

ELIZABETH LEAL GARCIA DE PAIVA

**Propriedades eletroquímicas de nanoestruturas de paládio ancoradas em carbono
(Pd/C) contendo diferentes frações mássicas de metal**

ELIZABETH LEAL GARCIA DE PAIVA

**Propriedades eletroquímicas de nanoestruturas de paládio ancoradas em carbono
(Pd/C) contendo diferentes frações mássicas de metal**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo G. Ciapina
Coorientador: Prof. Dr. Roberto Z. Nakazato

Guaratinguetá - SP
2024

P149p

Paiva, Elizabeth Leal Garcia de
Propriedades eletroquímicas de nanoestruturas de
paládio ancoradas em carbono (Pd/C) contendo diferentes
frações mássicas de metal / Elizabeth Leal Garcia de Paiva
– Guaratinguetá, 2024.

74 : il.

Bibliografia: f. 69-73

Dissertação – Universidade Estadual Paulista, Faculdade
de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2024.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo G. Ciapina

Coorientador: Prof. Dr. Roberto Z. Nakazato

1. Nanoestruturas. 2. Catalisadores de paládio.
3. Eletrocatalise. 4. Eletroquímica. I. Título.

CDU 541.13(043)

Luciana Máximo

Bibliotecária CRB-8/3595

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Os resultados mostram que a quantidade de paládio ancorado no carbono altera de forma significativa os processos superficiais e deve ser considerada para orientar o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais ativos em reações eletrocatalíticas, células a combustível e sensores eletroquímicos.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The results showed that the amount of palladium anchored on carbon significantly alters surface processes and should be considered to guide the development of more active electrocatalysts in electrocatalytic reactions, fuel cells, and electrochemical sensors.

ELIZABETH LEAL GARCIA DE PAIVA

ESTA TESE/DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA”

PROGRAMA: ENGENHARIA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Documento assinado digitalmente
 **PALOMA MARIA SILVA ROCHA RIZOL**
Data: 14/05/2024 06:30:46-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. PALOMA MARIA SILVA ROCHA RIZOL
Vice - Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:

Documento assinado digitalmente
 **EDUARDO GONCALVES CIAPINA**
Data: 09/05/2024 09:41:51-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. EDUARDO GONÇALVES CIAPINA
Orientador / UNESP-FEG

Documento assinado digitalmente
 **GIANCARLO RICHARD SALAZAR BANDA**
Data: 09/05/2024 10:22:53-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. GIANCARLO R. SALAZAR BANDA
Instituto de Tecnologia e Pesquisa de Aracaju

Documento assinado digitalmente
 **ELISABETE INACIO SANTIAGO**
Data: 10/05/2024 08:55:05-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. ELIZABETH INACIO SANTIAGO
IPEN

Maio 2024

DADOS CURRICULARES
ELIZABETH LEAL GARCIA DE PAIVA

NASCIMENTO	18/10/1975 – Avaré - SP
FILIAÇÃO	Luiz Fernando Esteves Garcia (“in memoriam”) Maria Cecília Leal Garcia
1994/1998	Química Industrial - Graduação PUC -Pontifícia Universidade Católica do Paraná
2005/2006	Gestão da Qualidade – Six Sigma – Pós-graduação Lato Sensu FAE – Faculdade de Administração e Economia.
2021/2023	Formação Didático Pedagógica para cursos na modalidade a distância – Pós-graduação Lato Sensu UNIVESP – Universidade Virtual do Estado de São Paulo

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pela minha vida e de minha família. Agradeço principalmente ao meu marido Wender e minhas filhas Ana Luiza e Isabela, pelo incentivo e apoio na realização deste projeto.

Ao meu orientador, Professor Dr. Eduardo Ciapina, sem o qual este projeto não se realizaria, sem a sua orientação, dedicação e auxílio, seria impossível completar com êxito esta dissertação de Mestrado.

Ao meu co-orientador, Professor Dr. Roberto Zenhei Nakazato, por todo suporte e ajuda no laboratório e nas interpretações dos ensaios eletroquímicos.

Ao Professor Dr. Ronaldo Spezia Nunes, pelas análises e ajuda no laboratório.

A minha amiga Lúcia Kermanar, que me incentivou a fazer o mestrado, sem a sua indicação não teria realizado este projeto.

À UNIVESP (Universidades Virtual do Estado de São Paulo) pela concessão da bolsa durante todo o período de realização desta pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Univesp – Universidade Virtual do Estado de São Paulo - Brasil – com concessão de bolsa de estudos.

RESUMO

Nanoestruturas de paládio ancoradas em carbono de elevada área superficial (Pd/C) possuem grande importância nas áreas de conversão e armazenamento eletroquímico de energia (Células a Combustível e Eletrocatalisadores para a geração de H_2) e de sensores eletroquímicos. No entanto, a influência da quantidade de metal ancorado sobre o suporte nas propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas ainda não é compreendida. Neste trabalho, foi investigado o comportamento eletroquímico de eletrocatalisadores de Pd/C contendo diferentes frações mássicas de metal sobre carbono (previamente preparadas por métodos de síntese coloidais) em meio ácido (H_2SO_4 0,1 M) pela técnica da voltametria cíclica. Os resultados apontam a influência da quantidade de paládio ancorado em carbono frente aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio bem como na formação/redução de óxidos de Pd, à medida que se altera a quantidade de paládio ancorada sobre carbono. A razão entre as cargas oriundas dos processos de dessorção e de adsorção/absorção de H em função da fração mássica de metal indicou a presença de efeitos de difusão de H para a fase do carbono, conhecido como *spillover* de H, mais significativa para materiais de Pd/C com baixas frações mássicas de metal. Este efeito foi atribuído a uma maior distância interparticular. Além disso, estudos da alteração do potencial limite inferior sugerem que a formação de β -PdH_x não é significativa para potenciais até $-0,25$ V (vs. Ag/AgCl/Cl⁻) mas também é dependente da carga metálica, em que os materiais com maior fração mássica mostram quantidades maiores de H possivelmente inserido na estrutura do paládio. Os processos de formação/redução de PdO parecem ocorrer em menor escala quanto maior à fração mássica de Pd, o que pode estar relacionado à interações entre partículas. No global, esse estudo mostra que os processos superficiais que ocorrem em eletrocatalisadores de Pd suportados em carbono dependem da fração mássica e devem ser considerados para guiar o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais ativos para reações de interesse em eletrocatalise e sensores eletroquímicos.

PALAVRAS CHAVES: Paládio; carbono; nanopartículas; eletroquímica; eletrocatalise; eletrólise; fração mássica.

ABSTRACT

Carbon-supported palladium nanostructures (Pd/C) are of great importance in areas of electrochemical energy conversion and storage (fuel cells and electrocatalysts for generation of H₂) and electrochemical sensors. However, the influence of the amount of metal anchored on the support on the electrochemical and electrocatalytic properties is not yet understood. In this work, the electrochemical properties of Pd/C electrocatalysts containing distinct mass fractions of metal over carbon (previously prepared by colloidal synthesis methods) in acid medium (H₂SO₄ 0.1 M) was investigated by cyclic voltammetry. The results showed the influence of the amount of carbon-anchored palladium against the processes of hydrogen adsorption/desorption and formation/reduction of Pd oxides as the amount of palladium anchored on carbon is altered. The ratio between the charges related to the desorption and adsorption/absorption of H as function of the metal loading indicated the presence of spillover effects of H towards the carbon phase, which is more pronounced for Pd/C with lower metal loading probably due to a large interparticle distance. Moreover, voltametric studies altering the lower potential limit suggested the formation of β -PdH_x is not significant to a potential as low as -0.25 V (vs. Ag/AgCl/Cl⁻) although they are also metal loading dependent. The extent of the formation/reduction of PdO species decreased as the mass fraction of Pd was increased, pointing to the existence of some interparticle effect. Overall, the present study highlighted that surface processes of carbon supported Pd nanoparticles are dependent of the metal loading and therefore need to be considered for the development of more active catalysts for fuel cells and electrochemical sensors.

KEYWORDS: Palladium; Metal loading; Electrocatalysts; Cyclic voltammetry; Carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– (a) Imagem STEM de nanopartículas Pd suportadas por carbono; (b) Histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas de Pd; (c) Campo claro; (d) imagem de campo escuro de Pd/C-ATO (30).....	27
Figura 2 - Representação das etapas do processo de síntese do material	29
Figura 3 – Gráfico obtido através da Difratometria de Raios X (Intensidade (u.a.) por 2 θ (graus) do comportamento de uma amostra padrão de alumina (Al ₂ O ₃).....	31
Figura 4 – Curvas TG e DTA para as amostras de Pd/C com (a) 5%; (b) 10%; (c) 20%; (d) 40%; (e) 60% e (f) Gráfico comparativo do valor real e nominal da % de Pd ancorado em carbono	35
Figura 5- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os materiais Pd ancorado em Carbono contendo diferentes frações mássicas a)5,16%, b)9,49%, c)16,19% e d)45,39%	37
Figura 6 - (a) Difratogramas de Raios X para as amostras de Pd/C contendo diferentes frações mássicas de metal sobre carbono; (b) Experimentos realizados com radiação Cu(K α) = 0,154056 nm.	38
Figura 7- Comportamento de um eletrodo de carbono vítreo contendo uma amostra de Pd/C com 45,4% em massa de metal.....	41
Figura 8- Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrocatalisadores de Pd/C, contendo a)5,2%, b)9,49%, c)16,2%, d)29,8%, e)45,4% de Pd ancorado em carbono. Potencial final utilizado: de +0,70 V, +0,80 V, +0,90V, +1,00 V, e potencial inicial de -0,21V. Taxa de varredura 50 mV s ⁻¹ , em meio ácido H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , temperatura ambiente (22 °C). Figura 8f) Comparativo das 5 amostras de Pd ancorado em carbono, considerando Potencial final de +1,00V e potencial inicial de -0,21V.....	42
Figura 9 – Gráficos referente as amostras de: (a, b, c) 5,16%; (d, e, f) 9,49%; (g, h, i) 16,2%; (j, k, l) 29,8 e (m, n, o) 45,4% de Pd ancorado em carbono: Carga do hidrogênio adsorvido em função do potencial final; Carga da formação e redução de óxido de paládio em função do potencial final e Potencial de Pico de Redução de óxido de paládio em função do potencial 44	
Figura 10 - (a) Voltamograma cíclico obtido para um fio de Pd com 0,5 cm de diâmetro (eletrodo massivo) e um filme fino de Pd (200 nm) depositado sobre Au (condições: H ₂ SO ₄ 0,1 M; 50 mV s ⁻¹). (b) Voltamograma cíclico de um filme fino de Pd com 10 monocamadas depositado sobre ouro monocristalino (Au(111) em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ ; 50 mV s ⁻¹ , 5 mV s ⁻¹ – Detalhe: picos de adsorção de Hidrogênio. Resultados de C. Gabrielli et al, 2004. (c)	

Voltamograma cíclico de nanopartículas de Pd em 0,5 M H ₂ SO ₄ obtido com velocidade de varredura de 1 mV s ⁻¹). Resultados de Zalineeva et al, 2015	46
Figura 11 - Gráfico com os valores de Dessorção de Hidrogênio pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 9,5%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando potencial final de 0,9 V, a 50 mVs ⁻¹	47
Figura 12 - Ilustração da Dupla Camada elétrica (EDL do inglês Electrical Double Layer) para várias distâncias de separação das nanopartículas de platina	48
Figura 13 - Gráfico com o cálculo da razão das cargas de dessorção e adsorção de Hidrogênio, em função da fração mássica para E final de 0,9 V e potenciais inferiores de -0.15 V e -0.21V.	49
Figura 14 - Voltamograma de Carbono em meio ácido	50
Figura 15 - Esquema do processo de Formação – Spillover	51
Figura 16 - Voltametria Cíclica: (a) Pt (10%) C vulcan; (a) carbono vítreo; (b) Pt(20%)C vulcan; (c) Pt(30%)C vulcan; (d) Pt(40%)C vulcan; (e) Pt(50%)C vulcan; e (f) Nanopartículas de Pt não suportadas. Teste realizado com H ₂ SO ₄ , 0,5 M, velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	52
Figura 17 - Gráfico da razão entre as cargas de dessorção e adsorção de H (H _{des} /H _{ad}) em função da carga metálica, comparando os valores de Pd/C do trabalho publicado por Ciapina et al. (2018), com o Pd/C deste trabalho e a platina (Pt/C) de (LÓPEZ-CUDERO et al.,2010)	53
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrocatalisadores de Pd/C, contendo 16,2% de Pd ancorado em carbono. Potenciais utilizados: inicial -0,21V e final 1,22 V, em meio ácido H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , temperatura ambiente 22 °C). Velocidades de varredura: 5 mV s ⁻¹ , 10 mV s ⁻¹ , 20 mV s ⁻¹ e b) 50 mV s ⁻¹ , 100 mV s ⁻¹ , 150 mV s ⁻¹ , 200 mV s ⁻¹	54
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrocatalisadores de Pd/C, contendo 45,4% de Pd ancorado em carbono. Potenciais utilizados: inicial -0,21V e final 1,22 V, em meio ácido H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , temperatura ambiente 22 °C. a) Velocidades de varredura: 5 mV s ⁻¹ , 10 mV s ⁻¹ , 20 mV s ⁻¹ e b) 50 mV s ⁻¹ , 100 mV s ⁻¹ , 150 mV s ⁻¹ , 200 mV s ⁻¹	54
Figura 20 - Valores das cargas de dessorção de H / adsorção de H, pela velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ , 10 mV s ⁻¹ , 20 mV s ⁻¹ e b) 50 mV s ⁻¹ , 100 mV s ⁻¹ , 150 mV s ⁻¹ , 200 mV s ⁻¹	55
Figura 21 - Gráfico da área ativa para os eletrodos de 16.2 % Pd/C e 45.4% de Pd/C das cargas de dessorção de H / adsorção de H (μC cm ⁻²), pela velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ , 10 mV s ⁻¹ , 20 mV s ⁻¹ e b) 50 mV s ⁻¹ , 100 mV s ⁻¹ , 150 mV s ⁻¹ , 200 mV s ⁻¹	56

Figura 22-- (a) Gráfico com os valores de Formação de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 0,9 V; (b) Gráfico com os valores de Redução de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 0,9 V.....	57
Figura 23 - (a) Gráfico com os valores da carga de Formação de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 0,8 V, 0,9 V e 1,0 V; (b) Gráfico com os valores da carga de Redução de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 0,8 V, 0,9 V e 1,0 V.....	58
Figura 24 - Gráfico com os valores da carga de de Redução de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 0,9 V.	59
Figura 25 - Gráfico com os valores do Pico de Redução de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 9,5%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 1,0 V.....	59
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrocatalisadores de Pd/C, contendo a) 5,16%, b) 9,49%, c)16,19 %, d) 29,84%, e) 45,39 %, de Pd ancorado em carbono. Potencial inicial utilizado: de -0,15 V, -0,17 V, -0,20 V, -0,23 V, -0,25 V e potencial final de 0,80 V. Taxa de varredura 50 mV s ⁻¹ , em meio ácido H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , temperatura ambiente (22°C). Figura 26 f) Comparativo das 5 amostras de Pd ancorado em carbono, considerando Potencial final de +0,80 V e potencial inicial de -0,21V.....	61
Figura 27 - Gráficos referente as amostras de: (a, b,) 5,16%; (c, d,) 9,49%; (e, f, g,) 16,2%; (h, i, j) 29,8 e (k, l, m) 45,4% de Pd ancorado em carbono: Carga do hidrogênio adsorvido em função do potencial inicial; Carga da formação e redução de óxido de paládio em função do potencial inicial e Potencial de Pico de Redução de óxido de paládio em função do potencial inicial Gráfico das cargas de adsorção	63
Figura 28 - Os seis diferentes estágios do processo de absorção de hidrogênio pelos metais .	64
Figura 29 - Razão atômica H/Pd para os diferentes eletrocatalisadores Pd/C em diferentes limites inferiores de potencial.....	65
Figura 30 - Gráfico com a razão das cargas de Dessorção / Adsorção de Hidrogênio pelos limites inferiores de potencial, considerando E final de 1,0 V, nas porcentagens de 5,2%, 9,5%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %.	66
Figura 31 - Histograma do tamanho de partículas do material de 5% de paládio ancorado em Carbono, medição realizada a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Foram avaliadas 107 partículas.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de célula a combustível, descrevendo a temperatura de operação, tamanho e eficiência Elétrica	22
Tabela 2 - Experimentos de voltametria cíclica realizados a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , em meio ácido H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, temperatura ambiente (22°C)	322
Tabela 3 - Resultado da Análise Termogravimétrica	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFC	Célula a combustível alcalina
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de Prata
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Gás carbônico
CVs	Voltamogramas cíclicos
DEFCs	Células de combustível de etanol direto
DMFC	Célula a combustível de Metanol Direto
DRX	Difratometria de Raios X
EDL	Dupla camada elétrica
EOR	Oxidação do etanol
FWHM	Largura à meia altura
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
H _{ab}	Hidrogênio absorvido
H _{ad}	Hidrogênio adsorvido
H _{ad,ab}	Hidrogênio adsorvido e também absorvido
H _{des}	Hidrogênio desorvido
KCl	Cloreto de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
MCFC	Célula a combustível de Carbonato Fundido
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
NPs	Nanopartículas
ORR	reação de redução de oxigênio
PAFCs	Célula a combustível de Ácido fosfórico
Pd	Paládio
PdCl ₂	Cloreto de paládio
Pd-NP	Nanopartículas de paládio suportados
PdO	Óxido de paládio
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana de Troca de Prótons
Pt	Platina
PTFE	Politetrafluoroetileno

SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
STEM	Microscopia eletrônica de transmissão de varredura
TiO ₂	Dióxido de Titânio
ToABr	Brometo de tetraoctilamônio
WO ₃	Trióxido de tungstênio

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	JUSTIFICATIVA	17
1.2	OBJETIVOS	18
1.2.1	Objetivo geral	18
1.2.2	Objetivos Específicos	18
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	ELETROCATALISADORES	24
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1	SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES	28
3.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	29
3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	30
3.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	30
3.5	EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS.....	31
3.5.1	Preparação do eletrodo de trabalho	31
3.5.2	Características da célula eletroquímica	32
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	33
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	36
4.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	37
4.4	COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO PALÁDIO.....	39
4.5	EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS – PARTE I: ESTUDO DA VARIAÇÃO DO LIMITE SUPERIOR DO POTENCIAL	41
4.5.1	Pd/C – Voltamogramas Cíclicos – Variação do Limite Superior do Potencial..	41
4.5.2	Análise comparativa dos resultados encontrados	45
4.5.3	Processos de adsorção e dessorção de hidrogênio	47
4.5.4	Estudos por voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura.....	53
4.5.5	Processos de Formação e Redução de óxido de paládio	57
4.6	EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS – PARTE II: ESTUDO DA VARIAÇÃO DO LIMITE INFERIOR DO POTENCIAL.....	60
4.6.1	Pd/C – Voltamogramas Cíclicos – Estudo da variação do limite inferior do potencial.....	60
4.6.2	Formação de hidreto de paládio.....	64

5.	CONCLUSÕES.....	68
	REFERÊNCIAS	69
	ANEXO A.....	81

1. INTRODUÇÃO

Durante o último século, a indústria automotiva tem tradicionalmente dependido de combustíveis fósseis e tecnologias de motores de combustão interna. Os combustíveis derivados do petróleo possuem uma alta densidade energética, o que é essencial para aumentar a capacidade de armazenamento a bordo e ampliar a autonomia do veículo. Eles também são fáceis de manipular e rápidos de reabastecer. Além disso, os motores de combustão interna são de construção acessível. Porém, os veículos atuais emitem quantidades significativas de CO₂ e outros poluentes que prejudicam a qualidade do ar, por conta disto, o setor automotivo tem sido pressionado a reduzir as emissões de automóveis e outros veículos. Os automóveis são responsáveis por até 40% de todo o consumo de combustíveis fósseis na indústria de transporte. O petróleo e o gás são os principais contribuintes para o equilíbrio global das fontes primárias de energia, respondendo por mais de 84% da produção global total. O petróleo contribui com 33% do uso total de energia, e aproximadamente 65% desse valor é gasto em transporte (AMINUDIN *et al.*, 2023).

No entanto, os combustíveis fósseis são fontes de energia não renováveis e apresentam riscos de escassez e impactos negativos no meio ambiente. Em face disto, é urgente investir em tecnologias sustentáveis de conversão de energia. Assim, os combustíveis fósseis estão gradualmente sendo substituídos por fontes de energia renováveis e limpas na matriz energética. O hidrogênio é uma fonte de energia futura promissora que pode substituir os combustíveis fósseis. Os automóveis são um dos produtos mais comuns que dependem de combustíveis fósseis, e, portanto, o setor automotivo está gradualmente fazendo a transição para veículos ecologicamente corretos usando energia renovável.

As células a combustível têm uma densidade de energia maior do que os dispositivos de energia convencionais, o que as torna adequados para o transporte de longa distância e incentiva o desenvolvimento de veículos movidos a célula a combustível (AMINUDIN *et al.*, 2023). Um exemplo de célula a combustível seria a PEMFCs “*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*” ou “Célula a Combustível de Membrana de Troca de Prótons”, que desempenha um papel crucial na geração de energia, graças à sua alta densidade de potência, baixa temperatura de trabalho e mínima emissão de poluentes (MAHNOT JAIN *et al.*, 2023).

A alta eficiência das células a combustível é uma vantagem marcante em relação às outras formas de transformar energia química em energia elétrica. Sua operação produz baixo impacto ambiental: sem vibrações, sem ruídos, sem combustão, sem emissão de particulados

e, dependendo da tecnologia, sem emissão de gases estufa. Além disto, no atual estágio de desenvolvimento, sem emissão de gases ácidos e com baixa poluição.

Sendo parte do grupo de metais da platina, o paládio (Pd) e seus materiais correlacionados têm amplas aplicações na indústria química convencional. Isso engloba a síntese de compostos orgânicos, a combustão de metano, a desidrogenação de alcanos e a hidrogenação seletiva de hidrocarbonetos insaturados. Além disso, os materiais com base em Pd apresentam grande potencial em aplicações voltadas para células de combustível devido às vantagens inerentes e ao desempenho catalítico excepcional. Por exemplo, em eletrólitos alcalinos, materiais à base de Pd demonstram maior atividade catalítica do que catalisadores à base de Pt (Platina) em células de combustível de etanol direto (XU, B. *et al.*, 2022).

Normalmente se utiliza a platina, porém os catalisadores de nanopartículas de paládio suportados (Pd-NP) são um desenvolvimento recente dentro da pesquisa em andamento em direção a novos catalisadores heterogêneos. No entanto, até o momento, pouca ou nenhuma atenção tem sido dada a uma compreensão fundamental de como os parâmetros de síntese afetam essas características, como as rotas e condições de síntese do catalisador e a interação entre as NPs (nanopartículas) e o suporte (VAN VAERENBERGH *et al.*, 2019).

