

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

Renan Diego Zanetti

Nanopartículas de Pd suportadas em compósitos óxido-carbono:
influência das interações metal-suporte na oxidação de etanol em
meio básico

Araraquara
2015

Renan Diego Zanetti

Nanopartículas de Pd suportadas em compósitos óxido-carbono:
influência das interações metal-suporte na oxidação de etanol em
meio básico

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Instituto de Química, Universidade
Estadual Paulista como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Bacharel em
Química.

Orientadora: Hebe de las Mercedes Villullas

Araraquara
2015

RENAN DIEGO ZANETTI

Nanopartículas de Pd suportadas em compósitos óxido-carbono:
influência das interações metal-suporte na oxidação de etanol em
meio básico

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Instituto de Química, Universidade
Estadual Paulista como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Bacharel em
Química.

Araraquara, 14 de dezembro de 2015

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Profa. Dra. Vivian Vanessa França Henn
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Resumo

As células a combustível alimentadas diretamente com etanol (Direct Ethanol Fuel Cell-DEFC) são muito atrativas pela possibilidade de utilizar um combustível renovável na geração de energia limpa. No entanto, ainda é preciso aprofundar a compreensão dos processos catalíticos bem como a sua dependência das propriedades dos catalisadores. Este trabalho propõe o estudo da atividade catalítica para a oxidação de etanol em meio alcalino de nanopartículas de Pd suportadas em híbridos carbono-óxido utilizando diferentes óxidos de metais de transição (MoO_3 , TiO_2 , WO_3 e ZrO_2). Os materiais preparados foram caracterizados por técnicas como difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia por dispersão de raios X (EDX) para verificar a estrutura, a distribuição das partículas nos suportes e a presença de Pd sobre as partículas de óxido. Experimentos de espectroscopia de absorção de raios X foram realizados utilizando raios X moles (SXS) para avaliar as mudanças nas propriedades eletrônicas do Pd causadas pelas interações das partículas com os diferentes óxidos. Medidas de voltametria cíclica e varreduras de potencial de oxidação de CO adsorvido permitiram avaliar aspectos gerais do comportamento eletroquímico dos catalisadores e determinar a área eletroquimicamente ativa dos mesmos. Os desempenhos catalíticos para a oxidação de etanol em meio básico foram avaliados por técnicas eletroquímicas (varredura de potencial e cronoamperometria) e revelaram uma melhora da atividade com a adição dos óxidos em relação ao material contendo apenas carbono, que foi mais pronunciada para o catalisador com TiO_2 . Essa melhora estaria predominantemente associada aos efeitos eletrônicos causados pela interação do Pd com o suporte, que provoca uma mudança na vacância da banda 4d do Pd que, por sua vez, produziria variações das energias de adsorção das espécies envolvidas no mecanismo da reação.

Palavras chaves: Eletrocatalise. Nanopartículas. Oxidação de etanol. Suportes híbridos.

Abstract

Fuel cells powered directly with ethanol (Direct Ethanol Fuel Cell-DEFC) are very attractive for the possibility of using a renewable fuel in the generation of clean energy. However, it is still necessary to deepen the understanding of catalytic processes and their dependence on the catalytic properties. This work proposes to study the catalytic activity of ethanol oxidation in an alkaline medium of Pd nanoparticles supported in carbon oxide hybrids using various transition metal oxides (MoO_3 , TiO_2 , WO_3 and ZrO_2). The materials prepared were characterized by techniques such as X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray dispersive spectroscopy (EDX) to verify the structure, the distribution of particles in the supports and the presence of Pd on particles oxide. Experiments of X-rays absorption spectroscopy were carried out using soft X-rays (SXS) to evaluate the changes in the electronic properties of the Pd particles caused by interactions with different oxides. Measurements of cyclic voltammetry and potential sweeps of adsorbed CO oxidation allowed evaluating general aspects of the catalysts' electrochemical behavior and determining the electrochemically active area thereof. The catalytic performances of ethanol oxidation in alkaline medium were evaluated by electrochemical techniques (potential scan and chronoamperometry), and showed an improvement in activity with the addition of oxides in material containing only carbon, which was most pronounced for the catalyst containing TiO_2 . This improvement was predominantly associated with the electronic effects caused by the interaction of Pd on the support, causing a vacancy in the 4d band of Pd which, in turn, produces variations in adsorption energies of the species.

Keywords: Electrocatalysis. Nanoparticles. Oxidation of ethanol. Hybrid supports

“A persistência é o menor caminho do êxito”

(Charles Chaplin)

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por todas as conquistas almejadas e toda a força recebida nessa jornada. A minha família, pelo incondicional apoio durante esse período: meu pai João, meu padrasto Luciano, minha irmã Bruna e principalmente minha mãe, Marcia, um exemplo de humildade, honestidade, ética e inspiração na minha vida.

A minha orientadora, Hebe de las Mercedes Villullas, pelos ensinamentos profissionais e pessoais, suporte, carinho e paciência em todos os momentos.

Aos amigos do grupo de pesquisa, Irã, Felipe, Muhammad e Rosendo pela grande amizade, boas risadas e ensinamentos.

Aos meus amigos, Weslei, Rodrigo, Flávia, Gabriel, Luís, Douglas, Samir e tantos outros, que compartilharam tantas risadas e momentos agradáveis, que tornaram esses quatro anos em memórias inesquecíveis.

A minha namorada, Naira, pela paciência e calma em todos esses anos e ao seu enorme amor e carinho.

Agradeço, por fim, a FAPESP pelo suporte fornecido para realização deste trabalho, ao LNLS pelas medidas realizadas e a todos aqueles que de alguma forma contribuíram com a minha formação pessoal e profissional.

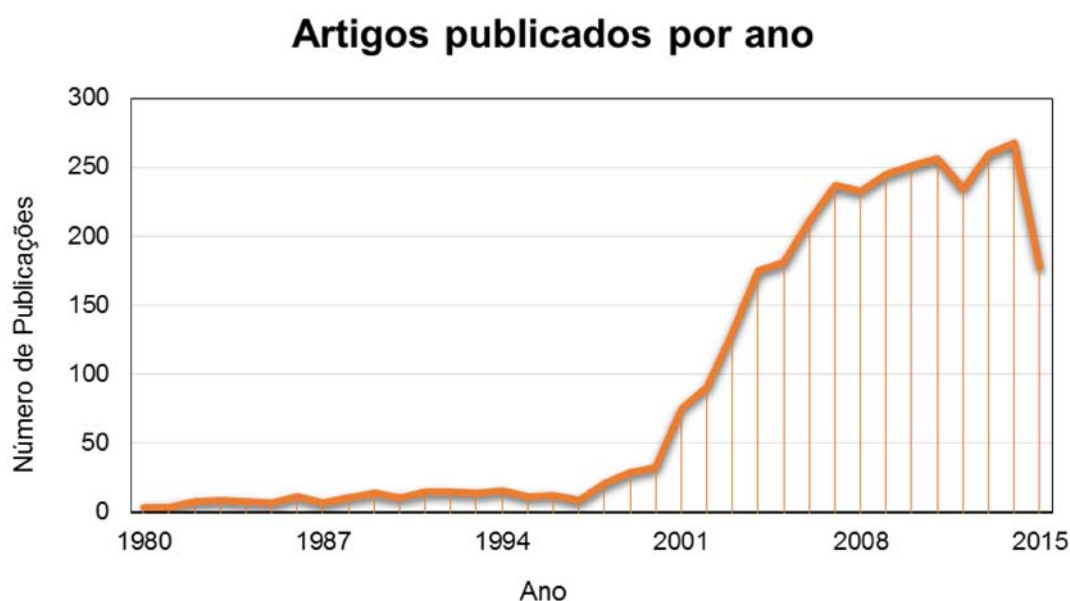
Sumário

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS.....	12
2.1	Objetivos Específicos	12
3	PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1	Preparação dos catalisadores	13
3.1.1	Preparação dos suportes carbono-óxido	13
3.1.2	Preparação das nanopartículas de Pd em estado coloidal	13
3.1.3	Ancoragem das nanopartículas de Pd.....	14
3.2	Caracterização Eletroquímica	14
3.2.1	Preparação dos eletrodos de camada ultrafina	15
3.2.2	Voltametria Cíclica	15
3.2.3	Cronoamperometria	15
3.2.4	Oxidação de monóxido de carbono	16
3.3	Caracterização Física.....	16
3.3.1	Difratometria de Raios X (DRX)	16
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	16
3.3.3	Espectroscopia de absorção de raios X moles.....	17
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1	Difratometria de raios X (DRX)	18
4.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	20
4.3	Caracterização por voltametria cíclica	23
4.4	Oxidação de monóxido de carbono	25
4.5	Determinação da área ativa de Pd.....	29
4.6	Atividade catalítica para oxidação de etanol.....	32
4.7	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	36
5	CONCLUSÕES	39
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

1 INTRODUÇÃO

As preocupações com a poluição global e o crescimento do uso da energia elétrica provocaram um aumento do interesse nas fontes de energia menos poluentes de origem não fóssil. Neste sentido, uma alternativa atraente é a conversão de energia química em energia elétrica utilizando células a combustível. Estes dispositivos eletroquímicos são considerados uma das formas de produzir energia ambientalmente amigável (STAMBOULI, 2011). Abaixo é possível observar, na **figura 1**, o crescente aumento no número de artigos sobre este tema (células combustíveis a álcool) publicados ao longo dos anos, sendo um indicativo da atualidade do mesmo assim como da sua importância.

Figura 1 - Artigos publicados por ano sobre células a combustível a álcool, nos últimos 35 anos.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Atualmente, cinco tipos principais de células a combustível podem ser distinguidos pelo tipo de eletrólito que utilizam: células a combustível alcalinas (AFCs), células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs), células a combustível de óxido sólido (SOFCs), células a combustível de ácido fosfórico (PAFCs) e as células a combustível de carbonato fundido (MCFCs). As principais

diferenças entre os distintos tipos são principalmente as temperaturas de operação e os materiais que podem ser utilizados em cada caso (COUTURE et al., 2011), (VILLULLAS; TICIANELLI, EDSON A E GONZÁLEZ, 2002) como pode ser observado na tabela abaixo.

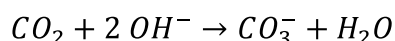
Tabela 1 - Características dos diferentes tipos de células a combustível.

Tipo de Célula	Eletrólito ou espécie que transporta a carga	Temperatura de Operação / °C	Reações
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄ (90-100%) (H ⁺)	160-220	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Alcalina (AFC)	KOH (30-50%) (OH ⁻)	<100	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
Eletrólito Polimérico (PEFC)	Membrana de Nafion® (H ⁺)	60-120	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Metanol Direto (DMFC)	Membrana de Nafion® (H ⁺)	60-120	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ $3/2 \text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
Óxido Sólido (SOFC)	ZrO ₂ (O ₂ ⁻)	800-1000	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
Carbonato Fundido (MCFC)	Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃ (CO ₃ ⁻²)	600-800	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $1/2 \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

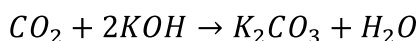
Fonte: Adaptado de VILLULLAS; TICIANELLI, EDSON A E GONZÁLEZ, 2002.

