

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**LEANDRO LIMA CARVALHO**

**ELETRO-OXIDAÇÕES DE ÁLCOOIS E BOROIDRETO EM MEIO ALCALINO,  
SOBRE CATALISADORES Pd/C E Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C, PREPARADOS PELO  
MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROIDRETO DE SÓDIO**

São Luís

2014

**LEANDRO LIMA CARVALHO**

**ELETRO-OXIDAÇÕES DE ÁLCOOIS E BOROIDRETO EM MEIO ALCALINO,  
SOBRE CATALISADORES Pd/C E Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C, PREPARADOS PELO  
MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROIDRETO DE SÓDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do Título de Mestre em Química

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Auro Atsushi Tanaka

São Luís

2014

Carvalho, Leandro Lima

Eletro-oxidações de álcoois e boroidreto em meio alcalino, sobre catalisadores Pd/C e Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C preparados pelo método de redução por boroidreto de sódio / Leandro Lima Carvalho - São Luís, 2014.

81f.

Orientador: Auro Atsushi Tanaka.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, 2014.

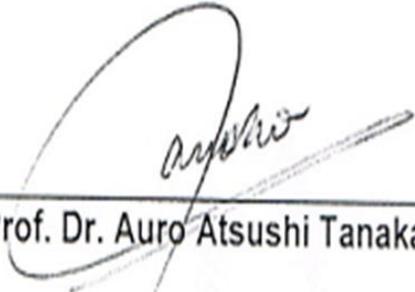
1. Eletro-oxidações de metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol e boroidreto de sódio. 2. Eletrocatalisadores. 3. Curvas de polarização. I. Título.

CDU 542.973

Título: "Eletrooxidação de álcoois e boroidreto em meio alcalino sobre catalisadores Pd/C e PdxNiy/C preparados pelo método de redução por boroidreto de sódio".

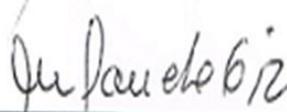
Leandro Lima Carvalho  
Aprovado em 04 de abril de 2014

BANCA EXAMINADORA:



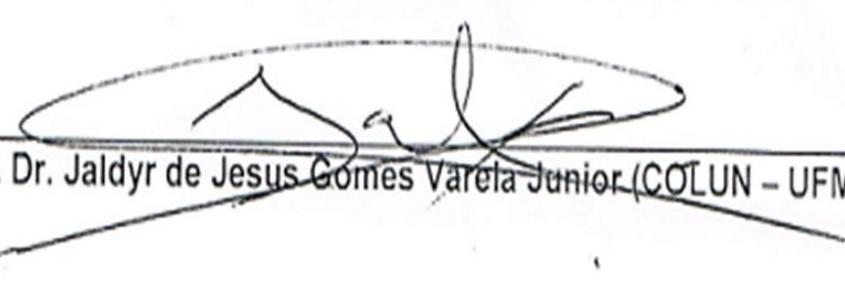
---

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (Orientador UFMA)



---

Profa. Dra. Martha Janete de Giz (INQUI - UFMS)



---

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior (COLUN - UFMA)

## DEDICATÓRIA

*À M<sup>a</sup> do Socorro e seu Antônio Gonçalves,  
que sempre estiveram ao meu lado durante  
está longa caminhada de sacrifício e luta.  
À minha namorada **Lidiane** pelo apoio e  
compreensão nos momentos mais difíceis.*

## *AGRADECIMENTOS*

*Agradeço primeiramente a Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de realização pessoal nesse momento, crescendo e aprendendo.*

*Ao Prof. Dr. Auro Atshushi Tanaka pelo apoio e valiosas discussões quando iniciei minhas pesquisas no Laboratório de Eletroquímica.*

*A todos os amigos e familiares que contribuíram para realização dos meus objetivos de vida e carreira.*

*A todos os colegas da Central Analítica de Materiais (CeMAT) e da Central de Energia e Ambiente (CAE), que contribuíram efetivamente para conclusão desse trabalho.*

*A todos os colegas do Laboratório de Eletroquímica da UFMA.*

*Aos colegas do Curso de Mestrado em Química da UFMA.*

*Ao Povo Brasileiro que por intermédio da CAPES, contribuíram para realização de mais um sonho.*

*Obrigado a todos!*

<b>SUMÁRIO</b>	vii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	x
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xii
<b>RESUMO</b> .....	xiii
<b>ABSTRACT</b> .....	xiv
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. Considerações gerais sobre células a combustível (CaC).....	1
1.1.1. Aspectos gerais sobre célula de combustível alcalina (do inglês <i>Alkaline Fuel Cell - AFC</i> ) .....	4
1.1.2. Aspectos gerais sobre células a combustível de metanol direto (do inglês <i>Direct Methanol Fuel Cells - DMFCs</i> ) .....	6
1.1.2.1. Eletrocatalisadores para DMFCs em meio ácido e básico.....	7
1.1.3. Aspectos gerais sobre células a combustível de etanol direto (do inglês <i>Direct Ethanol Fuel Cells - DEFCs</i> ) .....	10
1.1.3.1. Eletrocatalisadores para DEFCs em meio ácido e básico.....	11
1.1.4. Aspectos gerais sobre células a combustível de etilenoglicol direto (do inglês <i>Direct Ethylene Glycol Fuel Cells - DEGFCs</i> ) .....	14
1.1.4.1. Eletrocatalisadores para DEGFCs em meio ácido e básico.....	15
1.1.5. Aspectos gerais sobre células a combustível de glicerol direto (do inglês <i>Direct Glycerol Fuel Cells - DGFCs</i> ) .....	17
1.1.5.1. Eletrocatalisadores para DGFCs em meio ácido e básico.....	18
1.1.6. Aspectos gerais sobre células a combustível de boroidreto direto (do inglês <i>Direct Borohydride Fuel Cells - DBFCs</i> ) .....	19
1.1.6.1. Eletrocatalisadores para DBFCs em meio básico.....	21
1.1.7. Catalisadores.....	22
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	24
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	25
3.1. Pré-Tratamento do Carbono Vulcan XC-72.....	25

3.2. Síntese dos catalisadores Pd/C e Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> /C.....	25
3.3. Propriedades magnética dos catalisadores Pd/C e Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> /C.....	26
3.4. Preparação do eletrodo de trabalho.....	27
3.4.1. Normalização das massas dos catalisadores por área de CV.....	28
3.5. Equipamentos.....	29
3.6. Esquema simplificado de medidas eletroquímicas.....	30
3.7. Soluções e reagentes.....	30
3.8. Limpeza de vidrarias.....	31
3.9. Caracterizações físicas.....	32
3.9.1. Difração de raios - X (DRX).....	32
3.9.2. Fluorescência de raios-X (FRX).....	33
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>35</b>
4.1. Composição química percentual dos eletrocatalisadores Pd/C e Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> /C, obtidas por fluorescência de raios - X (FRX).....	35
4.2. Difrátogramas de raios - X dos eletrocatalisadores Pd/C e Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> /C.....	36
4.3. Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C em solução aquosa básica, utilizando a técnica de voltametria cíclica.....	38
4.4. Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C em solução aquosa básica na presença de metanol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear.....	39
4.5. Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C em solução aquosa básica na presença de etanol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear.....	42
4.6. Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C em solução aquosa básica na presença de etilenoglicol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear.....	45
4.7. Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C em solução aquosa básica na presença de glicerol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear.....	49

4.8. Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C em solução aquosa básica na presença de boroidreto de sódio, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear.....	51
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>56</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Estrutura da membrana do polímero nafion.....	3
<b>Figura 2:</b>	Esquema de funcionamento de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio em meio alcalino.....	4
<b>Figura 3:</b>	Teste de atividade magnética para os catalisadores a) Pd/C e b) Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> /C.....	27
<b>Figura 4:</b>	Diagrama esquemático da célula eletroquímica para medidas em solução básica.....	30
<b>Figura 5:</b>	Difratogramas de raios - X dos catalisadores: a) Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, b) Pd <sub>66,6</sub> Ni <sub>33,3</sub> /C, c) Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C e d) Pd/C.....	36
<b>Figura 6:</b>	Voltamogramas cíclicos a 50 mV s <sup>-1</sup> dos eletrodos Pd/C-20%, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C-20%, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C-20% e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C-20% em solução aquosa básica KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> , desaerada com N <sub>2(g)</sub> .....	39
<b>Figura 7:</b>	a) Voltamogramas cíclicos a 20 mV s <sup>-1</sup> e b) voltamogramas de varredura linear em 2,0 mV s <sup>-1</sup> de quase-estado estacionário dos eletrodos Pd/C-20%, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C-20%, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C-20% e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C-20% em solução KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> + CH <sub>3</sub> OH 0,5 mol L <sup>-1</sup> , desaerada com N <sub>2(g)</sub> .....	40
<b>Figura 8:</b>	c) Voltamogramas cíclicos a 20 mV s <sup>-1</sup> e d) voltamogramas de varredura linear em 2,0 mV s <sup>-1</sup> de quase-estado estacionário dos eletrodos Pd/C-20%, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C-20%, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C-20% e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C-20% em solução KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 0,5 mol L <sup>-1</sup> , desaerada com N <sub>2(g)</sub> .....	43
<b>Figura 9:</b>	e) Voltamogramas cíclicos a 20 mV s <sup>-1</sup> e f) voltamogramas de varredura linear em 2,0 mV s <sup>-1</sup> de quase-estado estacionário dos eletrodos Pd/C-20%, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C-20%, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C-20% e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C-20% em solução KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , desaerada com N <sub>2(g)</sub> .....	46
<b>Figura 10:</b>	g) Voltamogramas cíclicos a 20 mV s <sup>-1</sup> e h) voltamogramas de varredura linear em 2,0 mV s <sup>-1</sup> de quase-estado estacionário dos eletrodos Pd/C-20%, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C-20%, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C-20% e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C-20% em solução KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , desaerada com N <sub>2(g)</sub> .....	49
<b>Figura 11:</b>	i) Voltamogramas cíclicos a 50 mV s <sup>-1</sup> e j) voltamogramas de varredura linear em 2,0 mV s <sup>-1</sup> de quase-estado estacionário e velocidade de rotação (Ω = 1600 rpm) dos eletrodos Pd/C-20%, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C-20%, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C-20% e	

Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C-20% em solução KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> + NaBH <sub>4</sub> 5,0 mmol L <sup>-1</sup> , desaerada com N <sub>2(g)</sub> .....	52
--	----

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b>	Valores das massas de paládio nas diferentes composições dos catalisadores.....	28
<b>Tabela 2:</b>	Dados sobre os equipamentos.....	29
<b>Tabela 3:</b>	Composição química dos catalisadores Pd <sub>100</sub> /C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C (20% de massa metálica) .....	35
<b>Tabela 4:</b>	Tamanho médio e parâmetro de rede para os eletrocatalisadores Pd/C e Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> /C, preparados pelo método de redução via boroidreto.....	37
<b>Tabela 5:</b>	Potenciais de início da oxidação de metanol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C, preparados via boroidreto.....	40
<b>Tabela 6:</b>	Potenciais de início da oxidação de etanol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C, preparados via boroidreto.....	43
<b>Tabela 7:</b>	Potenciais de início da oxidação de etilenoglicol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C, preparados via boroidreto.....	46
<b>Tabela 8:</b>	Potenciais de início da oxidação de glicerol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C, preparados via boroidreto.....	50
<b>Tabela 9:</b>	Potenciais de início da oxidação do iões boroidreto em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C, Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C e Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C, preparados via boroidreto.....	52

## RESUMO

Algumas substâncias são consideradas promissoras como combustível para alimentar conversores eletroquímicos de energia. Estas substâncias são oxidadas no ânodo, enquanto oxigênio puro ou proveniente do ar é reduzido no cátodo, em células galvânicas, sem produção de poluentes nocivos à saúde, gerando corrente de forma limpa e eficiente. As eletrocatalises de metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol, boroidreto e formaldeído são temas de grande interesse, justificado pela procura de novos sistemas conversores de energia mais eficientes e menos poluentes. No presente trabalho, nanopartículas de Pd, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub> e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> suportadas sobre carbono Vulcan XC-72, foram preparadas pelo método de redução por boroidreto de sódio em meio alcalino. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), voltametria cíclica (VC) e varredura linear (VL). Os resultados mostraram que as nanopartículas de Pd e Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>, que foram uniformemente dispersas sobre carbono, apresentaram de 2-7 nm de diâmetro. Os estudos de voltametria cíclica (VC) e voltametria linear (VL) das oxidações de metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol e boroidreto de sódio mostraram que a adição de nanopartículas de Ni nos catalisadores, altera o mecanismo das reações sobre Pd/C e a atividade eletrocatalítica aumenta na ordem Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C < Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C < Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C em meio alcalino. Portanto, eletrocatalisadores produzidos com nanopartículas de Ni tornam-se candidatos promissores para células a combustível de álcool direto (CCADs) e células a combustível de boroidreto direto (CCBDs).

**Palavras-chave:** Oxidações de álcoois, Oxidação de boroidreto, Catalisadores.

**ABSTRACT.**

Some substances sound considered promising as a fuel to power electrochemical energy converters. These substances sound oxidized at the anode, while pure or oxygen from air is reduced at the cathode in galvanic cells without production of unhealthy pollutants, generating current cleanly and efficiently. The electrocatalysis of methanol, ethanol, ethylene glycol, glycerol, sodium borohydride and formaldehyde are topics of great interest, justified by the demand for new systems more efficient converters and cleaner energy. In this work Pd, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub> and Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> nanoparticles supported on carbon Vulcan XC - 72 were prepared by the method of reduction by sodium borohydride in alkaline medium. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV). The results showed that nanoparticles of Pd and Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>, which were uniformly dispersed on carbon, had a diameter of 2-7 nm. Studies of cyclic voltammetry (CV) and Linear sweep voltammetry (LSV) oxidation of methanol, ethanol, ethylene glycol, glycerol and sodium borohydride showed that the addition of Ni in the catalyst nanoparticles changes the mechanism of the reactions of Pd / C and the electrocatalytic activity increases in the order Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> / C < Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub> / C < Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> / C in alkaline medium. So electrocatalysts produced with Ni nanoparticles become promising candidates for the direct alcohol cells (DAFCs) cells and direct borohydride (DBFCs) fuel fuel.

**Keywords:** Oxidation of alcohols, Oxidation of borohydride, Catalysts.

## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (CaC)

A dependência do setor energético mundial, a partir da exploração e utilização das fontes de energia não-renováveis, têm provocado principalmente problemas no meio ambiente. As pesquisas por sistemas de geração de energia mais eficientes, menos poluentes e menos nocivos à saúde do homem, têm sido feitas principalmente para controlar a poluição ambiental.

