próximos dos sítios de Pd. Espécies oxigenadas são necessárias para que a reação de oxidação ocorra, e uma maior disponibilidade na proximidade dos sítios de Pd contribuiria a acelerar a reação. A presença de OH permitiria a rápida remoção de intermediários e produtos

de reação, evitando o envenenamento da superfície do eletrodo e deixando sítios livres de paládio para a adsorção de etanol [81]. Mesmo assim, ao aumentar a concentração de Ni na superfície do eletrodo incrementa-se a concentração de  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , no qual pode ter um efeito bloqueante nos sítios de Pd [26], sendo uma possível forma de explicar a diminuição das correntes conforme aumenta o teor nominal de Ni nos catalisadores PdNi/C.

Experimentos de oxidação de CO adsorvido foram realizados em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M) nas mesmas condições que as descritas anteriormente (oxidação numa varredura a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e temperatura ambiente). Estes dados foram obtidos com o objetivo de avaliar as cargas de oxidação de CO e através delas estimar as áreas ativas de Pd. Na figura 38 são mostrados os resultados para os catalisadores de PdNi/C.

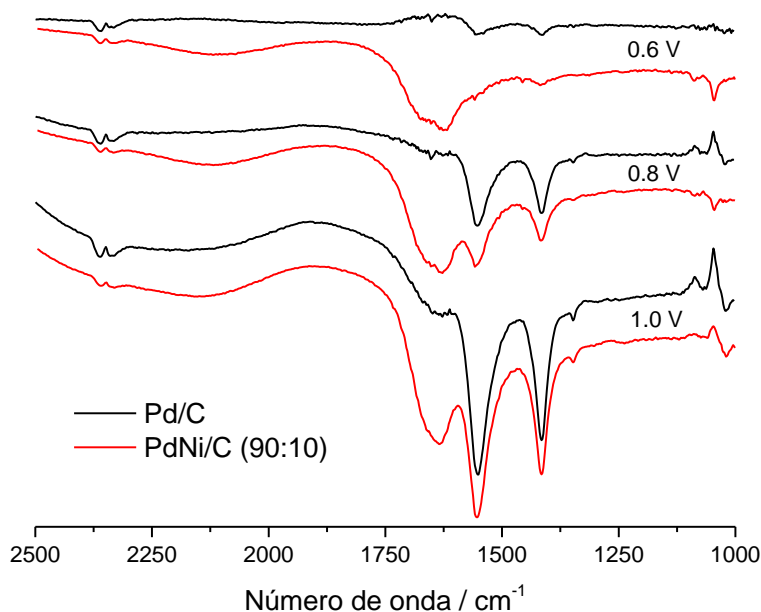


**Figura 38** - Curvas de oxidação de CO adsorvido dos catalisadores de PdNi/C e Pd/C em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  saturada com argônio.

Os catalisadores de PdNi/C mostraram uma mudança significativa do potencial de início de reação de oxidação, sendo que o catalisador de PdNi/C de proporção (50:50) o que mostrou o menor potencial de início dentre todos os materiais sintetizados. Se observa também que ocorre a supressão do pico de oxidação do CO observado para Pd/C. A alteração na forma das curvas sugere um efeito sinérgico entre os metais que facilitaria a remoção do CO dos sítios do Pd [82]. Segundo a literatura [83], a presença de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  pode remover o  $\text{CO}_{\text{ads}}$  através da sua

oxidação a  $\text{CO}_2$  em menores potenciais, liberando assim os sítios ativos do Pd. Além disso, as espécies do Ni são oxofílicas e podem gerar  $\text{OH}_{\text{ads}}$  em menor potencial. Neste caso a presença de Ni permitiria a formação de OH em baixos potenciais e facilitaria a remoção do CO da superfície do Pd. Isto pode demonstrar a complexidade de analisar a contribuição real da oxidação de CO nos sítios de Pd, já que desconsiderar os fenômenos expostos levaria a enormes erros na estimativa das áreas de Pd. Nos materiais em estudo, uma maior concentração de Ni na superfície geraria uma maior quantidade de OH e isso aumentaria a facilidade de remoção do CO, o que explicaria o maior deslocamento de potencial observado para o PdNi/C (50:50).