As células a combustível alcalinas foram as primeiras a apresentar aplicação prática², pois se utilizaram no programa espacial da NASA para a geração de eletricidade a partir da oxidação do hidrogênio. Estas células têm uma série de vantagens quando comparadas às células que utilizam meio ácido, como a baixa temperatura em que operam (23 ~ 70°C), as cinéticas de reação mais rápidas e a maior estabilidade de metais menos nobres (GULZOW; GILZOW, 1996), e assim seriam mais baratas. Porém, estas células utilizam como eletrólito uma solução concentrada de KOH que é muito sensível à presença de CO₂ (NI; LEUNG; LEUNG,

2006) resultando na formação de carbonato (MERLE; WESSLING; NIJMEIJER, 2011):



ou



Estas reações reduzem a condutividade iônica e produzem precipitação de sólidos, sendo os principais fatores que inviabilizam a utilização de KOH como eletrólito.

Nos últimos anos, entretanto, avanços significativos no desenvolvimento de membranas poliméricas alcalinas (COUTURE et al., 2011), (MERLE; WESSLING; NIJMEIJER, 2011), que podem substituir as soluções de KOH como eletrólito, eliminando os efeitos negativos da presença de CO_2 . A operação em pH mais alto das células alcalinas também abre a possibilidade de utilizar metais menos nobres que a Pt, principal constituinte dos catalisadores das células ácidas, devido à cinética de reação mais elevada nesse meio (MERLE; WESSLING; NIJMEIJER, 2011). Esse aspecto torna essa tecnologia mais vantajosa, principalmente devido ao barateamento dos catalisadores.

Apesar do sucesso inicial, o interesse nas células AFC diminuiu muito ao longo do tempo devido aos problemas de utilizar KOH como eletrólito. Isso levou o foco da pesquisa aos sistemas ácidos como as células tipo PEM, onde o eletrólito é uma membrana trocadora de prótons. Isso gerou uma grande quantidade de conhecimento sobre os processos que ocorrem nas células que operam em meio ácido. Assim, há relativamente poucos dados para meio alcalino.

Outro aspecto importante no desenvolvimento de tecnologia das células a combustível diz respeito ao combustível utilizado. As células mais eficientes disponíveis atualmente geram energia elétrica utilizando H_2 como combustível. Nelas, a oxidação do H_2 ocorre no ânodo e a redução de oxigênio no cátodo. Porém, o H_2 utilizado é produzido por reforma e contém pequenas quantidades de CO que diminui o desempenho da célula por envenenamento dos sítios ativos. Além disso, o H_2 é um combustível de difícil armazenamento e transporte. A substituição do H_2 por um combustível líquido é uma das alternativas para minimizar esses problemas, o que também permite eliminar o reformador. Deste modo, as denominadas células de

álcool direto (DAFCs) utilizam um álcool líquido como combustível e se apresentam como sistemas mais simples e baratos (MERLE; WESSLING; NIJMEIJER, 2011), embora ainda seja necessário melhorar seus desempenhos.

Sendo assim, aprofundar o conhecimento da oxidação de combustíveis como álcoois em meio básico sobre metais menos nobres que a Pt é muito importante para o desenvolvimento das DAFCs alcalinas e para que possam ser empregadas em aplicações práticas, gerando energia de modo eficiente e ecologicamente correto (ANTOLINI; GONZALEZ, 2010). O Pd é mais barato e abundante que a Pt, tem atividade razoável e boa estabilidade em meio básico. Por isso é um metal interessante para desenvolver catalisadores para DAFCs.

Neste trabalho se propõe estudar a reação de oxidação de etanol em catalisadores formados por nanopartículas de Pd e diferentes suportes contendo carbono e óxidos de metais de transição (TiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 ou WO_3).

2 OBJETIVOS

Determinação da influência de suportes nanocompósitos carbono-óxido (óxido = TiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 e WO_3) sobre a atividade catalítica de nanopartículas de Pd frente à eletro-oxidação de etanol em meio alcalino e sobre a distribuição dos produtos de reação.

2.1 Objetivos Específicos

- a) Preparar catalisadores na forma de nanopartículas de Pd suportadas em nanocompósitos óxido-carbono (óxido = TiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 e WO_3).
- b) Caracterizar os materiais por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS).
- c) Avaliar o desempenho eletrocatalítico para a oxidação de etanol em meio alcalino através de técnicas eletroquímicas convencionais (voltametria cíclica e cronoamperometria).
- d) Analisar as implicações dos resultados obtidos no que diz respeito ao desenvolvimento de catalisadores baseados em Pd.

3 PARTE EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada tanto na síntese quanto nas técnicas empregadas para estudo dos materiais está descrita a seguir.

3.1 Preparação dos catalisadores

Para preparar os catalisadores Pd/C e Pd/C-óxido (óxido = TiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 ou WO_3) primeiramente foram sintetizadas as nanopartículas de Pd usando um método em duas fases (uma fase aquosa e um solvente orgânico), utilizando-se um agente de transferência de fase (LEFF; BRANDT; HEATH, 1996). Para que as partículas formadas não tenham um crescimento excessivo e para evitar que se aglomerem foram usados ácido oleico e oleilamina como agentes protetores. As partículas obtidas em estado coloidal foram posteriormente suportadas em carbono ou carbono-óxido para obter os catalisadores.

3.1.1 Preparação dos suportes carbono-óxido

Os nanocompósitos carbono-óxido foram preparados a partir dos óxidos nanométricos comerciais TiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 e WO_3 (Aldrich, nanopowder). Inicialmente, quantidades adequadas de carbono (Vulcan XC-72, Cabot) e do óxido, calculadas para ter 20% em massa de óxido, foram suspensas separadamente em isopropanol por sonicação. Em seguida, as suspensões preparadas foram misturadas e o sistema foi mantido sob agitação mecânica por 12 h para a ancoragem das nanopartículas de óxido. A suspensão resultante foi reservada para uso posterior como suporte das nanopartículas de Pd. O carbono foi previamente tratado termicamente em atmosfera de argônio a 850 °C por 5 h.

3.1.2 Preparação das nanopartículas de Pd em estado coloidal

As nanopartículas de Pd foram preparadas adicionando-se uma solução aquosa do precursor metálico (PdCl_2) a uma solução de brometo de tetraoctil amônio (ToABr) em tolueno na razão molar de 1:4,4 respectivamente. A mistura foi mantida sob agitação mecânica por 2 h para que o complexo metálico fosse transferido da fase aquosa para a fase orgânica. Em seguida, a fase aquosa foi separada e

descartada e adicionaram-se ácido oleico e oleilamina à fase orgânica nas respectivas proporções molares de 0,84:1 e 0,6:1 em relação ao metal. Após 10 min de agitação, a redução do precursor foi realizada pela adição lenta de solução aquosa de NaBH_4 0,2 mol L^{-1} na proporção molar de 10:1 em relação ao metal. A mistura foi então agitada vigorosamente por 12 h. Após esta etapa, a suspensão de nanopartículas na fase orgânica foi lavada sucessivamente com volumes adequados de água ultrapura (18,2 $\text{M}\Omega$ cm, Milli-Q, Millipore).

3.1.3 Ancoragem das nanopartículas de Pd

Os catalisadores suportados foram finalmente obtidos pela mistura do coloide contendo as nanopartículas de Pd com a suspensão que contém os compósitos carbono-óxido ou somente carbono. Após a mistura, a suspensão final foi mantida sob agitação por 12 h para a ancoragem das nanopartículas. Este procedimento foi adotado para que todos os catalisadores preparados tenham a mesma quantidade de Pd sobre o suporte (proporção nominal de 20% de metal em relação à massa total de material).

Após a etapa de ancoragem, o catalisador foi filtrado (membrana de PVDF de 0,22 μm de tamanho de poro – Millipore) e posteriormente lavado com etanol, tolueno, clorofórmio, água ultrapura e acetona. Logo, o pó foi redisperso por sonicação em um volume apropriado de clorofórmio e o processo de filtração e lavagem foi repetido. Uma nova filtração foi realizada, porém dispersando os materiais em um volume apropriado de solução diluída de hidróxido de potássio, sendo estes lavados com etanol, acetona e água quente.

Este procedimento foi realizado para assegurar remoção completa dos agentes protetores e de outras substâncias orgânicas que poderiam ter ficado da síntese. O material foi finalmente seco em estufa a 80 °C por 2 h. Todos os reagentes foram adquiridos da Aldrich e usados sem purificação adicional.

3.2 Caracterização Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos na qual se utilizou como contraeletrodo um fio de Pt, em um compartimento separado, e um eletrodo reversível de

hidrogênio na mesma solução (ERH) como referência. O eletrodo de trabalho foi um disco de carbono vítreo com uma camada ultrafina de catalisador. Todos os experimentos foram realizados em soluções saturadas com argônio a 25 °C. As soluções foram preparadas com ácido sulfúrico e hidróxido de potássio de grau analítico (Sigma-Aldrich) e água ultrapura.

3.2.1 Preparação dos eletrodos de camada ultrafina

Os catalisadores foram depositados na forma de camada ultrafina sobre um eletrodo de carbono vítreo previamente polido (α -alumina, 0,3 μm) de 5 mm de diâmetro. Inicialmente, preparou-se uma suspensão do catalisador adicionando-se uma quantidade apropriada do pó a uma mistura contendo 1 mL de álcool isopropílico e 15 μL de solução alcoólica de Nafion® (Aldrich, 5% em massa). A mistura foi então mantida em um banho ultrassônico por aproximadamente 5 min. Finalmente, um volume igual a 10 μL da suspensão obtida foi depositado sobre o carbono vítreo, o qual foi seco em temperatura ambiente.

3.2.2 Voltametria Cíclica

Para determinar o comportamento eletroquímico dos catalisadores foram realizados experimentos de voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) e em solução de KOH (0,1 mol L^{-1}), a 50 mV s^{-1} , entre 0,1 e 1,0 V vs. ERH.

Voltametrias em meio ácido, a 50 mV s^{-1} , entre 0,4 e 1,35 V, foram realizadas também para obtenção da área ativa dos catalisadores.

A atividade eletrocatalítica frente oxidação de etanol foi avaliada por varreduras de potencial a 50 mV s^{-1} em solução alcalina de etanol (etanol 0,5 mol L^{-1} + KOH 0,1 mol L^{-1}), entre 0,1 e 1,0 V.

3.2.3 Cronoamperometria

Para os cinco materiais preparados, a atividade eletrocatalítica para a oxidação de etanol foi estudada por cronoamperometria em solução contendo etanol 0,5 mol L^{-1} em KOH 0,1 mol L^{-1} . Para realizar as medidas foi aplicado um salto potencioestático desde 0,10 V a 0,60 V, e a corrente foi registrada durante 60 minutos.

3.2.4 Oxidação de monóxido de carbono

Os experimentos de oxidação de monóxido de carbono foram realizados em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, saturadas com CO . Aplicou-se um potencial inicial de $0,350$ durante 20 minutos para a deposição de uma monocamada do monóxido. Após eliminação do CO excedente através do borbulhamento com argônio, a monocamada foi oxidada realizando uma varredura de potencial com velocidade de 10 mV s^{-1} até um potencial de $1,2 \text{ V}$.

3.3 Caracterização Física

Os materiais preparados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS).