O hidrogênio como combustível, é uma alternativa ambientalmente segura, e está se consolidando como uma terceira geração de combustíveis. As principais rotas existentes para a produção de hidrogênio, são pelas reformas do gás natural ou de etanol; gaseificação de carvão ou biomassa; eletrólise da água; rotas fermentativas; e processos combinados, como energia solar associada à eletrólise.

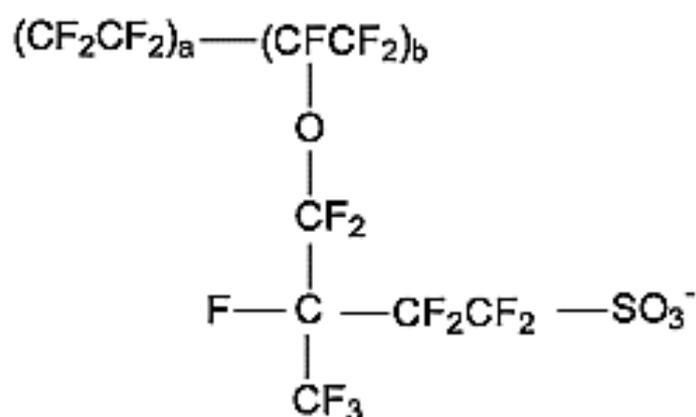
Atualmente, 95% da produção industrial de hidrogênio é feita utilizando hidrocarbonetos, o que contribui para a emissão de gases causadores de efeito estufa. As rotas reacionais atuais não prescindem do elemento carbono, e, em geral, usam insumos de origem fóssil. Um novo método baseado no processo pelo qual a natureza produz o hidrogênio, foi desenvolvido por **MURIEL et al.** [1]. Neste método, o elemento é gerado com baixo custo e sem a necessidade de hidrocarbonetos, simplesmente combinando água com minerais numa faixa de temperatura de 200 a 300 °C.

Para tanto, neste contexto, a busca por novos recursos naturais como fonte alternativa de energia, é necessária para reduzir a dependência da

utilização de recursos não-renováveis. Os biocombustíveis são recursos renováveis de fontes alternativas de energia, o que significa dizer que permitem a ciclagem da matéria na natureza. Dentre os vários tipos de biocombustíveis existentes, temos a exemplo, metanol, etanol, biodiesel, biogás, bioetanol, etanol E85 (mistura de 85% de etanol e 15% de gasolina) e etc. Estes são obtidos a partir da cana-de-açúcar, do milho, das oleaginosas, dos resíduos agropecuários, dentre outras fontes. O Brasil é um dos países que mais produz biocombustíveis no planeta, principalmente o biodiesel, possibilitando a geração de empregos tanto no setor de produção quanto no setor industrial [2]. Portanto, a aplicação de alguns biocombustíveis como, por exemplo, metanol, etanol, glicerol (subproduto do biodiesel), para combustível em células a combustível (CaC), torna-se uma opção muito interessante, do ponto de vista econômico, industrial e ambiental.

As células a combustível (CaC), são fontes alternativas de energia e possui caráter ambientalmente promissora. Estas são sistemas eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível em outras formas de energia, como por exemplo, a produção de eletricidade [3]. Atualmente, as células a combustível são usadas em centrais de produção de energia com potências reduzidas (menos de uma dezena de MW) [4]. Necessariamente as centrais de produção de energia, são posicionadas perto dos equipamentos consumidores, podendo assim ser consideradas uma tecnologia de geração distribuída. Existem diferentes tipos de células a combustível, desenvolvidas para diferentes aplicações, sendo classificadas quanto ao tipo de eletrólito e função [5].

Dentro do contexto acima, o presente trabalho tratará da importância das células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons - MTP (*do inglês: Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFCs*), devido a possibilidade do seu uso em sistemas eletroquímicos com eletrólitos alcalinos. A membrana desse tipo de célula está hidratada com íons, constituindo um meio condutor (eletrolítico) e coberta com partículas de liga altamente dispersas, que funcionam como catalisadoras [5]. A princípio, a principal função da membrana polimérica é a imobilização física de moléculas, por adsorção, oclusão ou atração eletrostática, ou quimicamente, através de ligação covalente, e a principal desvantagem depende das condições e processos submetidos a membrana podendo causar a lixiviação dos materiais imobilizados na sua estrutura [6]. A imobilização física de moléculas por adsorção na superfície é a mais simples de ser efetuada, sendo assim, empregada com regularidade. Atualmente, a membrana mais utilizada é o Nafion, que está ilustrada na Figura 1.



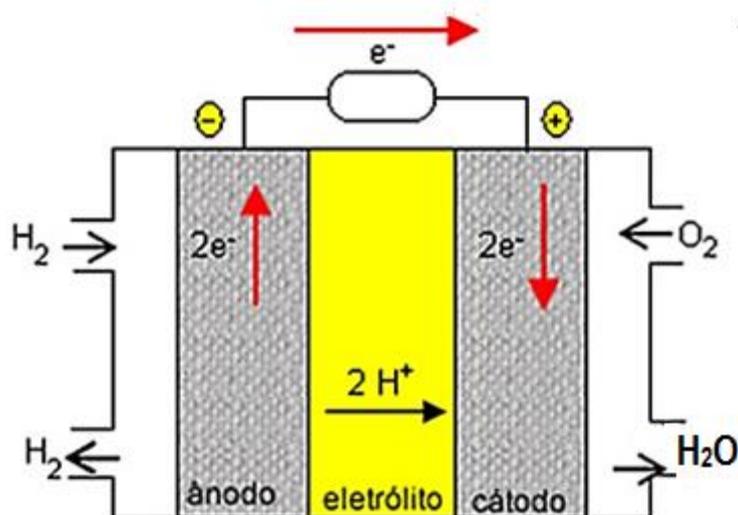
**Figura 1:** Estrutura da membrana do polímero Nafion.

A principal diferença da PEMFC para as outras células a combustível, no que se refere à estrutura, é o fato dela utilizar como eletrólito uma membrana

polimérica derivada do PTFE (politetrafluoretileno, ou teflon), o Nafion®. Ao conjunto dos eletrodos com a membrana dá-se o nome de MEA (*do inglês Membrane Electrode Assembly*). A membrana polimérica de uma célula a combustível possui em torno de 12 e 210  $\mu\text{m}$  [7]. Sua composição é geralmente de ácido politetrafluoretileno, o qual necessita de uma solução aquosa para realizar a condução dos prótons.

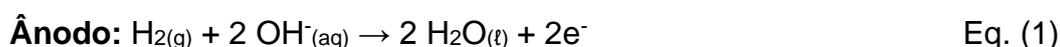
### 1.1.1 - ASPECTOS GERAIS SOBRE CÉLULA DE COMBUSTÍVEL ALCALINA (do inglês Alkaline Fuel Cell - AFC)

A célula de combustível alcalina (AFC), é um sistema que possui como principal condutor (eletrólito) um composto alcalino (íons  $\text{OH}^-$ ) em meio aquoso. A produção de eletricidade pela célula de combustível alcalina é devida à reversibilidade da reação de eletrólise de uma solução aquosa. Na Figura 2, têm-se o esquema de funcionamento de uma célula de combustível com eletrólito alcalino.



**Figura 2:** Esquema de funcionamento de uma célula a combustível hidrogênio e oxigênio em meio alcalino.

No esquema de funcionamento, note que o gás hidrogênio ( $H_2$ ), que é o combustível, é bombeado para dentro da membrana de estrutura porosa, onde encontrará nanopartículas metálicas dispersas como catalisadoras e sofrerá oxidação no polo negativo (ânodo). Depois de atravessá-la, o hidrogênio passa para o eletrólito (solução aquosa alcalina  $OH_{(aq)}$ ), na forma de íons ( $H^+_{(aq)}$ ), liberando elétrons e reage formando água. Prosseguindo, esses elétrons são conduzidos até o cátodo por meio do circuito externo. O cátodo é um eletrodo também poroso composto de nanopartículas metálica dispersa na membrana que catalisa a redução do oxigênio (proveniente geralmente do ar), produzindo íons ( $OH^-_{(aq)}$ ) que ocorre quando ele recebe os elétrons. Assim, as semi-reações que ocorrem nos eletrodos e a reação global na célula eletroquímica são apresentadas nas seguintes Equações (1), (2) e (3).



Na reação global, além da corrente elétrica produzida, essa célula gera água, o que corresponde a uma das suas principais vantagens.

Os combustíveis líquidos metanol ( $CH_3OH$ ), etanol ( $CH_3CH_2OH$ ), etilenoglicol ( $CH_2OHCH_2OH$ ), glicerol ( $CH_2OHCH_2OH$ ) e boroidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) (sólido) são alternativas para aplicação em célula a combustível alcalinas (AFC). Esses combustíveis possuem o elemento hidrogênio armazenado quimicamente em suas moléculas em estado físico com propriedades químicas interessantes, a partir do ponto de vista para aplicação

em células a combustível [8]. A aplicação direta desses combustíveis nas células, possui alguns problemas que ainda precisam ser resolvidos, como o cruzamento do combustível a partir do ânodo para o cátodo, portanto, não desativa apenas a atividade eletrocatalítica, mas também reduz a eficiência eletroquímica da célula, afetando diretamente o desempenho devido à redução de potencial do circuito aberto [8, 9]. No entanto, surgem algumas propostas no campo de desenvolvimento de novas membranas mais resistentes às condições de operação e condução de fluidos na célula, bem como a produção de nanopartículas metálicas para aplicação como superfícies anódicas e catódicas, mais seletivas e tolerantes, ancoradas em diferentes tipos de suportes para oxidação desses combustíveis.

### **1.1.2 - ASPECTOS GERAIS SOBRE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE METANOL DIRETO (do inglês Direct Methanol Fuel Cells - DMFCs)**

As desvantagens de baterias recarregáveis têm levado muitos pesquisadores a buscar fontes alternativas de energia, para substituir a tecnologia das baterias. A perspectiva da potencialidade das células a combustível parece ser a resposta a esse desafio. As células a combustível de álcool direto (*do inglês Direct Alcohol Fuel Cells - DAFCs*), possui como principal fonte de energia química moléculas de álcool de baixo peso molecular, com considerável toxicidade quando manipulado em contato direto com o homem. Os principais problemas encontrados nas (DAFCs), são o elevado sobrepotencial

eletroquímico no ânodo, o que torna a célula menos eficiente, e o fato do álcool difundir através da membrana trocadora de prótons (MTPs) do ânodo para o cátodo.

As (DAFCs) que utilizam metanol como combustível diretamente na célula denominadas (DMFCs) [10 - 13]. Estudos mostram que as DMFCs são uma fonte de alimentação adequada para aplicação em equipamentos portáteis [10, 11] e [14]. As DMFCs operam em baixas temperaturas de trabalho, não necessitam de eletricidade para recarregar, possuem um sistema de reabastecimento rápido para aplicação em equipamentos de utilização contínua como celulares e notebooks [12 - 14].

No entanto, ao longo das últimas três décadas, propostas para solucionar problemas relacionados com os sistemas de montagens com baixo custo e maior eficiência, foram apresentados para melhorar as atividades eletrocatalíticas de catalisadores ativos para aplicação em DAFCs.

#### **1.1.2.1 - Eletrocatalisadores para DMFCs em meio ácido e básico**

As pesquisas realizadas sobre DAFCs têm sido em eletrólitos ácidos e, nestes estudos, ligas binárias e ternárias a base de platina são amplamente utilizadas como catalisadores, porém estes materiais apresentam um alto custo e a disponibilidade da platina é pouco abundante na natureza [15]. Além disso, o desenvolvimento de eletrocatalisadores à base de platina faz-se necessário. A produção de eletrocatalisadores com a adição de um segundo ou terceiro metal à platina são utilizados para minimizar o efeito de intermediários de reação

oriundos da oxidação eletroquímica das moléculas de álcool [16 - 18]. Muitos eletrocatalisadores à base de platina, tais como Pt-Ru/C [19], Pt-Sn/C [20], Pt-Mo/C [21], foram estudados e demonstraram atividade eletroquímica para oxidação de metanol e etanol em meio ácido [22]. Entretanto, a liga de PtRu/C destaca-se como catalisador binário mais ativo para DMFC. Verificou-se que diferentes composições PtRu/C possui atividade catalítica superior quando comparados com platina pura para a oxidação de metanol, esse aumento da atividade tem sido atribuído ao mecanismo bifuncional e efeitos eletrônicos [23].

**TRIPKOVIC *et al.*** [24] estudaram a oxidação do metanol sobre uma superfície de Pt (100) em soluções alcalinas com diferentes concentrações. Observaram que a Pt adsorve CO e ácido fórmico e espécies  $\text{OH}^-$ . Os intermediários, produzidos na oxidação do metanol, participam da reação em potenciais mais positivos, mas inibem a superfície parcialmente em potenciais menos positivos. Entretanto, propuseram que o ácido fórmico é o principal produto intermediário reativo, sendo colocado como determinante para via principal da reação e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é um produto da oxidação dos intermediários (CO e ácido fórmico) em outra via reacional. Também investigaram a cinética da oxidação do metanol em catalisadores Pt/C e PtRu/C [25]. Os catalisadores PtRu, apresentaram mais atividade do que eletrocatalisadores de Pt para a oxidação de metanol em solução alcalina, devido ao rutênio promover a adsorção de espécies  $\text{OH}^-$  em potenciais menos positivos em relação a platina, favorecendo a oxidação dos intermediários fortemente adsorvido.

Na literatura, o interesse de produzir novas membranas de troca aniônica eficientes para a oxidação de combustíveis líquidos, têm despertado os

estudos de membranas em eletrólitos alcalinos [26 - 28]. Portanto, a eletrocatalise da oxidação de álcoois bem como a redução de oxigênio são favorecidas em meios com altos valores de pH, assim, observados nos resultados [29, 30]. A princípio, o catalisador Pd/C apresenta atividade catalítica superior ao eletrocatalisador Pt/C em meio alcalino [31, 32]. Pesquisas têm sido feitas para o melhoramento da atividade do Pd para a oxidação de álcoois. Em geral, a combinação com outros metais tem surtido efeitos principalmente para oxidação eletroquímica de metanol e etanol [33, 34].