1.1 JUSTIFICATIVA

Nanopartículas de paládio dispersas em suportes têm sido amplamente estudadas ao longo dos últimos anos, devido às suas propriedades que permitem aplicações principalmente em sensores e catalisadores (TESCHNER *et al.*, 2008). Na área da catálise estas nanopartículas suportadas são extensamente empregadas em vários processos industriais de importância econômica, onde se destaca os processos de hidrogenação e desidrogenação permitindo agregar valor aos compostos provenientes da indústria química.

De fato, há um único estudo na literatura, realizado pelo grupo do orientador desta dissertação, o Prof. Dr. Eduardo G. Ciapina, descrevendo o efeito da carga metálica no comportamento eletroquímico de Pd. No entanto, o trabalho descreve o comportamento voltamétrico de Pd/C em meio de H_2SO_4 (0,1 M) e mostra que, à medida que se aumenta a quantidade de paládio ancorada sobre carbono, os processos de formação/redução de óxido de Pd e de dessorção de hidrogênio é alterada de forma significativa (CIAPINA *et al.*, 2018). No entanto, embora as diferentes amostras de Pd/C tenham sido obtidas pelas mesmas rotas de síntese, é possível que cada amostra tenha uma distribuição de tamanho e morfologias diferentes, cujos efeitos poderiam gerar diferentes comportamentos eletroquímico. Nesse

contexto este trabalho visa investigar o comportamento eletroquímico de eletrocatalisadores de Pd/C contendo diferentes frações mássicas Pd em C com o diferencial de que todas as amostras foram preparadas a partir de uma única síntese de colóides de Pd que foram então fracionadas e utilizadas para a preparação de eletrocatalisadores suportados contendo diferentes frações metálicas. Desta forma, exclui-se qualquer efeito relativo à fase de Pd. Os resultados adquiridos nesta dissertação são de grande importância para outras áreas, haja vista a grande utilização do paládio em diversas reações catalíticas e eletroanalíticas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Investigar a influência da quantidade relativa de Pd ancorado em carbono sobre as propriedades eletroquímicas em meio ácido (H_2SO_4 mol L^{-1}), pela técnica de voltametria cíclica. Os materiais estudados contêm de 5 a 60 % (em massa) de nanopartículas de Pd ancorado em C.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Investigar o efeito da carga metálica nos processos de adsorção e dessorção de hidrogênio;
- Investigar o comportamento do potencial de pico de redução de óxido de Pd em função da fração mássica;
- Avaliar o comportamento eletroquímico da quantidade de PdO formado nos materiais (determinado por voltametria cíclica) em função da fração mássica;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A combustão de combustíveis fósseis que resulta na emissão de dióxido de carbono na atmosfera e a mudança climática global tornou-se o problema global mais relevante do século XXI. Especialistas em clima estão solicitando à comunidade global que adote novos padrões de emissão para reduzir a concentração deste gás na atmosfera. Os dois recursos energéticos renováveis mais abundantes, a energia solar e eólica é variável e intermitente, tornando a energia elétrica a opção mais viável, resultando em redução da emissão de dióxido de carbono (MICHAELIDES; NGUYEN; MICHAELIDES, 2023).

Para mitigar os impactos negativos das mudanças climáticas e a qualidade de vida, é necessário respeitar o acordo de Paris e, idealmente, limitar o aquecimento global a menos de 1,5 °C em comparação com os níveis pré-industriais. O pacote "*Fit for 55*" – desenvolvido pelos políticos da União Europeia – visa reduzir as emissões de gases com efeito de estufa em 55% até 2030, em comparação com os níveis de 1990 (FÖRSTER; KAISER; WENNINGER, 2023; OVAERE; PROOST, 2022).

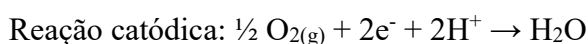
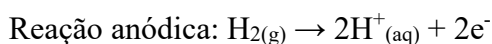
Os pesquisadores preveem que os veículos elétricos a bateria para o transporte individual de curta distância e os veículos elétricos a célula a combustível para o transporte pesado de longa distância partilharão uma coexistência no transporte rodoviário descarbonizado (FÖRSTER; KAISER; WENNINGER, 2023).

Desta forma, sistemas baseados em conversão eletroquímica de energia mais limpos e eficientes estão despertando interesse no cenário energético mundial. Novas tecnologias limpas de armazenamento e conversão baseados em fenômenos eletroquímicos devem ganhar espaço para uso em veículos, estações geradoras de energia em residências, hospitais, pequenas indústrias e outras atividades. Dentre as possibilidades existentes, destacam-se as baterias, eletrocatalisadores e as células a combustível (ALVARENGA; COUTINHO GALLO; VILLULLAS, 2017; BERNT *et al.*, 2020; GOODENOUGH, 2013; STEPHENS; ROSSMEISL; CHORKENDORFF, 2016; VIELSTICH, 2003).

As células a combustível são formadas por dois eletrodos, separados entre si por um eletrólito, no qual o ânodo ocorre a oxidação do combustível e no cátodo a redução do oxigênio. Essas duas reações promovem a circulação de elétrons no circuito externo, que podem realizar trabalho elétrico, enquanto no eletrólito tem-se os íons.

Células a combustível são células galvânicas constituídas de materiais especialmente desenvolvidos nas quais os reagentes, que sofrem processo redox na superfície dos eletrodos, são os gases hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) (PERLES, 2008).

A reação que ocorre nas superfícies dos eletrodos, em cada meia célula, pode variar de acordo com o tipo de célula a combustível estudada, porém, nas células de membrana polimérica, operando com o gás H_2 no ânodo e o O_2 no cátodo, as reações redox são as seguintes:



As reações ocorrem de forma contínua para que sempre haja um fluxo de elétrons livres. Os elétrons que são produzidos no ânodo devem passar através de um circuito elétrico para o cátodo, e assim essa corrente não irá cessar e será contínua. Para que isso ocorra, é necessária uma solução ácida ou polímeros, com o objetivo que haja um fluxo de íons H^+ . Esses tipos de materiais são chamados de membranas de troca de prótons.

Nas células a combustível, por mais que os materiais de ânodo, cátodo e eletrólito usados em variados tipos de células e em baterias sejam diferentes, o objetivo principal é ter um dispositivo que transforme energia química em eletricidade. Os motores elétricos que operam as rodas, hélices e outras estruturas são alimentados por tais sistemas. Uma reação eletroquímica, como as das células a combustível de H_2/O_2 , produz eletricidade, calor e água, que alimenta a unidade de energia. Ânodo, cátodo e eletrólito compõem as três camadas do módulo de potência. O ânodo é a parte da unidade de energia onde o hidrogênio entra e é separado em elétrons e prótons. Os átomos de hidrogênio que viajam através do eletrólito direcionam os elétrons através de um circuito, resultando em uma corrente elétrica, bem como transbordamento de calor. Quando o oxigênio entra no cátodo, ele forma água combinando-se com elétrons do circuito elétrico ou eletrônico e moléculas de hidrogênio do eletrólito do ânodo (LOKHANDE *et al.*, 2023).

Alguns autores classificam em seis, outros classificam em cinco diferentes tipos de célula a combustível, dependendo do critério utilizado para classificar, que pode ser o tipo de eletrólito ou a temperatura de operação. Na Tabela 1, há um resumo das características mais importantes. Os principais tipos de célula a combustível são:

1. Célula a Combustível de Membrana de Troca de Prótons (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*): o eletrólito é composto de membranas poliméricas, como o Nafion[®] que é uma membrana polimérica perfluorada. A PEMFC usa hidrogênio puro como combustível e ar ou oxigênio puro como oxidante. As PEMFCs são unidades de energia de baixa temperatura ($< 120\text{ }^\circ\text{C}$) que funcionam com íons de hidrogênio (H^+). Como eles funcionam a cerca de 80°C e têm períodos de início e parada muito rápidos, esses dispositivos

de energia são os mais frequentemente empregados no setor de transporte. A produção de poluentes é inexistente, uma vez que o único subproduto gerado é vapor d'água. Tanto a reação anódica quanto a catódica são reações heterogêneas que ocorrem na interface entre o eletrodo e o eletrólito, e são catalisadas na superfície dos eletrodos, com o uso de um eletro catalisador (WASMUS, S.; HEINZEL, A, 1999). PEMFCs tem uma variedade de desvantagens, incluindo um maior perigo de envenenamento por CO e um requisito de resfriamento. Em um automóvel elétrico movido a célula a combustível, a PEMFC substitui o motor a gás típico do veículo como fonte de energia motriz. Até agora, a PEMFC tem sido a principal fonte de energia para automóveis (LOKHANDE *et al.*, 2023).

Um subtipo desta célula a combustível, cuja denominação se refere ao tipo de combustível utilizado (metanol) é a Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC - *Direct Methanol Fuel Cell FC*): é uma célula que funciona a temperaturas que variam de 30 a 130° C. Esta célula é composta por dois eletrodos porosos em contato com uma membrana trocadora de prótons. (LOKHANDE *et al.*, 2023). Nas células de combustível de metanol direto (DMFC), tanto o cátodo quanto o ânodo são catalisadores de platina ou ajustados para usar platina. O eletrólito empregado é o ácido trifluorometanosulfônico. Inicialmente, essas células de combustível foram introduzidas em dispositivos eletrônicos portáteis de pequeno porte, como *laptops* e *smartphones*. (MANOHARAN *et al.*, 2019)

2. Célula a combustível Alcalina (AFC - *Alkaline Fuel Cell*) : utilizam um arranjo fluido de hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito, podem funcionar a pressões e temperaturas que variam de 0,22 a 4,5 MPa e 80 a 230 °C, respectivamente. O dispositivo de transporte de partículas em AFCs de alta temperatura também usa um eletrólito altamente concentrado.

3. Célula a combustível de Ácido fosfórico (PAFC - *Phosphoric Acid Fuel Cell*) emprega um eletrólito ácido para conduzir átomos de hidrogênio, semelhante a Célula a Combustível de Membrana de Troca de Prótons. As respostas do ânodo e do cátodo são idênticas às do PEMFC. Células a combustível com temperatura entre 170°C e 210°C. Embora as PAFC sejam predominantemente utilizadas para energia estacionária, também foram implementadas em alguns ônibus.

4. Célula a combustível de Carbonato Fundido (MCFC - *Molten Carbonate Fuel Cell*) opera em altas temperaturas: 600 a 800° C. O eletrólito é uma mistura de carbonato de sódio, lítio e potássio e no ânodo utilizam-se ligas de níquel (Ni-Al ou Ni-Cr) e NiO como cátodo.

Um dos desafios associados a aplicações de células a combustível de alta temperatura é o aproveitamento eficiente desta energia térmica residual gerado durante sua operação. O desempenho geral do sistema pode melhorar significativamente através do uso desta energia

térmica. Consequentemente, tem havido pesquisas e estudos notáveis no campo da recuperação de calor residual de MCFCs (WANG; MA; STANFORD, 2024).

5. Célula a combustível de óxido sólido (SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell*): Nas SOFC, a cerâmica é normalmente uma zircônia estabilizada com ítrio (YSZ) que conduz íons de oxigênio (O^{2-}), mas outras cerâmicas conduzem íons de hidrogênio. Devido à temperatura mais alta (entre 800°C e 1000° C), uma SOFC tem a vantagem de funcionar com um amplo espectro de combustíveis (MANOHARAN et al., 2019; LOKHANDE, 2023).

Tabela 1 - Tipos de célula a combustível, descrevendo a temperatura de operação, tamanho e eficiência Elétrica

Tipo de célula de combustível	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura de operação	< 120 °C	80°C – 230°C	170°C – 210°C	600°C – 800°C	800°C–1000°C
Potência	< 1 kW–100kW	1 kW – 100 kW	5 kW – 400 kW, módulo 100 kW (PAFC líquido) < 10 kW (membrana polimérica)	5 kW – 2000 kW	1 kW – 2000 kW
Eficiência elétrica	60%	60%	40%	60%	60%

Fonte: Adaptado de Lokhande *et al.* (2023).

O catalisador comercial mais utilizado no conjunto de eletrodos de membrana, como parte central do PEMFC é a platina ancorada em carbono, devido a sua atividade relativamente alta e estabilidade favorável. Existem diversos estudos realizados depositando nanopartículas de metais nobres em suportes de carbono, sendo possível obter materiais com distribuição homogênea e estudá-los em diferentes reações eletrocatalíticas. Catalisadores de platina suportados por carbono foram investigados para oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio. Catalisadores a base de paládio foram estudados para várias reações de célula a combustível (etanol, metanol e oxidação de ácido fórmico) e para redução de poluentes

ambientais. As investigações sobre a estabilidade de nanopartículas de metais suportados por carbono em estudos eletrocatalíticos permanecem até agora em nível qualitativo; critérios como estabilidade da resposta eletrocatalítica e atividade de massa foram abordados em poucos casos (IVANOV; NAKOVA; TSAKOVA, 2022; CIAPINA *et al*, 2018).

A platina é um metal comumente utilizado como um eletrocatalisador para oxidação de hidrogênio e redução de oxigênio em células de combustível de ácido fosfórico e células de combustível de membrana de troca de prótons. A catálise é um efeito de superfície, então a fase ativa deve ser dispersa em um suporte condutor, como pós de carbono de alta área de superfície. Devido ao preço elevado e aos recursos limitados, a Pt não pode ser usada para aplicações em larga escala. A platina utilizada como material anódico, em temperaturas ambientes ou moderadas, é prontamente envenenada por monóxido de carbono, presente no gás reformado usado como transportador de H₂ e um subproduto da oxidação do álcool em células de combustível de álcool direto. A platina sozinha não apresenta atividade satisfatória para a reação de redução de oxigênio (ORR) quando utilizado como material catódico (ANTOLINI, 2009). Faz-se necessário pesquisar outros metais ancorados em pós de alta área de superfície para investigação das propriedades eletroquímicas e a influência da carga do metal.

Um item importante a ser investigado na pesquisa de catalisadores de células de combustível de membrana de troca de prótons é a relação entre a estrutura de nanopartículas, composição, materiais de suporte e atividade catalítica. Ao longo dos anos, estudos de atividade de reação de redução de oxigênio (ORR) por técnicas modernas de ciência de superfície de Pt de cristal único bem orientadas demonstraram a importância da estrutura superficial para o mecanismo e a cinética dessa reação, além dos efeitos do ligante na superfície (SPEDER *et al.*, 2015).

Os catalisadores comerciais, as nanopartículas de Pt (NPs), são geralmente dispersas em um material de suporte, sendo os mais utilizados: os carbonos de alta área de superfície (Ketjenblack EC-300 J, EC-600JD, Vulcan XC-72 e carvões ativados).

Vários parâmetros devem ser investigados, como tamanho, morfologia e quantidade de metal ancorado em algum suporte, para análise da resposta eletroquímica.

A catálise tem desempenhado um importante papel nos processos químicos industriais com o objetivo de satisfazer a procura por novas fontes de energia. O desenvolvimento de novos catalisadores se faz necessário para otimizar os processos na indústria química, permitindo processos mais ecológicos e sustentáveis.

2.1 ELETROCATALISADORES

Nas últimas décadas, aumentou o interesse em estudar eletrocatalisadores devido a crescente exploração de recursos alternativos como fonte de energia sob a forma de eletricidade. Para essas tecnologias de conversão, é crucial compreender de forma fundamental e projetar racionalmente os eletrocatalisadores sobre os quais acontecem as reações de superfície (INABA *et al.*, 2021).

A eletrocatalise desempenha um papel fundamental em células de combustível e em dispositivos de eletrólise. Na eletrocatalise, as ligações químicas são quebradas e formadas através do transporte de elétrons e íons nas superfícies dos eletrodos. Processos eletrocatalíticos eficientes são essenciais para viabilizar tecnologias de energia renovável e ecologicamente sustentáveis, contribuindo para a infraestrutura energética de longo prazo (BANOTH *et al.*, 2022).

Para melhorar os processos catódicos e anódicos e, conseqüentemente, aumentar a eficiência da conversão de energia e reduzir o desperdício, é fundamental desenvolver eletrocatalisadores de alto desempenho. Estudos têm demonstrado que as ligas nanocristalinas contendo paládio (Pd) são catalisadores altamente eficazes para células de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs). Outros metais nobres também são utilizados como platina, irídio e óxidos metálicos.

Quando um processo eletroquímico é iniciado, um eletrocatalisador influencia a energia de ativação da reação, que está diretamente relacionada ao potencial em que a reação ocorre. Portanto, os eletrocatalisadores normalmente modificam o potencial na qual as reações de redução e oxidação ocorrem. Desta forma, um eletrocatalisador facilita uma reação química na superfície de um eletrodo. Estabilidade, seletividade e atividade são fatores-chave nesse processo (BANOTH *et al.*, 2022).

Para sua utilização em aplicações práticas, é essencial que os eletrocatalisadores tenham um suporte de alta área de superfície para permitir uma dispersão do catalisador eficiente, além de boa estabilidade química em diferentes eletrólitos e alta condutividade eletrônica (ASHIK *et al.*, 2018). A alta atividade depende das propriedades físico-químicas da superfície do eletrocatalisador e da interação eletrodo-eletrólito, reduzindo as barreiras de energia da reação e aumentando a taxa de transferência de elétrons. A área superficial e a condutividade elétrica podem ser melhoradas pela nanoestruturação de suportes ou substratos condutores (BANOTH *et al.*, 2022).

A seleção do suporte condutor desempenha um papel crucial, permitindo a ancoragem homogênea dos sítios ativos eletroquímicos. A interação entre catalisadores e materiais suporte pode ser aproveitada para ajustar a estrutura eletrônica e evitar a agregação dos sítios ativos eletrocatalíticos (CHEN et al., 2024). O suporte de carbono oferece um conjunto único de qualidades, como partículas extremamente pequenas, área superficial elevada, morfologia uniforme e interações com as partículas de metal. Essas características combinadas resultam em uma maior eficiência de utilização do catalisador, contribuindo para melhorar sua eficácia (RAHMAN et al., 2021).

Os eletrocatalisadores são importantes para as tecnologias de conversão de energia, uma vez que amplificam a velocidade e a eficiência das reações químicas. O desafio primordial consiste em elaborar catalisadores eletroquímicos de última geração, capazes de aprimorar o desempenho de maneira a possibilitar uma adoção generalizada das tecnologias de energia limpa. (ZHI WEISEH et al, 2017)

É viável produzir energia elétrica para veículos e dispositivos portáteis com emissões reduzidas ou nulas de CO₂ usando células de combustível de etanol direto (DEFC). No entanto, essa possibilidade depende do desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para a oxidação do etanol do que os atualmente disponíveis. Nos últimos anos, vários estudos têm se concentrado na busca por catalisadores mais ativos, especialmente em ambientes ácidos, usando principalmente a liga de Pt com metais de transição. Alguns desses estudos demonstraram que óxidos de metais de transição, quando usados como co-catalisadores ou suportes, podem aumentar a atividade das nanopartículas de Pt na oxidação de pequenas moléculas orgânicas em meios ácidos. Esses efeitos estão frequentemente relacionados à presença de grupos OH na superfície do óxido, favorecendo o mecanismo bifuncional. Além disso, os efeitos dos ligantes também podem explicar aprimoramentos na atividade, já que a transferência de carga entre o óxido de metal de transição e as partículas de Pt pode modificar as energias de adsorção. Estudos recentes têm destacado a importância das interações entre metal e suporte na atividade catalítica em meio alcalino (ALVARENGA; COUTINHO GALLO; VILLULLAS, 2017).

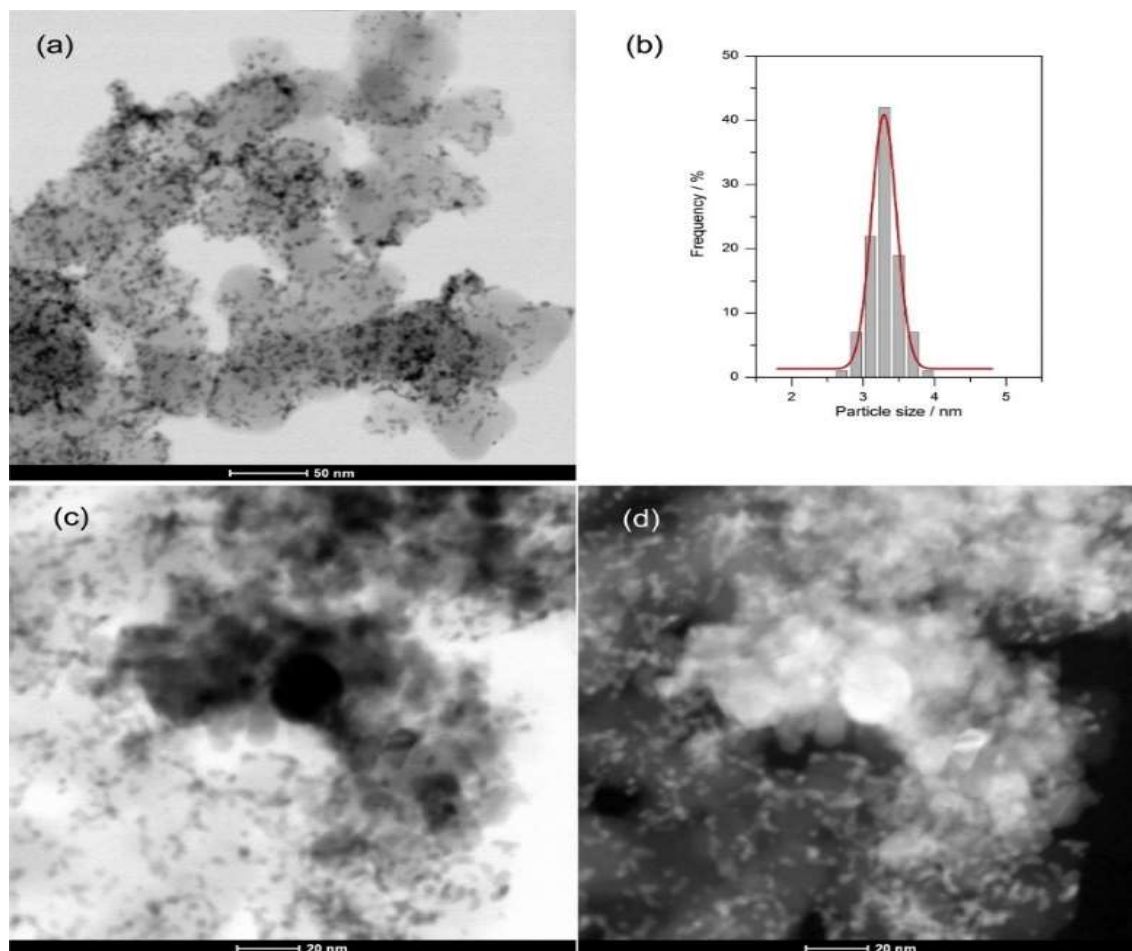
Existem algumas barreiras que impedem a aplicação em larga escala de célula de combustível de etanol direto (DEFC), apesar da facilidade dos controles dos parâmetros para funcionamento e compatibilidade com o meio ambiente: a baixa eficiência de oxidação e a cinética lenta da reação de oxidação do etanol (EOR). Portanto, a preparação de eletrocatalisadores avançados para EOR é importante para impulsionar o desenvolvimento de DEFCs. Até agora, os eletrocatalisadores baseados em Pd têm sido considerados como

promissores para EOR devido à sua alta eficiência e estabilidade (YAO *et al.*, 2023). Estudos indicam que as ligas de nanocristais à base de paládio (Pd) são eficientes catalisadores para as células de combustível de membrana de eletrólito de polímero. (MAHNOT JAIN *et al.*, 2023).