3.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um equipamento Rigaku, modelo D Max2500 PC, no intervalo de 20 a 100° em 2θ com velocidade de varredura de 1° min^{-1} e comprimento de onda da radiação incidente de $1,5406 \text{ \AA}$ ($\text{K}\alpha$ do Cu). Entre 60 e 80° , foram coletados difratogramas em modo “step scan”, com intervalo em 2θ de $0,02^\circ$ e 5 segundos de tempo de coleta entre cada ponto.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Um equipamento TECNAI $\text{G}^2 \text{ F20 HRTEM}$ equipado com sistema EDS/EDX, foi utilizado para os estudos de TEM. As amostras para análise foram preparadas dispersando-se os catalisadores em etanol, com o auxílio de banho ultrassônico e depositando uma gota dessa suspensão em uma grade de cobre revestida com filme de carbono. As grades foram secas ao ar.

3.3.3 Espectroscopia de absorção de raios X moles

Estudos das propriedades eletrônicas dos catalisadores foram feitos por espectroscopia de absorção de raios X moles (Soft X-Rays Spectroscopy- SXS) na borda L_3 do Pd, realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Os catalisadores, em pó, foram depositados sobre uma fita de carbono de dupla face colada num porta-amostra de alumínio. As medidas foram realizadas numa câmara a vácuo, utilizado como monocromador um cristal de InSb (111), modo de detecção por TEY (*total electron yield*), uma resolução (em energia) de 2,2 eV. Os espectros foram coletados em triplicata (três pontos distintos da amostra).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

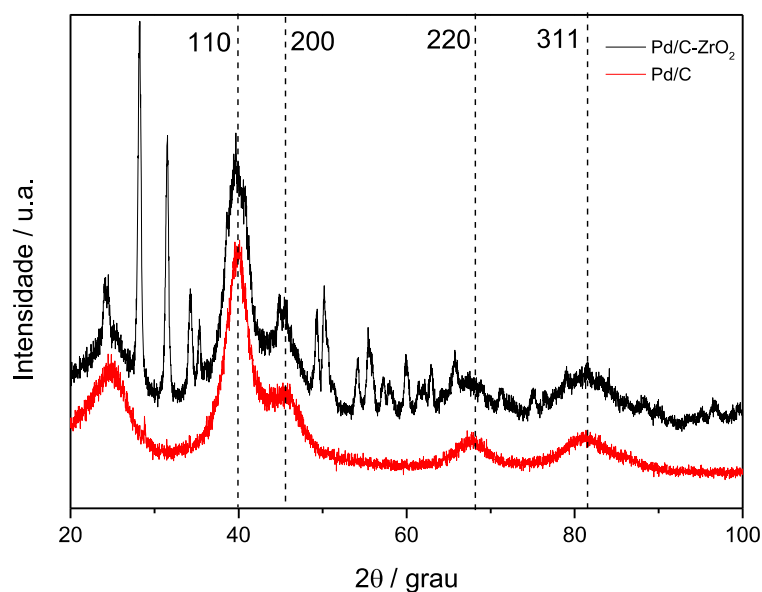
Os resultados obtidos a partir das técnicas descritas anteriormente estão apresentados nas seções seguintes.

4.1 Difratometria de raios X (DRX)

A estrutura dos catalisadores de Pd preparados pelo método de transferência de fase foi estudada realizando-se medidas de DRX. Os difratogramas de dois materiais estão apresentados na **figura 2**. É possível notar que em $2\theta \approx 25^\circ$ observa-se um pico de difração largo que corresponde ao plano (002) do carbono Vulcan XC-72 utilizado como suporte. Os outros picos indicados, em linha tracejada, correspondem aos diferentes planos do paládio (PIRES; VILLULLAS, 2012). No difratograma do Pd/C-ZrO₂ é possível notar picos finos característicos desse óxido.

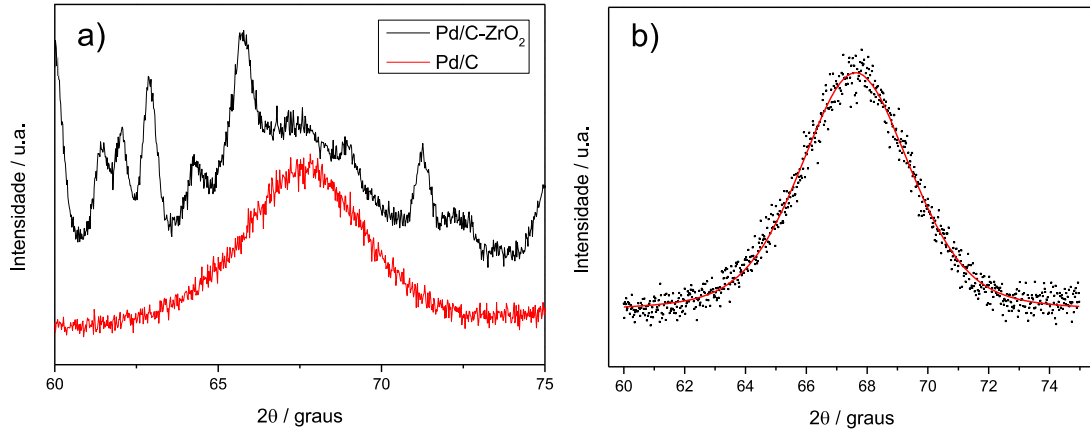
Como todas as partículas utilizadas para preparar os catalisadores eram da mesma suspensão, as informações de tamanho de cristalito e o parâmetro de rede podem ser calculados para o catalisador de Pd/C. Para isso, foi feita a simulação de pico para o sinal [220] em aproximadamente 67° utilizando uma função do tipo Pseudo-Voigt, como indicado na **figura 3**.

Figura 2 - Difratogramas de raios-X dos catalisadores Pd/C e Pd/C-ZrO₂



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3 – a) Ampliação do difratograma de raios-X na região ao redor do pico de difração 220 do paládio. b) Simulação de pico para o sinal [220] em aproximadamente 67° utilizando uma função do tipo Pseudo-Voigt



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos valores para 2θ e da largura na meia-altura (w) correspondentes ao pico de reflexão do plano [220], obtidos através da simulação realizada, calculou-se o tamanho médio de cristalito (D) aplicando-se a equação de Scherrer (PIRES; VILLULLAS, 2012):

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{w \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Pode-se ainda, a partir dos difratogramas de raios-X, estimar o parâmetro de rede (a) e a distância média entre dois átomos de metal (M-M) (d):

$$a_{\text{exp}} = \frac{\sqrt{2} \lambda}{\sin \theta} \quad (2)$$

$$d_{\text{fcc}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a_{\text{exp}} \quad (3)$$

Os resultados obtidos para tais cálculos estão contidos na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Resultados obtidos pelo estudo de DRX do catalisador de Pd.

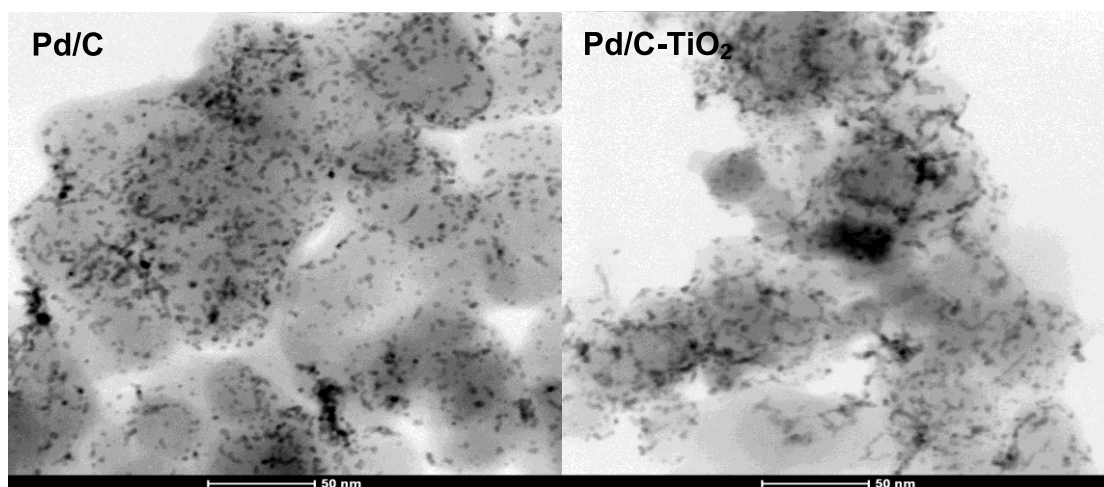
Catalisador	2 θ	Tamanho do cristalito (nm)	Parâmetro de Rede	Distância Pd-Pd (Å)
Pd/C	67,6	5,1	3,92	2,77

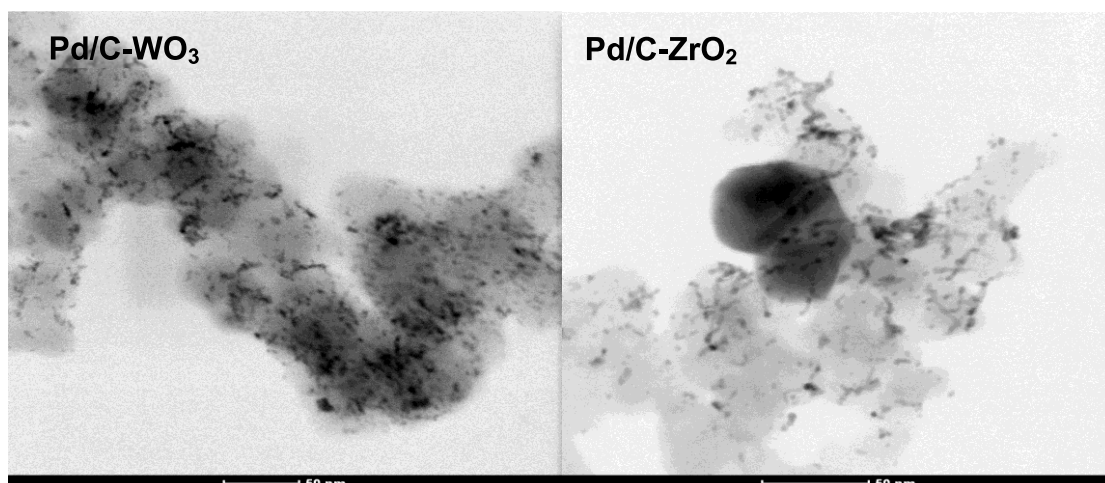
Fonte: Elaborado pelo autor

O mesmo processo não pode ser aplicado para os materiais com óxido no suporte por conta do aparecimento de picos referentes ao óxido, como observado na **Figura 2** para Pd/C-ZrO₂.

4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As microscopias obtidas para quatro dos cinco catalisadores encontram-se abaixo, na **figura 4**, onde é possível observar de maneira geral a presença de carbono (regiões em cinza) e que as nanopartículas de Pd (pontos menores em preto) estão de fato suportadas sobre o carbono. Além disso, é interessante observar que as nanopartículas apresentam uma boa dispersão, como era desejado durante a etapa de síntese. Regiões mais escuras, como pode ser visto claramente na microscopia do catalisador Pd/C-ZrO₂, indicam a presença do óxido adicionado juntamente ao carbono.