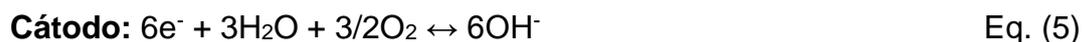
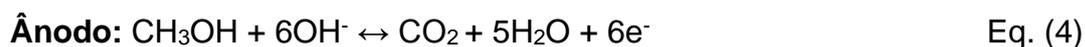
Eletrocatalisadores PtPd de diferentes composições foram produzidos e aplicados para a eletro-oxidação de metanol em soluções ácidas, neutras e alcalinas. A composição com 15% em átomos de Pd em meio básico, apresentou melhor desempenho comparado com o meio ácido e neutro. Portanto, houve melhora na atividade catalítica dos eletrocatalisadores PtPd pela diminuição de compostos formados a partir da oxidação de metanol na superfície do eletrodo [35].

**ZHAOLIN *et al.*** [36] produziram catalisadores Pd/C e PdNi/C para oxidação de metanol em meio alcalino, preparados por um processo de redução química com ácido fórmico. Eles verificaram que catalisadores com diferentes composição de PdNi contribuí eficientemente para oxidação eletroquímica do metanol e CO foi oxidado para CO<sub>2</sub> pelos novos sítios formados por PdNi comparado a nanopartículas de Pd/C. Assim, o níquel incorporado aos catalisadores facilitou a adsorção de OH<sub>ads</sub> promovendo a oxidação de intermediários com mais eficiência.

A produção de eletrocatalisadores com nanopartículas metálicas suportadas em óxidos é uma alternativa para minimizar o efeito do cruzamento

de moléculas de álcoois nos eletrodos e proporciona uma fonte de oxigênio para a oxidação de CO a potenciais mais baixos, um exemplo são os catalisadores à base de óxidos de níquel [37].

Propostas de entendimento sobre os mecanismos reacionais da oxidação de metanol em meio alcalino, apresentam alguns casos onde a cinética é mais rápida do que em meio ácido e a remoção do intermediário  $\text{CO}_{\text{ads}}$  é facilitada devido a grande quantidade de grupos hidroxilas [38, 39]. Uma célula alcalina operando diretamente com metanol apresenta teoricamente as seguintes reações, representadas pelas equações (4), (5) e (6).



### 1.1.3 - ASPECTOS GERAIS SOBRE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO (do inglês Direct Ethanol Fuel Cells - DEFCs)

As DAFCs que utilizam etanol diretamente na células são chamadas (DEFCs). As vantagens intrínsecas ligadas ao etanol, como por exemplo, ser atóxico, menos volátil do que o metanol, renovável e pelo fato de possuir alta densidade de energia ( $8,0 \text{ KW Kg}^{-1}$ ), o tamanho molecular maior do que o metanol etanol ajuda a limitar a passagem do combustível através da membrana do lado do ânodo para o cátodo. Apesar de certas vantagens, o desenvolvimento de DEFCs é limitada por causa da dificuldade de quebra a ligação C-C a baixa

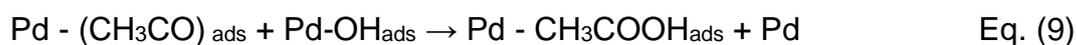
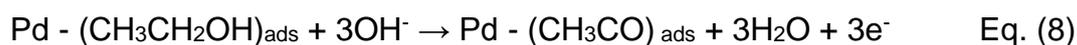
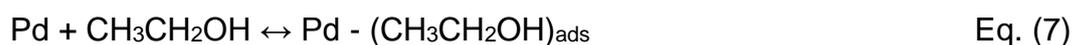
temperatura para oxidar completamente o etanol [40 - 42]. A produção de catalisadores anódicos com elevada atividade catalítica para quebrar a ligação C-C do etanol é um dos grandes desafios a ser vencido.

### **1.1.3.1 – Eletrocatalisadores para DEFCs em meio ácido e básico**

O Processo de oxidação eletrocatalítica de etanol sobre os metais de platina e ligas de platina têm atraído a atenção de muitos grupos de pesquisa. Abordagens têm sido utilizadas para compreender o mecanismo de oxidação eletrocatalítica de etanol, usando ampla variedade de métodos [43 - 46], geralmente com controle de potencial de eletrodo. Extensas pesquisas têm sido realizadas para investigar a adição de metais em catalisadores a base de Platina em diferentes composições Pt-M (M = Sn, Ru, Pd, V, etc) para aplicá-los na oxidação molecular de álcoois com baixo peso em eletrólitos ácidos e alcalinos, melhorando assim a atividade eletrocatalítica e proporcionando um aumento da eficiência eletroquímica [44] e [47 - 49]. Além da combinação de metais com a platina, a fabricação de catalisadores com a incorporação de óxidos, como o de rutênio, tem melhorado a atividade catalítica para a oxidação do etanol por meio da interação sinérgica com a platina. Os sítios de platina atuam como centros de adsorção e desidrogenação de etanol, enquanto os óxidos de rutênio fornecem espécies contendo oxigênio em potenciais menos positivos (0,3 a 0,4 V) que a platina pura, sendo que para a platina pura estas espécies são observadas em potenciais acima de 0,6 V [50].

**XU et al.** [51] estudaram a oxidação de etanol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores de Pt e Pd suportados em carbono vulcan e microesferas de carbono. O início do potencial para oxidação de etanol no eletrocatalisador contendo nanopartículas de Pd foi deslocado para potenciais menos positivos em comparação com o eletrocatalisador de Pt. Eles concluíram que o catalisador de Pd é mais tolerante aos compostos gerados a partir da oxidação de etanol e a produção de catalisadores com adição de outros metais poderá aumentar a atividade dos catalisadores de Pd.

**LIANG et al.** [52] estudaram o mecanismo da eletro-oxidação do etanol em eletrocatalisadores de Pd por intermédio de estudos eletroquímicos em meio alcalino utilizaram a técnica de voltametria cíclica. Eles observaram que a formação do produto final foi acetato, além disso, acetaldeído foi considerado um intermediário ativo, e o resultado indicou que a quebra da ligação C-C é bastante limitada em catalisadores de Pd mostrando a necessidade do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores. Também foi observado que a adsorção dissociativa de etanol procede rapidamente, enquanto que a etapa determinante da reação é a remoção de espécies etóxi pelos íons hidroxila adsorvidos. Recentemente, propuseram um mecanismo para a reação de oxidação de etanol em paládio em meio alcalino [52]. Observaram que a região



de dessorção/adsorção de hidrogênio foi inibida, conseqüentemente, está

atribuída à adsorção dissociativa de etanol pelas equações (7) e (8). O  $(\text{CH}_3\text{CO})_{\text{ads}}$ , é fortemente adsorvido em sítios ativos do eletrodo de Pd, que bloqueia e reduz assim os picos da região de hidrogênio. Enfim, intermediários adsorvidos formados durante a adsorção dissociativa do etanol pode ser removido do eletrodo de Pd pelas espécies adsorvidas contendo oxigênio ( $\text{Pd-OH}_{\text{ads}}$ ). Portanto, a reação de oxidação do etanol pode prosseguir de tal modo que a corrente continua a aumentar com o potencial.

Catalisadores bimetálicos Pd-M (M = Ru, Au, Sn e Cu) tem sido testados para oxidação de etanol em meio alcalino para aumentar o efeito eletroativo do catalisador de paládio [51] e [53, 54]. **CHEN et al.** [54] mostraram que a atividade catalítica do catalisador PdRu é consideravelmente maior do que a do catalisador de Pd e Pt para oxidação do metanol, etanol e etilenoglicol em meio alcalino, atribuíram a esse efeito as nanopartículas de Ru que foram capazes de adsorver espécies oxigenadas  $\text{OH}_{\text{ads}}$ .

**ZHIYONG et al.** [55] fabricaram catalisadores PdNi para oxidação de etanol em meio alcalino pelo método de nanocápsulas. Eles propuseram que a oxidação do etanol é determinada pelo grau de cobertura de ambos  $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$  e  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . Portanto, quando Ni é envolvido,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  é formado e irá facilitar a oxidação de etanol sobre a superfície de catalisadores à base de paládio, aumentando  $\text{OH}$  o potencial de início diminui. Conseqüentemente, é interessante observar que, quando a quantidade de Ni estiver fora das devidas proporções irá aumentar a concentração de  $\text{OH}^-$  e ou  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . Se a concentração for demasiadamente elevada, isso irá reduzir/bloquear o transporte de etanol a sítios ativos locais de Pd, conduzindo à redução de  $\text{Pd-CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$ .

#### 1.1.4 - ASPECTOS GERAIS SOBRE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETILENOGLICOL DIRETO (do inglês Direct Ethylene Glycol Fuel Cells - DEGFCs)

O etilenoglicol (EG) é um combustível líquido menos volátil (PF=198°C) e menos tóxico que metanol, a cadeia de produção de EG já está estabelecida o que não é verdade para metanol [56]. Então, EG pode ser usado como combustível para DAFCs. A densidade energética do etilenoglicol é aproximadamente 5,2 kWh Kg<sup>-1</sup>, valor próximo à densidade energética do metanol 6,1 kWh Kg<sup>-1</sup> e do etanol, 8,6 kWh Kg<sup>-1</sup>. Demonstrou-se que o produto principal da oxidação EG é ácido oxálico (HOOC-COOH) [57, 58]. A oxidação do EG gera 8 elétrons (oxidação parcial de ácido oxálico) e 10 (oxidação completa para dióxido de carbono), por conseguinte, o EG apresenta uma taxa de transferência de elétrons de 80%, que é muito mais elevada do que a do etanol. As DEGFCs são classificadas de acordo com o tipo de membrana. Dentre elas, as baseadas na membrana trocadora de prótons (PEM-DEGFCs), são mais usadas devido seu desempenho ser razoável à temperaturas elevadas (> 110 °C) [59].

EG pode ser oxidado na superfície de platina em meio ácido, o que o torna adequado para aplicações em células de combustível convencionais com membranas trocadora de prótons (Nafion ou outros tipos) [60]. A utilização do uso de eletrocatalisadores de platina combinados com outros metais menos

nobres em meio alcalino, têm sido produzidos para oxidação de intermediários fortemente adsorvidos nas superfícies desses catalisadores, como monóxido de carbono (CO) [61]. Os eletrocatalisadores produzidos com paládio são considerados adequados para a oxidação de álcoois em meio alcalino, uma vez que são menos dispendiosos do que os catalisadores de platina [62 - 65]. Portanto, a combinação de outros metais menos nobres com catalisadores de Paládio pode melhorar a atividade eletrocatalítica para as reações eletroquímicas de etilenoglicol.

#### 1.1.4.1 - Eletrocatalisadores para DEGFCs em meio ácido e básico

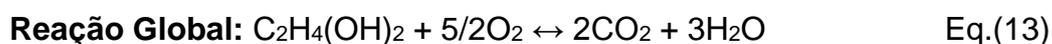
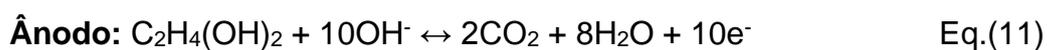
Propostas sobre os estudos do mecanismo da oxidação eletroquímica do EG em superfície de platina em meio ácido [66, 67] e meio alcalino têm sugerido [66] e [68, 69], porém a complexidade e os inúmeros intermediários adsorvidos dificulta a compreensão do mecanismo das reações envolvendo EG.

Catalisadores à base de platina combinados com níquel e rutênio em diferentes composições foram preparados por **KOHEI *et al.*** [70]. Eles compararam as atividades eletrocatalítica dos catalisadores Pt/C, PtRu/C e PtNi/C para a oxidação do etilenoglicol em uma solução alcalina. Observaram com base nos resultados de polarização em quase estado estacionário, que os catalisadores aumentam as atividades catalíticas para a oxidação de etilenoglicol na ordem seguinte PtRu/C > PtNi/C > Pt/C. Também foi observado que PtNi/C

apresenta maior capacidade de clivagem para as ligações C-C, entretanto, é mais influenciado por compostos gerados a partir da oxidação de EG.

**DEMARCONNAY *et al.*** [71] estudaram a eletro-oxidação do EG em meio alcalino com vários eletrocatalisadores à base de Pt. Observaram que a adição de átomos à platina aumentou a capacidade do catalisador para quebrar ligação C-C, mas o catalisador contendo Pd e Bi parece ativar a oxidação do EG em oxalato em comparação com a platina sozinha. Também investigaram a oxidação eletrocatalítica de EG em catalisadores PtAu em meio alcalino, ácidos e neutros. Eles verificaram que os catalisadores PtAu exibiram alta atividade eletrocatalítica e estabilidade em solução alcalina, a concentração de hidróxido de sódio afeta o potencial de oxidação e densidade de corrente, e uma alcalinidade mais elevada é favorável a reação. Dependendo do tipo de eletrocatalisador, a oxidação do etilenoglicol em meio alcalino gera como intermediários e produtos de reação o oxalato, glioxalato, glicolato, glicolaldeído, glioxal e dióxido de carbono.

Catalisadores Pd-M (M = Ru, Sn, Pb e NiO) foram preparados com sucesso [72 - 74] para aplicação na oxidação de álcoois em meio alcalino, como resultado, adição de um segundo ou terceiro metal melhora o desempenho eletroquímico e atividade eletrocatalítica do catalisador de paládio. Uma DEGFC em meio alcalino apresenta as seguintes reações químicas [75]:



### 1.1.5 - ASPECTOS GERAIS SOBRE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE GLICEROL DIRETO (do inglês Direct Glycerol Fuel Cells - DGFCs)

O glicerol é um biocombustível líquido, particularmente muito importante para biorefinaria, porque a expansão da produção de biodiesel proporciona grande quantidade de glicerol barato como subproduto [76 - 79]. O glicerol e seus derivados despertam continuamente o interesse de diversas partes da indústria [80]. Entretanto, diversas reações são abordadas, mas o entendimento sobre as rotas de formação dos produtos secundários e utilização desses produtos ainda não está estabelecida. Por conseguinte, a utilização de espécies oxigenadas derivadas de glicerol é ainda limitada em escala industrial e processos catalíticos precisam ser desenvolvidos [81, 82]. O glicerol como combustível é promissor para utilização em (CCODs). No entanto, a oxidação de glicerol segue um caminho complexo de reações que podem conduzir a um grande número de produtos [82].

O uso de polióis como combustíveis pode ser uma alternativa valiosa. Polióis, tais como glicerol e etilenoglicol são menos tóxicos do que metanol e exibem relativamente alta densidade de energia teórica (5,2 e 5,0 kWh kg<sup>-1</sup> de etilenoglicol e de glicerol, respectivamente, versus 6,1 e 8,0 kWh kg<sup>-1</sup>, de MeOH e EtOH respectivamente [83, 84]). Além disso, em cada um destes



compostos de carbono transporta um grupo álcool e em consequência a sua oxidação parcial de oxalato e mesoxalato de acordo com as equações (14) e (15), sem a quebra da ligação C-C e produção de  $\text{CO}_3^{2-}$ , conduz 8 e 10 elétrons trocados por etilenoglicol e de glicerol, respectivamente, contra 10 e 14, respectivamente, para a oxidação completa de  $\text{CO}_3^{2-}$  (de acordo com as reações (16) e (17)):

Portanto, a possibilidade de oxidar os grupos álcoois, sem quebrar as ligações C-C pode permitir a obtenção de 71,5% a 80% de toda a energia disponível. No entanto, apenas o glicerol é um produto a partir de biomassa, tal como etilenoglicol é produzido principalmente por oxidação de etileno.