As propriedades de superfície, o tamanho das partículas, bem como os efeitos eletrônicos são itens importantes da eletrocatalise, por isto é necessário garantir que a única diferença entre os catalisadores seja o suporte. Na Figura 1, observa-se a análise de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) de um material de paládio. Neste caso, as partículas foram ancoradas em um suporte híbrido formado por carbono e óxido de estanho (ALVARENGA; COUTINHO GALLO; VILLULLAS, 2017).

No que diz respeito aos catalisadores metálicos suportados, principalmente com materiais à base de Pd, as pesquisas indicam que diversos parâmetros podem influenciar a resposta eletroquímica observada, incluindo tamanho, morfologia e carga dos cristalitos metálicos no suporte de carbono (CIAPINA *et al.*, 2018). É nesse contexto que se insere o tema da presente dissertação de mestrado, em que o objetivo é a investigação detalhada do comportamento de eletrocatalisadores suportados formados por nanopartículas de paládio ancoradas em carbono de alta área bem como estudar o efeito da carga metálica mediante a resposta eletroquímica através da técnica da voltametria cíclica. Observa-se pequenas nanopartículas de paládio bem distribuídas nos suportes. A Figura 1 (a) e (b) mostra uma imagem de campo claro STEM para Pd/C e o histograma de distribuição de tamanho ($3,3 \pm 0,2$ nm). Essas análises também mostraram a presença de nanopartículas de Pd nos suportes híbridos, como mostrado nas imagens campo claro e escuro da Figura 1 (c) e (d) (ALVARENGA; COUTINHO GALLO; VILLULLAS, 2017).

Figura 1– (a) Imagem STEM de nanopartículas Pd suportadas por carbono; (b) Histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas de Pd; (c) Campo claro; (d) imagem de campo escuro de Pd/C-ATO (30)



Fonte: Alvarenga, Coutinho Gallo e Villullas (2017).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores de Pd/C contendo diferentes frações mássicas de Pd foram preparadas pelo grupo de Eletrocatálise do Instituto de Química da UNESP, em Araraquara de acordo com o método descrito por Alvarenga, Coutinho Gallo e Villullas, (2017).

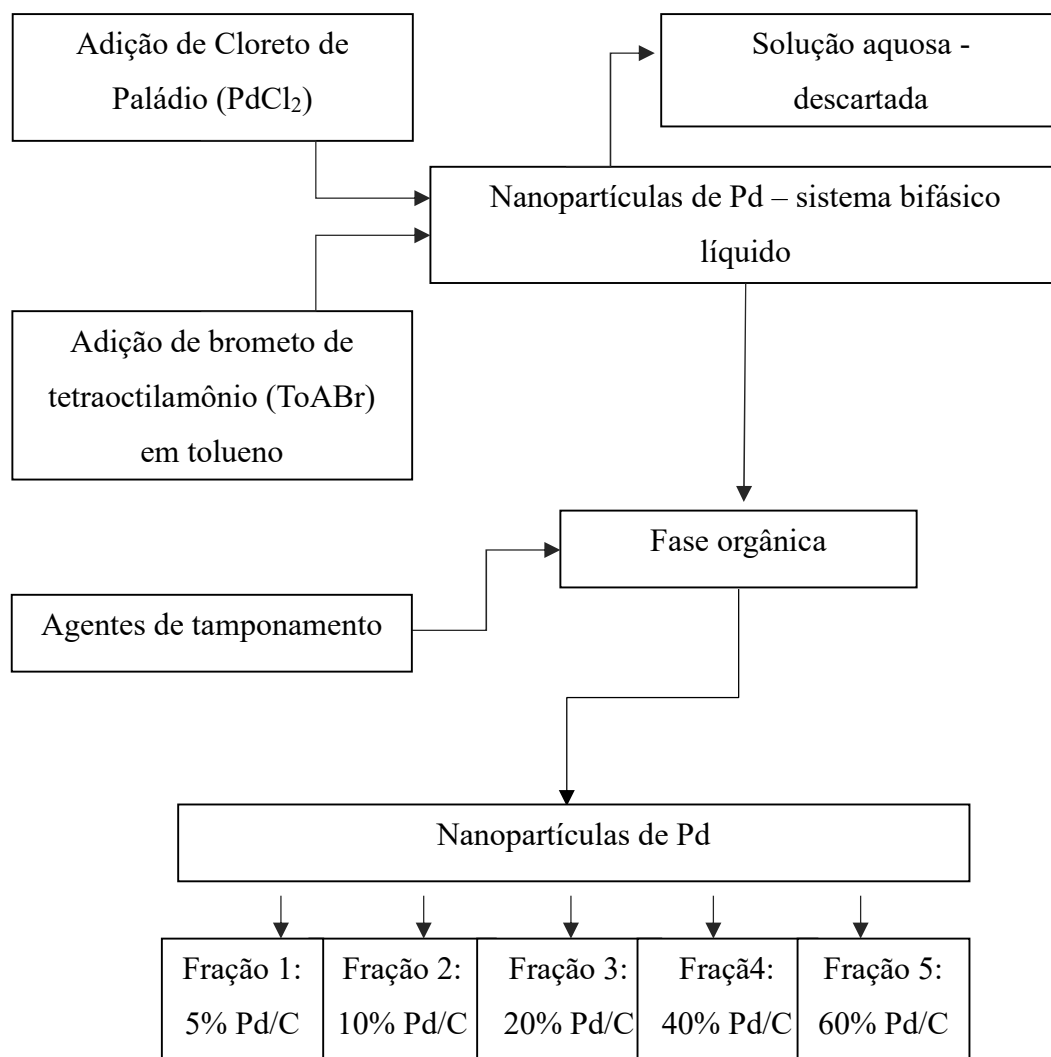
Em linhas gerais, de acordo com procedimentos descritos em publicações anteriores, inicialmente foram obtidas nanopartículas de Pd em um sistema bifásico líquido modificado pela adição de ácido oleico e oleilamina como agentes de encapsulamento. Uma solução aquosa de cloreto de paládio (PdCl_2) foi adicionado a uma solução de um agente de transferência de fase (brometo de tetraoctilamônio – ToABr) em tolueno, fase aquosa foi separada da fase tolueno após agitação e decantação (ALVARENGA; COUTINHO GALLO; VILLULLAS, 2017).

A redução do íon Pd^{2+} foi realizada com borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor. Ao final desse processo, a fase tolueno contém as partículas coloidais Pd, o composto utilizado para transferir os íons Pd da fase aquosa para a orgânica (ToABr) e resíduos redutores. Foram realizadas diversas etapas de lavagem: etanol, tolueno, clorofórmio para remover vestígios de ToABr, ácido oleico e a oleilamina.

Para avaliar como a influência da quantidade de Pd ancorado em carbono afeta o comportamento eletroquímico de eletrocatalisadores de Pd/C, é crucial garantir que a única diferença entre os catalisadores seja a quantidade do suporte de carbono. Portanto, com o objetivo de preparar catalisadores com nanopartículas de Pd similares (mesma distribuição de tamanho), a suspensão coloidal de Pd foi fracionada e misturada com quantidades diferentes de cada suporte.

A Figura 2 apresenta as principais etapas do processo de preparação em um esquema, no qual podemos ver as frações de Pd ancorado em Carbono: 5%, 10%, 20%, 40% e 60% em uma única síntese.

Figura 2 - Representação das etapas do processo de síntese do material



Fonte: Adaptado de Alvarenga, Coutinho Gallo e Villullas (2017).

3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica foi realizada para quantificar a real quantidade de Pd ancorada sobre carbono. Foi realizada por meio de TG-DTA simultâneo. As curvas foram obtidas com um Analisador Termogravimétrico TG/DTA 6200 Extar da Seiko (SII), em atmosfera dinâmica de ar seco com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 800 °C, utilizando massas de amostras de aproximadamente 5 mg colocadas em cadinhos de alumina. A composição da mistura de Pd e carbono foi calculada considerando a perda de massa principal entre 300 a 700 °C, onde todo o carbono apresentado nas amostras foi eliminado como gás carbônico (CO₂), produzindo PdO como resíduo, como proposto por

Zhang *et al* (2002). A partir dos resultados de PdO, através da massa molar do PdO e massa atômica do Pd foram calculadas as quantidades de Pd em cada amostra.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

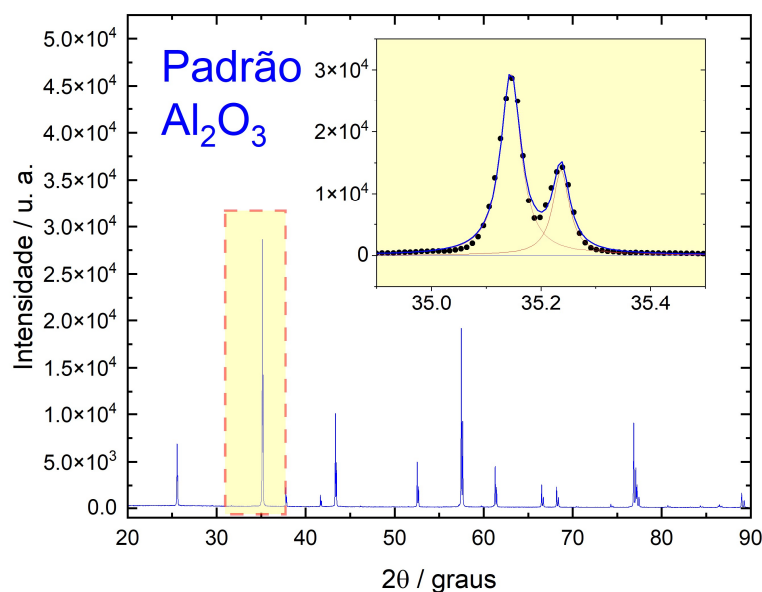
Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os materiais estudados neste trabalho foram obtidas em um microscópio FEI Tecnai G2 F20 operado a 200 kV da Universidade Federal do ABC. As amostras foram depositadas em um porta amostra de cobre a partir da suspensão dos pós em isopropanol.

3.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Experimentos de difratometria de raios X foram realizados a temperatura ambiente ($\sim 24\text{ }^{\circ}\text{C}$) em um equipamento Bruker D8 – Advance operando com 40 kV e 20 mA com radiação do Cu K α ($\lambda = 0,154056\text{ nm}$). As varreduras foram feitas com um passo de 0,02 graus com um tempo de aquisição de 0,2 segundos em um intervalo de 15 a 100 graus (em 2θ). Durante todas as medidas o porta-amostra foi mantido em uma rotação de 15 rpm. As amostras (pós) foram depositadas sob uma placa de Si conhecida como “*low background Si holder*”. Uma amostra padrão de alumina (Al₂O₃) foi medida nas mesmas condições para extrairmos os valores do alargamento de picos devido à efeitos instrumentais, como mostrado na Figura 3.

No difratograma apresentado na Figura 3, foi realizado uma separação das contribuições K α e K β do Cu por meio de duas funções lorentzianas, encontrando-se um valor da largura a meia altura de $0,054^{\circ}$ em 2θ (ou seja, $0,000942$ radianos). Caso seja utilizada uma função gaussiana, o valor encontrado é de $0,044^{\circ}$ em 2θ (equivalente a $0,000768$ radianos). Esses valores foram utilizados para se obter o alargamento dos picos de difração das amostras de Pd/C (relativo ao tamanho dos cristalitos) na ausência de fatores instrumentais (β_{Scherrer}), tanto pela aproximação por gaussianas, onde $\beta_{\text{scherrer}} = \beta_{\text{amostra}} - \beta_{\text{instrumental}}$, ou pelo método de correção de Cauchy (Lorentziana): $\beta_{\text{Scherrer}}^2 = (\beta_{\text{amostra}})^2 - (\beta_{\text{instrumental}})^2$. Mais detalhes serão descritos posteriormente na parte de Resultados e Discussão.

Figura 3 – Gráfico obtido através da Difratometria de Raios X (Intensidade (u.a.) por 2θ (graus) do comportamento de uma amostra padrão de alumina (Al_2O_3)



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS

3.5.1 Preparação do eletrodo de trabalho

Os eletrodos de trabalho foram utilizados na configuração de camada ultrafina, preparados pela deposição de uma suspensão dos catalisadores sobre um disco de carbono vítreo (área de $0,196 \text{ cm}^2$) embutido em Politetrafluoroetileno (PTFE). A suspensão foi preparada pela adição de 1 mL de isopropanol e $15 \mu\text{L}$ de Nafion em uma massa de 4,3 mg de pó catalítico. Na sequência, a suspensão preparada com o material a ser investigado foi colocada em banho ultrassônico para homogeneização. A seguir, uma alíquota de $15 \mu\text{L}$ foi pipetada sobre o carbono vítreo, em duas etapas ($7 \mu\text{L} + 8 \mu\text{L}$), aguardando 10 minutos de intervalo entre as adições para garantir, além da evaporação do solvente, que o material fosse depositado no eletrodo, evitando o contato do material com a parte de teflon, gerando um eletrodo com uma quantidade de $22 \mu\text{g}$ de catalisador/ cm^2 . O eletrodo de carbono vítreo foi previamente polido com água deionizada e alumina de granulometria de $0,05 \mu\text{m}$. Após polimento foi colocado em água deionizada no banho de ultrassom, para limpeza (CIAPINA; TICIANELLI, 2011). Todos os experimentos eletroquímicos foram repetidos ao menos 3 vezes,

3.5.2 Características da célula eletroquímica

Para realização das medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro de três eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi o de Prata / Cloreto de Prata - $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (3M de cloreto de potássio - KCl). O contra eletrodo utilizado foi um fio de Platina com uma área de aproximadamente 23 cm^2 . O eletrodo de trabalho foi preparado na configuração de camada ultrafina conforme descrito em 3.2.1. As medidas foram realizadas em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck), utilizando N_2 para remoção do oxigênio do meio (White Martins, grau analítico 5.0) durante todo o experimento.

Os voltamogramas cíclicos em meio ácido foram obtidos a temperatura ambiente ($24 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando um potenciostato PAR 283 (EG& G Instruments) controlado pelo *software Power Suite*, com velocidade de varredura de 50 mV/s . As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Gehaka, modelo Master All). Cada eletrodo foi ciclado 10 vezes a 50 mV s^{-1} entre $-0,21 \text{ V}$ e $0,8 \text{ V}$ antes dos experimentos para se obter um perfil de corrente-potencial estável. Na sequência, iniciou-se uma série de experimentos alterando-se os potenciais iniciais (experimentos 1 a 5) e finais da varredura (experimentos 6 a 12) para avaliar o comportamento das amostras, como mostra a Tabela 2. Em todos os casos, foram adquiridos 3 ciclos voltamétricos em cada experimento.

Tabela 2 - Experimentos de voltametria cíclica realizados a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , em meio ácido H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, temperatura ambiente (22°C)

EXPERIMENTO	Intervalo de potencial (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (3M de KCl))
1	-0,25V até + 0,80 V
2	-0,23V até + 0,80 V
3	-0,20V até + 0,80 V
4	-0,17V até + 0,80 V
5	-0,15V até + 0,80 V
6	-0,21V até + 0,70 V
7	-0,21V até + 0,80 V
8	-0,21V até + 0,90 V
9	-0,21V até + 1,00 V

Fonte: Elaborado pelo autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de se obter a quantidade efetiva de Pd ancorado em carbono. Em uma atmosfera de ar sintético, o carbono é oxidado à CO_2 e o resíduo do material Pd/C é somente PdO, permitindo que a quantidade de Pd em cada amostra seja conhecida (ZHANG et al., 2002). Os resultados obtidos para as 5 amostras de Pd/C, nas porcentagens de 5%, 10%, 20%, 40% e 60% são mostradas na Figura 4.

De forma geral, observa-se uma queda abrupta do sinal de massa decorrente do início da oxidação do carbono à CO_2 em temperaturas em torno de 500 °C. Esta temperatura de início de oxidação do carbono é reduzida com o aumento do teor de metal, o que pode ser atribuído tanto a um efeito catalítico da fase de Pd na oxidação do suporte quanto a uma maior condutividade térmica da amostra.

Os resultados de variação de massa obtidos são mostrados na Figura 4f, a partir da qual construiu-se o gráfico da quantidade real *versus* a quantidade nominal, através do cálculo da massa atômica do paládio. Observa-se que para valores nominais de 5% e 10 %, os valores reais de Pd ficaram bem próximos do nominal, mostrado na Tabela 3, no entanto, à medida que a carga metálica é aumentada, os valores reais ficaram menores que os nominais. Tal fato pode demonstrar uma dificuldade de ancoramento de quantidades maiores de Pd sobre carbono, um fenômeno ainda pouco descrito na literatura. No restante desse texto, todas as quantidades de Pd que serão mencionadas fazem referência à quantidade real de metal ancorado em carbono.

A determinação da temperatura de início da oxidação do carbono nos eletrocatalisadores de Pd/C não é simples de ser encontrada utilizando-se somente o resultado da TG. Os valores descritos na Tabela 3 mostram os picos de DTA para os quais observa-se a maior variação de massa do material antes do patamar de variação de massa final devido a formação de PdO. No entanto, observa-se que a medida em que se aumenta a quantidade de paládio ancorado em carbono, o início da oxidação do carbono ocorre em temperaturas mais baixas, o que pode estar relacionado a uma maior condutividade térmica do material ou mesmo um efeito catalítico do paládio na queima do CO_2 . Além disso, como descrito por Guterman et al (2014), a distribuição do metal sobre o suporte (Pt em carbono no estudo publicado) influencia o perfil da TG.

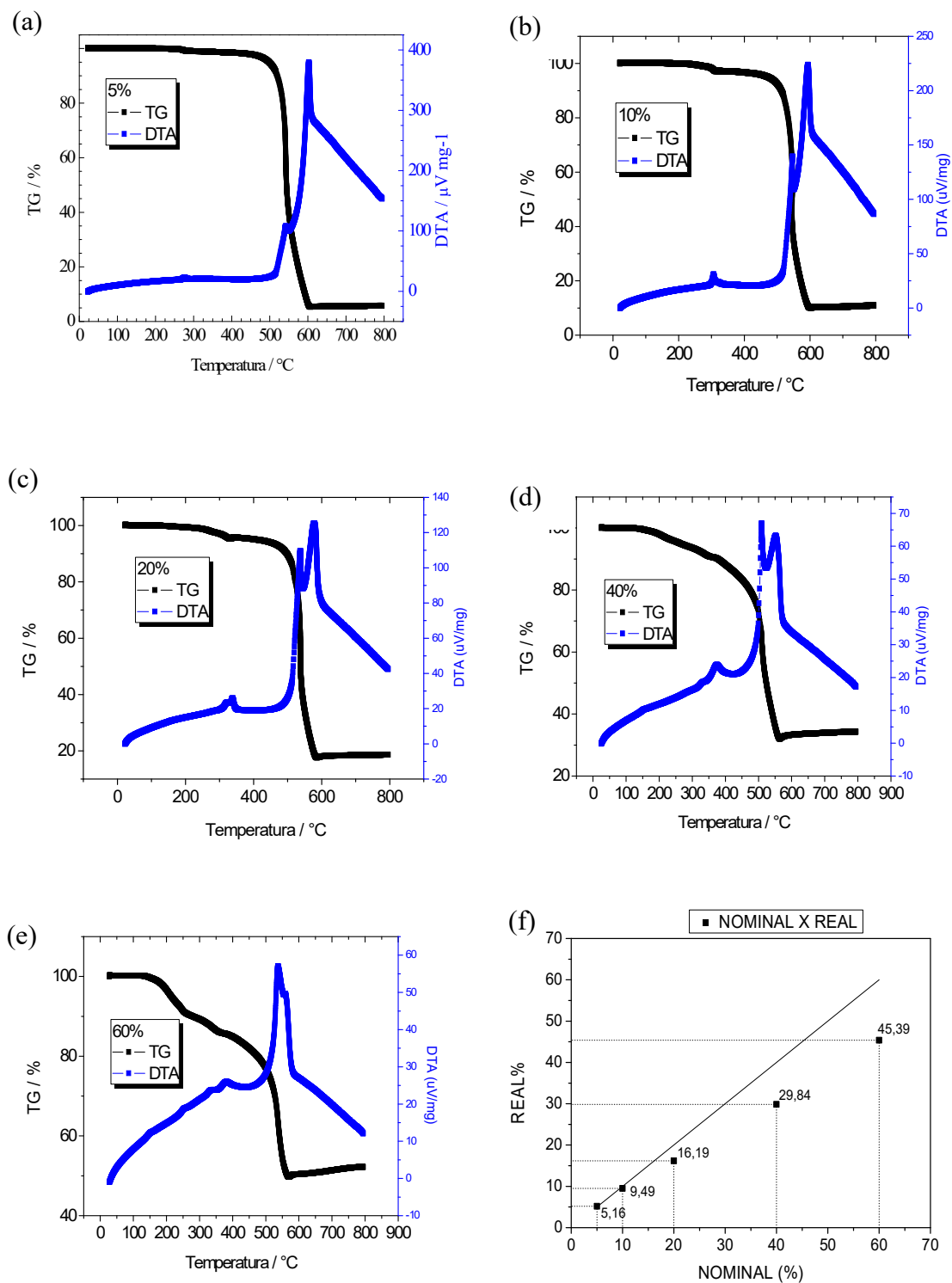
Por fim, gostaríamos de destacar que os termos “fração mássica”, “teor de metal”, “porcentagem de paládio sobre carbono”, todos são sinônimos no contexto deste trabalho e se referem a quantidade de metal que está ancorado em carbono.