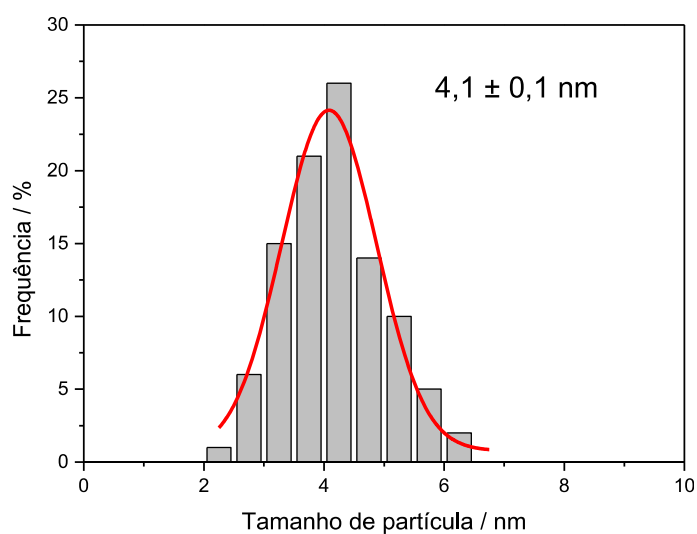
Figura 4 - Microscopias TEM dos catalisadores, como indicados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além do caráter qualitativo, as microscopias permitem estimar o tamanho médio das partículas. Como o método de síntese utilizado gera as nanopartículas de maneira uniforme e posteriormente são adicionadas aos suportes, apenas o material de Pd/C foi adotado como referência, sendo o valor estimado de 4,1 nm, aproximadamente, como pode ser observada na **figura 5**. O valor encontrado se afasta ligeiramente do determinado através da medida de raios X (aproximadamente 5,1 nm).

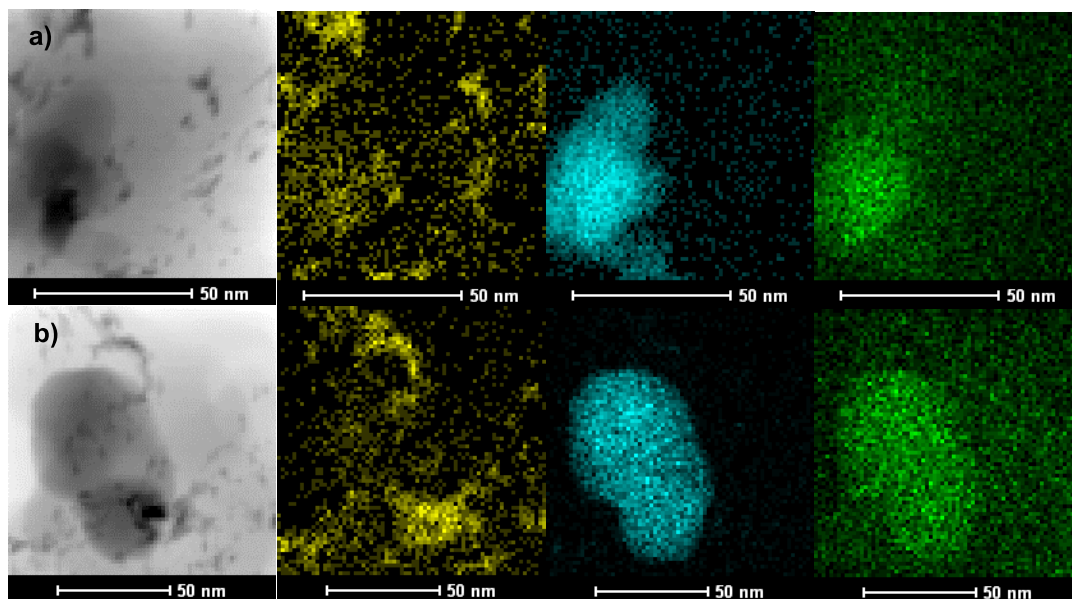
Figura 5 – Histograma de distribuição de tamanho de partícula, obtido para o material de Pd/C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os mapeamentos por dispersão de raios X (EDX) também foram obtidos, para os materiais contendo óxido, com o objetivo de avaliar, qualitativamente, a composição de cada catalisador. Na **figura 6** são apresentadas as imagens para os materiais de Pd/C-TiO₂ e Pd/C-ZrO₂, como exemplo.

Figura 6 - Mapeamento por dispersão de raios X (EDX) obtidos para os matérias de Pd/C-TiO₂ (a) e Pd/C-ZrO₂ (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

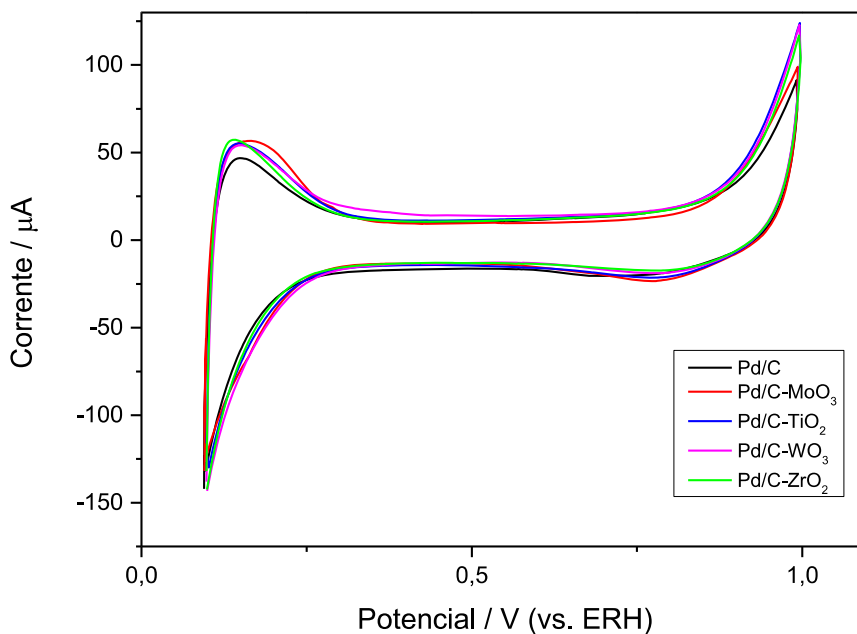
A imagem em cinza é uma microscopia convencional (TEM) da região analisada. Os pontos em amarelo evidenciam a presença de Pd na mesma região, ao passo que os pontos azuis mostram a presença de titânio (figura 13a) e zircônio (figura 13b). Os pontos em verde confirmam a presença de oxigênio e mostram que sua maior concentração é na região do respectivo metal componente do óxido, como era esperado. Através do mapeamento realizado foi possível verificar a existência de todos os componentes adicionados ao catalisador e comprovar que o Pd se deposita tanto no carbono quanto sobre as partículas de óxido. Essas informações indicam a eficiência da síntese para obter materiais com os componentes pretendidos.

4.3 Caracterização por voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico dos catalisadores de Pd foi avaliado por voltametria cíclica tanto em solução ácida (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) quanto em solução alcalina (KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sendo testada rigorosamente a reprodutibilidade da preparação da camada de catalisador e das medidas.

Após essa etapa de testes de reprodutibilidade, necessária para ter certeza que os dados são válidos, foi possível comparar os comportamentos dos catalisadores com distintos óxidos no suporte. Na **Figura 7** são mostradas curvas de corrente-potencial para todos os catalisadores preparados. É possível notar que todas as curvas mostram um perfil típico de catalisadores de Pd e que os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio (HEJZE T.A GOLLAS, 2005) envolvem cargas similares, com exceção do catalisador Pd/C que mostra uma carga ligeiramente menor.

Figura 7 - Comparação das voltametrias cíclicas obtidas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} para os catalisadores Pd/C, Pd/C-MoO₃, Pd/C-TiO₂, Pd/C-WO₃ e Pd/C-ZrO₂

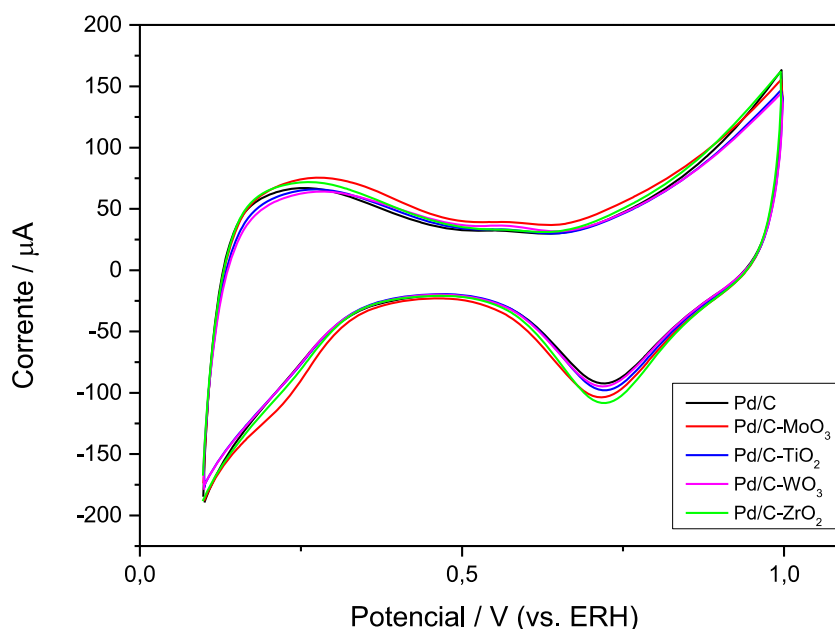


Fonte: Elaborado pelo autor

Como é possível observar, os voltamogramas apresentam perfis semelhantes; ou seja, como é esperado para catalisadores onde a modificação ocorre somente no suporte. Algumas diferenças entre as correntes podem aparecer devido às diferenças na preparação das suspensões para realização das medidas.

Também foram realizadas comparações para os diferentes materiais do comportamento eletroquímico em meio alcalino. Na **figura 8** podem-se observar as semelhanças entre os voltamogramas dos distintos materiais, já notadas em meio ácido.

Figura 8 - Comparação das voltametrias cíclicas obtidas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ para os catalisadores Pd/C, Pd/C-MoO₃, Pd/C-TiO₂, Pd/C-WO₃ e Pd/C-ZrO₂.



Fonte: Elaborado pelo autor

Mais uma vez podemos comprovar a semelhança de perfil das curvas como é esperado para materiais onde a modificação ocorre apenas no suporte. Em meio alcalino notamos picos semelhantes aos apresentados em meio ácido: os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio e oxidação/redução de óxidos de Pd (LIANG et al., 2009).