A fabricação de eletrocatalisadores com platina [85], paládio [86] e níquel [87], para aplicação em DGFCs têm demonstrado muito interesse pelo desempenho eletroquímico desses materiais frente aos produtos gerados da oxidação do glicerol, principalmente os catalisadores produzidos com Au [88].

#### **1.1.5.1 - Eletrocatalisadores para DGFCs em meio ácido e básico**

A conversão de glicerol em compostos oxigenados pode ser realizado eletroquimicamente [89]. Em meio alcalino, os catalisadores à base de paládio são ativos e estáveis para a oxidação do álcool [90]. A modificação da superfície de paládio ou platina por outros átomos é conhecida por aumentar consideravelmente a sua atividade catalítica frente à oxidação do álcool tanto em meio ácido, quanto em meio alcalino e mudar a sua seletividade para espécies em suas superfícies [89 - 92].

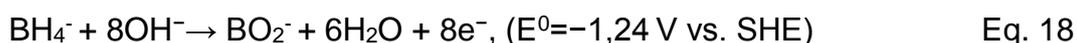
Catalisadores à base de Au estão atraindo uma atenção considerável por causa de seu bom desempenho em meio alcalino [93]. Além disso, foi relatado que a formação de peróxido durante a oxidação de glicerol provocado pelos eletrocatalisadores modificados com Au, indica uma rota de reação que precisa ser explorada. Recentemente, produziram nanopartículas que foram capazes de oxidar diretamente o glicerol com alta seletividade [93, 94]. De acordo com outros resultados relatados na literatura, álcool e outros compostos orgânicos começam a oxida sobre a superfície de catalisadores contendo Ni mais cedo [95]. Este efeito pode estar associado à dependência do início da oxidação de glicerol através das transformação de  $\text{Ni(OH)}_2$  para  $\text{NiOOH}$  [96, 97].

#### **1.1.6 – ASPECTOS GERAIS SOBRE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BOROIDRETO DIRETO (do inglês Direct borohydride Fuel Cells - DBFCs)**

Atualmente, (DBFCs) desperta grande interesse devido apresentar vantagens pelo tipo de combustível que não contém carbono na sua composição química, por isso, seus produtos de reação não são poluentes. O fato do combustível boroidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) ser sólido, atóxico, fonte armazenadora de hidrogênio (7,0% em peso) com alta densidade de energia e transportado seguro, o torna um candidato promissor para aplicação em sistemas portáteis [98]. A principal desvantagem é o custo com a produção do combustível ( $\text{NaBH}_4$ ) por não depender de uma fonte renovável. No entanto, problemas por resolver, tais como a minimização da quantidade de água e natureza da hidratação de

subprodutos como metaborato, limitam a sua capacidade de armazenamento de hidrogênio [99].

A reação do ânodo da DBFC é uma oxidação direta de boroidreto em meio alcalino [100]:

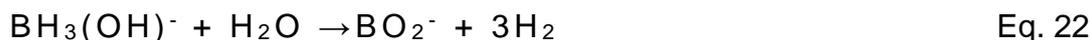


Quando o oxigênio gasoso é empregado como oxidante no cátodo, na célula de combustível a reação global é a seguinte:



O valor de +1,64 V (é a força eletromotriz da DBFC) correspondente a voltagem teórica da célula, mais elevada do que com metanol no ânodo, sendo este valor superior a força eletromotriz em uma DMFC, por exemplo. Nesta pilha que opera com oxigênio como agente oxidante, e possui como combustível o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), este valor é superior em 0,43 V àquela que utiliza metanol. Em relação a energia específica têm-se um valor superior em 3,1 kWh  $\text{kg}^{-1}$  [101]. De acordo com **DEMIRCI** [102], este valor pode chegar a 5,2 kWh  $\text{kg}^{-1}$ . O potencial de alta densidade de energia e potência das DBFCs desperta a atenção de muitos grupos de pesquisa.

Um dos problemas associados a reação anódica é o processo de hidrólise de forma espontânea do  $\text{BH}_4^-$  em meio aquoso, provocando perdas do próprio combustível descritas pelas reações, conforme as Equações (21) e (22).



As Equações (21) e (22) mostram a hidrólise de ( $\text{BH}_4^-$ ) em meio aquoso. De acordo com **GARDINER** e **COLLAT** [103], o mecanismo para a reação de hidrólise do ( $\text{BH}_4^-$ ) acontece produzindo hidrogênio e o íon intermediário hidroxiborohidreto  $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ . Para **LIU** e **SUDA** [104], a presença do hidrogênio molecular formado a partir destas reações faz com que na prática o potencial anódico da pilha varie entre -1,24 e -0,828 V vs. SHE (eqs. 18 e 23), respectivamente.

#### 1.1.6.1 – Eletrocatalisadores para DBFCs em meio básico

A fabricação de catalisadores para uso nas DBFCs foram confeccionados a partir da combinação de diversos metais como (Pt, Pd, Au, Ag, Os) [105, 106], metais de transição (Ni, Cu) [107] e ligas de armazenamento de hidrogênio [108, 109] avaliados como catalisadores ânodo para DBFCs. A oxidação direta de boroidreto envolve oito elétrons (8e) por molécula, em princípio, (Eq. (17)), enquanto que na prática a oxidação (8e) só é observada em eletrodo de Au [105] e [107]. No entanto, o eletrodo de Au geralmente demonstra cinética lenta, portanto, baixo valor de corrente e potência [107] e [110], comparado aos catalisadores Ni, Pt e Pd. Entretanto, o elevado custo dos metais nobres tais como Pt e Pd, catalisadores à base de Ni pode ser vantajoso, embora a eficiência depende da liberação de hidrogênio [111, 112]. De acordo com

**CHENG et al.** [113], observaram que o catalisador Ni/C mostrou uma rápida diminuição no desempenho, mas nenhuma indicação precisa do catalisador foi determinada.

A produção de catalisadores bimetálicos com metais menos nobres pode ser vantajosa do ponto de vista econômico, podendo trazer um aumento na atividade catalítica e estabilidade [114]. Na literatura, verificou-se que o catalisador bimetálicos Ni-Pt foi mais ativo e estável do que catalisador Ni em muitas reações de hidrogenação [115, 116].

### 1.1.7 - CATALISADORES

Metais nobres são empregados em células a combustível. A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores aplicados às células a combustível, podendo ser usado tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica, aumentando consideravelmente a velocidade das reações eletrolíticas [24] e [79]. Mas a produção de catalisadores com maior eficiência catalítica a partir de metais nobres é o principal problema para aplicação às células a combustível. Portanto, a necessidade de produzir catalisadores com metais menos nobres é uma realidade que pode reduzir o custo e melhorar a atividade catalítica para as reações envolvendo combustíveis.

Resultados da literatura, mostram que a adição de um segundo ou terceiro metal à platina, preparados e sintetizados por métodos diferentes, influenciam e melhoram consideravelmente a atividade eletrocatalítica desses materiais [18], [21], [31], [71] e [91]. A utilização de catalisadores bimetálicos e tri-metálicos para oxidação de combustíveis como metanol, etanol, etilenoglicol

e glicerol em eletrólitos ácidos e básicos, têm atraído a atenção de muitos grupos de pesquisa para aplicação em células a combustível.

Atualmente, os eletrocatalisadores à base de paládio (Pd) estão sendo produzidos para substituição de catalisadores à base de platina [32]. Geralmente, o paládio é encontrado na natureza associado à platina, e possui como características, as propriedades eletrocatalíticas únicas para oxidação de álcoois em meio alcalino [117]. A adição de metais ao paládio, têm melhorado consideravelmente suas propriedades eletrocatalíticas [31], [65] e [72].

Eletrocatalisadores anódicos à base de paládio e paládio-níquel, para contribuir com o entendimento das reações anódicas de oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol e boroidreto de sódio em meio alcalino [55], [74], [90], [96] e [99].

## 2 - OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos, preparar pelo método de redução por boroidreto de sódio, eletrocatalisadores binários, suportados em carbono de alta área superficial, PdM/C (M = Ni), em diferentes composições para aplicação na oxidação eletroquímica de metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol e boroidreto de sódio em meio alcalino.

Os eletrocatalisadores obtidos serão caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X, voltametria cíclica (VC) e varredura linear (VL).

### 3 - PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - Pré-Tratamento do Carbono Vulcan XC-72

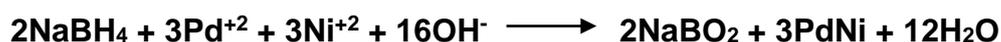
Uma 1,0 g de carbono Vulcan XC-72 foi transferida para um balão de destilação com duas saídas. Em seguida, uma alíquota equivalente a 100 ml de uma solução 5,0 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> foi misturada ao balão contendo o carbono, depois o sistema foi colocado no ultra-som por 15 min para dispersar o carbono. Montou-se um sistema de refluxo em que o balão de destilação com duas saídas possuía um termômetro para verificação da temperatura, e um condensador Graham, em que o balão aquecido por uma manta, onde a mistura permaneceu por cinco horas em uma temperatura entre 70 a 80°C após início do refluxo. Desligou-se o refluxo, a mistura foi filtrada e lavada com água até que o filtrado ficasse com pH próximo de 5,0 – pH da água utilizada. Ao término dessa etapa o filtrado foi transferido para uma placa de petri e colocado para secar em uma estufa à temperatura de aproximadamente 60°C, durante vinte quatro horas. Depois de seco, o filtrado foi pulverizado e estocado em um frasco livre de umidade.

#### 3.2 - Síntese dos catalisadores Pd/C e Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> / C

Para sintetizar os catalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C (20% em massa metálica), utilizou-se os sais PdCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O como precursores metálicos e o carbono Vulcan XC-72 tratado como suporte. No método de preparação, soluções estoques dos sais foram preparadas e

alíquotas retiradas nas proporções equivalentes a 20% em massa metálica e 80% em massa de carbono Vulcan-XC72 tratado, adicionadas num balão contendo uma mistura de 70 ml de uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH, 30 ml de álcool isopropílico, 0,5 g de boroidreto de sódio, sob agitação mecânica e à temperatura ambiente. O processo de redução química dos íons metálicos (precursores) foi baseada no método de redução química via boroidreto [118, 119].

Neste trabalho, uma proposta sobre as reações envolvidas na síntese desses precursores metálicos via boroidreto de sódio em meio alcalino para produção das nanopartículas metálicas, apresenta-se da seguinte forma:



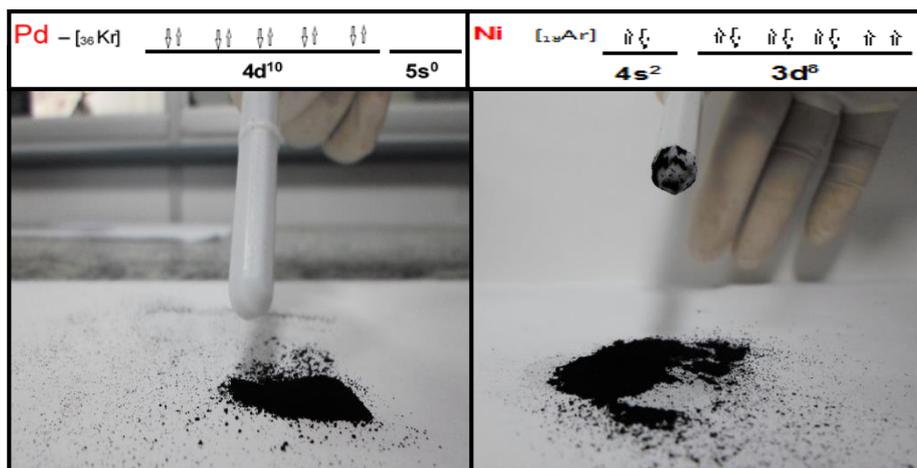
Os materiais obtidos foram caracterizados através da técnica de voltametria cíclica em solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> KOH.

### 3.3 - Propriedades magnética dos catalisadores Pd/C e Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C

Para o teste de atividade magnética com os catalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C (20% de massa metálica), utilizou-se uma Pulga magnética na presença das amostras dos catalisadores. Estudos sobre as propriedades magnéticas e elétricas de Pd e PdNi, foram analisadas por métodos e técnicas bem mais aprofundadas [120, 121].

No presente trabalho, o método utilizado consiste somente em verificar o comportamento magnético dos catalisadores contendo Pd e PdNi. Observa-se na Figura 3, que o catalisador (a) contendo o metal Pd não sofre

atração pela pulga magnética, isto é, o Pd na sua forma metálica apresenta elétrons emparelhados, segundo a distribuição eletrônica estabelecida pela regra de **HUND, 1927**. A seguir, na Figura 3, os catalisadores (b) contêm PdNi e sofre atração magnética. O níquel na forma metálica possui elétrons desemparelhados, portanto, será atraído pelo magnetismo da pulga.



**Figura 3:** Teste de atividade magnética para os catalisadores a) Pd/C e b) Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C.

### 3.4 - Preparação do eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho possui uma área geométrica circular de aproximadamente 0,20 cm<sup>2</sup> de carbono vítreo (CV), da Pine Instruments Company, exposta e revestida com Politetrafluoretileno (PTFE), denominado de Teflon (DuPont).

Os catalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C (20% de massa metálica), foram ancorados sobre CV e os procedimentos adotados seguiram as seguintes etapas: I) preparação de uma suspensão (2,0 mg/mL) a base de água (1,4 mL), metanol (1,0 mL), nafion<sup>®</sup> (0,10 mL) e pó do catalisador

(5,0 mg); II) transferência de 20  $\mu\text{L}$  da suspensão para o eletrodo de CV; III) secagem do eletrodo num sistema a vácuo.