Tabela 3 – Resultado da Análise Termogravimétrica

% Teórica Pd/C	PdO / %	Pd / %	Temperatura Oxidação de CO ₂ /°C
5	5,73	5,16	538,1
10	10,92	9,49	540,7
20	18,62	16,19	531,6
40	34,32	29,84	505,6
60	52,21	45,39	533,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4 – Curvas TG e DTA para as amostras de Pd/C com (a) 5%; (b) 10%; (c) 20%; (d) 40%; (e) 60% e (f) Gráfico comparativo do valor real e nominal da % de Pd ancorado em carbono



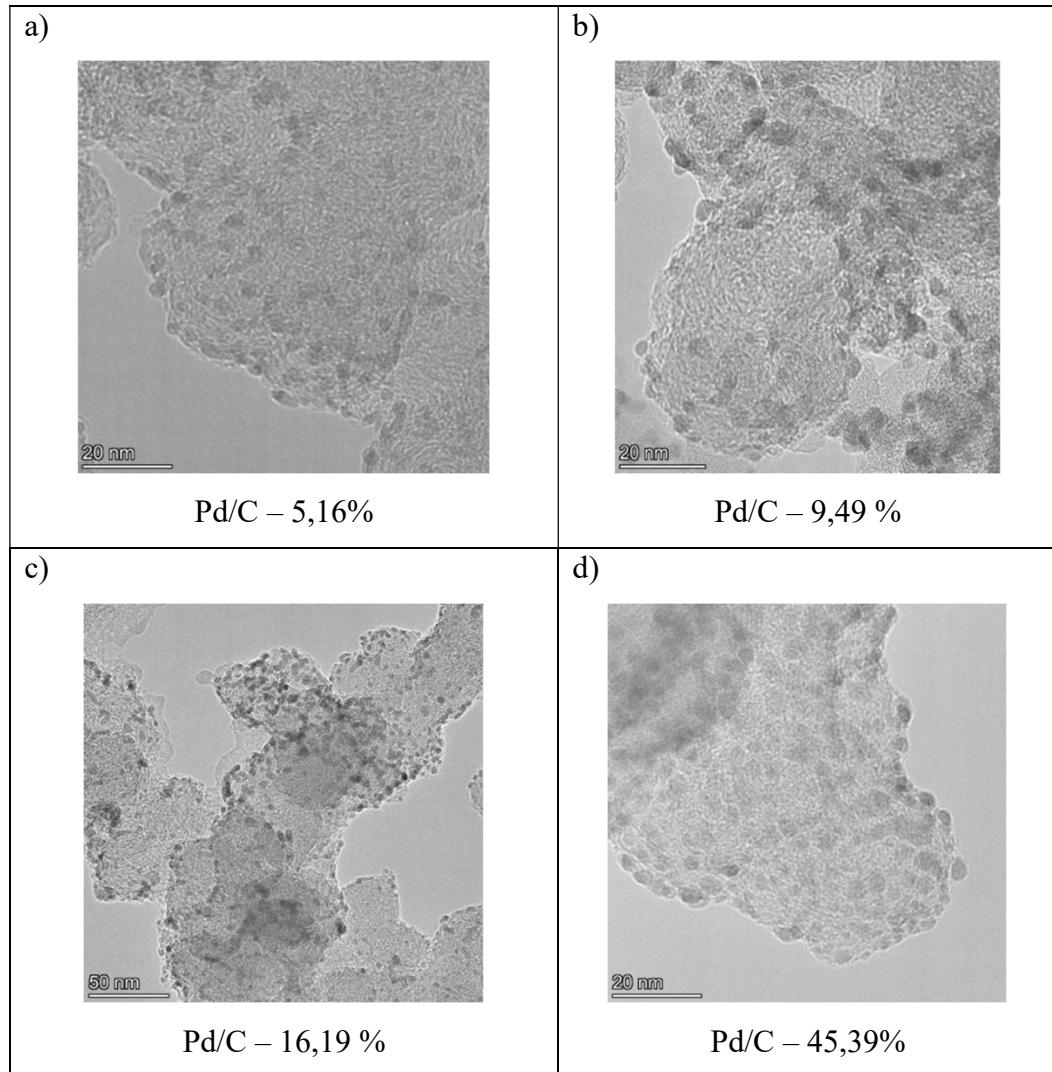
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Diversas imagens de MET foram obtidas para os materiais de Pd/C contendo diferentes frações mássicas. Algumas imagens representativas estão mostradas na Figura 5. Nas figuras observa-se que as partículas de Pd (manchas esféricas mais escuras) estão bem distribuídas sobre o substrato de carbono (manchas mais claras). Tomando-se o material com 5,16 % de Pd sobre carbono como exemplo, observam-se partículas de Pd com formato aproximadamente esférico com tamanho $< 5\text{nm}$. Com base nas imagens de microscopia obtidas para o material de Pd/C contendo 5% de metal, foi possível analisar as imagens com o auxílio do Software *Image J*, adicionando um filtro de cor *Color Transformer* para melhorar o contraste e realizar as medições das partículas – foram avaliadas 107 partículas - e obter um histograma do tamanho das partículas, conforme mostrado na Figura 31 do Anexo A.

Como pode ser observado, o histograma revela uma distribuição lognormal, com um tamanho de partícula de $2,9\text{ nm} \pm 0,4\text{ nm}$. À medida que se aumenta a quantidade de metal sobre carbono observa-se um maior recobrimento da superfície do carbono e a presença de aglomerados.

Figura 5- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os materiais Pd ancorado em Carbono contendo diferentes frações mássicas a)5,16%, b)9,49%, c)16,19% e d)45,39%



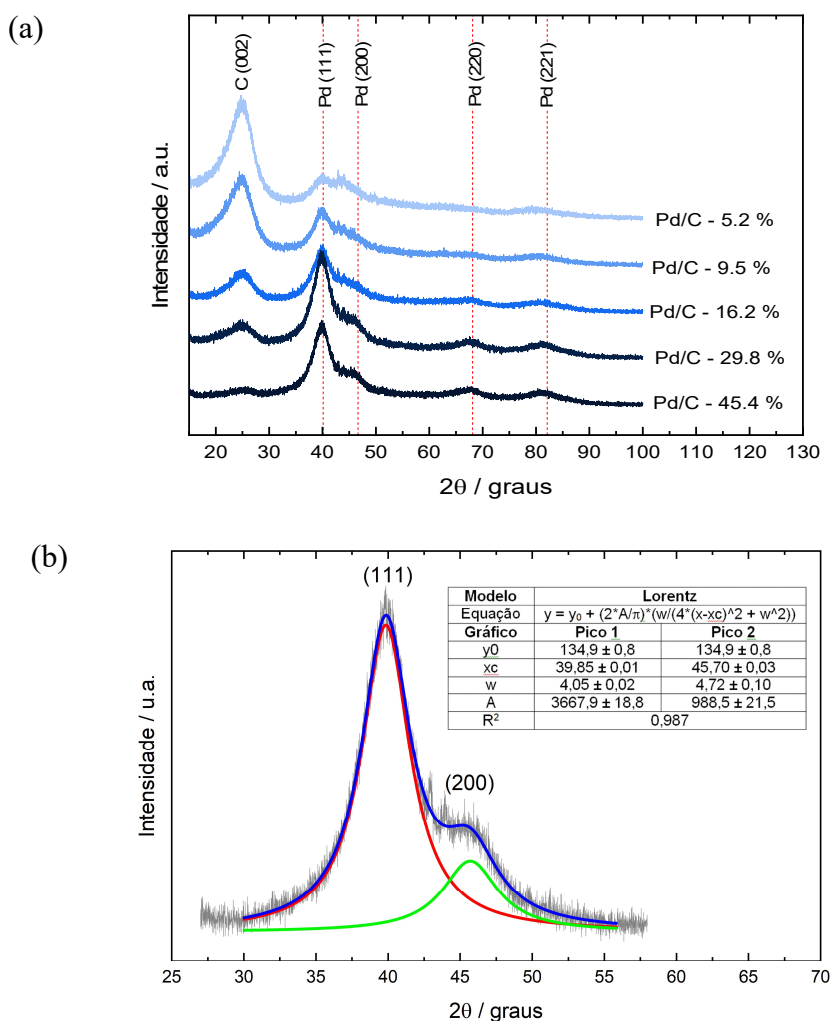
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras contendo diferentes frações mássicas de Pd em carbono estão mostradas na Figura 6a. De forma geral, é possível observar em todas as amostras, um pico em torno de $2\theta = 25$ graus devido ao plano (002) do carbono. Todos os demais picos são referentes à fase do Pd JCPDS 46-1043 (SANTOS; NAKAZATO; CIAPINA, 2021) , como indicado pelas linhas tracejadas em vermelho. Comparativamente,

observa-se que, à medida que o conteúdo de metal aumenta o pico referente ao carbono diminui, tornando os picos do Pd ficam mais evidentes. Devido ao pequeno tamanho das partículas (como verificado pelas imagens de MET), os picos da fase do Pd são bastante alargados, como esperado para materiais nanométricos; tal fato leva a uma sobreposição dos picos de difração referentes ao plano (111) e (200) nas amostras investigadas. Para o material com maior fração mássica de metal (45,4 % de Pd) foi realizado ajuste dos picos (111) e (200) por meio de funções lorentzianas com o intuito de se separar as contribuições de cada pico e se obter o parâmetro de rede (a_0) e o tamanho médio dos cristalitos (L), que serão apresentados e discutidos na sequência. Os resultados são mostrados na Figura 6b.

Figura 6 - (a) Difratomogramas de Raios X para as amostras de Pd/C contendo diferentes frações mássicas de metal sobre carbono; (b) Experimentos realizados com radiação Cu(K α) = 0,154056 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os dados obtidos do ajuste foi possível obter o valor do centro do pico (x_c) e a altura à meia altura (w , também conhecida pela sigla FWHM do inglês *Full Width Half Maximum*), a partir das quais se calcula o parâmetro de rede (a_0) e o tamanho médio dos cristalitos (L), a partir das equações (1a, b) e (2), respectivamente.

$$\lambda = 2d_{(hk)} \sin(\theta) \quad (1a)$$

$$a_0 = d_{(hkl)} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (1b)$$

$$L(nm) = \frac{K\lambda}{\beta_{Scherrer} \cos(\theta)}, \quad (2)$$

Na equação (2), $\beta_{Scherrer}$ é a largura do pico à meia altura (em radianos) excluindo-se o alargamento instrumental (descrito na seção Experimental).

Com base na lei de Bragg, (equação 1a) e da relação entre o parâmetro de rede e a distância interplanar para sistemas cúbicos (equação 1b), o valor encontrado para o parâmetro de rede foi de 0,39150 nm. Este valor é ligeiramente maior (+0,625 %) que o padrão de Pd (0,38907 nm) e pode estar relacionado à presença de impurezas intersticiais, como carbono e/ou hidrogênio oriundos do procedimento de síntese. (CIAPINA et al., 2021; BECK; ELLNER; MITTEMEIJER, 2001)

O tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer (equação 2) assumindo-se um fator de forma $K = 1$ foi de 2,3 nm (tanto pela aproximação de gaussianas quanto de lorentzianas), próximo ao observado pelas imagens de MET. No entanto, há muita discussão na literatura acerca do modo mais preciso para o cálculo do tamanho de cristalito, como revisado recentemente por S.A. Hassanzadeh-Tabrizi (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023) e o intuito no presente trabalho é somente a obtenção de um valor aproximado para este parâmetro.

4.4 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO PALÁDIO

O comportamento eletroquímico do paládio em um ensaio de voltametria cíclica em meio ácido (mostrado na Figura 7) pode ser dividido em 3 regiões principais relativos à diferentes processos interfaciais:

I. Região de hidrogênio: na varredura em sentido negativo de potenciais, observa-se, a partir de +0,1 V o incremento de correntes catódicas devido ao processo de formação de

hidrogênio adsorvido (H_{ad}), descrito pela reação (3a) e, em potenciais mais negativos, absorção de H (denotado por H_{ab}), de acordo com a reação (3b):



Na varredura em sentido positivo de potenciais, as correntes anódicas são decorrentes da dessorção de $H_{ad,ab}$ (adsorvido e também absorvido – reação 4a) bem como da oxidação de traços de H_2 formado (reação 4b). A magnitude das correntes de dessorção depende no limite inferior onde quanto mais negativo o potencial, maior as correntes anódicas de dessorção.



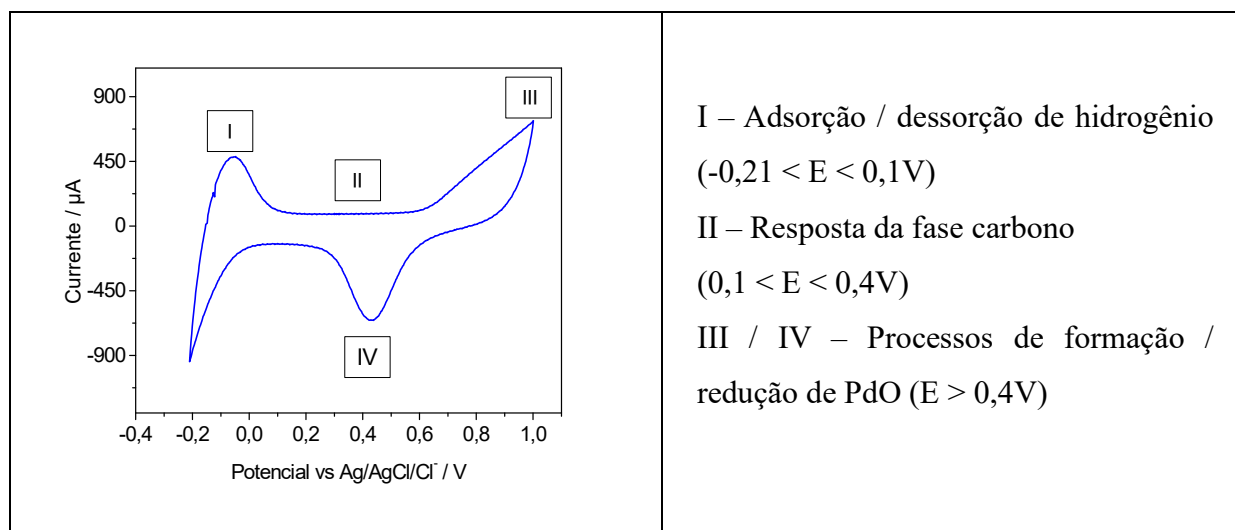
II. Região da “dupla camada elétrica”: neste intervalo de potenciais, entre aproximadamente +0,1 V e +0,5 V na varredura em sentido positivo e entre +0,1 V e + 0,3 V na varredura em sentido negativo e entre +0,1 V e + 0,5 V no sentido positivo, não há processos de transferência de carga (isto é, processos faradaicos) na interface eletrodo/solução; no entanto, a alteração do potencial ocasiona orientação em dipolos e uma reestruturação da região fronteira entre o eletrodo e solução.

III / IV. Região de formação/redução de óxido de paládio partindo-se de aproximadamente 0,5 V em sentido positivo observa-se um incremento das correntes do voltamograma devido à reação de formação de PdO, de acordo com a reação:



Na varredura em sentido negativo, partindo-se de 1,0 V, observa-se a formação de um pico de corrente catódica decorrente à redução de PdO regenerando sítios de Pd metálico (região IV). Para exemplificar, a Figura 7 mostra o comportamento de um eletrodo de Pd/C contendo uma fração mássica de 45,4% em massa sobre carbono.

Figura 7- Comportamento de um eletrodo de carbono vítreo contendo uma amostra de Pd/C com 45,4% em massa de metal.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com as informações apresentadas na Tabela 2, todos os experimentos eletroquímicos realizados neste trabalho podem ser divididos em 2 grupos: (I) estudos ciclo voltamétricos variando-se o potencial limite superior e (II) Estudos ciclo-voltamétricos variando-se o limite inferior de potencial. Assim sendo, a descrição dos resultados será feita em duas partes separadas.

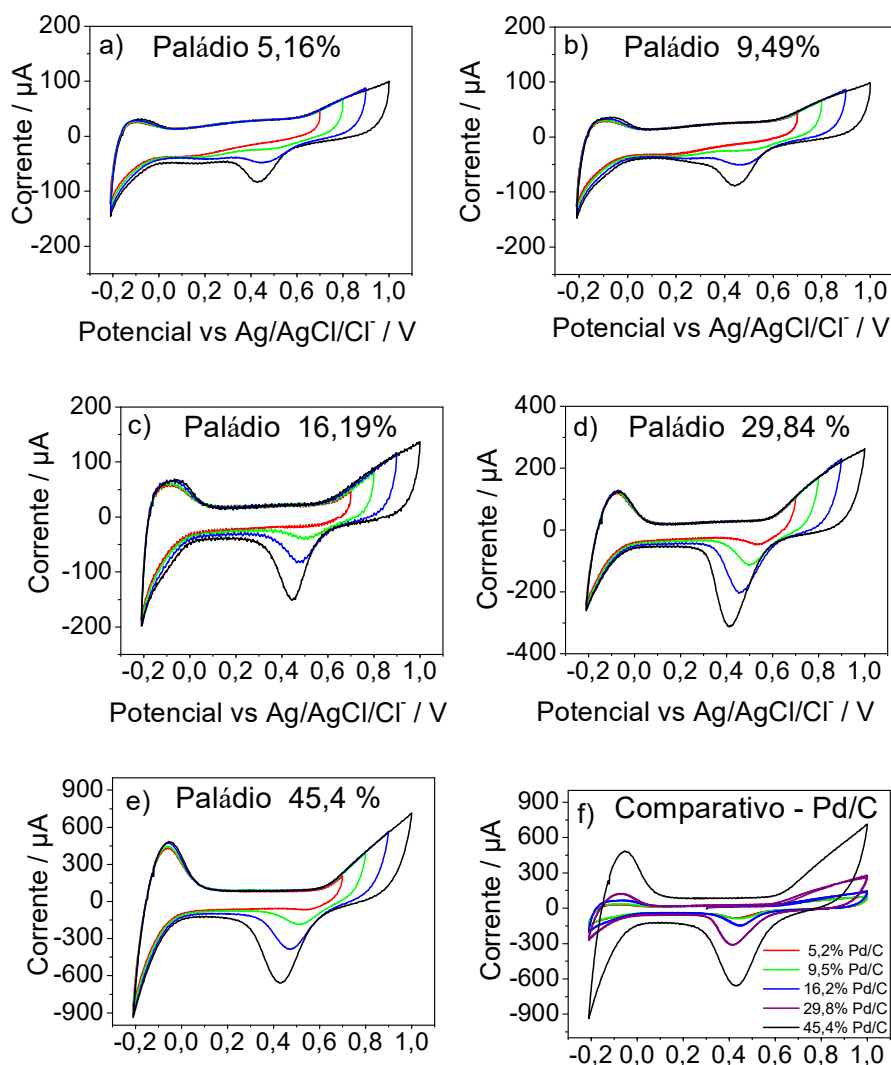
4.5 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS – PARTE I: ESTUDO DA VARIAÇÃO DO LIMITE SUPERIOR DO POTENCIAL

4.5.1 Pd/C – Voltamogramas Cíclicos – Variação do Limite Superior do Potencial

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais contendo 5,16%, 9,49%, 16,19%, 29,84%, 45,4% de Pd ancorado em carbono, são mostrados na Figura 8 para diferentes potenciais superiores (0,7 V; 0,8 V; 0,9 V e 1,0V) mantendo o potencial inicial fixo ($-0,21\text{V}$). Pode-se observar que à medida que a quantidade percentual de paládio é aumentada, conforme Figuras 8c e 8d, os processos relativos à adsorção e dessorção de hidrogênio, bem como formação / redução de óxido são muito mais evidentes, se comparadas com as Figuras 8a e 8b. As correntes da fase do carbono são responsáveis pela maior parte das correntes observadas para potenciais entre $+0,1$ e $+0,3\text{ V}$.

Na Figura 8 (f) observa-se um comparativo de todos os materiais: 5,16%, 9,49%, 16,19%, 29,84%, 45,4% de Pd /C, considerando potencial final de +1,0 V e potencial inicial de -0,21V, na qual fica evidente as diferenças entre os materiais. Para os perfis voltamétricos dos materiais com 29,84% (Figura 8d) e 45,4% (Figura 8e) de Pd ancorado em carbono, as correntes oriundas dos processos da fase do Pd estão bem mais evidentes e a determinação do início e fim de tais processos estão mais facilmente identificáveis.

Figura 8- Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrocatalisadores de Pd/C, contendo a)5,2%, b)9,49%, c)16,2%, d)29,8%, e)45,4% de Pd ancorado em carbono. Potencial final utilizado: de +0,70 V, +0,80 V, +0,90V, +1,00 V, e potencial inicial de -0,21V. Taxa de varredura 50 mV s^{-1} , em meio ácido H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , temperatura ambiente (22 °C). Figura 8f) Comparativo das 5 amostras de Pd ancorado em carbono, considerando Potencial final de +1,00V e potencial inicial de -0,21V.