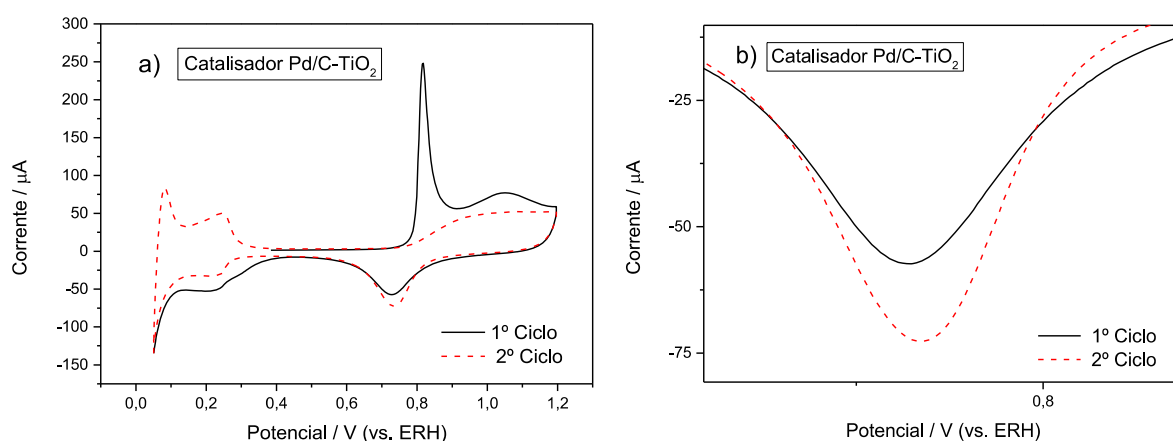
Tanto as voltametrias em meio ácido como em meio básico demonstraram que a rota sintética atingiu o seu objetivo de obtenção de materiais com quantidades

similares de Pd, uma vez que as curvas obtidas para ambos os meios são praticamente equivalentes. Lembrando que as partículas de Pd foram obtidas numa única síntese e frações da mesma suspensão foram usadas para preparar todos os materiais com carga de Pd 20% em massa, as curvas também servem para mostrar que, dentro do erro experimental, os procedimentos foram bem sucedidos. Como as cargas envolvidas nas voltametrias são similares, pode-se concluir que as áreas ativas de Pd são similares também.

4.4 Oxidação de monóxido de carbono

Com o objetivo inicial de avaliar a área ativa dos catalisadores, foram realizadas medidas de oxidação de monóxido de carbono (stripping CO). Foi observado, porém, uma ligeira diferença entre o pico de redução de óxido na varredura reversa, do primeiro e segundo ciclo da varredura de potencial, como pode ser observado na **figura 9**.

Figura 9 - a) Comparação entre o primeiro e o segundo ciclo da oxidação de monóxido de carbono (stripping de CO), em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1} . b) Ampliação da região de redução de óxido na varredura reversa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

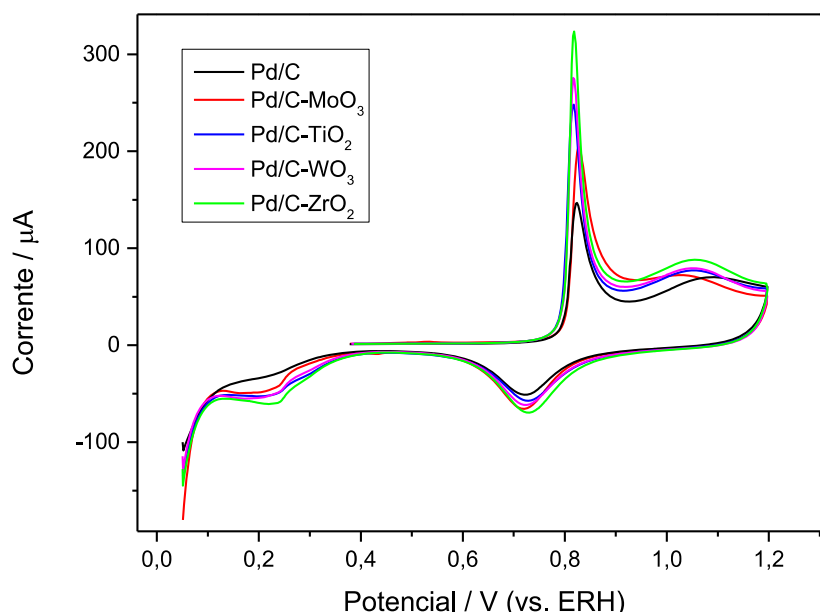
A metodologia para determinação da área ativa consiste basicamente na integração do pico de oxidação da monocamada de monóxido de carbono, formada na etapa de deposição, menos a contribuição de área da formação de óxido do

próprio catalisador (SHAO et al., 2013), (VIDAKOVIĆ; CHRISTOV; SUNDMACHER, 2007). Para isso é preciso que tanto no primeiro ciclo quanto no segundo, a redução do óxido seja a mesma, o que não é observado neste caso. Essa variação, já relatada por Shao et al., deve ser levada em conta durante os cálculos de área ativa. Como essa diferença não é observada em outros trabalhos, onde é possível notar uma boa similaridade entre os picos de redução nos dois ciclos (CHEN et al., 2015), (VIDAKOVIĆ; CHRISTOV; SUNDMACHER, 2007), preferiu-se utilizar outro método para determinação de área, já que tal questão não é bem esclarecida ainda.

Além da aplicação descrita anteriormente, as medidas de CO permitem avaliar a capacidade de cada catalisador na remoção dessa espécie adsorvente (CAI; HUANG; GUO, 2014). Inicialmente, medidas de reprodutibilidade foram realizadas para todos os materiais tanto em meio ácido (H_2SO_4), quanto em meio alcalino (KOH).

Na **Figura 10** são mostradas curvas de oxidação de monóxido de carbono para todos os catalisadores preparados, em meio ácido onde pode-se observar que a tendência para oxidação de monóxido é a mesma, não parecendo haver mudanças significativas no potencial onde isso ocorre.

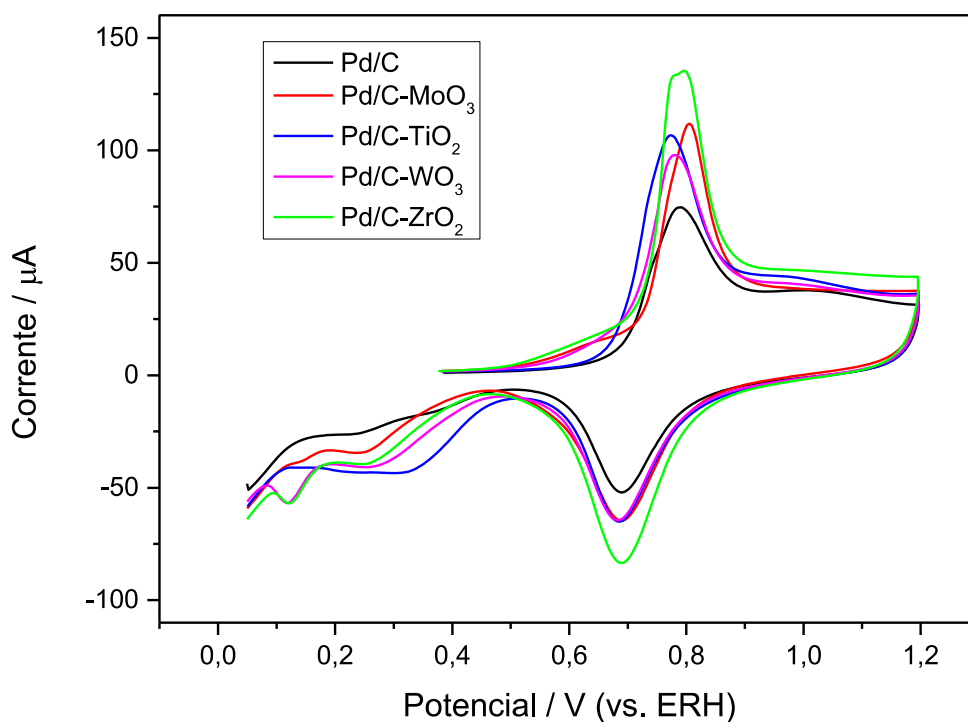
Figura 10 – Comparação entre as curvas de oxidação de monóxido de carbono (stripping de CO), em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1} . Catalisadores indicados na figura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram realizadas, também, comparações para os diferentes materiais em meio alcalino, como pode ser observado na **figura 11**.

Figura 11 - Comparação entre as curvas de oxidação de monóxido de carbono (stripping de CO), em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} . Catalisadores indicados na figura.

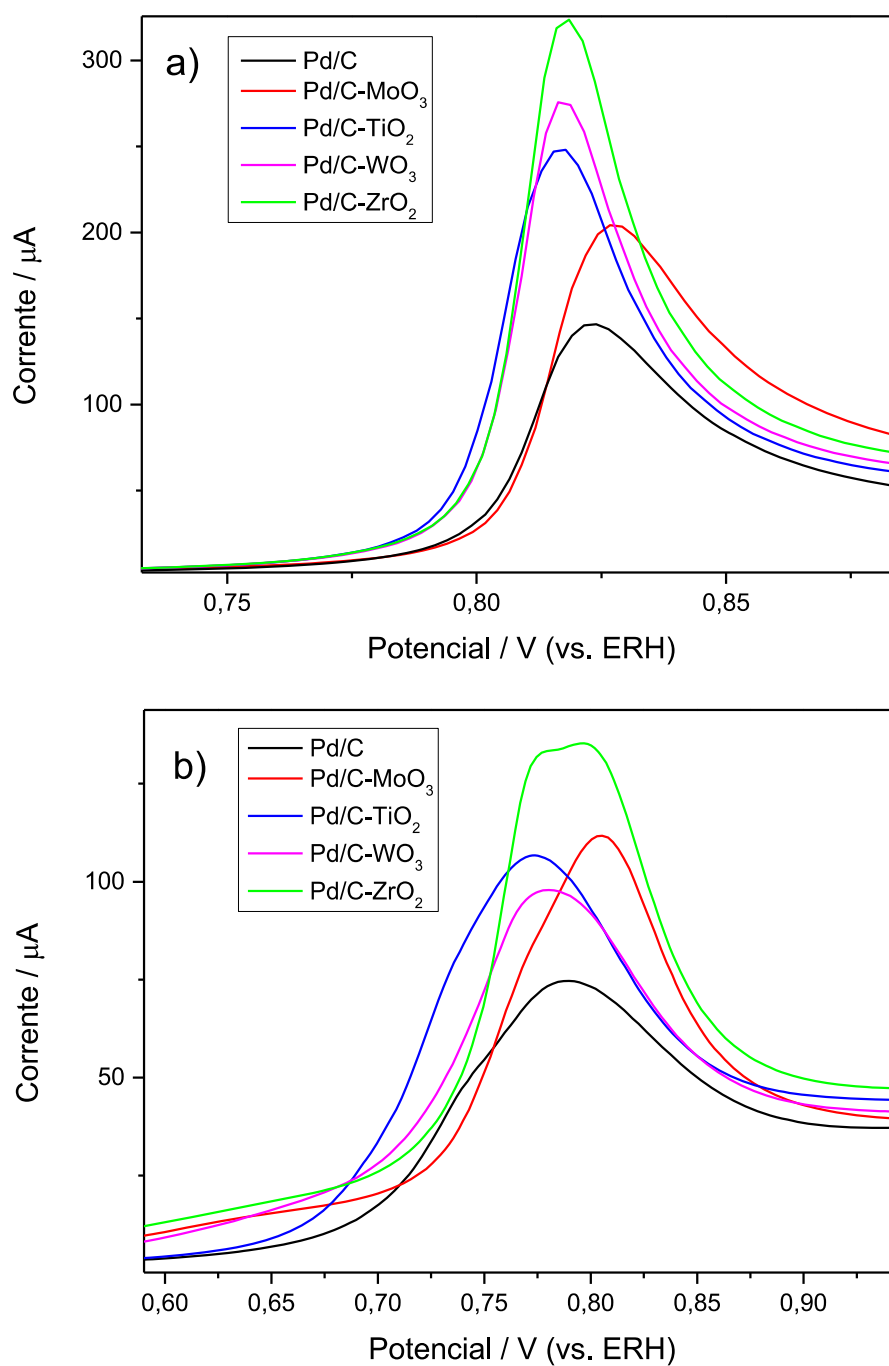


Fonte: Elaborado pelo autor.