### 3.4.1 - Normalização das massas dos catalisadores por área de CV

As normalizações das massas dos catalisadores sobre a área do eletrodo de CV, foram realizadas com referência aos valores percentuais teóricos da massa de paládio e utilizou-se as seguintes fórmulas.

$$C = m_1 \times V$$

$$N = m_1/S$$

$$N_m = N \times R$$

$$20,0 \mu\text{L} \times (2,0 \text{ mg}/1\text{mL}) \times (1,0 \text{ mL}/10^3 \mu\text{L}) = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mg} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$4,0 \times 10^{-5} \text{ g} / 0,2 \text{ cm}^2 = 2 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2}$$

Onde:

$m_1$  - massa do soluto;

$N_m$  - massa normalizada;

$V$  - volume da solução;

$S$  - área do eletrodo de CV;

$C$  - concentração;

$R$  - razão percentual;

**Tabela 1:** Valores das massas de paládio nas diferentes composições dos catalisadores.

Catalisadores	( $m_{\text{Pd}}$ )%	$N_m$
Pd/C	20%	$4,0 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$
Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C	15%	$3,0 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$
Pt <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C	13%	$2,6 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$
Pt <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C	10%	$2,0 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$

Para as medidas realizadas no sistema de eletrodo de disco rotatório (EDR). O suporte do eletrodo de disco rotatório, construído torneando-se uma haste de aço inox 304, de modo a uma extremidade acoplar-se às peças revertidas com teflon, onde o eletrodo de trabalho foi conectado, e a outra extremidade adaptar-se no sistema de eletrodo de disco rotatório. Além disso, para evitar um contato com a solução eletrolítica na célula eletroquímica, parte da haste do suporte foi recoberta com Teflon®, adquirido da Mercantil Aflon Ltda. (São Paulo, SP).

### 3.5 - Equipamentos

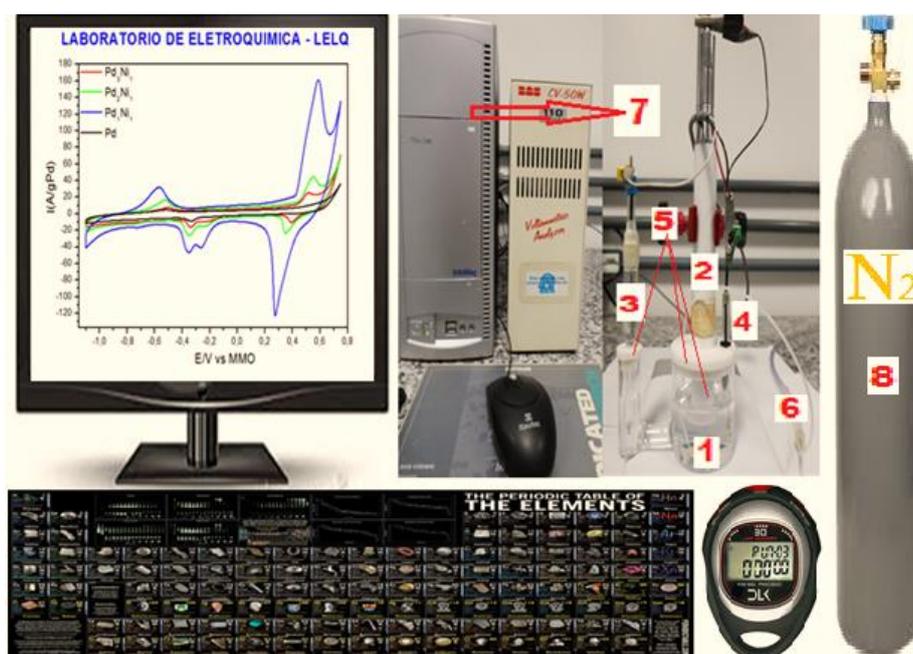
Na Tabela 2, estão listados os equipamentos utilizados para preparação dos catalisadores e realização das medidas eletroquímicas.

**Tabela 2:** Dados sobre os equipamentos

EQUIPAMENTO	MARCA	MODELO
Potenciostato	Bioanalytical System®	CV-50W
Purificador de água	Human®	Up 900
Banho ultrassom	Unique®	USC-1400
Bomba a vácuo	Tecnal®	TE-0581
Balança	Kern®	410
Forno	EDG equipamentos®	FT - HI
Sistema de rotação	Pine Instrumentes Company®	AFASR
Difratômetro de raios-X	Bruker Advance Analytical Solutions	D8
Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (WDXRF) por Energia Dispersiva	Bruker	S8 TIGER

### 3.6 - Esquema simplificado de medidas eletroquímicas

O esquema da célula eletroquímica convencional utilizada nas realizações das medidas eletroquímicas é mostrado na Figura 4. A célula convencional foi confeccionada totalmente em vidro Pyrex® e com os seguintes componentes: 1) eletrodo de trabalho, 2) suporte metálico revestido com Teflon® para acoplamento, 3) eletrodo de referência Hg/HgO (*do inglês* Mercury oxide of Mercury - MMO), 4) eletrodo auxiliar, 5) tampas de Teflon® para fechamento dos compartimentos e acomodação dos eletrodos, 6) mangueira de gás, 7) potenciostato CV-50W conectado a um microcomputador e 8) um cilindro com nitrogênio do tipo 5.0, gás especial da White Martins S.A. (São Luís, MA).



**Figura 4:** Diagrama esquemático da célula eletroquímica para medidas em solução básica.

### 3.7 - Soluções e Reagentes

A água utilizada no preparo das soluções e lavagem dos materiais foi destilada e depois purificada em um sistema Human<sup>®</sup> UP 900 com aproximação 18,3MΩmms/cm com lapada “UV” de 185/254nm. O sistema de purificação é composto por cartuchos para purificação e um filtro da Human<sup>®</sup> Corporation, 0,2μm para retenção de partículas e prevenção da recontaminação do sistema no ponto de coleta da água purificada.

Os reagentes utilizados no preparo das soluções foram boroidreto de sódio (Riedel-de Haën, pureza 95%), metanol (Merck), etanol (Merck), etilenoglicol (Merck), glicerol (Merck), KOH (Merck), NaOH (Merck), KMnO<sub>4</sub> (Isofar), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Merck), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck), HNO<sub>3</sub> (Quimex), PdCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Aldrich), NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Aldrich), e Nafion<sup>®</sup> (Aldrich, solução a 5,5% em peso da Nafion<sup>®</sup> na forma H<sup>+</sup> em álcoois alifáticos e 10% de água).

Para os estudos das propriedades superficiais dos eletrocatalisadores de trabalho e para as reações de oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol e boroidreto, soluções eletrolíticas foram desareadas com gás nitrogênio do tipo 5.0 gás especial da White Martins S.A. (São Luís, MA).

### **3.8 - Limpeza de vidrarias**

Antes de cada experimento, os materiais de vidro eram primeiramente enxaguados com água purificada e depois mergulhados numa solução concentrada de KMnO<sub>4</sub>, em meio alcalino NaOH, e posteriormente, mergulhada em solução piranha (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4:1 v:v) durante algumas horas. Finalmente os materiais eram lavados com água purificada.

### 3.9 - Caracterizações Físicas

#### 3.9.1 - Difração de Raios - X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para caracterizar os catalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C (20% de massa metálica) com o intuito de se determinar a estrutura cristalina e estimar o tamanho médio dos cristais de metal sobre o carbono. As medidas foram realizadas na Central Analítica de Materiais - CeMAT no Centro de Pesquisa do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – CCET (UNID. I) / UFMA), utilizando um Difratorômetro de raios-X (modelo D8 Bruker Advance Analytical Solutions) operando com a radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) gerado por 40KV e 40mA. Os parâmetros seguintes foram mantidos constante durante a análise de raios - X: variando  $2\theta = 9-95^\circ$  com etapa de  $0,04^\circ$  com tempo de 0,5s e a duração da análise foi de aproximadamente 18 min. Para o preparo das amostras, utilizou-se um porta amostra e sob ele a amostra na forma de nanopartículas, posteriormente, o sistema foi submetido a uma prensagem controlada, depois, encaminhada ao Difratorômetro de raios - X (DRX).

O diâmetro médio dos cristalitos metálicos foram estimados a partir dos difratogramas das amostras dos catalisadores, utilizando a equação de Scherrer [122].

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde, (d) é o diâmetro médio dos cristais na direção do plano de difração; (K) a constante de proporcionalidade; o comprimento de onda da radiação Cu K $\alpha$ ; ( $\theta$ )

o ângulo de difração e ( $\beta$ ) o parâmetro que depende da largura do pico de difração à meia altura medido em radianos.

A determinação do tamanho médio dos cristais, efetuada por difratometria de raios - X é geralmente usada para cristais de dimensões entre 2 e 50 nm, devido ao fato de que os cristais maiores que 50 nm apresentarem picos de difração muito estreitos e de difícil avaliação, enquanto dos cristais menores que 2 nm apresentam picos de difração muito achatados que dificultam as suas respectivas identificações. A constante de proporcionalidade (K) depende da geometria das partículas. A constante (K) pode atingir valores entre 0,84 e 0,9 dependendo da geometria das partículas. No caso de não se conhecer tal geometria, usualmente se admite a forma esférica que apresenta um valor próximo de 0,9.

### **3.9.2 - Fluorescência de raios-X (FRX)**

As análises qualitativas e quantitativas das amostras dos catalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C (20% de massa metálica), foram realizadas pela técnica de fluorescência de raios - X, na Central de Energia e Ambiente - CEA, no Centro de Pesquisa do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – CCET (UNID. I) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

As amostras dos catalisadores foram preparadas sob um porta amostra com diâmetro de 34 mm, posteriormente, expostas durante aproximadamente 10 min a uma atmosfera de Hélio num espectrômetro de fluorescência de raios - X, modelo S8 TIGER da BRUKER, operando-se com

uma potência de 30 KV, equipado com um tubo de raios - X e alvo de Ródio (Rh), e um filme de Poliéster Mayler 3,6  $\mu\text{m}$ .

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização física dos catalisadores foram realizadas pelas técnicas de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX), e os resultados são apresentados a seguir:

### 4.1 - Composição química percentual dos eletrocatalisadores Pd/C e Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C, obtidas por Fluorescência de Raios - X (FRX)

A composição química percentual real em massa obtida para os catalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C, estão apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3:** Composição química dos catalisadores Pd<sub>100</sub>/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C (20% de massa metálica).

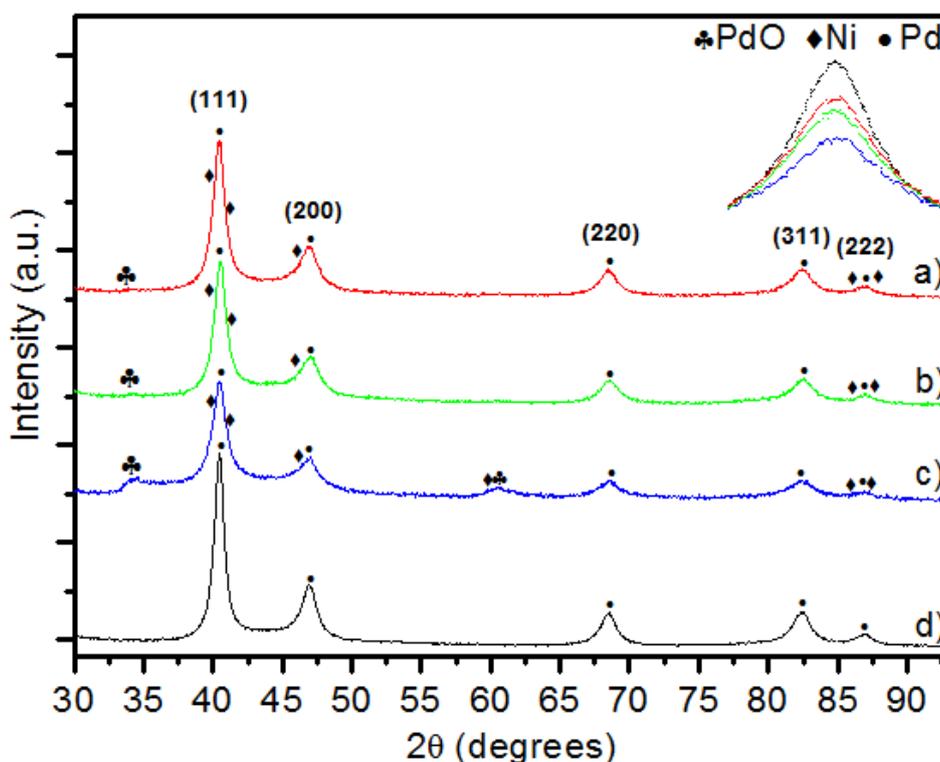
<b>Amostras</b>				
<b>C.N</b>	<b>Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub></b>	<b>Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub></b>	<b>Pd<sub>66,6</sub>Ni<sub>33,3</sub></b>	<b>Pd<sub>100</sub></b>
C.R %(m/m)	14,38 : 2,67	12,24 : 19,89	13,94 : 2,98	15,22
C.R.N (%)	84,34 : 15,66	38,09 : 61,91	82,39 : 17,21	100

Onde, (C.N) é a composição nominal; (C.R.N) composição real nominal e (C.R) composição real em massa. Na Tabela 3, os valores percentuais de massa real obtidos por FRX dos catalisadores, mostram valores muito elevados para níquel na composição Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>. Provavelmente, erros instrumentais e operacionais contribuíram para os valores estarem em discordância com a proporção teórica de 20% de massa metálica.

## 4.2 - Difratogramas de raios - X dos eletrocatalisadores Pd/C e Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C

Os difratogramas de raios - X dos catalisadores Pd/C e Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C, estão apresentados na Figura 5. Observou-se que os catalisadores apresentaram cinco picos bem definidos de difração, associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de paládio e suas ligas [123 - 125].

Nos difratogramas dos catalisadores contendo partículas de níquel os picos do plano (111) estão ligeiramente mais estreitos em toda sua extensão, comparado com o catalisador de Pd/C e decrescendo com o aumento das partículas de níquel. Provavelmente, a contribuição da formação de estruturas cúbicas de face centrada (cfc), também são preferenciais da organização das partículas de níquel [126].



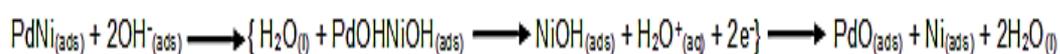
**Figura 5:** Difratogramas de raios - X dos catalisadores: a) Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>, b) Pd<sub>66,6</sub>Ni<sub>33,3</sub>, c) Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> e d) Pd/C.

Os tamanhos médios dos cristalitos e o parâmetro de rede foram calculados usando a equação de Scherrer [122], tomando como referência as reflexões da face (111) do paládio. Observa-se a diminuição tanto do tamanho médio dos cristalitos como do parâmetro de rede. Provavelmente, cristalitos menores formados por parte da organização das partículas de níquel estão contribuindo para redução dos parâmetros estruturais, assim mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Tamanho médio e parâmetro de rede para os eletrocatalisadores Pd/C e Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C, preparados pelo método de redução via boroidreto.