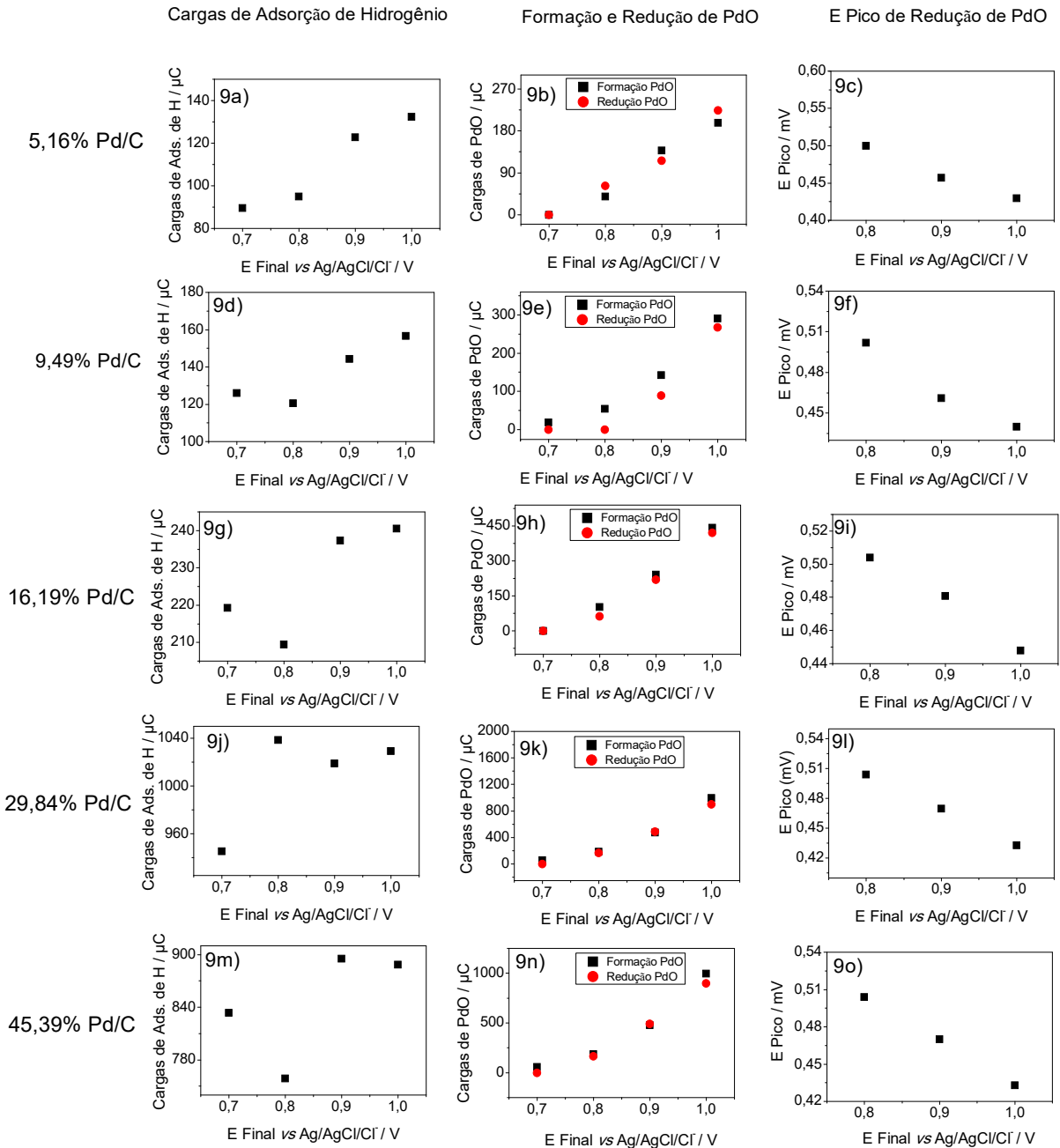


Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos voltamogramas cíclicos, foram calculadas as cargas relativas aos processos de adsorção de H (H_{ads}), cargas de formação e redução de PdO bem como o potencial de pico de redução de PdO, conforme Figura 9. Três características principais podem ser observadas em todos os materiais: (i) as correntes de adsorção de H são levemente incrementadas com o aumento do potencial final, conforme Figura 9a, que pode ser atribuído a um aumento na rugosidade devido a formação e redução de PdO na superfície; (ii) à medida que o potencial superior é aumentado, as correntes de formação de PdO ficam maiores (Figura 9b), se observa um aumento na definição de um pico catódico de redução de PdO, conforme Figura 9c; (iii) o potencial de pico de redução de PdO se desloca para a esquerda (menores valores de potenciais) à medida que o potencial final da varredura é aumentado. Tal fato é esperado, pois, em outras palavras, em geral, observa-se um aumento do sobrepotencial de redução de PdO à medida que mais óxido de paládio é formado, conforme mostrado na Figura 9c.

Nota-se que as cargas de formação de PdO são maiores que as cargas de redução, que pode ser devido a 3 hipóteses: (i) formação de PdO irreversível, ou seja, o PdO formado não é reduzido na voltametria cíclica (pode ser um efeito da velocidade de varredura); (ii) Carga de formação de PdO considerada também está contando com a carga relativa a dissolução de Pd ($Pd \rightarrow Pd^{+2} + 2e^-$); (iii) dificuldade de acessar a região do voltamograma para contabilizar a “real” área do voltamograma, pela dificuldade de estabelecer o início e o fim dos processos.

Figura 9 – Gráficos referente as amostras de: (a, b, c) 5,16%; (d, e, f) 9,49%; (g, h, i) 16,2%; (j, k, l) 29,8 e (m, n, o) 45,4% de Pd ancorado em carbono: Carga do hidrogênio adsorvido em função do potencial final; Carga da formação e redução de óxido de paládio em função do potencial final e Potencial de Pico de Redução de óxido de paládio em função do potencial



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.2 Análise comparativa dos resultados encontrados

Uma análise comparativa quantitativa entre os eletrocatalisadores de Pd/C contendo diferentes frações mássicas requer a normalização das correntes elétricas obtidas (e consequentemente, das cargas envolvidas nos processos) pela área ativa do eletrodo. Esta, por sua vez, pode ser determinada por métodos “*ex situ*”, isto é, fora do ambiente eletroquímico ou por métodos “*in situ*”, ou seja, em ambiente eletroquímico.

Na área de eletrocatalise, a área efetivamente exposta ao eletrólito é usualmente denominada “área eletroquimicamente ativa” e é esta área que é responsável pela resposta eletroquímica observada nas diversas curvas de corrente-potencial apresentadas neste trabalho. Faz-se, portanto, imprescindível a utilização de algum método para a normalização das correntes e das cargas observadas.

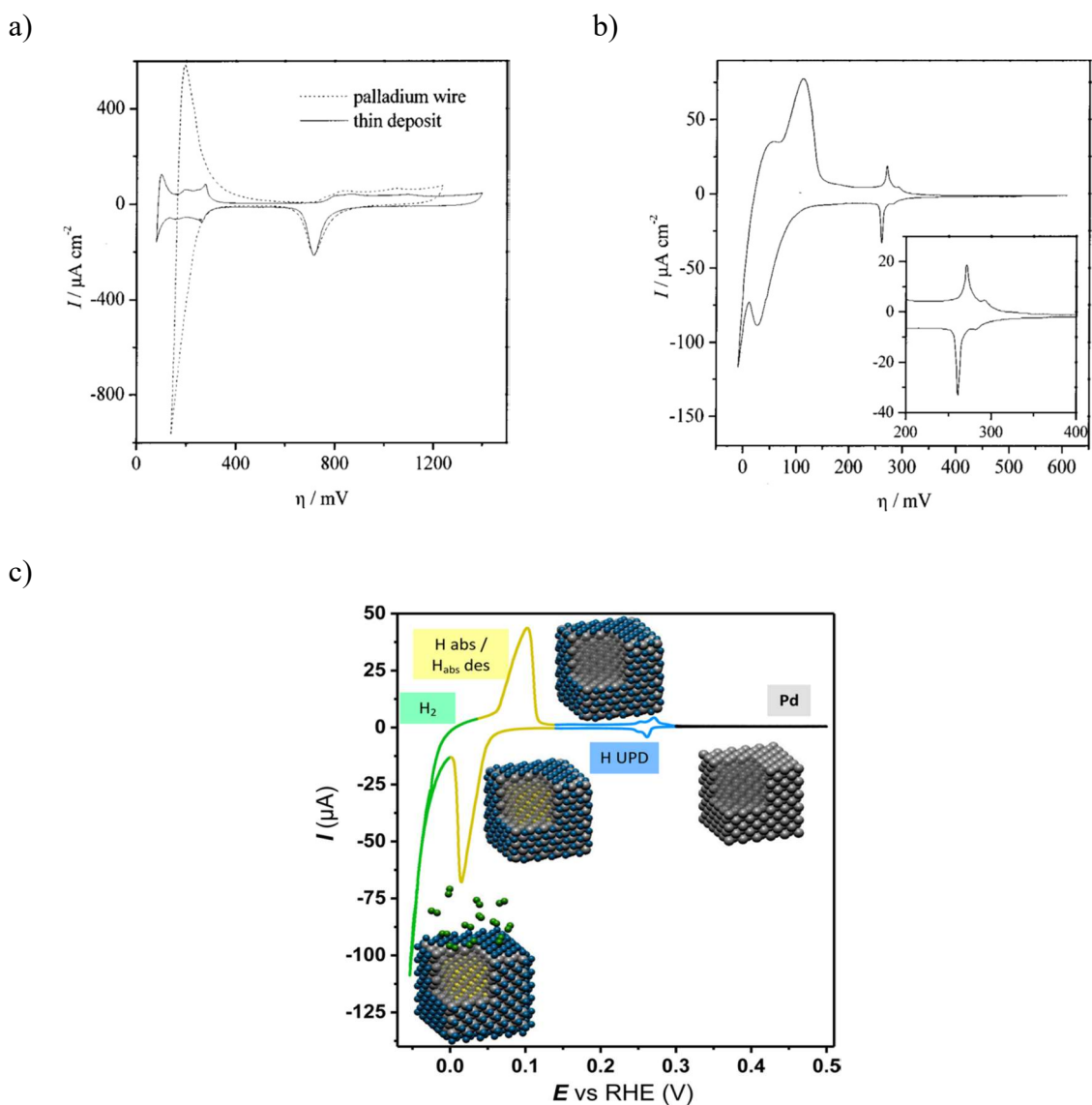
Dentre diversas possibilidades, as cargas obtidas na região de adsorção de hidrogênio (H_{ad}) podem ser utilizadas para se acessar a área ativa dos eletrodos. Conforme já descrito anteriormente, a determinação da carga (Q) envolvida no processo H_{upd} em um experimento CV é encontrada pela integração da curva corrente-potencial e depois pela divisão do valor calculado pela velocidade de varredura. Considerando-se que a interface eletrodo/eletrólito também se comporta como um capacitor, a chamada “corrente de carga de camada dupla” deve ser devidamente contabilizada (subtraída). Tradicionalmente, isto é feito assumindo uma linha reta como linha de base em toda a janela potencial de interesse. Com base no valor de carga encontrado, faz-se uma correlação com o valor de carga necessário para se completar uma monocamada de H_{ad} , no caso $205 \mu C cm^{-2}$. Este método tem sido amplamente utilizado para eletrodos à base de platina e, mais recentemente, para eletrodos à base de Pd (ZALINEEVA et al., 2015)

No caso do Pd, inicialmente acreditava-se que o método de determinação da área ativa pela carga de H_{ad} não era adequado visto que em eletrodos massivos (macroscópicos), as correntes relativas de processos de adsorção se sobrepunham à corrente relativas à absorção e depois ao desprendimento de H_2 . No entanto, o comportamento de eletrodos de Pd na forma de filmes finos (Figura 10 a,b) e depois na escala nanométrica (Figura 10c) mostraram que os processos de adsorção e absorção de H no Pd ocorrem em diferentes regiões de potencial.

Assim, tendo como base as conclusões de Zalineeva et al. (2015), de que para nanopartículas de Pd o método de normalização pela adsorção de H poderia ser empregado e em artigos recentes de pesquisadores de grande renome internacional na área de eletrocatalise,

neste trabalho também foi utilizado para os materiais de Pd/C contendo diferentes frações mássicas.

Figura 10 - (a) Voltamograma cíclico obtido para um fio de Pd com 0,5 cm de diâmetro (eletrodo massivo) e um filme fino de Pd (200 nm) depositado sobre Au (condições: H_2SO_4 0,1 M; 50 mV s^{-1}). (b) Voltamograma cíclico de um filme fino de Pd com 10 monocamadas depositado sobre ouro monocristalino (Au(111)) em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} ; 50 mV s^{-1} , 5 mV s^{-1} – Detalhe: picos de adsorção de Hidrogênio. Resultados de C. Gabrielli et al, 2004. (c) Voltamograma cíclico de nanopartículas de Pd em 0,5 M H_2SO_4 obtido com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}). Resultados de Zalineeva et al, 2015



Fonte: Gabrielli et al, 2004; Zalineeva et al, 2015

4.5.3 Processos de adsorção e dessorção de hidrogênio

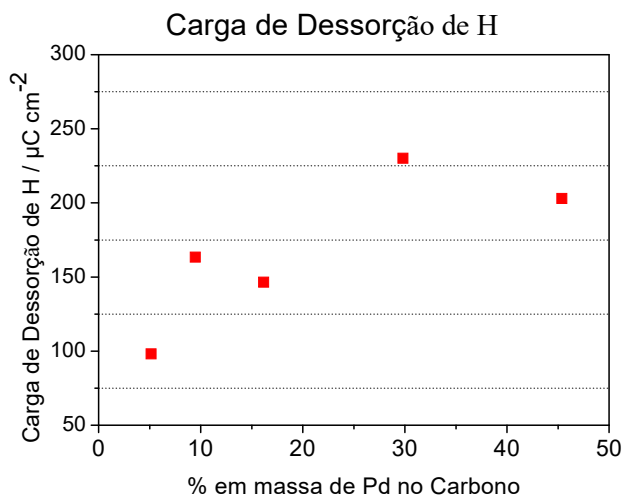
Partindo-se do princípio de que em todas as amostras as partículas de Pd são provenientes da mesma síntese, o comportamento eletroquímico dos catalisadores de Pd/C contendo diferentes frações mássicas podem ser interpretados partindo-se de duas hipóteses:

Hipótese 1: Como se trata de partículas idênticas (provenientes da mesma síntese), as cargas normalizadas dos processos de dessorção de H, formação e redução de PdO, bem como o potencial de pico de redução de PdO seriam invariantes com o teor de paládio; neste caso, caso haja alteração nos valores observados pode-se atribuir à uma dificuldade intrínseca em se determinar as cargas volumétricas referentes aos processos na fase do paládio mesmo descontando-se as correntes oriundas da fase do carbono;

Hipótese 2: Com o aumento da quantidade de Pd ancorado sobre carbono, espera-se uma diminuição da distância entre as partículas bem como processos de aglomeração, permitindo-se algum tipo de interação entre as partículas de Pd que, por consequência, pode alterar as cargas dos processos interfaciais envolvidos.

Na Figura 11, ao compararmos os resultados normalizados encontrados em relação aos valores de dessorção de hidrogênio pela % de Pd ancorado em Carbono, observa-se que há um aumento nas cargas normalizadas com o teor de Pd ancorado no material, atingindo valores próximos à formação de uma monocamada de Hidrogênio absorvido ($205 \mu\text{C cm}^{-2}$)

Figura 11 - Gráfico com os valores de Dessorção de Hidrogênio pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 9,5%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando potencial final de 0,9 V, a 50 mVs^{-1}



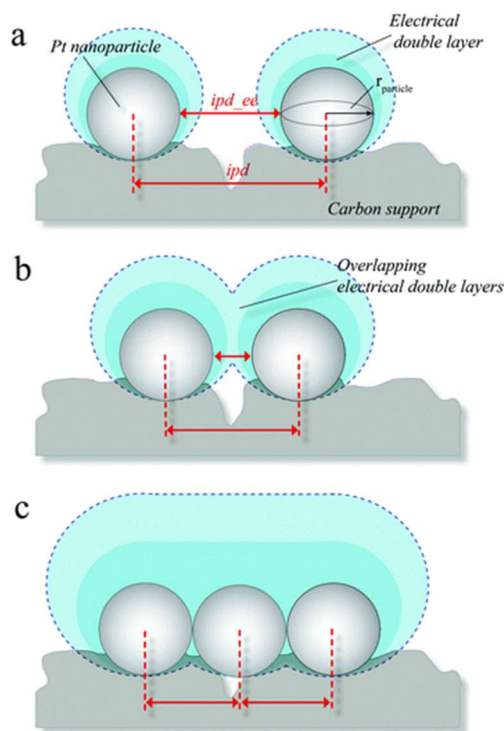
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para explicar este aumento em relação ao teor de Pd, pode-se elencar algumas hipóteses:

(1) dificuldade em acessar a região de dessorção de hidrogênio devido as correntes capacitivas do carbono; este efeito acarretaria uma estima da carga de H_{des} menor que a “real”.

(2) Diminuição da distância interparticular com o aumento da % de paládio ancorado em Carbono, também podendo ocorrer aglomeração de nanopartículas de Pd, formando estruturas multicamadas (SPEDER et al., 2015). Estudos realizados mostram que quanto menor a distância de separação entre as nanopartículas, maior a sobreposição de dupla camada eletroquímica (SPEDER et al., 2015). Para grandes distâncias interpartículas, não há sobreposição no EDL, mas conforme visto na Figura 12, se a distância interpartícula diminui, a sobreposição EDL aumenta.

Figura 12 - Ilustração da Dupla Camada elétrica (EDL do inglês *Electrical Double Layer*) para várias distâncias de separação das nanopartículas de platina

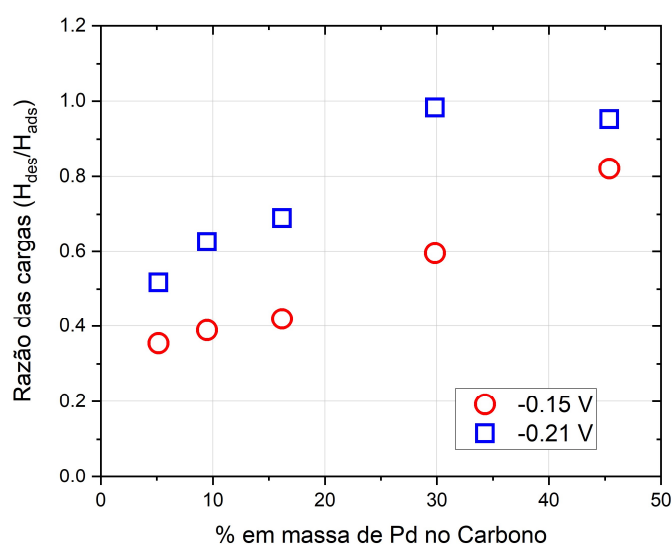


Fonte: Speder et al. (2015).

Para determinar quais das 2 hipóteses acima seria a responsável pelo comportamento observado, foi realizado um cálculo razão das cargas de dessorção de H com as cargas de adsorção de H (H_{des}/H_{ad}) em função da carga metálica, mostrado na Figura 13. Observa-se que à medida que se aumenta a fração mássica de Pd, a razão se aproxima de 1,00, ou seja, as cargas de dessorção são iguais às de adsorção. Para materiais contendo pouco Pd (por

exemplo, 5,16 %), as cargas de dessorção são apenas ~ 40 % dos valores obtidos para as cargas de adsorção.

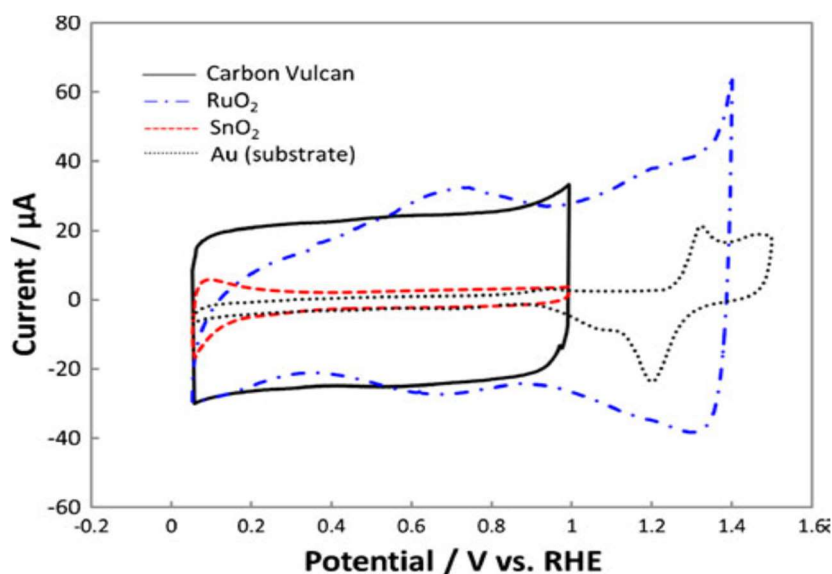
Figura 13 - Gráfico com o cálculo da razão das cargas de dessorção e adsorção de Hidrogênio, em função da fração mássica para E final de 0,9 V e potenciais inferiores de -0.15 V e -0.21V.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa diferença nas cargas de adsorção de dessorção, principalmente para os materiais com baixo teor de Pd em C podem ser consideradas como um indicativo que, embora as correntes pseudocapacitivas do carbono possam dificultar a determinação das cargas envolvidas, o processo de adsorção é claramente bem definido, ao passo que para a dessorção, cargas menores são observadas. É importante ressaltar que o voltamograma de carbono em meio ácido mostra um comportamento majoritariamente capacitivo e correntes similares na porção anódica e catódica do voltamograma, conforme Figura 14, extraída de Ciapina *et al.*, 2018.

Figura 14 - Voltamograma de Carbono em meio ácido



Fonte: Ciapina e Ticianelli (2011).

Ressalta-se que a diferença na razão de carga de H_{des} e H_{ad} é um fato experimental que não depende de nenhum procedimento de normalização da área superficial e da origem do H, ou seja, se o H é adsorvido ou absorvido pelas partículas de Pd, desde que o processo seja considerado reversível (ZALINEEVA et al., 2015). Além disso, avaliando visualmente os voltamogramas cíclicos da literatura, é possível observar que diversos CVs à base de Pd ou Pt suportados em carbono, WO_3 e TiO_2 também exibem quantidades distintas de cargas relacionadas à adsorção e dessorção de H (Gebauer, et al. 2016). Os CVs do Pt/ TiO_2 preparado relatados por STÜHMEIER et al., 2019, que mostrou claramente uma enorme diferença nas cargas de adsorção e dessorção de H.

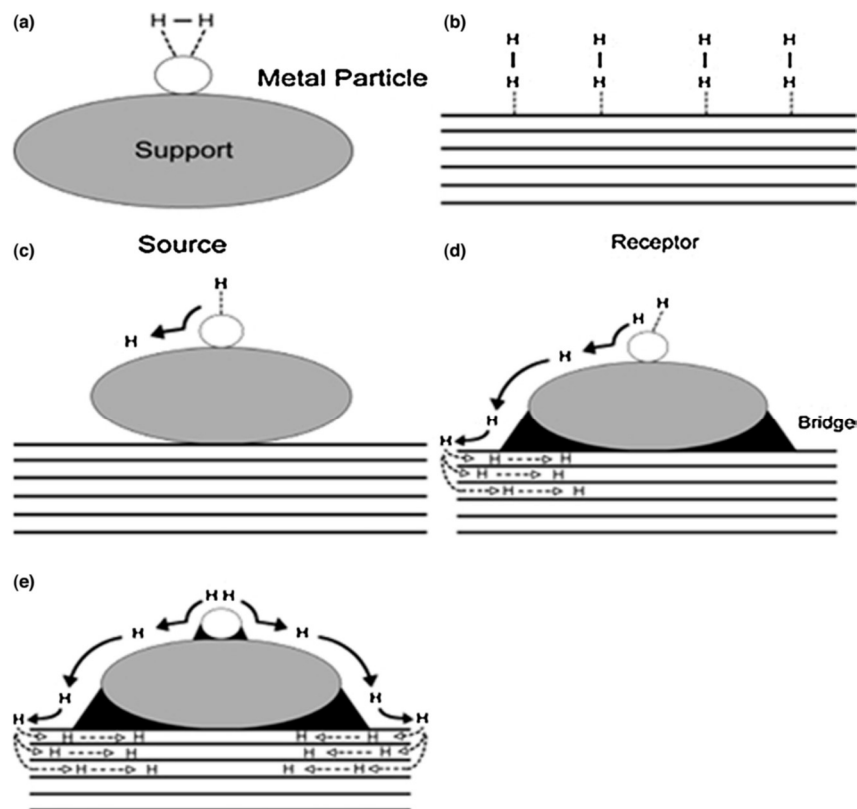
A diferença de cargas dos processos de adsorção e dessorção poderiam ser explicadas considerando a hipótese (2), ou seja, o aumento da distância interparticular com a porcentagem de Pd, somando-se ao fato de que o hidrogênio adsorvido na fase do Pd poderia apresentar um processo conhecido como *spillover*, em que a espécie se difunde da fase metálica (rica em H_{ad}) até a fase suporte de carbono (pobre em H_{ad}), onde pode ficar armazenado entre as lamelas da fase grafítica (como já descrito por Konda e Chen (2016) e que está esquematicamente mostrado na Figura 15 a seguir) ou ainda formando ligações C-H preferencialmente em defeitos e grupos contendo oxigênio na superfície do carbono.