O monóxido de carbono (CO) é um dos subprodutos que pode ser gerado durante a fase de oxidação do etanol (FREITAS et al., 2006), (LAMY et al., 2004), e por ser um forte adsorvente pode causar o envenenamento dos catalisadores.

Na **figura 12**, podemos ver o pico de oxidação da monocamada em destaque, para os dois meios, tornando a comparação entre os materiais mais precisa.

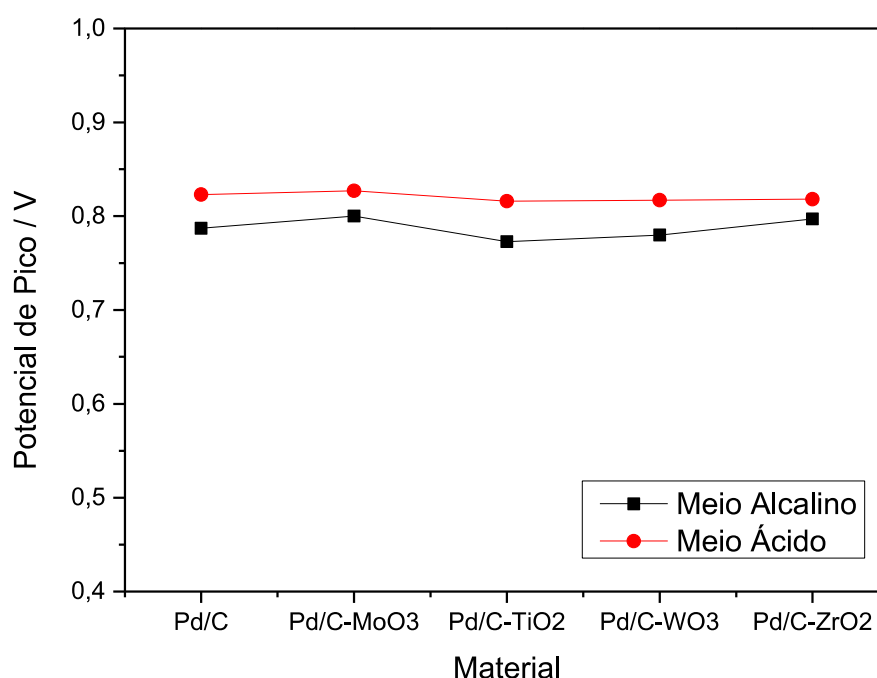
Figura 12 - a) ampliação do pico de oxidação da monocamada de CO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
b) ampliação do mesmo pico em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tomando o potencial de pico como base de comparação, podemos notar pelo gráfico abaixo (**figura 13**) que os valores medidos não variam muito independente do meio ou do óxido adicionado ao suporte, indicando não haver mudanças significativas quanto a adsorção de espécies oxigenadas (como OH_{ad}) que auxiliam na oxidação completa do álcool a CO_2 (LAMY et al., 2004), uma vez que essas reações ocorrem sobre a superfície do catalisador, entre os subprodutos da oxidação, como CO , e as espécies oxigenadas já adsorvidas.

Figura 13 - Potenciais de pico para a oxidação de CO em meio ácido e meio alcalino.



Fonte: Elaborado pelo autor.

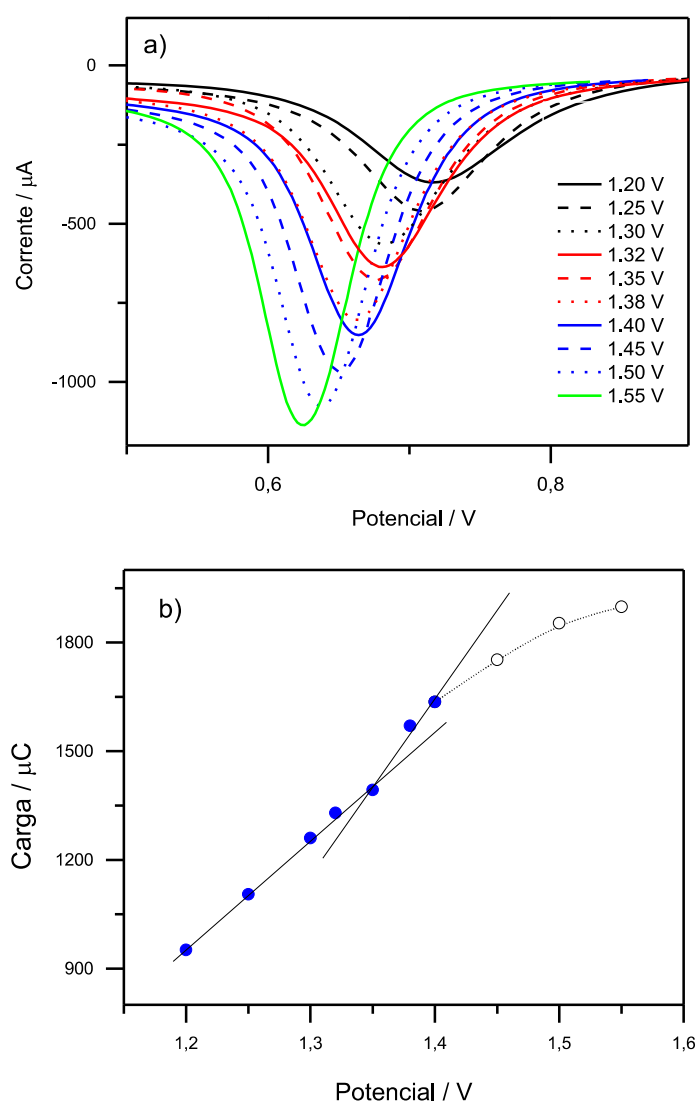
4.5 Determinação da área ativa de Pd

O conhecimento da área ativa dos eletrodos é um parâmetro extremamente importante, uma vez que é necessário para calcular a atividade específica de um determinado processo eletroquímico. Diversos meios são conhecidos para essa determinação, como a adsorção de molécula sonda (como o O e o CO) ou pela deposição de metais em potenciais abaixo de seu potencial de equilíbrio (UPD), como Cu ou Ag , por exemplo. Cada método apresenta a sua limitação e muitas vezes não são tão efetivos em situações reais (FANG et al., 2010).

O método utilizado foi o de redução de óxido de superfície (PdO), onde foi determinada a carga total de formação de uma monocamada de PdO.

Primeiramente foi encontrado o potencial limite superior no qual o oxigênio é quimicamente adsorvido em uma monocamada. Voltametrias cíclicas em diferentes potenciais limite (1,2 a 1,55 V) foram realizadas e a carga integrada para a redução do óxido em cada potencial foi representada graficamente como uma função do potencial limite (FANG et al., 2010), (GRDEN et al., 2008), como pode ser observado na **figura 14**.

Figura 14 - a) Picos de redução de óxido obtidos para o catalisador de Pd/C em diferentes potenciais limite. b) Carga integrada para redução do óxido em função do potencial limite.

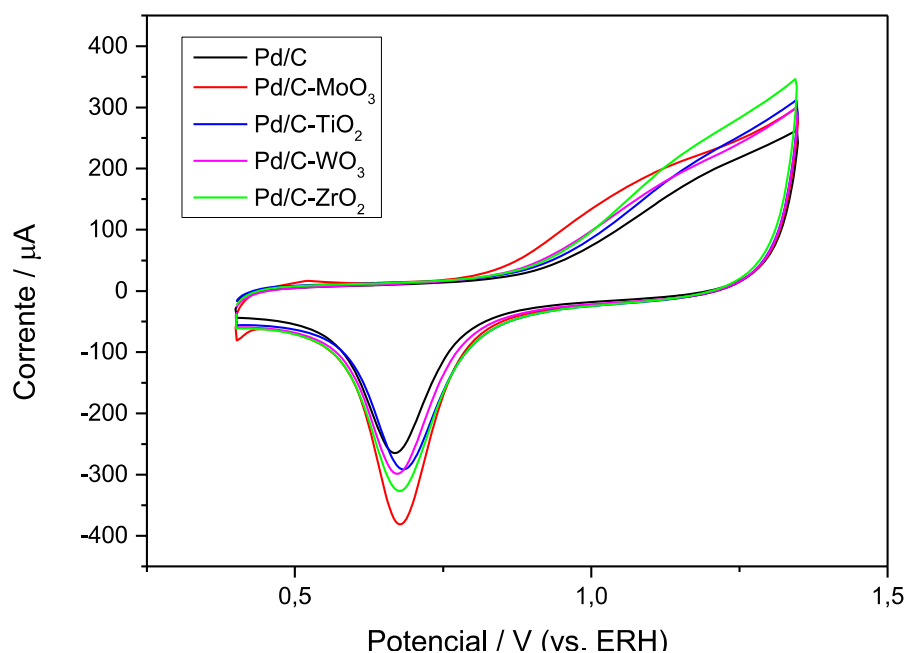


Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do gráfico acima foi possível determinar o potencial limite para a formação da monocamada completa de PdO como 1,35 V, dado pelo ponto onde a inclinação da reta se altera (CORREIA et al., 1997), (FANG et al., 2010). Acima do potencial citado o que se observa é a formação óxidos complexos de valência mais elevada (CORREIA et al., 1997), que impossibilitam a determinação da área ativa com precisão.

Tendo verificado o potencial limite, a determinação da área ativa foi possível, sendo na **figura 15** apresentada a comparação entre as curvas dos diferentes materiais, após testes de reprodutibilidade.

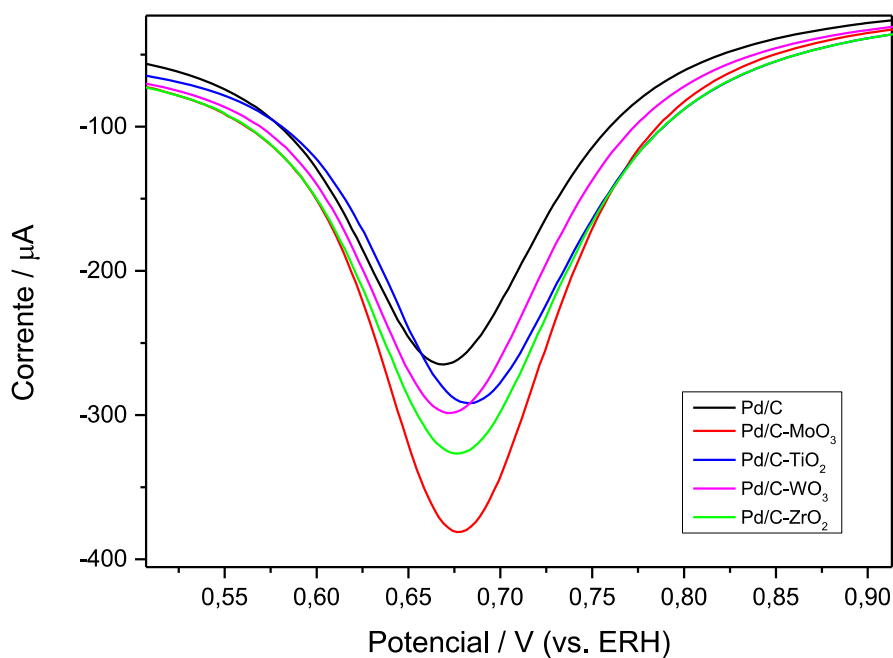
Figura 15 - Comparação entre as voltametrias cíclicas obtidas em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1} . Catalisadores indicados na figura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Integrando o pico de redução dos óxidos, apresentado na **Figura 16**, foi possível determinar a área ativa para cada catalisador, como pode ser observado na **tabela 3**.