A figura 39 mostra uma comparação dos espectros de FTIRAS *in situ* coletados em diferentes potenciais em 0,5 M etanol em 0,1M NaOH para o catalisador PdNi/C (90:10) que apresentou a maior densidade de corrente dentre os catalisadores de PdNi/C de diferentes composições. As bandas observadas são, como no caso dos catalisadores de PdCu, atribuídas ao consumo de etanol na camada fina de eletrólito ( $1085$  e  $1045\text{ cm}^{-1}$ ) e ao acetato ( $1550$  e  $1415\text{ cm}^{-1}$ ) além da banda da água em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Novamente, os resultados mostram que o principal produto da oxidação de etanol é acetato.



**Figura 39** - Comparação dos espectros de FTIRAS *in situ* coletados em diferentes potenciais em 0,5 M etanol em 0,1M NaOH. Número de interferogramas: 100. Catalisadores e potenciais indicados na figura.

Como foi comentado para os catalisadores de PdCu/C, o baixo desempenho dos catalisadores de PdNi/C pode ser relacionado indiretamente ao uso dos protetores orgânicos, que poderiam não ter sido completamente removidos e estar bloqueando sítios ativos do paládio e inibindo a adsorção do etanol, o que resultaria em baixas densidades de correntes. Uma alternativa para verificar esta hipótese é a procura de um método de limpeza mais eficiente que consiga promover uma remoção mais eficiente das espécies orgânicas residuais da síntese sem alterar as propriedades estruturais dos catalisadores.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem concluir que:

- O procedimento de síntese adotado permitiu a incorporação de cobre e níquel na estrutura cristalina do paládio (liga), evidenciada pela contração da rede cristalina.
- As nanopartículas obtidas são pequenas (menores que 5 nm), mas estariam predominantemente formando agregados.
- A adição do segundo metal não nobre (Cu ou Ni) na estrutura cristalina do paládio na forma de liga promove o preenchimento da banda 4d do paládio, enquanto a presença de espécies oxidadas promove o esvaziamento da banda.
- Os resultados obtidos por XPS evidenciaram que o segundo metal pode afetar a quantidade de Pd metálico na superfície.
- O desempenho catalítico para a oxidação de etanol dos materiais PdCu/C e PdNi/C estudados nesse trabalho é inferior ao desempenho do Pd/C preparado pelo mesmo método.
- Dentre os catalisadores PdCu/C, o material PdCu/C (70:30) mostrou a maior atividade catalítica para a oxidação do etanol em meio alcalino. O catalisador PdCu/C (70:30) sintetizado “com isopropanol” mostrou maior atividade que o Pd/C e que o seu homólogo preparado “sem isopropanol”.
- Dentre os catalisadores PdNi/C, o PdNi/C (90:10) apresentou a maior atividade na oxidação de etanol em meio alcalino, porém a atividade foi inferior em relação ao Pd/C.
- O conjunto dos dados e a sua comparação com os resultados da literatura evidenciam a forte influência das propriedades dos catalisadores bimetálicos na atividade para a oxidação de etanol em meio alcalino.