O processo do *spillover*, segundo Konda e Chen (2016), surgiu como uma das técnicas mais promissoras para a obtenção de armazenamento de hidrogênio de alta densidade em

condições próximas ao ambiente. *Spillover* é definido como um mecanismo de transporte de espécies ativas que adsorviram ou se formaram numa primeira superfície, migraram para outra superfície que nas mesmas condições.

Assim sendo, neste trabalho é proposto que o aumento da distância interparticular em baixas cargas metálicas de Pd sobre C favorece o processo de *spillover* de H_{ad} para a fase do carbono; em contraste, à medida que se aumenta a carga metálica, diminui-se a distância entre as partículas e o H_{ad} (que a princípio iria para a fase carbono) é influenciado pelo acoplamento da dupla camada elétrica existente em partículas próximas, sofrendo uma diminuição em sua mobilidade e/ou poderia ser novamente adsorvido sobre outras partículas de Pd adjacente (sem transferência de carga pois já se encontra na forma neutra, H_{ad}).

Figura 15 - Esquema do processo de Formação – Spillover

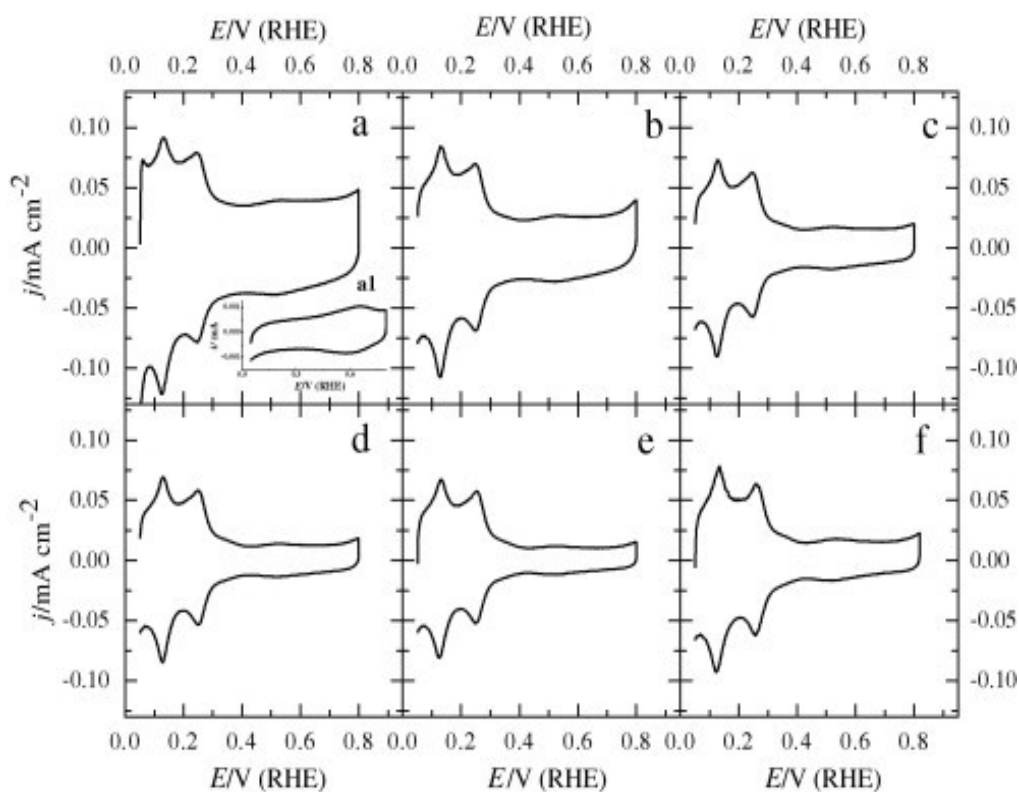


Fonte: Konda e Chen (2016).

A dependência do efeito de *spillover* em função da quantidade de Pd ancorado sobre carbono pode ser mais geral e ocorrer com outros metais ancorados em carbono. Em um trabalho sobre efeitos de aglomeração de partículas de Pt ancoradas em carbono sobre a

oxidação eletroquímica de monóxido de carbono (CO), Ana Lopez-Cudero *et al.* (2010) prepararam diferentes eletrocatalisadores de Pt/C contendo diferentes cargas metálicas (de 10 a 50 %). Embora os autores não tenham feito uma análise das cargas de adsorção de dessorção de hidrogênio (pois os estudos foram voltados para a oxidação de CO), foram apresentados os voltamogramas cíclicos dos materiais em meio ácido, mostrados na Figura 16.

Figura 16 - Voltametria Cíclica: (a) Pt (10%) C vulcan; (a) carbono vítreo; (b) Pt(20%)C vulcan; (c) Pt(30%)C vulcan; (d) Pt(40%)C vulcan; (e) Pt(50%)C vulcan; e (f) Nanopartículas de Pt não suportadas. Teste realizado com H_2SO_4 , 0,5 M, velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}



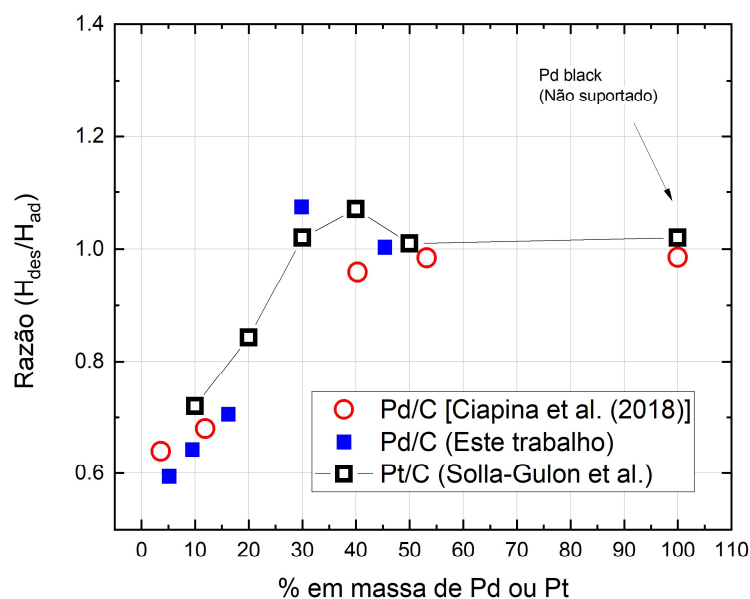
Fonte: López-Cudero *et al* (2010).

Com o auxílio da ferramenta “*Digitizer*” do programa OriginLab (versão 2023b) os voltamogramas cíclicos (50 mV/s) foram digitalizados e as cargas dos processos de H calculadas. Assim, também foi possível obtermos a razão entre as cargas de dessorção e adsorção de H ($H_{\text{des}}/H_{\text{ad}}$) em função da carga metálica. Os resultados apresentados na Figura 17 mostram a mesma tendência obtida para os materiais estudados na presente dissertação, indicando que o efeito de *spillover* também estaria ocorrendo em materiais de Pt. Na mesma

figura também é mostrada os resultados de Ciapina *et al.* (2018) para materiais de Pd/C (tamanho médio de partícula em torno de 8 nm) preparados por outro processo de síntese.

Assim, as evidências sugerem fortemente que o efeito de *spillover* de H do metal para a fase de carbono ocorre tanto em materiais à base de Pd com materiais a base de Pt.

Figura 17 - Gráfico da razão entre as cargas de dessorção e adsorção de H (H_{des}/H_{ad}) em função da carga metálica, comparando os valores de Pd/C do trabalho publicado por Ciapina *et al.* (2018), com o Pd/C deste trabalho e a platina (Pt/C) de (LÓPEZ-CUDERO *et al.*, 2010)



Fonte: Elaborado pelo autor.

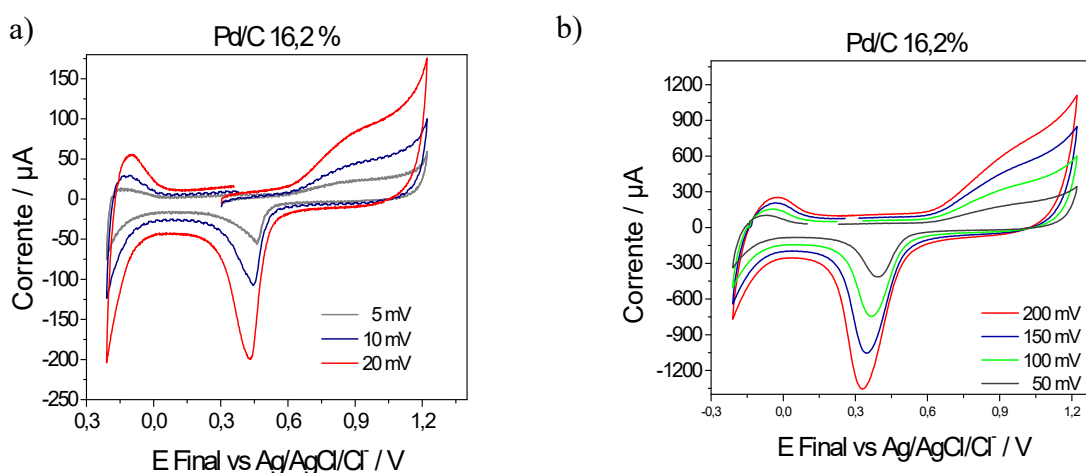
4.5.4 Estudos por voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura

Para avaliar de forma mais profunda o comportamento do *spillover*, foram realizados estudos por voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura, mostradas para os catalisadores contendo 16,2% (Figura 18 a) e b) e 45,4% (Figura 19 a) e b) em massa de Pd sobre carbono.

Uma vez que o processo de difusão superficial do H_{ad} (*spillover*) é dependente do tempo, a alteração da velocidade de varredura deve influenciar a quantidade de H_{des} detectado pelas correntes anódicas e, portanto, na razão H_{des}/H_{ad} . Em princípio, velocidades mais lentas permitiriam que mais H_{ad} sofresse *spillover* para o carbono e diminuiria as correntes anódicas (diminuindo o H_{des}/H_{ad}); por outro lado, usando-se velocidades de varredura mais elevadas

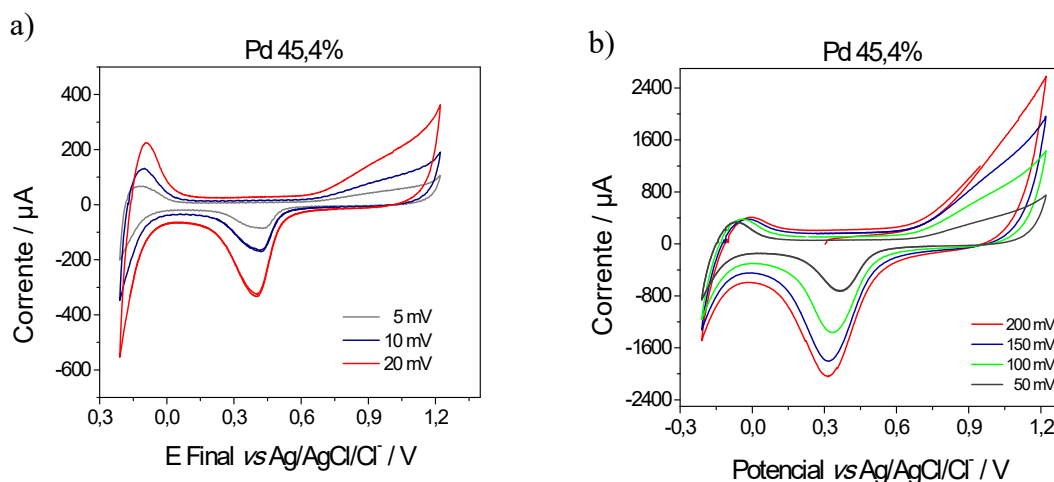
poderíamos “capturar” as correntes de dessorção de H antes do processo de *spillover* ocorrer. Assim sendo, foram realizados experimentos de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para os materiais contendo 16,2 % de Pd e 45,4 % de Pd sobre carbono, mostrado nas Figuras 18 e 19.

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrocatalisadores de Pd/C, contendo 16,2% de Pd ancorado em carbono. Potenciais utilizados: inicial -0,21V e final 1,22 V, em meio ácido H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹, temperatura ambiente 22 °C). Velocidades de varredura: 5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹, 20 mV s⁻¹ e b) 50 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹, 150 mV s⁻¹, 200 mV s⁻¹



Fonte: Elaborado pelo autor.

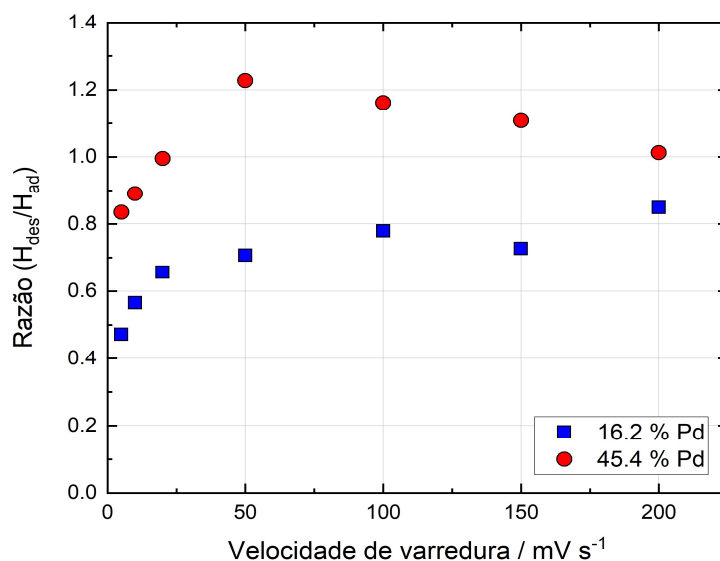
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrocatalisadores de Pd/C, contendo 45,4% de Pd ancorado em carbono. Potenciais utilizados: inicial -0,21V e final 1,22 V, em meio ácido H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹, temperatura ambiente 22 °C. a) Velocidades de varredura: 5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹, 20 mV s⁻¹ e b) 50 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹, 150 mV s⁻¹, 200 mV s⁻¹



Fonte: Elaborado pelo autor.

De fato, taxas de varredura mais baixas diminuem o (H_{des}/H_{ad}), o que significa que uma quantidade maior de H se difunde em direção à fase de carbono; uma taxa de varredura mais alta aumenta o (H_{des}/H_{ad}), conforme Figura 20. O material apresentando um teor maior de Pd sobre carbono (45,4% em massa) apresentou valores mais elevados de H_{des}/H_{ad} em todo o intervalo de varredura, como esperado a partir dos valores da Figura 17 apresentada anteriormente; além disso, foram observados valores de H_{des}/H_{ad} maiores que 1 o que poderia indicar a presença de uma quantidade de carga elétrica adicional (provavelmente oriunda da oxidação de traços de H_2 formado na varredura em sentido catódico). Aqui salienta-se que as quantidades de H_{ad} nos dois materiais são iguais nessa velocidade de varredura de 50 mV/s (dadas os erros experimentais), como será discutido a seguir e, desta forma, qualquer variação na razão H_{des}/H_{ad} reflete alteração na carga de H desorvida.

Figura 20 - Valores das cargas de dessorção de H / adsorção de H, pela velocidade de varredura 5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹, 20 mV s⁻¹ e b) 50 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹, 150 mV s⁻¹, 200 mV s⁻¹



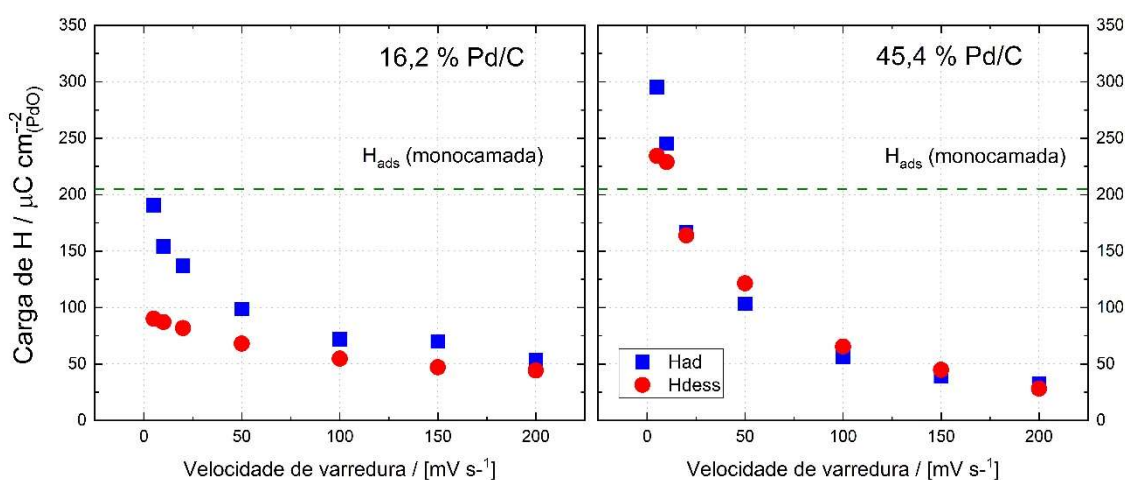
Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando-se que a completa formação de uma monocamada de PdO sobre eletrocatalisadores de Pd/C é realizada em potencial final de 1,22 V (ALVARENGA *et al.*, 2017), a área ativa dos eletrodos foi calculada a partir da carga da redução de PdO assumindo-se o valor normalmente empregado de 424 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Assim, a área ativa para os eletrodos de 16.2 % Pd/C e 45.4% de Pd/C foram calculadas e as cargas normalizadas de adsorção e dessorção de H foram encontradas em função da velocidade de varredura, como mostrado na

Figura 21. A primeira informação importante é que a carga de H (tanto a de adsorção quanto a de dessorção) é dependente da velocidade de varredura: à medida que se diminui a velocidade de varredura aumenta-se as cargas de H_{ad} e H_{des} . Este resultado está em concordância com resultados publicados na literatura acerca do armazenamento de H em materiais carbonáceos modificados com paládio (CHEN et al., 2013; GRDEŇ et al., 2008).

A segunda informação relevante é que em uma velocidade de varredura de 50 mV/s, os valores das cargas de H são semelhantes para os 2 eletrodos e ficam próximas de $100 \mu\text{C cm}^{-2}$. Este fato indica que para um potencial inferior de $-0,21 \text{ V}$ observa-se a formação de cerca de $\frac{1}{2}$ monocamada de H_{ad} . Este fato pode ter ao menos quatro implicações muito importantes: (i) visto que as cargas de H_{ad} são semelhantes entre os dois materiais a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, pode-se fazer análises comparativas entre eles usando o processo de normalização por H_{ad} (anteriormente efetuado neste trabalho, Figura 11); (ii) O fator de normalização para eletrodos de Pd suportados em carbono devem ser corrigido, isto é, ao invés de $205 \mu\text{C cm}^{-2}$ (referente à uma monocamada), algo em torno de $100 \mu\text{C cm}^{-2}$ devem ser utilizados (referente à $\frac{1}{2}$ monocamada); (iii) Conforme Figura 21, em eletrocatalisadores suportados de Pd/C, a completa adsorção de uma monocamada de H é obtida somente em baixas velocidades de varredura; (iv): materiais com teor de Pd maior tende a formar uma quantidade maior de H_{ad} em baixas velocidades de varredura.

Figura 21 - Gráfico da área ativa para os eletrodos de 16.2 % Pd/C e 45.4% de Pd/C das cargas de dessorção de H / adsorção de H ($\mu\text{C cm}^{-2}$), pela velocidade de varredura 5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹, 20 mV s⁻¹ e b) 50 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹, 150 mV s⁻¹, 200 mV s⁻¹

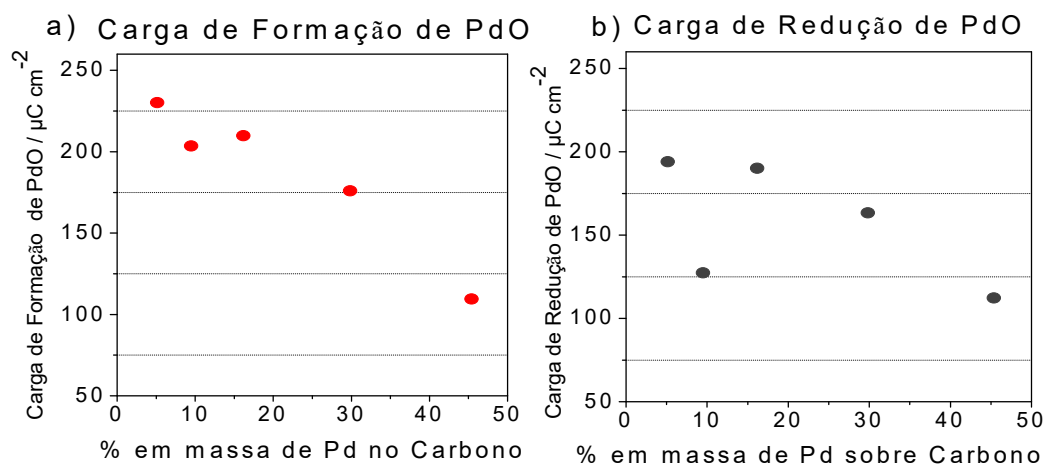


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.5 Processos de Formação e Redução de óxido de paládio

Utilizando-se os voltamogramas cíclicos obtidos à 50 mV/s e com um intervalo de de $-0,21$ V até $+0,9$ V, foram obtidas as cargas de formação de PdO bem como de redução de PdO. Os valores das cargas foram normalizados pela área ativa obtida pela integração da região de hidrogênio considerando-se o fator usual de $205 \mu\text{C cm}^{-2}$. O resultado das cargas normalizadas para os diferentes materiais é mostrado na Fig. 22. Os processos de formação e de redução de PdO diminuem em magnitude com o aumento da carga de Pd sobre carbono, como mostra a Figura 22 para os valores das cargas obtidas pelos voltamogramas com potencial final de 0,9 V.