Figura 16 - Ampliação dos picos de redução da monocamada de óxido para os catalisadores, conforme indicados na figura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 - Valores de área ativa obtidos pela integração do pico de redução da monocamada de óxido para os catalisadores Pd/C, Pd/C-MoO₃, Pd/C-TiO₂, Pd/C-WO₃ e Pd/C-ZrO₂

Catalisador	Área ativa (cm ²)
Pd/C	1,7
Pd/C-MoO ₃	2,2
Pd/C-TiO ₂	1,9
Pd/C-WO ₃	1,7
Pd/C-ZrO ₂	2,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

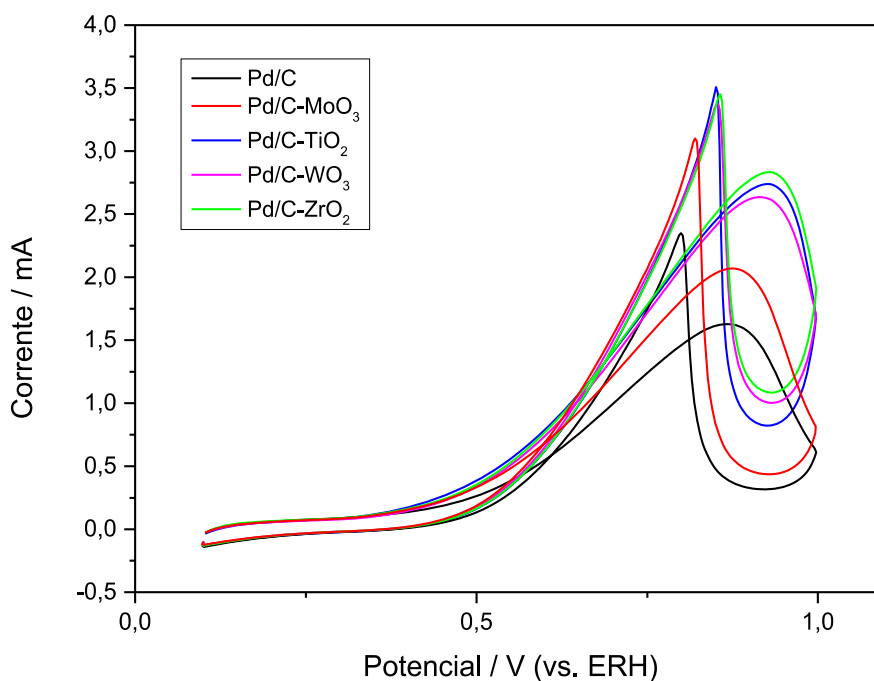
4.6 Atividade catalítica para oxidação de etanol

Com o objetivo de se ter alguma informação preliminar sobre as propriedades catalíticas, a oxidação do etanol sobre os diferentes catalisadores preparados foi

avaliada através de voltametria cíclica em meio alcalino entre o potencial de 0,1 a 1,0 V. Neste caso, também foi verificado que todas as preparações das camadas e as medidas em solução contendo etanol fossem reproduzíveis.

Na **Figura 17** se apresenta uma comparação das curvas de voltametria cíclica obtidas para os cinco materiais com suportes diferentes em solução alcalina de etanol. No geral, as curvas tem a mesma forma, o que seria indício de que o mecanismo da reação é o mesmo nos cinco catalisadores. Pode-se observar também que as correntes de oxidação para os materiais que contem óxidos no suporte são maiores que para Pd suportado em carbono puro.

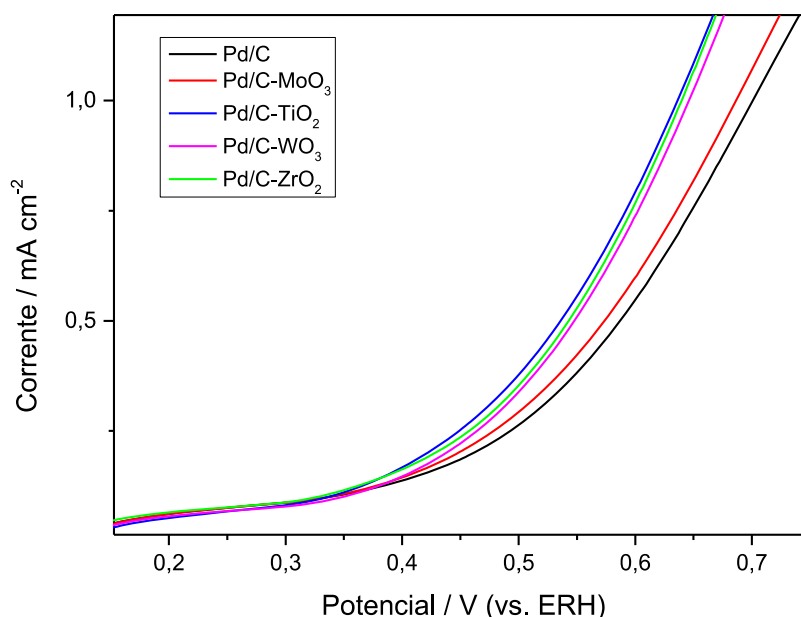
Figura 17 - Comparação das voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,1 e 1,0 V em etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Catalisadores indicados na figura



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar ainda que não há diferenças no potencial de início da reação de oxidação de etanol (potencial onset), como mostrado nas curvas em escala ampliada da **Figura 18**.

Figura 18 - Ampliação da região inicial das varreduras de potencial positivas das voltametrias obtidas em etanol 0,5 mol L⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹. Catalisadores indicados na figura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para todos os catalisadores, a reação se inicia em torno de 0,33-0,35 V, como mostrado na **Tabela 4**. Os valores dos potenciais onde começa a oxidação de etanol nos diferentes materiais são todos muito próximos. Deve-se notar que diferenças em corrente de oxidação são observadas em potenciais mais altos, como mostram as curvas das Figuras 17 e 18. Assim, pode-se dizer que a presença do óxido no suporte não afeta o começo da reação, mas tem uma influência após a reação ter começado.

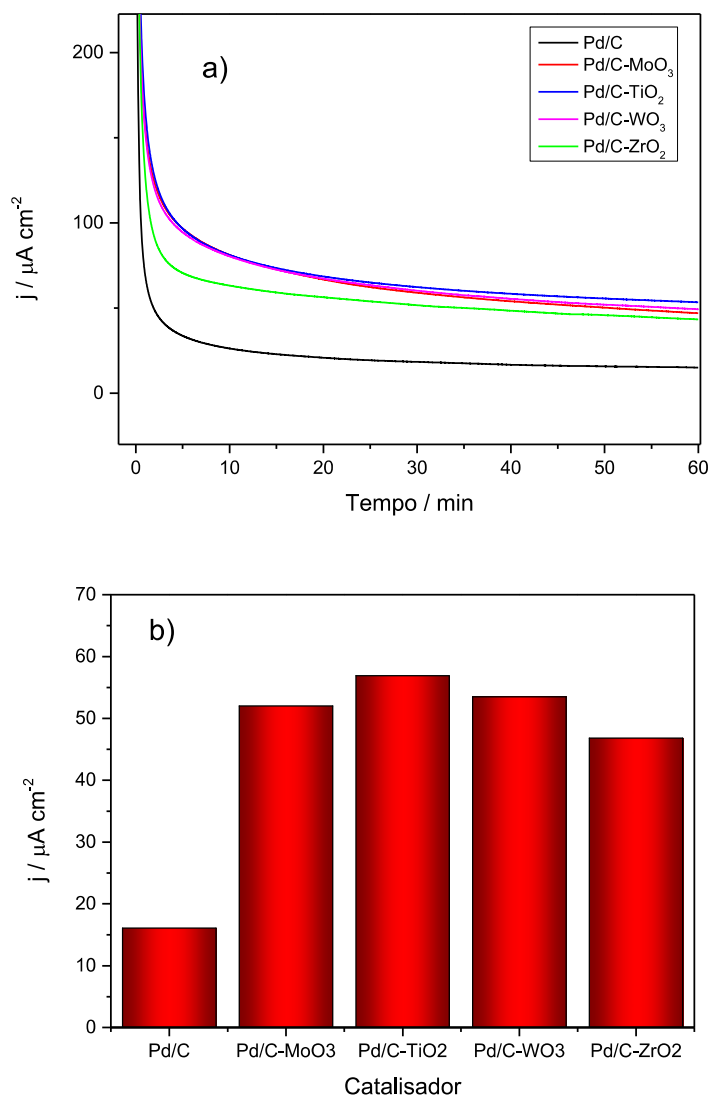
Tabela 4 - Valores de potencial de início da oxidação de etanol para os diferentes catalisadores preparados.

Catalisador	E _{início} (V)
Pd/C	0,35
Pd/C-MoO ₃	0,34
Pd/C-TiO ₂	0,33
Pd/C-WO ₃	0,34
Pd/C-ZrO ₂	0,34

Fonte: Elaborado pelo autor.

A voltametria cíclica fornece informação qualitativa importante, mas são os experimentos de cronoamperometria que dão a informação sobre as atividades catalíticas. As curvas de corrente-tempo de oxidação do etanol obtidas realizando um salto potencioestático desde 0,1 para 0,6 V são apresentadas nas **Figura 19 a)**. Os valores de corrente obtidos foram normalizados pela área ativa determinada conforme descrito anteriormente.

Figura 19 – a) Cronoamperometrias de oxidação de etanol dos catalisadores indicados na figura. Salto potencioestático desde 0,1 para 0,6 V. Solução eletrolítica: etanol 0,5 mol L⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹. b) Correntes de oxidação de etanol medidas após 45 minutos de polarização E=0,6 V.



Fonte: Elaborado pelo autor.