## REFERÊNCIAS

- 1 INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate change 2013: the physical science basis**. New York: Cambridge University Press, c2014.
- 2 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **1° Inventário de emissões antrópicas de gases de efeito estufa diretos e indiretos do Estado de São Paulo**. 2. ed. São Paulo, 2011.
- 3 EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço energético nacional 2015: ano base 2014**. Rio de Janeiro, 2015
- 4 RODRIGUES, C. G. et al. Projeção da mortalidade e internações hospitalares na rede pública de saúde atribuíveis à poluição atmosférica no Estado de São Paulo entre 2012 e 2030. **Revista Brasileira de Estudos de População**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 489-509, 2015.
- 5 BAGOTSKY, V. S. **Fuel cells problems and solutions**. New York: Wiley, 2009.
- 6 VIELSTICH, W. Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to carnot cycles. In: VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A. (Ed.) **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2003. v. 1, chap. 4, p. 26-30.
- 7 ZHANG, Z. et al. Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 20, p. 12686-12697, 2011.
- 8 SPINACÉ, E. V. et al. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- 9 GÜLZOW, E. Alkaline fuel cells: a critical view. **Journal of Power Sources**, v. 61, n. 1/2, p. 99-104, 1996.
- 10 MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1/2, p. 1-35, 2011.
- 11 COUTURE, G. et al. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 11, p. 1521-1557, 2011.
- 12 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3431-3450, 2010.
- 13 YU, E. H.; KREWER, U.; SCOTT, K. Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. **Energies**, v. 3, n. 8, p. 1499-1528, 2010.

14 ANTOLINI, E. Palladium in fuel cell catalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 9, p. 915-931, 2009.

15 TENG, X. Anodic catalyst design for the ethanol oxidation fuel cell reactions. In: MÉNDEZ-VILAS, A. (Ed.) **Materials and processes for energy**: communicating current research and technological developments. Badajoz: Formatex Research Center, c2013. p. 473-484. (Energy book series, 1).

16 MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11185-11194, 2012.

17 WANG, D. et al. Electrooxidation of methanol, ethanol and 1-propanol on Pd electrode in alkaline medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 4, n. 12, p. 1672-1678, 2009.

18 JIANG, L. et al. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 1, p. 365-372, 2010.

19 XU, C. et al. Nanoporous PdCu alloy with enhanced electrocatalytic performance. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 8, p. 766-769, 2011.

20 ZHANG, L. et al. Recent advances in palladium-based electrocatalysts for fuel cell reactions and hydrogen evolution reaction. **Nano Energy**, v. 29, p. 198-219, 2016.

21 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**, v. 5, n. 3, p. 1507-1534, 2015.

22 LAI, S. C. S. et al. Mechanism of the dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 19080-19087, 2008.

23 TREMILIOSI-FILHO, G. et al. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, p. 31-39, 1998.

24 ZHOU, Z. Y. et al. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7995-7999, 2010.

25 LAI, S. C. S. et al. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, n. 1/2, p. 92-104, 2010.

26 LIANG, Z. X. et al. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2203-2208, 2009.



- 27 FANG, X. et al. An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 5, p. 1375-1378, 2010.
- 28 MENG, H.; ZENG, D.; XIE, F. Recent development of Pd-based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. **Catalysts**, v. 5, p. 1221-1274, 2015.
- 29 ALVARENGA, G. M.; COUTINHO GALLO, I. B.; VILLULLAS, H. M. Enhancement of ethanol oxidation on Pd nanoparticles supported on carbon-antimony tin oxide hybrids unveils the relevance of electronic effects. **Journal of Catalysis**, v. 348, p. 1-8, 2017.
- 30 AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): an overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4214-4228, 2016.
- 31 CAI, J.; ZENG, Y.; GUO, Y. Copper@palladium-copper core-shell nanospheres as a highly effective electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 270, p. 257-261, 2014.
- 32 GUO, Z. et al. Carbon supported oxide-rich Pd-Cu bimetallic electrocatalysts for ethanol electrooxidation in alkaline media enhanced by Cu/CuOx. **Catalysts**, v. 6, n. 5, 2016. doi:10.3390/catal6050062.
- 33 WANG, H. et al. Shape-controlled synthesis of palladium-copper nanoalloys with improved catalytic activity for ethanol electrooxidation. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2016, 2016. doi: 10.1155/2016/4261012.
- 34 XUE, J. et al. Structural regulation of PdCu<sub>2</sub> nanoparticles and their electrocatalytic performance for ethanol oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 50, p. 34497-34505, 2016.
- 35 MUKHERJEE, P. et al. Improved catalysis of room temperature synthesized Pd-Cu alloy nanoparticles for anodic oxidation of ethanol in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 447-455, 2015.
- 36 MAO, H.; HUANG, T.; YU, A. Surface palladium rich Cu<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/carbon catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 1-7, 2015.
- 37 ZHAI, Y. et al. A facile strategy to pdcu bimetallic alloy nanospheres with highly porous features as a high-performance electrocatalytic activity for ethanol electrooxidation in an alkaline medium. **Electroanalysis**, v. 27, n. 8, p. 1871-1875, 2015.
- 38 BAI, Z. et al. A facile synthesis of hollow palladium/copper alloy nanocubes supported on n-doped graphene for ethanol electrooxidation catalyst. **Catalysts**, v. 5, n. 2, p. 747-758, 2015.