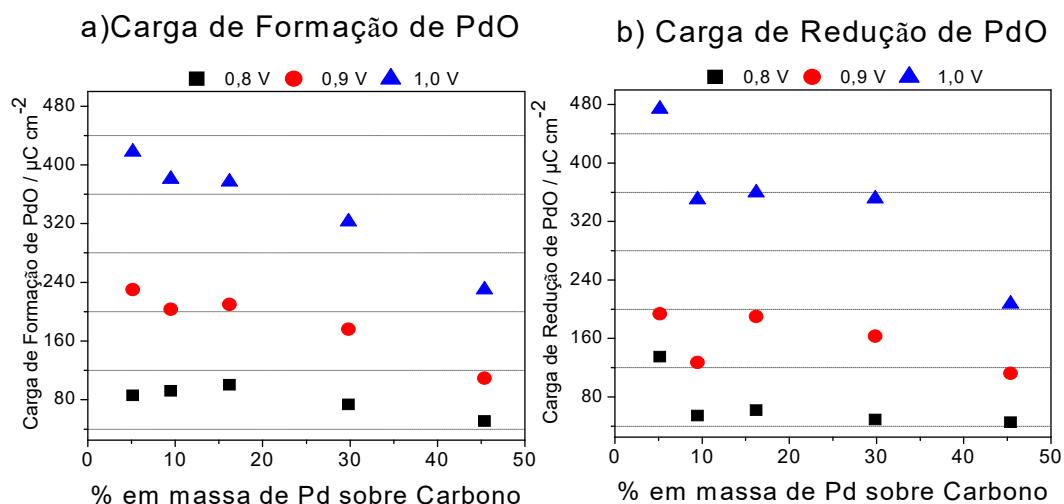
Figura 22-- (a) Gráfico com os valores de Formação de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 0,9 V; (b) Gráfico com os valores de Redução de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 0,9 V



Fonte: Elaborado pelo autor.

Análise em outros potenciais finais seguem a mesma tendência, como mostra a Figura 23 (a) e (b), na carga de formação de PdO pela % de paládio e na redução de PdO.

Figura 23 - (a) Gráfico com os valores da carga de Formação de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 0,8 V, 0,9 V e 1,0 V; (b) Gráfico com os valores da carga de Redução de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 0,8 V, 0,9 V e 1,0 V.

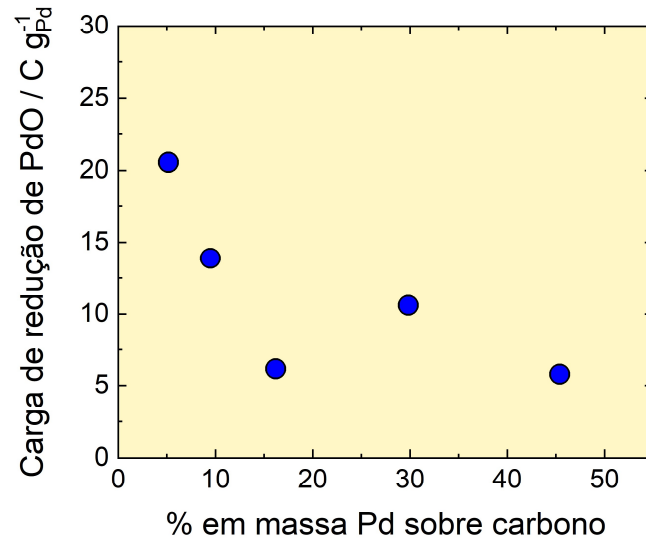


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados das cargas de redução normalizadas sugerem que o aumento da carga metálica faz com que menos PdO seja formado e, portanto, reduzido na superfície (por cm^2) em eletrocatalisadores de Pd/C. Este resultado pode ter uma grande influência sobre diversas reações eletroquímicas de grande interesse no âmbito da conversão eletroquímica de energia pois a quantidade de PdO pode influenciar a cinética das reações. Esse efeito já foi demonstrado por Ciapina *et al.* (2018), para o caso da oxidação de etanol sobre Pd/C: embora a reação necessite de espécies oxidadas superficiais para ser realizada, o aumento de PdO atua como um veneno catalítico, bloqueando sítios ativos para a adsorção de etanol e sua posterior oxidação.

Caso seja feita uma normalização das cargas obtidas nos voltamogramas cíclicos, pela massa de Pd no eletrodo, o mesmo comportamento da redução da carga de PdO em função do percentual de Pd ancorado sobre carbono pode ser observado na Figura 24. Este fato sugere uma diminuição da formação de PdO com o aumento da fração mássica de Pd, o que pode estar relacionado à efeitos da diminuição da distância interparticular e uma diminuição da área ativa devido à efeitos de aglomeração de partículas.

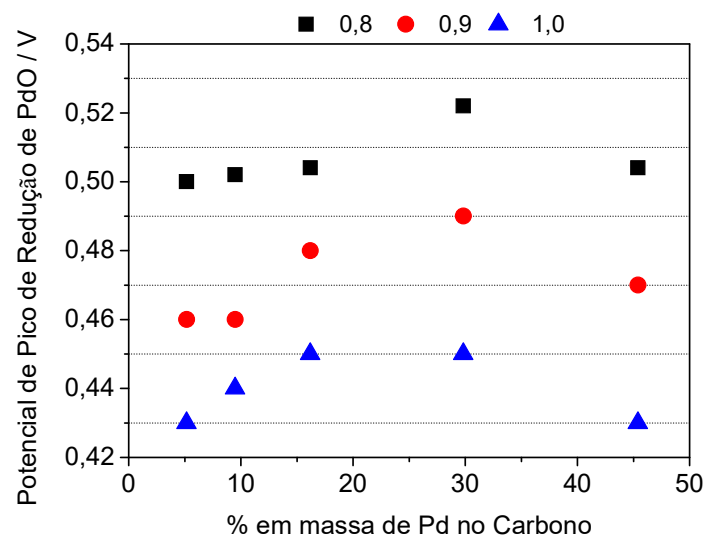
Figura 24 - Gráfico com os valores da carga de de Redução de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 0,9 V.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro importante resultado que pode ser obtido nos voltamogramas cíclicos é o potencial de pico de redução de PdO, pois nos fornece uma ideia dos sobrepotenciais necessários para a redução da camada de óxido. Os valores obtidos para os diferentes materiais são mostrados na Figura 25.

Figura 25 - Gráfico com os valores do Pico de Redução de PdO pela % de Pd /C nas porcentagens de 5,2%, 9,5%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %, considerando E final de 1,0 V.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores do pico de redução de PdO também se mostraram dependentes da carga metálica. De forma análoga para todos os potenciais finais mostrados na Figura 25 (*i.e.*, +0,8, +0,9 e +1,0 V) observa-se um ligeiro aumento do potencial de pico de redução de PdO com a carga metálica e depois uma queda, definindo um comportamento parabólico invertido. Para potencial final de até 1,0 V a diferença é de cerca de 20 mV entre os extremos encontrados; para o potencial final de 0,9 V, a diferença é de cerca de 30 mV, enquanto para 0,8 V como potencial final, a diferença chega a 22 mV. Entretanto, nesse último caso (potencial final de 0,8 V), a determinação do potencial de pico às vezes é dificultada pela pouca definição do pico. No entanto, ressalta-se que tais diferenças são significativas, haja vista que se utilizou o mesmo eletrodo de referência em todas as medidas e a mesma geometria da célula eletroquímica. Assim, parece haver também um efeito da carga metálica.

4.6 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS – PARTE II: ESTUDO DA VARIAÇÃO DO LIMITE INFERIOR DO POTENCIAL

Foram realizados estudos variando o potencial inicial de -0,15 V, -0,17 V, -0,20 V, -0,23 V, -0,25 V, mantendo constante o potencial final de 0,80 V para as amostras de Pd/C: contendo 5,16%, 9,49%, 16,19 %, 29,84%, 45,39 % em massa de Pd, ancorado em Carbono.

4.6.1 Pd/C – Voltamogramas Cíclicos – Estudo da variação do limite inferior do potencial

Para o material de fração mássica 5,16% de Pd ancorado em Carbono, observa-se, conforme Figura 26 a), um aumento na corrente à medida que o potencial fica mais negativo.

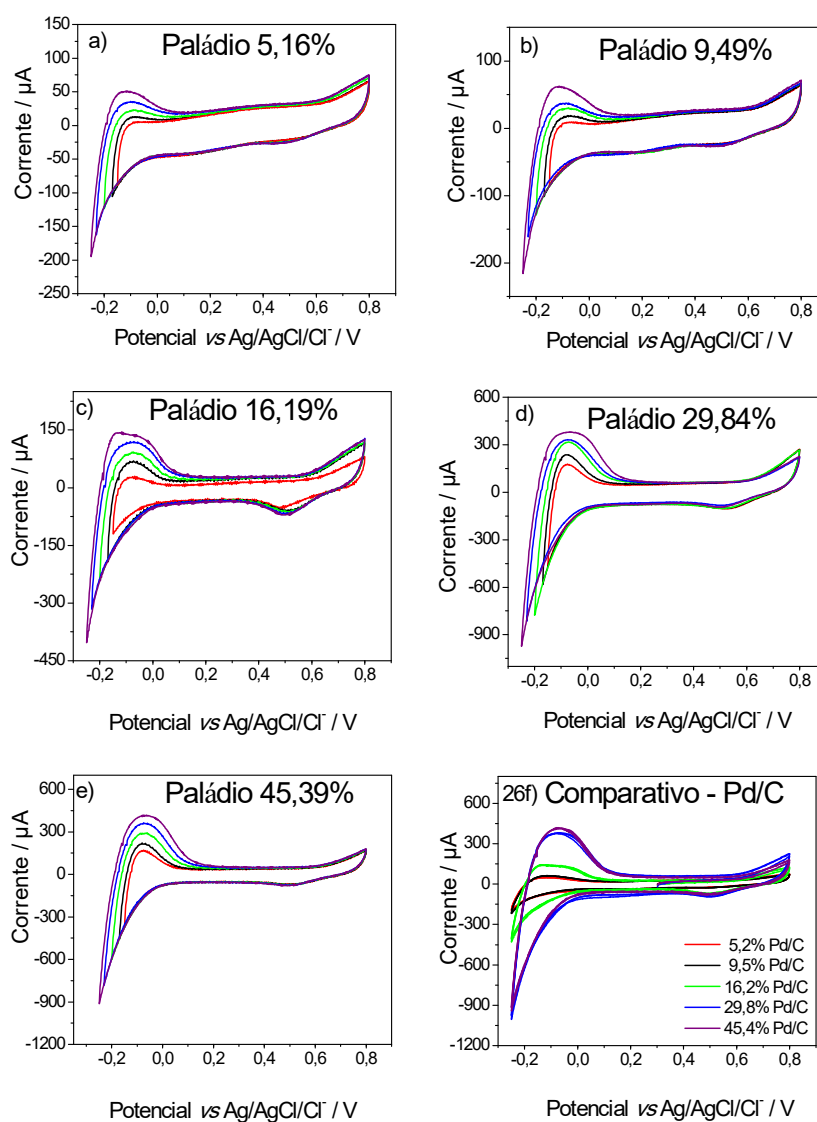
Em princípio, as correntes voltamétricas catódicas (negativas) na região de potencial abaixo de + 0,1 V são devidas tanto à adsorção (em regime de subtensão) de átomos de H (descritos como H_{ad}), que pode ser seguida pela absorção de H_{ad} na rede cristalina de Pd produzindo hidrogênio absorvido. Na Figura 26a, observa-se qualitativamente que as cargas de adsorção e absorção aumentam quando o potencial fica mais negativo.

Na Figura 26 b), no voltamograma apresentado para o material 9,49% de paládio ancorado em carbono, observa-se um comportamento muito parecido com o material de 5,16% de Pd ancorado em Carbono. Já para o material 16,19% de paládio ancorado em Carbono apresenta uma melhor definição dos picos catódicos e anódicos do voltamograma, quando comparado aos materiais anteriores (com menor teor de paládio), conforme Figura 26

c). Para os materiais 29,84% e 45,39% em massa de Pd, o voltamograma cíclico apresenta valores de correntes maiores, picos mais definidos que os materiais com menor teor de paládio, conforme Figura 26 d) e 26 e). Estas características tornam-se mais evidentes ao avaliarmos a Figura 26 f) que apresenta um comparativo dos materiais, no potencial inicial de -0,21 V e final de 0,80 V.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrocatalisadores de Pd/C, contendo a) 5,16%, b) 9,49%, c) 16,19 %, d) 29,84%, e) 45,39 %, de Pd ancorado em carbono. Potencial inicial utilizado: de -0,15 V, -0,17 V, -0,20 V, -0,23 V, -0,25 V e potencial final de 0,80 V.

Taxa de varredura 50 mV s^{-1} , em meio ácido H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, temperatura ambiente (22°C). Figura 26 f) Comparativo das 5 amostras de Pd ancorado em carbono, considerando Potencial final de +0,80 V e potencial inicial de -0,21V.



Fonte: Elaborado pelo autor.

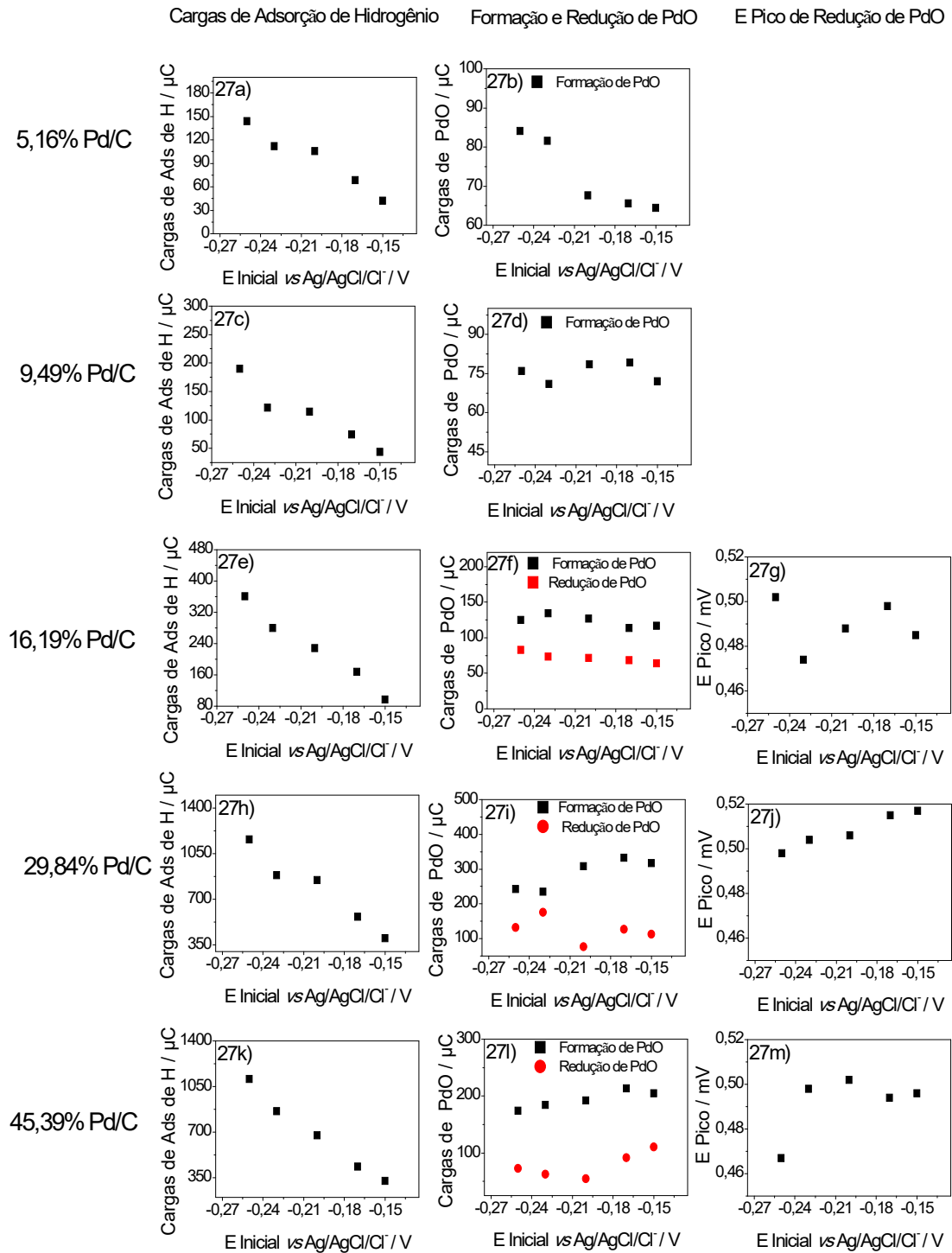
Tendo como base os voltamogramas, foram calculadas as cargas de adsorção e dessorção de Hidrogênio para todos os materiais investigados, conforme Figura 27. Pode ser observado que o gráfico da Figura 27a se refere às cargas de hidrogênio adsorvido / absorvido para o material de 5,16% de Pd ancorado em carbono, no qual há um aumento nos valores das cargas para potenciais mais negativos. É possível determinar as cargas de formação de PdO, mas não a de redução de PdO, conforme Figura 27b, provavelmente devido à dificuldade de se determinar no voltamograma cíclico os potenciais de início e fim dos processos.

O gráfico da Figura 27c que se refere às cargas de hidrogênio adsorvido / absorvido para o material contendo 9,49% de Pd/C, são um pouco maiores que o material 5,16% de Pd ancorado em Carbono, mas apresentam um comportamento muito parecido em que há um aumento nas cargas quando o potencial fica mais negativo. Em relação ao óxido de paládio, a carga que foi possível determinar é a de formação de PdO, mostrada no gráfico 27 d.

Para o material 16,19% de Pd/C, observa-se uma melhor definição dos picos, que permite definir o início e fim dos processos presentes na voltametria, tanto para a adsorção de H (Figura 27e) como para a oxidação e redução de PdO (Figura 27f). É possível determinar o pico de redução, que se desloca para a esquerda, conforme Figura 27g.

Para os demais materiais, as cargas de adsorção de hidrogênio são maiores à medida que o potencial se torna mais negativo, conforme Figura 27 h para o material 29,84% de Pd/C e Figura 27k para o material de 45,39% de Pd/C. As cargas de formação e redução de PdO (Figuras 27i e 27l) apresenta valores maiores de formação quando comparados com a redução de PdO, pois podemos ter a dissolução do paládio. Observa-se um pequeno deslocamento no pico de redução de PdO, em função do potencial de inicial, conforme Figura 27j e 27m.

Figura 27 - Gráficos referente as amostras de: (a, b,) 5,16%; (c, d,) 9,49%; (e, f, g,) 16,2%; (h, i, j) 29,8 e (k, l, m) 45,4% de Pd ancorado em carbono: Carga do hidrogênio adsorvido em função do potencial inicial; Carga da formação e redução de óxido de paládio em função do potencial inicial e Potencial de Pico de Redução de óxido de paládio em função do potencial inicial Gráfico das cargas de adsorção

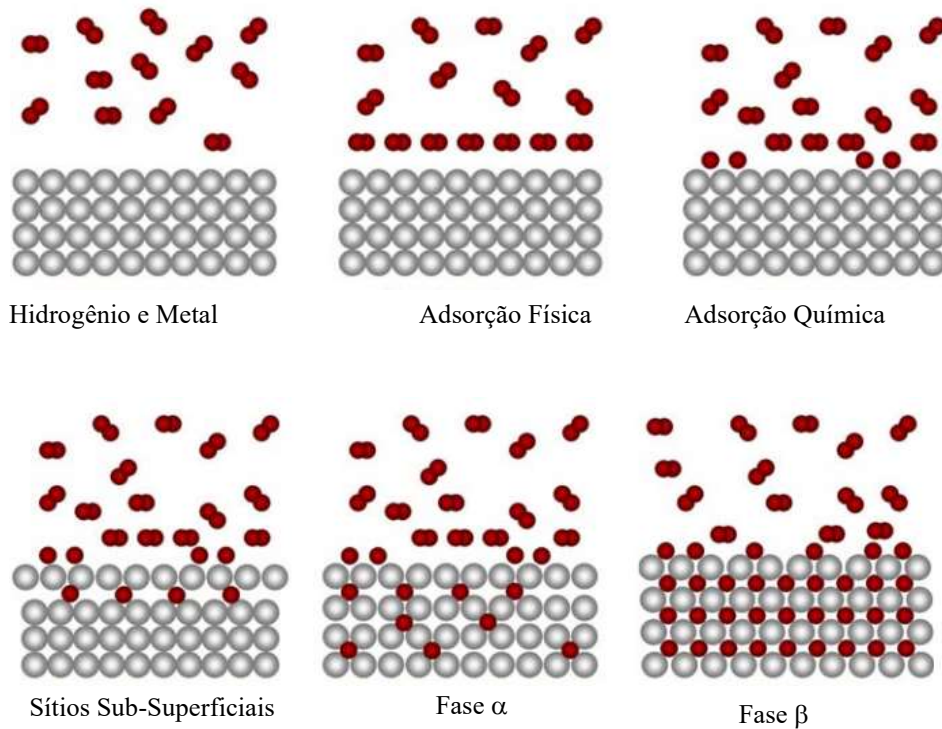


Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.2 Formação de hidreto de paládio

A formação da fase de hidreto de paládio (PdH_x) por meio de adsorção química dissociativa é um processo que envolve várias etapas. Neste processo ocorre a dissociação de uma molécula de H_2 em átomos de H adsorvido (H_{ad}) e sua incorporação na estrutura cristalina do metal, estabelecendo uma ligação química. Tradicionalmente, esse processo é dividido em uma sequência de etapas, incluindo o transporte da molécula de H_2 até a superfície do metal, sua adsorção na superfície e dissociação. Na próxima etapa, o átomo de hidrogênio quimicamente absorvido pode se difundir nos sítios intersticiais através da rede metálica hospedeira. Para maiores concentrações de hidrogênio no metal “hospedeiro”, uma forte interação H – H devido a expansão de rede torna-se importante e a fase β -PdH nucleia e cresce, conforme Figura 28 (ZÜTTEL, 2007).