Catalisadores	Tamanho médio (nm)	Parâmetro de rede (nm)
Pd/C	10,23	0,4270
Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C	8,55	0,4263
Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C	8,49	0,4261
Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C	7,67	0,4256

Além disso, nessas composição foram detectados a formação de óxido de paládio [126 - 129]. Possivelmente, a produção desse óxido nos catalisadores está relacionada com a formação de hidróxidos metálicos em meio aquoso, a seguir, propõe-se duas rotas de reações para produção do óxido de paládio pelo método de redução química via boroidreto de sódio.



As caracterizações eletroquímicas dos catalisadores Pd/C-20%, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C-20%, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C-20% e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C-20% em solução alcalina, foram realizadas nas presenças de metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol e boroidreto de sódio, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear, e os resultados estão dispostos a seguir:

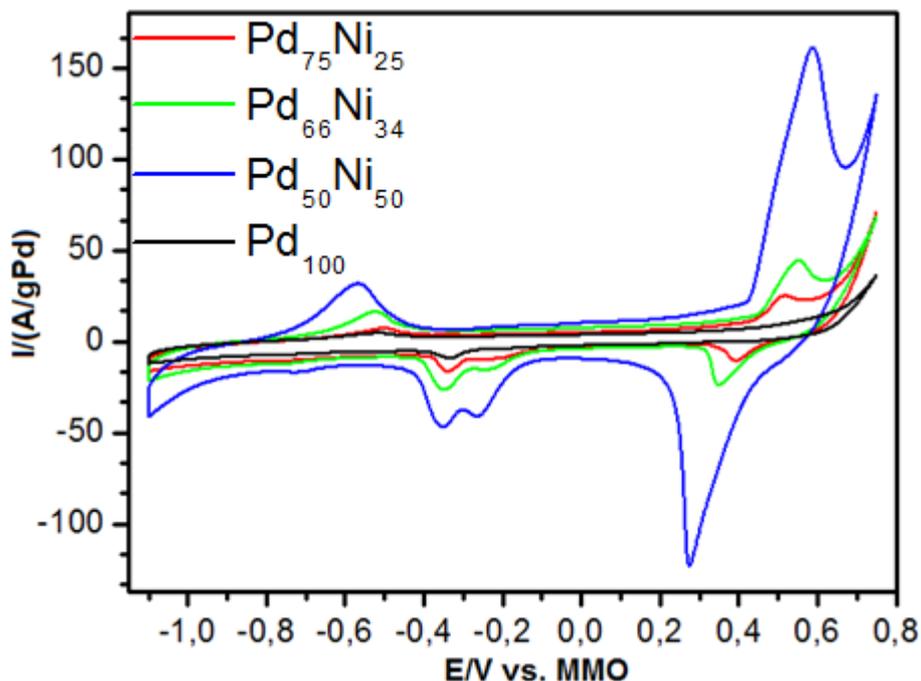
#### **4.3 - Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C em solução aquosa básica, utilizando a técnica de voltametria cíclica;**

Os comportamentos voltamétricos dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>50</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C dispersos em carbono de alta área superficial, foram obtidos na presença de solução alcalina (KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>), e estão apresentados na Figura 6. Os voltamogramas foram coletados a partir das características do segundo ciclo, para obter a resposta em estado estacionário, a faixa de varredura de potencial entre -1,1 e +0,75 V vs. MMO a uma velocidade de 50 mV s<sup>-1</sup>.

Na varredura anódica, a faixa compreendida entre -0,8 V a -0,4 V vs. MMO, apresenta picos de correntes oriundos da dessorção/adsorção de hidrogênio [23] e [31]. Prosseguindo, ainda na varredura anódica, os picos na região de potenciais entre +0,4 a +0,7 V vs. MMO, estão relacionados a oxidação de Ni(OH)<sub>2</sub> para NiOOH [36], [55] e [73].

No sentido contrário da varredura anódica, a varredura catódica. Observa-se picos de correntes decrescendo numa faixa de potencial de +0,5 a

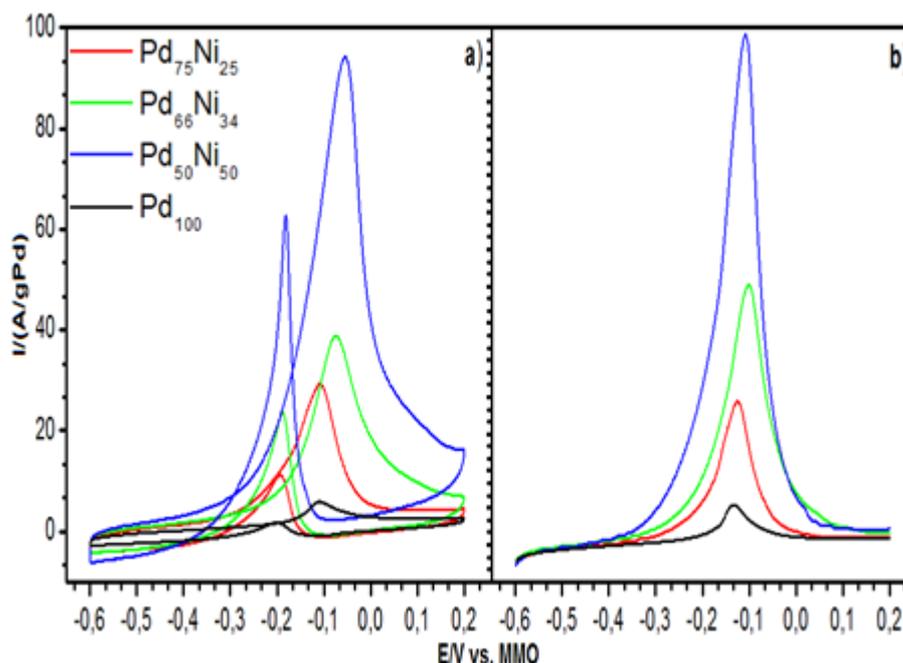
+0,1 V vs. MMO, característicos da redução de NiOOH para Ni(OH)<sub>2</sub> [78], [96] e da redução de óxidos de Pd e Ni numa faixa de potencial de -0,15 a -0,45 V vs. MMO [55] e [95].



**Figura 6:** Voltamogramas cíclicos a 50 mV s<sup>-1</sup> dos eletrodos Pd/C-20%, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C-20%, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C-20% e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C-20% em solução aquosa básica KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, desaerada com N<sub>2(g)</sub>.

#### 4.4 - Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C em solução aquosa básica na presença de metanol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear;

Os voltamogramas dos catalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C em solução KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, contendo 0,5 mol L<sup>-1</sup> de metanol (CH<sub>3</sub>OH) são mostrados nas Figuras 7(a) e 7(b).



**Figura 7:** a) Voltamogramas cíclicos a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e b) voltamogramas de varredura linear em  $2,0 \text{ mV s}^{-1}$  de quase-estado estacionário dos eletrodos Pd/C-20%, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C-20%, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C-20% e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C-20% em solução KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  + CH<sub>3</sub>OH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , des aerada com N<sub>2(g)</sub>.

Na Tabela 5, estão apresentados os valores do potencial de início da oxidação do metanol nas varreduras anódicas e catódicas, referentes aos electrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C preparados via adição de borohidreto. Construiu-se a Tabela 5 para facilitar a interpretação dos voltamogramas das Figuras 7(a) e 7(b).

**Tabela 5:** Potenciais de início da oxidação de metanol em meio alcalino sobre os electrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C, preparados via boroidreto.

Catalisadores	E <sub>ia</sub> (a)/E <sub>ia</sub> (b)	E <sub>ic</sub> (a)
Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C	-0,540 / -0,414 V	-0,118 V
Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C	-0,500 / -0,387 V	-0,127 V
Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C	-0,450 / -0,338 V	-0,150 V
Pd/C	-0,300 / -0,261 V	-0,166 V

\*(E<sub>ia</sub>)- Potenciais de início de oxidação na varredura anódica; \*(E<sub>ic</sub>) - Potenciais de início de oxidação na varredura catódica;

Observa-se nas varreduras anódicas das Figuras 7(a) e 7(b), o potencial de início da eletro-oxidação do metanol crescendo sobre os eletrocatalisadores na seguinte ordem: Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C < Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C < Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C < Pd/C. O eletrocatalisador Pd/C apresenta um potencial de início de oxidação mais energético para oxidação do metanol, comparado com os outros eletrocatalisadores. Provavelmente, na oxidação incompleta de metanol em baixos potenciais, intermediários de reação estáveis como monóxido de carbono (CO<sub>ads</sub>) ficam adsorvidos fortemente nos sítios ativos da superfície de paládio, bloqueando preferencialmente a adsorção de novas moléculas de metanol, conseqüentemente, a oxidação de metanol acontece em potenciais mais energéticos [23] e [36].

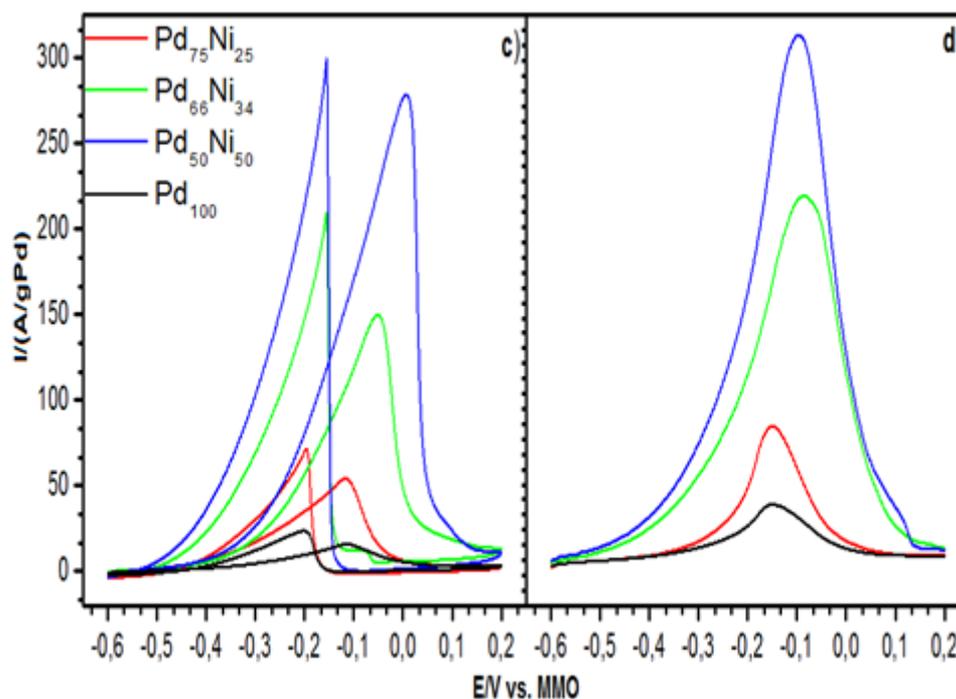
Na literatura, a produção de catalisadores bimetálicos e tri-metálicos para oxidação de metanol em eletrólitos ácidos e básicos preparados por diferentes métodos, têm sido uma alternativa para melhorar as propriedades eletrocatalítica de catalisadores à base de platina e paládio [20, 21] e [33].

No presente trabalho, uma alternativa para melhorar a atividade eletrocatalítica do catalisador de paládio, foi produzir eletrocatalisadores bimetálicos em diferentes composições incorporando nanopartículas de níquel. Os resultados mostram uma melhora considerável na eletroatividade dos catalisadores à base de paládio com a adição de nanopartículas de níquel. Possivelmente, estas nanopartículas adsorvem preferencialmente em baixos potenciais espécies oxigenadas como OH<sub>ads</sub>, estas são verdadeiras fontes de oxigênio, essencial para oxidação das moléculas de metanol e seus subprodutos de reação [12, 13] e [36].

O eletrocatalisador com composição Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C foi o que melhor apresentou atividade eletrocatalítica em potenciais menos positivos e maior densidade de corrente para oxidação de metanol, comparando com as outras composições. Nessa proporção, o efeito da distribuição das nanopartículas produz uma interação mais efetiva entre as espécies na superfície do catalisador, assim, antecipando o início de reação e produzindo maior densidade de corrente. Prosseguindo agora na varredura catódica, sentido contrário a varredura anódica da Figura 7(a) observou-se potenciais de picos de oxidação próximos da região característica da redução dos óxidos de paládio e níquel. Isto, leva à recuperação dos sítios ativos, assim, a possibilidade da adsorção OH<sub>ads</sub> em potenciais elevados pode ser favorecido e as correntes de oxidação do metanol e seus subprodutos gerados na região anódica, pode ser recuperada [14, 15], [31] e [33].

#### **4.5 - Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C em solução aquosa básica na presença de etanol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear;**

Os voltamogramas cíclicos (VC) e varredura linear (VL) dos catalisadores Pd/C e Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C, foram investigados em solução de KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> na presença de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) e são mostrados nas Figuras 8(c) e 8(d).



**Figura 8:** c) Voltamogramas cíclicos a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e d) voltamogramas de varredura linear em  $2,0 \text{ mV s}^{-1}$  de quase-estado estacionário dos eletrodos Pd/C-20%, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C-20%, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C-20% e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C-20% em solução KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , desaerada com N<sub>2(g)</sub>.

A Tabela 6, foi construída de modo a auxiliar na interpretação dos voltamogramas das Figuras 8(c) e 8(d), referentes aos eletrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C. Nela estão apresentados os valores relacionados ao potencial de início da oxidação do etanol em meio alcalino, tanto nas varreduras anódicas quanto nas catódicas.

**Tabela 6:** Potenciais de início da oxidação de etanol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C, preparados via boroidreto.

Catalisadores	E <sub>ia(c)</sub> /E <sub>ia(d)</sub>	E <sub>ic(c)</sub>
Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C	-0,512 / -0,540 V	-0,121 V
Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C	-0,488 / -0,512 V	-0,120 V
Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C	-0,462 / -0,443 V	-0,157 V
Pd/C	-0,348 / -0,440 V	-0,152 V

As Figuras 8(c) e 8(d), apresentam os voltamogramas da eletro-oxidação do etanol ( $C_2H_5OH$ ) em meio alcalino sobre os catalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C. Estas mostram claramente os potenciais de início de oxidação do etanol crescendo nas varreduras anódicas e decrescendo na varredura catódica, à medida que aumenta a adição de nanopartículas de níquel nos eletrocatalisadores. Todavia, na varredura anódica da Figura 8(c), a oxidação do etanol acontece em potenciais menos negativos para Pd/C. Nesta região de baixos potenciais, ocorre a adsorção e oxidação incompleta das moléculas de etanol, produzindo subprodutos como aldeídos, ácidos carboxílicos e monóxido de carbono (CO), que ficam adsorvidos de várias formas na superfície de paládio, diminuindo a sua capacidade catalítica e inibindo a adsorção e oxidação do álcool em potenciais menos positivos [40 - 42].