- 39 DONG, Q. et al. Pd/Cu bimetallic nanoparticles supported on graphene nanosheets: facile synthesis and application as novel electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 27, p. 14669-14679, 2014.
- 40 ZHAO, X. et al. Pd<sub>x</sub>Cu<sub>100-x</sub> networks : an active and durable electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 20933-20938, 2014.
- 41 ZHANG, Q. L. et al. Simple one-pot preparation of Pd-on-Cu nanocrystals supported on reduced graphene oxide for enhanced ethanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 132, p. 551-560, 2014.
- 42 HU, C. et al. Small-sized PdCu nanocapsules on 3D graphene for high-performance ethanol oxidation. **Nanoscale**, v. 6, n. 5, p. 2768-2775, 2014.
- 43 FENG, Y. et al. Porous bimetallic PdNi catalyst with high electrocatalytic activity for ethanol electrooxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 190-197, 2017.
- 44 GOPALSAMY, K. et al. Surfactant-free synthesis of NiPd nanoalloy/graphene bifunctional nanocomposite for fuel cell. **Composites Part B: Engineering**, v. 114, p. 319-327, 2017.
- 45 ZHANG, M. et al. Nickel core-palladium shell nanoparticles grown on nitrogen-doped graphene with enhanced electrocatalytic performance for ethanol oxidation. **RSC Advances**, v. 6, n. 40, p. 33231-33239, 2016.
- 46 OBRADOVIĆ, M. D. et al. Electrochemical oxidation of ethanol on palladium-nickel nanocatalyst in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 110-118, 2016.
- 47 YI, Q.; CHEN, Q. In situ preparation and high electrocatalytic activity of binary Pd-Ni nanocatalysts with low Pd-loadings. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 96-103, 2015.
- 48 YANG, H. et al. Effect of stabilizers on the synthesis of palladium-nickel nanoparticles supported on carbon for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 260, p. 12-18, 2014.
- 49 DUTTA, A.; DATTA, J. Energy efficient role of Ni/NiO in PdNi nano catalyst used in alkaline DEFC. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 9, p. 3237-3250, 2014.
- 50 ANNE, J. et al. Enhancing role of nickel in the nickel – palladium bilayer for electrocatalytic oxidation of ethanol in alkaline media. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 39, p. 22473-22478, 2014.
- 51 LEE, K. et al. One-pot synthesis of monodisperse 5 nm Pd-Ni nanoalloys for electrocatalytic ethanol oxidation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 8, p. 4208-4214, 2012.

- 52 ZHANG, M.; YAN, Z.; XIE, J. Core/shell Ni@Pd nanoparticles supported on MWCNTs at improved electrocatalytic performance for alcohol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 77, p. 237-243, 2012.
- 53 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **MRS Bulletin**, v. 14, n. 12, p. 29-34, 1989.
- 54 SUN, S. et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
- 55 SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 3146-3151, 2007.
- 56 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Surface structure and electronic properties of Pt-Fe/C nanocatalysts and their relation with catalytic activity for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3111-3118, 2010.
- 57 PIRES, F. I.; VILLULLAS, H. M. Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 17052-17059, 2012.
- 58 GODOI, D. R. M. et al. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 311, p. 81-90, 2016.
- 59 GENTIL, R.; VILLULLAS, H. M. Oxygen reduction activity and methanol tolerance of carbon-supported PtV nanoparticles and the effects of heat treatment at low temperatures. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 4, p. 1119-1129, 2015.
- 60 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537-541, 2005.
- 61 PECH-RODRIGUEZ, W. J. et al. Electrochemical and in situ FTIR study of the ethanol oxidation reaction on PtMo/C nanomaterials in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 654-662, 2017.
- 62 KINOSHITA, K. Small-particle effects and structural considerations for electrocatalysis. In: BOCKRIS, J. O.; CONWAY, B. E.; WHITE, R. E. (Ed.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1982. n. 14, chap. 8, p. 557-637.
- 63 KINOSHITA, K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 3, p. 845-848, 1990.