Figura 28 - Os seis diferentes estágios do processo de absorção de hidrogênio pelos metais



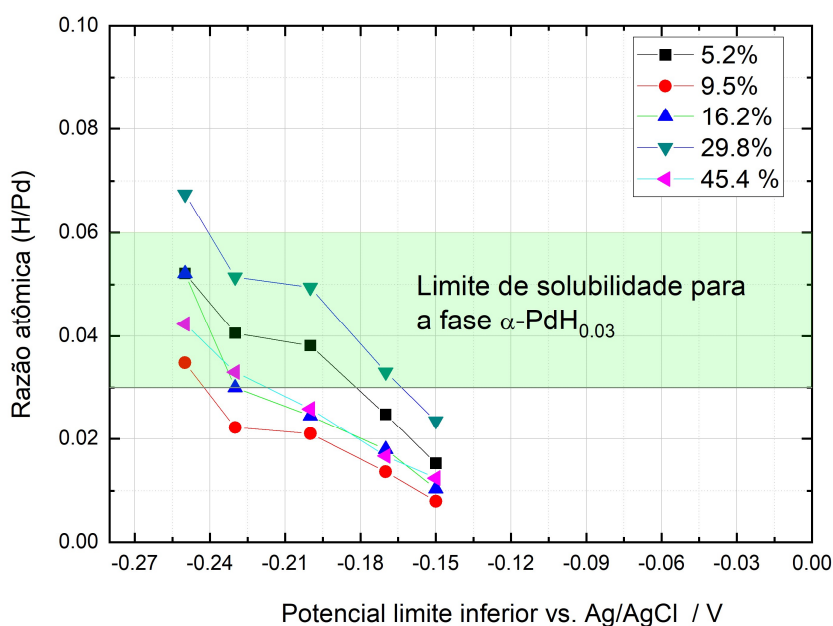
Fonte: Adaptado de Züttel, 2007

A absorção de H_{ad} na rede de Pd para formar uma fase de hidreto é um fenômeno dependente do potencial e pode produzir duas fases de hidreto distintas, dependendo da quantidade de hidrogênio dissolvido na rede de Pd (α -PdH_x ou β -PdH_x).

Pela avaliação das cargas voltamétricas dentro da região de potencial onde ocorre o H adsorvido é possível quantificar a quantidade total de H_{ad} formados no eletrodo, tanto o depositado em regime de subtensão (H_{upd}) quanto o absorvido (H_{ab}). Da mesma forma, pelas correntes anódicas na varredura positiva, a quantidade total de H que é desorvida do eletrodo também pode ser obtida.

A razão atômica H/Pd foi calculada para os materiais distintos a partir da carga de hidrogênio adsorvido dos CVs em diferentes potenciais de limite inferior (Figura 29). Valores abaixo de 0,03 e 0,06 (a lacuna de miscibilidade depende do tamanho da partícula) indicam a formação da fase α -PdH_x, que ocorre apenas para potencial inicial $E = -0,15$ V. Para potenciais mais negativos, há a possibilidade da coexistência de uma mistura entre α -PdH_x e β -PdH_x (caso o limite de solubilidade seja $x = 0,03$ ou $x = 0,06$, respectivamente). Apenas para o potencial de $E = -0,25$ V aparece uma fração de aproximadamente 5% da fase β -PdH_x, (com valores de x acima de 0,06). Mesmo neste caso, este valor está dentro dos erros experimentais na determinação das cargas voltamétricas.

Figura 29 - Razão atômica H/Pd para os diferentes eletrocatalisadores Pd/C em diferentes limites inferiores de potencial

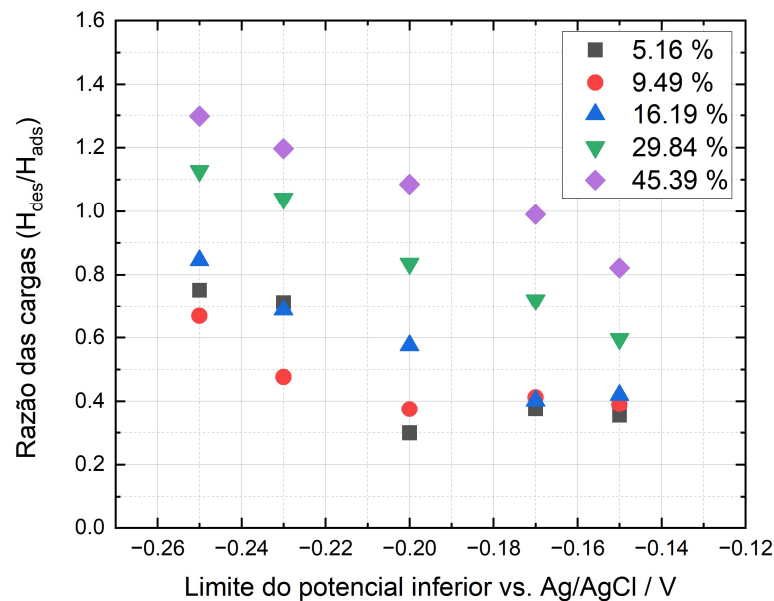


Fonte: Elaborado pelo autor

Além disso, desde que alguma porção dos átomos de H resida na superfície, a extensão da absorção de hidrogênio pode ser ainda menor, pois nem todo hidrogênio estaria dentro da matriz de Pd Assim, pode-se concluir que a saturação das nanopartículas com H_{ab} está longe de ocorrer.

O efeito do spillover de hidrogênio também parece ser influenciado pelo limite inferior de potencial. Como pode ser observado na Figura 30, a diminuição do limite inferior de potencial de $-0,15$ V até $-0,25$ V a razão H_{des}/H_{ad} aumenta.

Figura 30 - Gráfico com a razão das cargas de Dessorção / Adsorção de Hidrogênio pelos limites inferiores de potencial, considerando E final de 1,0 V, nas porcentagens de 5,2%, 9,5%, 16,2 %, 29,8%, 45,4 %.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quatro processos podem contribuir para reduzir a extensão do *spillover* de H para o carbono e, assim, aumentar a razão H_{des} / H_{ad} : (i) Um coeficiente de difusão superficial reduzido com o aumento da cobertura superficial de H_{ad} , ou seja, diminuiria com θH_{ad} (maior em potenciais mais negativos). A difusão superficial depende não apenas da energia de ativação e da temperatura, mas também da disponibilidade de locais de adsorção livres adjacentes; (ii) a ocorrência da etapa Tafel ($2H^* \rightarrow H_2 + 2^*$) produzindo H_2 (não propenso

a ser transportado para a fase de carbono) e então oxidado na varredura positiva, aumentando assim a carga relacionada à dessorção de H; (iii) um gradiente de concentração reduzido de H entre Pd e C devido a uma saturação de H na fase de carbono nas vizinhanças, atribuída a uma distância interpartículas reduzida; (iv) uma taxa reduzida de dessorção de H absorvido (H_{ab}).

5. CONCLUSÕES

Nesta dissertação de mestrado foi investigado o efeito da fração mássica de metal em eletrocatalisadores formados por nanopartículas de Pd ancoradas em carbono de alta área superficial (Pd/C) no comportamento eletroquímico em meio ácido por meio da técnica de voltametria cíclica. As partículas de Pd foram previamente preparadas (em colaboração com o grupo de Eletroquímica IQ / Araraquara) a partir de uma única síntese e depois fracionadas em 5 porções às quais foram adicionadas quantidades diferentes de carbono para formar 5 amostras de Pd/C contendo diferentes frações mássicas de Pd sobre carbono. Os resultados de DRX revelaram partículas nanométricas em torno de 2,3 nm, em concordância com as imagens de MET.

De forma geral, os resultados eletroquímicos evidenciaram que a fração mássica altera o comportamento voltamétrico, em especial os relativos aos processos de dessorção de hidrogênio e de formação/redução de óxidos de Pd. No primeiro caso, efeitos de *spillover* de H foram observados por meio da análise da razão entre as cargas elétricas relativas à dessorção de H em relação às de adsorção de H; ademais, o efeito de *spillover* mostra-se dependente da fração mássica, em que maiores quantidades percentuais de Pd apresentam um menor efeito devido provavelmente uma redução da distância interparticular. O potencial limite inferior utilizado na voltametria cíclica também evidencia um efeito da fração mássica de Pd tanto na razão (H_{des}/H_{ad}) quanto na quantidade de H possivelmente absorvido (inserido na estrutura do Pd); este último efeito, por sua vez, ocorre em pequena escala não chegando a formar a fase β -PdH_x, onde $x > 0,06$ em quantidades significativas

Os processos de formação e redução de PdO também é dependente da fração mássica de Pd sobre carbono. Baseado nas cargas normalizadas de PdO, foi observado que teores maiores de Pd sobre C acarretam uma menor quantidade de PdO sobre a superfície.

No global, por meio dos resultados obtidos nesta dissertação conclui-se que a quantidade de Pd ancorado sobre carbono altera de forma significativa os processos superficiais, causados provavelmente por efeitos da distância interparticular, e devem, portanto, ser levada em consideração para o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais ativos para as células a combustível e sensores eletroquímicos.

REFERÊNCIAS

ALVARENGA, G.; COUTINHO GALLO, I.; VILLULLAS, H. Enhancement of ethanol oxidation on Pd nanoparticles supported on carbon-antimony tin oxide hybrids unveils the relevance of electronic effects. **Journal of catalysis**, Maryland Heights, v. 348, n. 1, p. 1–8, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951717300362>. Acesso em: 30 set. 2022.

AMINUDIN, M. *et al.* An overview: current progress on hydrogen fuel cell vehicles. **International journal of hydrogen energy**, Oxford, v. 48, n. 11, p. 4371–4388, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319922048534>. Acesso em: 05 abr. 2023.

ANTOLINI, E. Palladium in fuel cell catalysis. **Energy and environmental science**, Cambridge, v.2, n. 9, p. 915–932, 2009. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b820837a>. Acesso em: 21 jul. 2022.

ASHIK, U. *et al.* Nanomaterials as catalysts. In: ASHIK, U. **Applications of nanomaterials**. Cambridge: Elsevier, 2018. p. 45–82. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978008101971900003X>. Acesso em: 9 maio 2022.

BANOTH, P.; KANDULA, C.; KOLLU, P. Introduction to electrocatalysts. **American chemical society**, Easton, v. 1432, p. 1–37, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bk-2022-1432.ch001>. Acesso em: 15 jan.2022.

BECK, M.; ELLNER, M.; MITTEMEIJER, E. J. The formation of interstitial solid solutions based on solvents showing the fcc structure: elastic versus chemical interaction. **Acta materialia**, Oxford, v. 49, n. 6, p. 985–993, 2001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645400003992>. Acesso em: 25 jul.2022.

BERNT, M. *et al.* Current challenges in catalyst development for PEM water electrolyzers. **Chemie ingenieur technik**, Weinheim, v. 92, n. 1–2, p. 31–39, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cite.201900101>. Acesso em: 12 dez. 2022.

CHEN, S.; OSTROM, C.; CHEN, A. Functionalization of TiO₂ nanotubes with palladium nanoparticles for hydrogen sorption and storage. **International journal of hydrogen energy**, London, v. 38, n. 32, p. 14002–14009, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.055>. Acesso em 14 dez. 2023.

CHEN, Y. *et al.* Carbon-based electrocatalysts for water splitting at high-current-densities: a review. **Xinxing tan cailiao/New carbon materials**, Taiyuan, v. 39, n. 1, p.1–16, 2024. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(24\)60831-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(24)60831-0). Acesso em: 30 mar. 2024.

CIAPINA, E. *et al.* Metal loading effects on carbon-supported Pd electrocatalysts. **International journal of hydrogen energy**, Oxford, v. 43, n. 37, p. 17748–17752, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918323619>. Acesso em: 07 jan. 2023.

CIAPINA, E.; TICIANELLI, E. The effect of electrochemical CO annealing on platinum–cobalt nanoparticles in acid medium and their correlation to the oxygen reduction reaction. **Electrochimica acta**, New York, v. 58, n. 1, p. 172–178, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468611014125>. Acesso em: 14 out. 2022.

FÖRSTER, R.; KAISER, M.; WENNINGER, S. Future vehicle energy supply - sustainable design and operation of hybrid hydrogen and electric microgrids. **Applied energy**, London, v. 334, n. 1, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030626192300017X>. Acesso em: 03 abr. 2023.

GABRIELLI, C. *et al.* Investigation of hydrogen adsorption-absorption into thin palladium films. **Journal of the electrochemical society**, New York, v. 151, n. 11, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.1797033>. Acesso em: 15 out. 2022.

GEBAUER, C. *et al.* Highly conductive Pt/TiO₂ thin-film model catalyst electrodes: the role of metal - support interactions. **Chemelectrochem**, Weinheim, v. 3, p. 1553–1563, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/celec.201600218>. Acesso em: 20 fev. 2023.

GOODENOUGH, J. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries. **Accounts of chemical research**, Washington, v. 46, n. 5, p. 1053–1061, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar2002705>. Acesso em: 13 out. 2022.

GRDEŇ, M. *et al.* Electrochemical behaviour of palladium electrode: oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. **Electrochimica acta**, Oxford, v. 53, n. 26, p. 7583–7598, 2008. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468608006889>. Acesso em: 15 set. 2023.

GUTERMANN, V. E. *et al.* Reasons for the differences in the kinetics of thermal oxidation of the support in Pt/C electrocatalysts. **Journal of physical chemistry**, Washington, v. 118, n. 41, p. 23835–23844, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp507801f>. Acesso em: 15 jun. 2024.

HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: a review. **Journal of alloys and compounds**, Lausanne, v. 968, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171914>. Acesso em: 18 out. 2023.

HEINZEL, A.; BARRAGAN, V.M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. **Journal power sources**, Amsterdam, v. 84, n. 1, p. 70-74, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877539900302X>. Acesso em: 15 out 2023.

INABA, M. *et al.* The Oxygen reduction reaction on Pt: why particle size and interparticle distance matter. **ACS catalysis**, Washington, v. 11, n.12, p. 7144-7153, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00652>. Acesso em: 24 set. 2023.

IVANOV, R.; NAKOVA, A.; TSAKOVA, V. Glycerol oxidation at Pd nanocatalysts obtained through spontaneous metal deposition on carbon substrates. **Electrochimica acta**, New York, v. 427, n. 1, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468622010301>. Acesso em: 20 dez. 2022.

KONDA, S.; CHEN, A. Palladium based nanomaterials for enhanced hydrogen spillover and storage. **Materials today**, Kidlington, v. 19, n. 2, p. 100–108, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702115002473>. Acesso em: 10 jul. 2022.

LÓPEZ-CUDERO, A. *et al.* CO electrooxidation on carbon supported platinum nanoparticles: effect of aggregation. **Journal of electroanalytical chemistry**, Lausanne, v. 644, n.2, p.117–126, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.06.016>. Acesso em: 10 jul. 2023.

LOKHANDE, A. *et al.* Hydrogen fuel cell: parametric analysis of their stockpiling and different types. **Materials today: proceedings**, Amsterdam, v. 72, n. 1, p. 1236–1239, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785322061053>. Acesso em: 01 abr. 2023.

MANOHARAN, Y. *et al.* Hydrogen fuel cell vehicles: current status and future prospect. **Applied sciences**, Switzerland. v. 9, n.11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app9112296>. Acesso em: 14 mar. 2023.

MAHNOT JAIN, G. *et al.* Synthesis and electrochemical oxygen reduction reaction activities of palladium-based intermetallic nano-electrocatalysts. **Materials today: proceedings**, Amsterdam, v. 92, p. 683–688, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785323020734>. Acesso em: 12 fev. 2023.

MICHAELIDES, E.; NGUYEN, V.; MICHAELIDES, D. The effect of electric vehicle energy storage on the transition to renewable energy. **Green energy and intelligent transportation**, Oxford, v. 2, n. 1, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2773153722000421>. Acesso em: 19 mar. 2023.

OVAERE, M.; PROOST, S. Cost-effective reduction of fossil energy use in the European transport sector: an assessment of the Fit. **Energy policy**, Kidlington, v. 168, n. 1, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030142152200310X>. Acesso em: 10 mar. 2023.

PERLES, C. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros**, São Paulo, v. 18, n. 4, p. 281–288, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000400005>. Acesso em: 12 mar. 2023.

PRINS, R. Hydrogen spillover: facts and fiction. **Chemical reviews**, Washington, v.112, p. 2714–2738, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr200346z>. Acesso em: 11 dez. 2023.

SANTOS, R. M. I. S.; NAKAZATO, R. Z.; CIAPINA, E. G. The dual role of the surface oxophilicity in the electro-oxidation of ethanol on nanostructured Pd/C in alkaline media. **Journal of electroanalytical chemistry**, Lausanne, v. 894, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115342>. Acesso em: 15 mar. 2023.

RAHMAN, M. *et al.* Synthesis of catalysts with fine platinum particles supported by high-surface-area activated carbons and optimization of their catalytic activities for polymer

electrolyte fuel cells. **RSC advances**, Cambridge, v. 11, n.33, p. 20601–20611, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1ra02156g>. Acesso em: 30 mar. 2024.

SHEN, J. *et al.* Platinum based high entropy alloy oxygen reduction electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. **Materials today nano**, Oxford, v. 21, n. 1, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2588842022001109>. Acesso em: 22 mar. 2023.

SPEDER, J. *et al.* From single crystal model catalysts to systematic studies of supported nanoparticles. **Surface Science**, Amsterdam, v. 631, n. 1, p. 278–284, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602814001575>. Acesso em: 8 nov. 2022.

STÜHMEIER, B. M. *et al.* Highly selective Pt/TiOx catalysts for the hydrogen oxidation reaction. **ACS applied energy materials**, Washington, v. 2, p. 5534–5539, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.9b00718>. Acesso em: 15 abr. 2023.

STEPHENS, I.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I. Toward sustainable fuel cells. **Science**, New York, v. 354, n. 6318, p. 1378–1379, 2016. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aal3303>. Acesso em: 11 maio 2022.

TESCHNER, D. *et al.* Understanding palladium hydrogenation catalysts: when the nature of the reactive molecule controls the nature of the catalyst active phase. **Angewandte chemie international edition**, Weinheim, v. 47, n. 48, p. 9274–9278, 2008. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200802134>. Acesso em: 6 jan. 2023.

VAN VAERENBERGH, B. *et al.* Synthesis and support interaction effects on the palladium nanoparticle catalyst characteristics. **Advances in catalysis**, New York, v. 65, n. 1, p. 1–120, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360056419300033>. Acesso em: 22 dez. 2022.

VIANA, L.; CIAPINA, E. **Free software for the determination of the real surface area of fuel cells electrocatalysts**. 2016. Disponível em: <http://www2.feg.unesp.br/#!/paginas-pessoais/fisica-e-quimica/prof-eduardo-goncalves-ciapina/english-version/software-for-the-determination-of-real-surface-areas-of-solid-electrodes/>. Acesso em: 23 jan. 2022.

VIELSTICH, W. Electrochemical energy conversion: methanol fuel cell as example. **Journal of the brazilian chemical society**, São Paulo, v. 14, n. 1, p. 503–509, 2003. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttex. Acesso em: 7 set. 2022.

XU, B. *et al.* Recent progress in low-dimensional palladium-based nanostructures for electrocatalysis and beyond. **Coordination chemistry reviews**, Amsterdam, v. 459, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214388>. Acesso em: 10 out. 2023.

WANG, Y.; MA, Z.; STANFORD, R. J. The feasibility study of cascade waste heat recovery in a molten carbonate fuel cell-driven system. **Applied thermal engineering**, Oxford, v. 240, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.122284>. Acesso em: 16 abr. 2024.

WASMUS, S.; KUVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. **Journal electroanalytical chemistry**, Switzerland, v. 461, n.1, p. 14–31, 1999.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072898001971>. Acesso em: 15 out. 2023.

YAO, C. *et al.* Palladium nanoparticles anchored on mxene-based N-doped porous carbon nanosheets as an advanced electrocatalyst for ethanol oxidation. **Journal of alloys and compounds**, Lausanne, v. 953, n. 1, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838823012860>. Acesso em: 24 fev. 2023.

ZALINEEVA, A. *et al.* Electrochemical behavior of unsupported shaped palladium nanoparticles. **Langmuir**, Washington, v. 3, n.5, p. 1605–1609, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la5025229>. Acesso em: 10 nov. 2023.

ZHANG, H. *et al.* PdO/Pd System equilibrium phase diagram under a gas mixture of oxygen and nitrogen. **Journal of phase equilibria**, Ohio, v. 23, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1361/105497102770331721>. Acesso em: 15 dez. 2023.

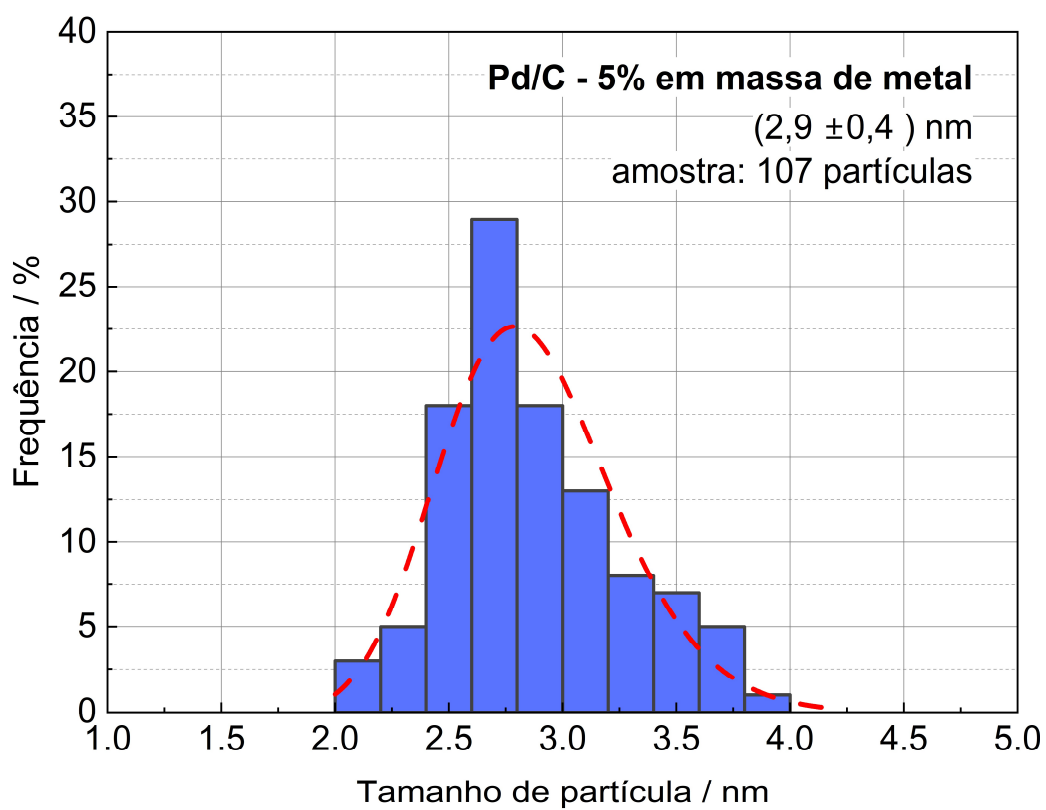
ZHI WEI SEH *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design. **Science**, New York, v. 355, n. 6321, 2017. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aad4998>. Acesso em: 05 out.2023.

ZÜTTEL, A. Hydrogen storage and distribution systems. **Mitigation and adaptation strategies for global change**, Dordrecht, v. 12, p. 343–365, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11027-006-9076-z>. Acesso em: 10 out. 2023.

ANEXO A

Figura 31 - Histograma do tamanho de partículas do material de 5% de paládio ancorado em Carbono, medição realizada a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Foram avaliadas 107 partículas.



Fonte: Elaborado pelo autor.