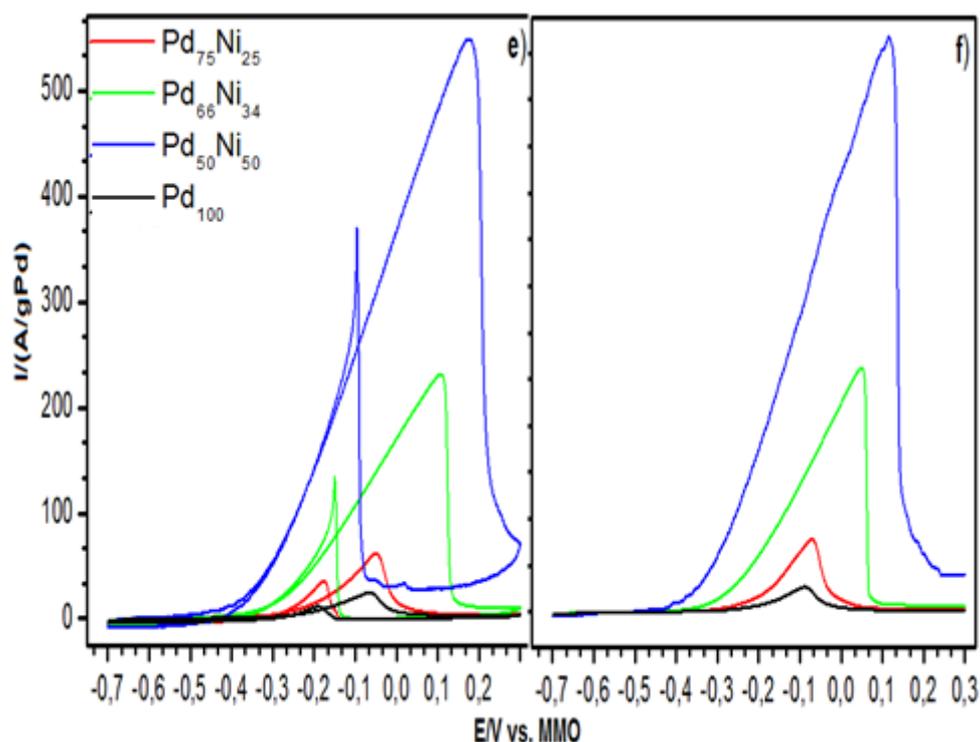
Neste trabalho, produziu-se catalisadores à base de nanopartículas de paládio e níquel em diferentes composições nominais. A adição de nanopartículas de níquel modificou as características físicas e as propriedades eletrônicas do catalisador Pd/C. Os resultados demonstraram que a presença das nanopartículas de níquel contribuíram para oxidação do etanol e de seus intermediários de reação em baixos potenciais, e exibindo também maiores densidades de corrente [43, 44]. Possivelmente, estas adsorvem  $OH_{ad}$  em baixos potenciais, facilitando a remoção das espécies carbonáceas produzidas a partir da oxidação do etanol [45 - 47]. Assim, Ni também servirá para promover sítios ativos de paládio, melhorando a taxa de reação global. Portanto,  $Ni(OH)_2$  aumentaria a concentração local de  $OH_{ad}$  em torno das nanopartículas metálicas presentes nos catalisadores.

Na varredura catódica da Figura 8(c), aparece picos de correntes de oxidação próximos das regiões de redução dos óxidos de paládio e níquel, semelhante ao observado para oxidação do metanol na varredura catódica da Figura 7(a). A redução desses óxidos leva a recuperação dos sítios ativos de paládio e níquel, conseqüentemente, a adsorção de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  em potenciais elevados beneficiará à recuperação das correntes de oxidação do etanol e espécies carbonáceas produzidas na varredura anódica [48 - 50].

#### **4.6 - Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C em solução aquosa básica na presença de etilenoglicol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear;**

Os comportamentos voltamétricos dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>50</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C, foram obtidos em solução alcalina KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> na presença de etilenoglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) e estão mostrados nas Figuras 9(e) e 9(f).

Os voltamogramas foram coletados a partir das características do segundo ciclo, para obter a resposta em estado estacionário, a faixa de varredura de potencial entre -0,7 e +0,3 V vs. MMO a uma velocidade de 20 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 9:** e) Voltamogramas cíclicos a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e f) voltamogramas de varredura linear em  $2,0 \text{ mV s}^{-1}$  de quase-estado estacionário dos eletrodos Pd/C-20%, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C-20%, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C-20% e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C-20% em solução KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , desaerada com N<sub>2(g)</sub>.

Na Tabela 7, estão listados os valores referentes ao potencial de início da oxidação do etilenoglicol em meio alcalino, coletados a partir das varreduras anódicas e catódicas nos voltamogramas das Figuras 9(e) e 9(f).

**Tabela 7:** Potenciais de início da oxidação de etilenoglicol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C, preparados via boroidreto.

Catalisadores	E <sub>ia</sub> (e)/E <sub>ia</sub> (f)	E <sub>ic</sub> (e)
Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C	-0,512 / -0,540 V	-0,121 V
Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C	-0,488 / -0,512 V	-0,120 V
Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C	-0,462 / -0,443 V	-0,157 V
Pd/C	-0,348 / -0,440 V	-0,152 V

As Figuras 9(e) e 9(f) mostram as respostas voltamétricas sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C para oxidação do

etilenoglicol (EG) em meio alcalino. A atividade eletrocatalítica do EG sobre a composição Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C é maior do que as composições Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C e Pd/C. Os parâmetros eletroquímicos encontram-se resumidos na Tabela 7. O efeito benéfico da adição de Ni pode ser explicado pelo “mecanismo bifuncional” para oxidação de EG em meio alcalino [57, 58]. Isto pode estar relacionado com a capacidade de formação dos radicais M-OH como especulado por **BAMBAGIONI et al.** [62]. O catalisador Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C apresenta potencial menos positivo e maior densidade de corrente de pico em comparação com os outros eletrocatalisadores. Provavelmente, a distribuição das nanopartículas metálicas nessa proporção no suporte de carbono melhoram consideravelmente a oxidação do álcool e de seus intermediários de reação [59, 60].

Na varredura catódica da Figura 9(e), aparece picos de correntes de oxidação próximos das regiões de redução dos óxidos de paládio e níquel, semelhante ao observado para oxidação do metanol e etanol nas varreduras catódicas das Figuras 7(a) e 8(c). Possivelmente, acontece a recuperação dos sítios ativos de paládio e níquel, conseqüentemente, a adsorção de OH<sub>ads</sub> em potenciais elevados beneficiará à oxidação do etilenoglicol e espécies carbonáceas produzidas na varredura anódica [59 - 61].

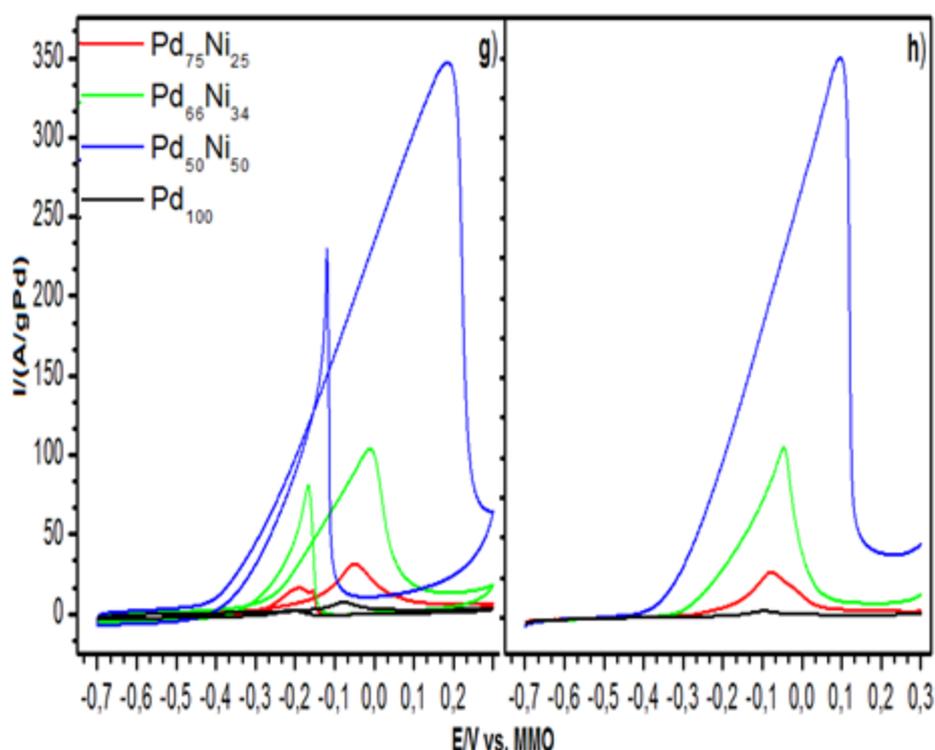
Na literatura, estudos voltamétricos sobre a oxidação do EG em diferentes tipos de eletrólitos sobre diversos catalisadores, preparados por diversos métodos, são abordados afim de um entendimento sobre a dependência da eletrocatalise a partir dos subprodutos da oxidação EG. Platina (Pt) e ouro (Au) têm sido estudados como catalisadores para a eletro-oxidação de EG [56] e [70, 71], e Pt apresenta atividade eletrocatalítica superior comparado com Au. Além disso, verificou-se que em eletrólito ácido,

intermediários como (CO) adsorvido fortemente de diferentes formas sobre sítios ativos de Pt, contribui significativamente para perda de atividade eletrocatalítica em baixos potenciais, enquanto que Au é praticamente inativo para eletro-oxidação EG em meio ácido, devido à sua fraca capacidade de adsorção. No entanto, quando o eletrólito de pH elevado é utilizado, a elevada concentração de espécies (OH) adsorvidas na superfície da Pt ou Au são capazes de facilitar grandemente a desprotonação de álcoois, e, assim, diminuir significativamente as energias envolvidas na oxidação de álcoois [56] e [71].

Técnicas de análise, tais como a transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de infravermelho com [61], cromatografia líquida de alta performance (HPLC) [63, 64], etc, foram desenvolvidas para analisar os produtos intermediários gerados a partir das oxidações de álcoois sobre as superfícies de diferentes catalisadores na presença de eletrólito líquido, com o objetivo de investigar as principais rotas da eletro-oxidação de EG. Com a técnica de espectroscopia em massa, intermediários de reação/produtos como glicaldeído, ácido glicólico, glioxal, ácido glioxílico, ácido oxálico, ácido fórmico e CO foram examinados em um eletrodo policristalino de Pt durante a eletro-oxidação de EG em eletrólito alcalino [67], e descobriu-se que o glicolato, oxalato e carbonato são os principais produtos formados sobre o eletrodo de Pt [70]. Análises feitas em soluções eletrolíticas alcalinas após a eletro-oxidação de EG sobre Au através da combinação de HPLC e FTIR, revelaram que a potenciais inferiores a 1,13 V vs. RHE, glicolato era o único produto, enquanto que a potenciais superiores a 1,13 V, glicolato poderia ser oxidado a oxalato, formiato e outros produtos [56], [67] e [70].

**4.7 - Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C em solução aquosa básica na presença de glicerol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear;**

Os perfis voltamétricos dos electrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>50</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C, foram obtidos em solução alcalina KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> na presença de glicerol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) e estão mostrados nas Figuras 10(g) e 10(h).



**Figura 10:** g) Voltamogramas cíclicos a 20 mV s<sup>-1</sup> e h) voltamogramas de varredura linear em 2,0 mV s<sup>-1</sup> de quase-estado estacionário dos eletrodos Pd/C-20%, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C-20%, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C-20% e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C-20% em solução KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, des aerada com N<sub>2</sub>(g).

Na Tabela 8, estão listados os valores referentes ao potencial de início da oxidação do glicerol em meio alcalino, coletados a partir das varreduras anódicas e catódicas nos voltamogramas das Figuras 10(g) e 10(h).

**Tabela 8:** Potenciais de início da oxidação de glicerol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C, preparados via boroidreto.

Catalisadores	E <sub>ia</sub> (g)/E <sub>ia</sub> (h)	E <sub>ic</sub> (g)
Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C	-0,546 / -0,406 V	-0,071 V
Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C	-0,353 / -0,316 V	-0,127 V
Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C	-0,260 / -0,273 V	-0,137 V
Pd/C	-0,163 / -0,268 V	-0,153 V

A oxidação eletroquímica de glicerol em meio alcalino sobre os catalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C, estão mostrados nas Figuras 10(g) e 10(h). Observa-se nas varreduras anódicas que a eletrooxidação de glicerol melhora consideravelmente à medida que a quantidade de Ni aumenta nos eletrocatalisadores à base de paládio. O potencial de início da oxidação do glicerol cresce na seguinte ordem: Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C < Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C < Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C < Pd/C. O efeito benéfico da adição de nanopartículas de Ni pode ser explicado pelo “mecanismo bifuncional” para oxidação de álcoois em meio alcalino [78] e [83].

O catalisador com maior proporção de nanopartículas de níquel é a composição Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C, exibindo potencial menos positivo e maior densidade de corrente de pico em comparação com os outros eletrocatalisadores. Na literatura, a oxidação do glicerol é beneficiada com a formação de espécies do tipo M-OH [83], [85, 86] e [91].