- 64 BIDWELL, L. R. Unit-cell dimensions of Ni-Pd alloys at 25 and 900 °C. **Acta Crystallographica**, v. 17, n. 11, p. 1473-1474, 1964.
- 65 OHBA, T. et al. EXAFS studies of Pd nanoparticles: direct evidence for unusual Pd-Pd bond elongation. **Chemistry Letters**, v. 44, n. 6, p. 803-805, 2015.
- 66 YIN, Z. et al. Supported Pd-Cu bimetallic nanoparticles that have high activity for the electrochemical oxidation of methanol. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 16, p. 4887-4893, 2012.
- 67 ANTOLINI, E. et al. Palladium-based electrodes: a way to reduce platinum content in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 5, p. 2299-2305, 2011.
- 68 MUKERJEE, S. et al. Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction - XRD, XAS and electrochemical studies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 13, p. 4577-4589, 1995.
- 69 MUKERJEE, S.; McBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts an in-situ XAS investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 2, p. 163-171, 1998.
- 70 SHUKLA, A. K. et al. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 2, p. 181-190, 2004.
- 71 FOU DA-ONANA, F.; BAH, S.; SAVADOGO, O. Palladium-copper alloys as catalysts for the oxygen reduction reaction in an acidic media I: correlation between the ORR kinetic parameters and intrinsic physical properties of the alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 636, n. 1/2, p. 1-9, 2009.
- 72 NOBORIKAWA, J. et al. Palladium-copper electrocatalyst for promotion of oxidation of formate and ethanol in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 137, p. 654-660, 2014.
- 73 NA, H. et al. A two step method to synthesize palladium-copper nanoparticles on reduced graphene oxide and their extremely high electrocatalytic activity for the electrooxidation of methanol and ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 288, p. 160-167, 2015.
- 74 WANG, K. W. et al. Promotion of PdCu/C catalysts for ethanol oxidation in alkaline solution by SnO<sub>2</sub> modifier. **ChemCatChem**, v. 4, n. 8, p. 1154-1161, 2012.
- 75 OLIVEIRA NETO, A. et al. In situ spectroscopy studies of ethanol oxidation reaction using a single fuel cell/ATR-FTIR setup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 25, p. 10585-10591, 2013.

76 CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W. M.; HAMNETT, A. In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24681-24689, 2012.

77 LI, R. et al. Ultrasonic-assisted synthesis of Pd-Ni alloy catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 19, p. 6860-6865, 2011.

78 SHEN, S. Y. et al. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p. 1001-1006, 2010.

79 MATIN, M. A.; JANG, J. H.; KWON, Y. U. PdM nanoparticles (M = Ni, Co, Fe, Mn) with high activity and stability in formic acid oxidation synthesized by sonochemical reactions. **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 356-363, 2014.

80 ZHAO, J.; SARKAR, A.; MANTHIRAM, A. Synthesis and characterization of Pd-Ni nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 5, p. 1756-1765, 2010.

81 BIN, D. et al. Facile synthesis of PdNi nanowire networks supported on reduced graphene oxide with enhanced catalytic performance for formic acid oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 26, p. 14001-14006, 2015.

82 SHEN, L. et al. Improvement and mechanism of electrocatalytic performance of Pd-Ni/C anodic catalyst in direct formic acid fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 497-502, 2013.

83 SU, P. C. et al. Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4474-4482, 2013.