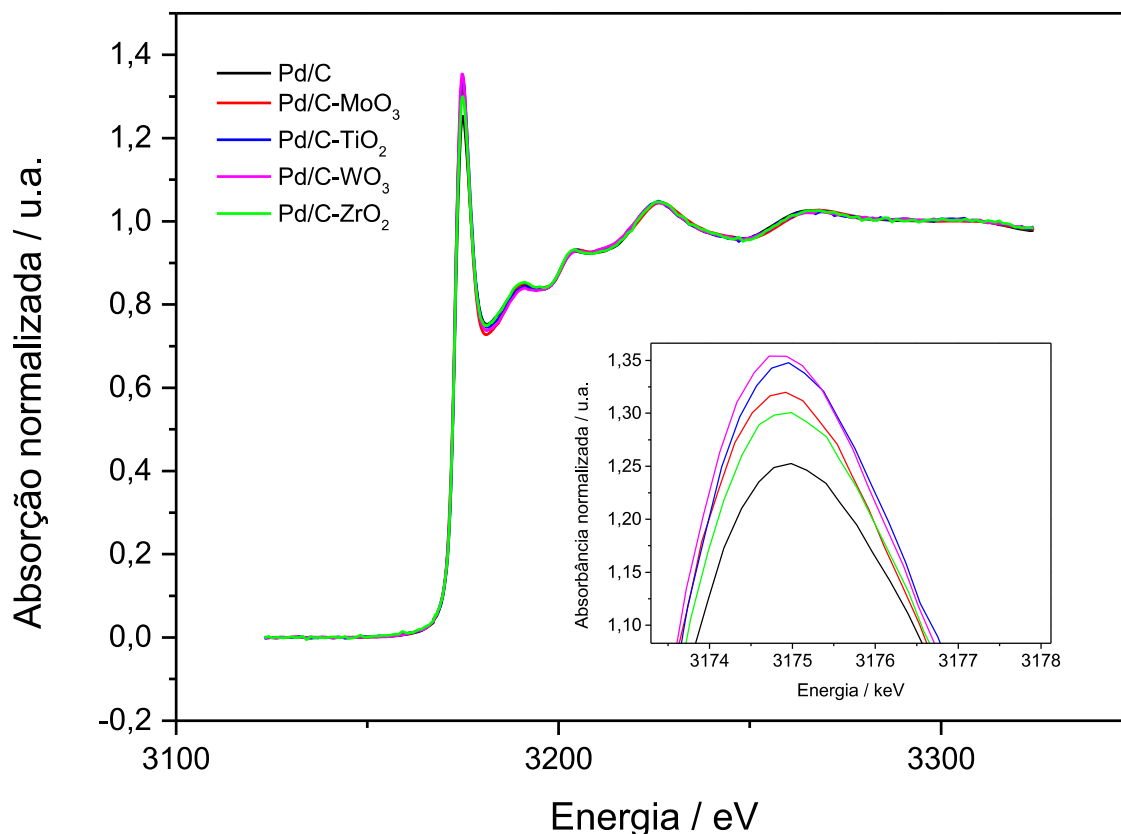
Na **Figura 19 b)** se ilustra a comparação entre os valores de densidade de corrente para os materiais, após 45 minutos de medida. É possível observar que há um aumento na corrente de oxidação de etanol quando se adiciona óxido ao suporte, porém, com a normalização pela área notamos um valor mais pronunciado para o material contendo TiO_2 . Trabalhos recentes mostram que a presença deste óxido no suporte, tanto para Pd quanto para outros metais, como Ag (LIANG et al., 2011), não só aumentam as suas atividades catalíticas frente a oxidação de etanol, em comparação a um material padrão de Pd/C, como também apresentam densidades de corrente constantes em meio alcalino (QIN et al., 2015), (HU et al., 2006).

4.7 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Na espectroscopia de absorção de raios X (XAS), um feixe de fótons de raios X atravessa o material, com uma determinada intensidade, de tal forma que parte é absorvida proporcionalmente as propriedades desse material, promovendo elétrons de camadas mais internas pela excitação causada radiação (RIBEIRO; FRANCISCO; GONÇALVES, 2003), (WANG et al., 2015). Quando os elétrons ligados ao cerne do átomo absorvedor pertencem à camada $1s$, a borda é chamada de borda-K e, para o caso de metais como Pd, da camada $2p_{3/2}$ a borda equivalente é chamada de borda- L_3 (SHAM, 1985).

Através dos espectros de XAS, devidamente tratados (**figura 20**) foi possível analisar qualitativamente a influência eletrônica da adição dos óxidos a banda 4d do Pd.

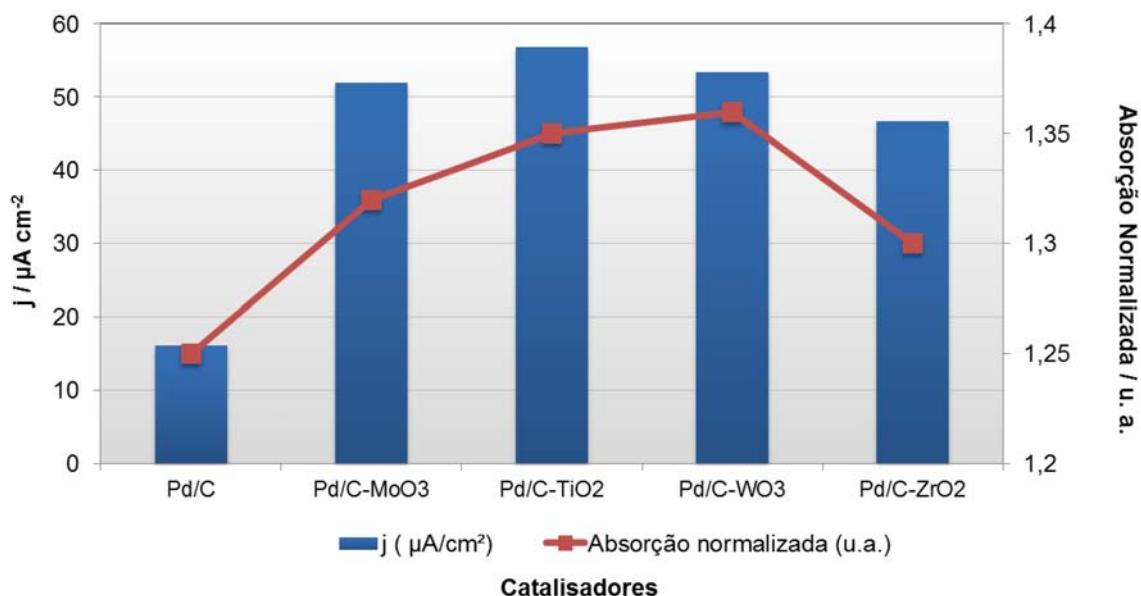
Figura 20 - Espectros de XAS normalizados para os catalisadores de Pd/C, Pd/C-TiO₂, Pd/C-WO₃ e Pd/C-ZrO₂. No interior: Ampliação do sinal de absorção em torno da borda L₃ do Pd.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A intensidade do pico de absorção nos espectros é um indicador qualitativo do esvaziamento ou preenchimento eletrônico da banda 4d do Pd, de modo que maiores saltos indicam menor preenchimento eletrônico da banda. Assim, podemos observar que os materiais contendo óxido no suporte esvaziam a banda 4d do Pd em graus diferentes. É interessante notar que a tendência observada coincide com as densidades de corrente de oxidação de etanol medidas nas cronoamperometrias. Um gráfico que evidencia a estreita correlação entre a corrente e as propriedades eletrônicas do Pd é apresentado na **Figura 21**.

Figura 21 - Correlação entre as intensidade do pico de absorção de raios X da figura 20 e as densidades de corrente de oxidação de etanol obtidas das cronoamperometrias.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A maior vacância da banda 4d do Pd, principalmente para os materiais contendo TiO₂ e WO₃, pode ser uma das explicações para o aumento da atividade catalítica frente a oxidação de etanol. Tal alteração eletrônica pode ter efeitos nas energias de adsorção do etanol e/ou de espécies intermediárias, que poderia estar facilitando a quebra das ligações C-H, ou até mesmo da ligação C-C, e/ou poderia aumentar a tolerância ao envenenamento por intermediários adsorvidos, uma vez que intermediários carbonados têm tendência de se adsorver fortemente na superfície do Pd e assim bloquear sítios catalíticos (LIM et al., 2015).

5 CONCLUSÕES

As microscopias e mapeamentos por dispersão de raios X (EDX) assim como as medidas de difratometria de raios X (DRX) confirmaram o sucesso da síntese proposta, uma vez que mostraram uma boa dispersão para as nanopartículas e a presença de todos os componentes adicionados. As medidas eletroquímicas realizadas tanto em meio ácido quanto em meio básico mostraram boa reprodutibilidade e possibilitaram a caracterização dos materiais preparados. As atividades catalíticas, frente a oxidação de etanol, apresentaram valores superiores para os materiais suportados com óxido no suporte em relação a material suportado com carbono puro, com destaque para o TiO_2 . Esse aumento pode ser explicado com base nos espectros de absorção de raios X (XAS), que evidenciaram um esvaziamento da banda 4d do Pd com a adição do óxido, que por sua vez, resultam em variações das energias de adsorção do etanol.

A melhora na atividade catalítica resultante das interações metal-suporte indicam a possibilidade de adição de matérias mais baratos, como os óxidos estudados, ao catalisador e garantir bons desempenhos com menos metal nobre.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3431–3450, 2010.
- CAI, J.; HUANG, Y.; GUO, Y. PdTex/C nanocatalysts with high catalytic activity for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, p. 230–237, 2014.
- CHEN, H. et al. Ethanol oxidation on Pd/C promoted with CaSiO₃ in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 158, p. 18–23, 2015.
- CORREIA, A. N. et al. Active surface area determination of Pd-Si alloys by H₂ adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 3, p. 493–495, 1997.
- COUTURE, G. et al. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 11, p. 1521–1557, 2011.
- FANG, L. et al. Determination of the Real Surface Area of Palladium Electrode. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 5, p. 543–548, 2010.
- FREITAS, R. G. et al. Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 164–168, 2006.
- GRDEŃ, M. et al. Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 26, p. 7583–7598, 2008.
- GULZOW, E.; GILLZOW, E. Alkaline fuel cells: A critical view. **Journal of Power Sources**, v. 61, n. 1-2, p. 99–104, 1996.
- HEJZE T.A GOLLAS, B. R. . S. R. K. . S. M. . H. F. . B. J. O. . Preparation of Pd-coated polymer electrolyte membranes and their application in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 21–27, 2005.
- HU, F. et al. Pd electrocatalyst supported on carbonized TiO₂ nanotube for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 163, n. 1, p. 415–419, 2006.
- LAMY, C. et al. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901–3908, 2004.
- LEFF, D. V; BRANDT, L.; HEATH, J. R. Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically- Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines. **Langmuir**, v. 12, n. c, p. 4723–4730, 1996.
- LIANG, Y. Q. et al. Silver nanoparticles supported on TiO₂ nanotubes as active catalysts for ethanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 2, p. 276–287, 2011.
- LIANG, Z. X. et al. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2203–2208, 2009.
- LIM, E. J. et al. Binary PdM catalysts (M = Ru, Sn, or Ir) over a reduced graphene oxide support for electro-oxidation of primary alcohols (methanol, ethanol, 1-

propanol) under alkaline conditions. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 10, p. 5491–5500, 2015.

MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1-2, p. 1–35, 2011.

NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C. Technological development and prospect of alkaline fuel cells. n. June, p. 1–7, 2006.

PIRES, F. I.; VILLULLAS, H. M. Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 17052–17059, 2012.

QIN, Y.-H. et al. Pd nanoparticles anchored on carbon-doped TiO₂ nanocoating support for ethanol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 77–82, 2015.

RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GONÇALVES, J. E. Princípios Básicos de XAS e XPS. **Chemkeys**, p. 1–23, 2003.

SHAM, T. K. L-edge x-ray-absorption systematics of the noble metals Rh, Pd, and Ag and the main-group metals In and Sn: A study of the unoccupied density of states in 4d elements. **Phys. Rev. B**, v. 31, n. 4, p. 1888–1902, 1985.

SHAO, M. et al. Electrochemical surface area measurements of platinum- and palladium-based nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 31, p. 46–48, 2013.

STAMBOULI, A. B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4507–4520, 2011.

VIDAKOVIĆ, T.; CHRISTOV, M.; SUNDMACHER, K. The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 18, p. 5606–5613, 2007.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, EDSON A E GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível. **Química Nova Na Escola**, n. 15, p. 28–34, 2002.

WANG, L. et al. Pd–Cu/C electrocatalysts synthesized by one-pot polyol reduction toward formic acid oxidation: Structural characterization and electrocatalytic performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 4, p. 1726–1734, 2015.