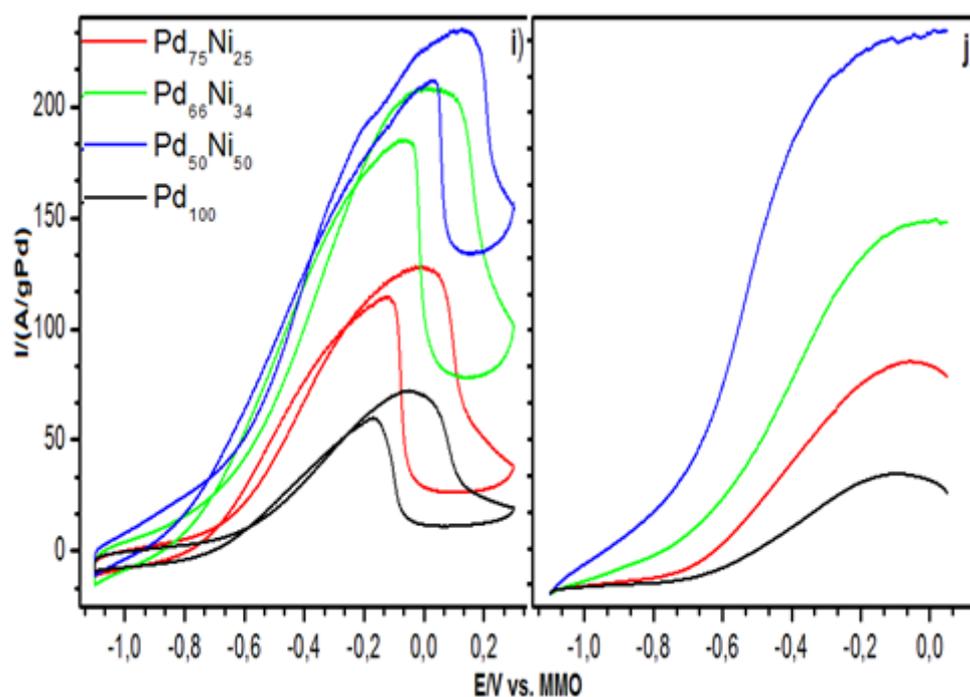
Na varredura catódica da Figura 10(g), aparecem picos de correntes de oxidação próximos das regiões de redução dos óxidos de paládio e níquel, semelhante ao observado para oxidação do metanol, etanol e etilenoglicol nas varreduras catódicas das Figuras 7(a), 8(c) e 9(e). Provavelmente, os sítios ativos de paládio e níquel são recuperados, proporcionando assim, a adsorção

de espécies  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , moléculas de glicerol e espécies carbonáceas produzidas na varredura anódica [86] e [92].

Na Figura 10(h) é apresentado um comparativo das curvas de quasi-estado estacionário por voltametria de varredura linear para a oxidação do glicerol sobre Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C. Durante a verificação no sentido anódico, o hidróxido de níquel Ni(OH)<sub>2</sub>, por conseguinte, é oxidado para oxi-hidróxido NiOOH [95]. Deve-se esperar que a oxidação do glicerol sobrepõe com a formação da superfície NiOOH [95 - 97]. Por isso, o eletrocatalisador Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C apresenta elevada atividade eletrocatalítica e maiores densidades de corrente anódica em relação aos eletrocatalisadores Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C e Pd/C.

#### **4.8 - Propriedades superficiais dos eletrodos Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C em solução aquosa básica na presença de boroidreto de sódio, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e varredura linear;**

Os comportamentos voltamétricos dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>50</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C, foram obtidos em solução alcalina KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> na presença de boroidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) e estão mostrados nas Figuras 11(i) e 11(j).



**Figura 11:** i) Voltamogramas cíclicos a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e j) voltamogramas de varredura linear em  $2,0 \text{ mV s}^{-1}$  de quase-estado estacionário e velocidade de rotação ( $\Omega = 1600 \text{ rpm}$ ) dos eletrodos Pd/C-20%, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C-20%, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C-20% e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C-20% em solução KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  + NaBH<sub>4</sub>  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , desaerada com N<sub>2(g)</sub>.

A Tabela 9, foi construída de modo a auxiliar na interpretação dos voltamogramas das Figuras 11(i) e 11(j), referentes aos eletrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C. Nela estão apresentados os valores relacionados ao potencial de início da oxidação do íons boroidreto em meio alcalino, tanto nas varreduras anódicas quanto nas catódicas.

**Tabela 9:** Potenciais de início da oxidação do íons boroidreto em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C e Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C, preparados via boroidreto.

Catalisadores	E <sub>ia</sub> (i)/ E <sub>ia</sub> (j)	E <sub>ic</sub> (i)
Pd <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /C	-1,038 / -1,09 V	0,113 V
Pd <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub> /C	-1,006 / -1,07 V	0,075 V
Pd <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /C	-0,889 / -1,02 V	-0,005 V
Pd/C	-0,828 / -0,85 V	-0,031 V

As Figuras 11(i) e 11(j) mostram os perfis obtidos para a oxidação de íons boroidreto sobre um eletrodo de disco rotativo (EDR), em catalisadores Pd/C e Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C. O uso do (EDR) com taxa de velocidade de rotação de 1600 rpm, melhorou a produção de gás na superfície dos catalisadores [98 - 101], isto é, indica uma contribuição no controle do regime de transporte de massa/problema difusional, pelo menos na região de sobrepotenciais mais elevados. As curvas mostram também a limitação de corrente em alto sobrepotencial. A literatura mostra em alguns trabalhos que para Pt, as curvas exibem regiões cinéticas mal definidas. Este comportamento foi atribuído a uma ocorrência não desprezível da hidrólise BH<sub>4</sub><sup>-</sup> [101, 104], seguido pela ROH (reação de oxidação de hidrogênio) [105]. Aumentar a taxa de rotação RDE, seria uma alternativa para que mais íons boroidreto alcancem a superfície do eletrodo. Por outro lado, aumentando a quantidade de moléculas de H<sub>2</sub> que se formam na superfície do eletrodo leva a um menor tempo de residência de H<sub>2</sub> na vizinhança do eletrodo. Estas duas tendências opostas podem produzir um decréscimo na corrente faradaica com a taxa de rotação baixa [106]. Prosseguindo, observa-se nas regiões anódicas, densidades de correntes cada vez mais altas de acordo com o aumento da quantidade de Ni, provavelmente contribuindo positivamente para as ROB [107, 108]. Isto indica que a eletro-oxidação de hidrólise de subprodutos, tais como BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> pode acontecer preferencialmente nos catalisadores contendo Ni. Alguns autores, sugerem que, em condições naturais de difusão, ou seja, quando os subprodutos permanecem na proximidade da superfície do eletrodo, o início da ROB e a oxidação BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> são semelhantes em condições hidrodinâmicas [114], as ROBs iniciaram em potenciais mais negativos em comparação com a ROH. Isto parece indicar que a oxidação de

$\text{BH}_3\text{OH}^-$  e  $\text{BH}_4^-$ , após hidrólise heterogênea, processa-se a menor quantidade em condições hidrodinâmicas devido à expulsão dos subprodutos a partir da superfície do eletrodo. Portanto, é interessante notar que as ROBs pode ocorrer em Pd/C e  $\text{Pd}_x\text{Ni}_y/\text{C}$  abaixo do potencial de hidrogênio.

## 5 - CONCLUSÃO

Para os dados apresentados, foi possível atestar a eficiência do método da redução por boroidreto na produção de eletrocatalisadores binários à base de paládio ativos para a oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol e boroidreto de sódio em meio alcalino. Em todos os eletrocatalisadores preparados, observou-se razões em massa determinadas por FRX diferentes dos valores nominais, provavelmente, não obteve um controle adequado da formação das nanopartículas metálicas.

Neste trabalho, foram testadas formulações binárias a base de paládio e níquel em diferentes composições. Para metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol e boroidreto de sódio, a eletroatividade para os eletrocatalisadores aumenta na ordem Pd/C < Pd<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C < Pd<sub>66</sub>Ni<sub>34</sub>/C < Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C devido à presença de nanopartículas de Ni que estão contribuindo para os sítios ativos. O eletrocatalisador Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C apresentou a melhor atividade, sendo tal fato justificado pela maior proporção de distribuição das nanopartículas de níquel (mecanismo bifuncional), juntamente com mudanças estruturais e eletrônicas causadas nas nanoestruturas de paládio. Além disso, é fato que o eletrocatalisador apresenta determinada paridade de sítios para uma oxidação eficiente e, portanto, na preparação de eletrocatalisadores binários deve-se preferir uma composição PdNi/C igual a 50:50.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANDREANI, M.; DANIEL, I.; POLLET-V., M. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. **Mineralogical Society of America**. v. 98, p. 1738-1744, 2013.
- [2] QUINTELLA, M.C.; TEIXEIRA, S.G.L; KORN, M.G.A.; COSTA NETO, P.R.; TORRES, E.A.; CASTRO, M.P.; JESUS, C.A.C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Quím. Nova**, v. 32, São Paulo (3 ed.), 2009.
- [3] WANG Y.; CHEN K. S.; MISHLER J.; CHO C. S.; ADROHER C. X.; A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, p. 981–1007, 2011.
- [4] CHO, H. Y.; YOO, J. S.; CHO, H. Y.; PARK, S. H.; PARK, S. I.; LEE, K. J.; SUNG, E. Y. Enhanced performance and improved interfacial properties of polymer electrolyte membrane fuel cells fabricated using sputter-deposited Pt thin layers. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6111–6116, 2008.
- [5] FENG, C.; CHAN, P.C.H.; HSING, M. I. Catalyzed microelectrode mediated by polypyrrole/Nafion® composite film for microfabricated fuel cell applications. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 89–93, 2007.
- [6] PINHEIRO, S.C.L; RAIMUNDO JR, I.M. Uso De Membranas De Nafion Para A Construção De Sensores Ópticos Para Medidas De pH. **Quim. Nova**, v. 28, p. 932-936, 2005.
- [7] COSTA, R.A. Modelagem Computacional E Análise Do Comportamento De Células A Combustível De Membrana Polimérica Em Regime Estático E Dinâmico De Carga. 2005. 119p. Dissertação (Mestrado) - **Universidade Federal de Uberlândia**, Uberlândia, 2005.
- [8] WONGYAO, N.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions. **Energy Conversion and Management**. v. 52, p. 2676–2681, 2011.
- [9] WEIA, Y.; MATAR, S.; SHEN, L.; ZHANG, X.; GUO, Z.; ZHU, H.; LIU, H. A novel membrane for DMFC – Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Nanotubes/Nafion® composite membrane: Performances studies. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 37, p. 1857–1864, 2012.
- [10] ZAINOODIN, A.M.; KAMARUDIN, S.K.; DAUD, W.R.W. Electrode in direct methanol fuel cells. **Int J Hydrogen Energy**, v. 35, p. 4606–4621, 2010.
- [11] ZAINOODIN, A.M.; KAMARUDIN, S.K.; MASDAR, M.S.; DAUD, W.R.W.; MOHAMAD, A.B.; SAHARI, S. High power direct methanol fuel cell with a porous carbon nanofiber anode layer. **Appl Energy**, v. 113, p. 946–954, 2014.

[12] PARK, Y.-C.; PECK, D.-H.; KIM, S.-K.; LIM, S.; LEE, D.-Y.; JI, H. ET AL. Operation characteristics of portable direct methanol fuel cell stack at sub-zero temperatures using hydrocarbon membrane and high concentration metanol. **Electrochim Acta**, v. 55, p. 4512–4518, 2010.

[13] XU, C.; FAGHRI, A.; LI, X.; WARD, T. Methanol and water crossover in a passive liquid-feed direct methanol fuel cell. **Int J Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1769–1777, 2010.

[14] SHIMIZU, T. MOMMA, T. MOHAMEDI, M. OSAKA, T. SARANGAPANI, S. Design and fabrication of pumpless small direct methanol fuel cells for portable applications. **J Power Sources**, v. 137, p. 277–283, 2004.

[15] CHO, H.Y.; YOO, J.S.; PARK, S.H.; PARK, S.I.; LEE, K. J.; SUNG, E. Y. Enhanced performance and improved interfacial properties of polymer electrolyte membrane fuel cells fabricated using sputter-deposited Pt thin layers. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6111–6116, 2008.

[16] SOUZA, R.F.B.; TUSI, M.M.; BRANDALISE, M.; DIAS, R.R.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; SANTOS, M.C.; NETO, A.O. Preparation of PtSn/C-Rh and PtSn/C-CeO<sub>2</sub> for Ethanol Electro-Oxidation. **International Journal Electrochemical Science**, v. 5, p. 895 –902, 2010.

[17] BRANDALISE, M.; SILVA, R.W.R.V.; TUSI, M.M.; CORREA, O.V.; FARIAS, L.A.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O. Electro-oxidation of ethanol using PtRuBi/C electrocatalyst prepared by borohydride reduction. **Ionics**, v. 15, p. 743–747, 2009.

[18] BRANDALISE, M.; TUSI, M.M.; PIASENTIN, R.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O. PtRu/C and PtRuBi/C Electrocatalysts Prepared in Two Different Ways by Borohydride Reduction for Ethanol Electro-Oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, p. 39 – 45, 2010

[19] JIANG, L.; SUN, G.; ZHAO, X.; ZHOU, Z.; YAN, S; TANG, S.; WANG, G.; ZHOU, B.; XIN, Q. Preparation of supported PtRu/C electrocatalyst for direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2371-2376, 2005.

[20] KIM, J.H.; CHOI, S.M.; NAM, S.H.; SEO, M.H.; CHOI, S.H.; KIM, W.B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p. 89-102, 2008.

[21] NETO, A.O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, p. 55-62, 2003.

[22] ZHOU, W.J.; ZHOU, Z.H.; SONG, S.Q.; LI, W., SUN, G.Q.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 273–285, 2003.

[23] CHE-WEI, K.; I-TE L.; LI-CHUNG, C.; YU-CHI, H.; YUAN-CHIEH, T.; PU-WEI W.; JYH-FU L. Surface modification of commercial PtRu nanoparticles for metanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 122-130, 2013.

[24] TRIPKOVIC, A.V.; POPOVIC, K.D.; MOMCILOVIC, J.D.; DRAZIC, D.M. Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(100) surface in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, p. 173–181, 1998.

[25] TRIPKOVIC, A.V.; POPOVIC, K.D.; SSTRBAC, S. Effect of temperature on the methanol oxidation at supported Pt and PtRu catalysts in alkaline solution. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 484–490, 2003.

[26] ANTOLINIA, E.; GONZALEZ E.R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3431–3450, 2010.

[27] MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE T.; MATSUOKA, M.; OGUMIA, Z. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 27–31, 2005.

[28] ROELOFS, S. K.; HIRTH, T.; SCHIESTEL, T. Dihydrogenimidazole modified silica-sulfonated poly (ether ether ketone) hybrid materials as electrolyte membranes for direct ethanol fuel cells. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, p. 727–735, 2011.

[29] XU, J.B.; ZHAO, T.S.; YANG, W.W.; SHEN, S.Y. Effect of surface composition of Pt-Au alloy cathode catalyst on the performance of direct methanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 8699–8706, 2010.

[30] AN, L.; ZHAO, T.S.; XU, J.B. A bi-functional cathode structure for alkaline-acid direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 13089–13095, 2011.

[31] ALCAIDE, F.; ÁLVAREZ, G.; CABOT, L. P.; GRANDE, J. H.; MIGUEL, O.; QUEREJETA, A. Testing of carbon supported Pd–Pt electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 4432–4439, 2011.

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

[33] HE, Q.; CHEN, W.; MUKERJEE, S.; CHEN, S.; LAUFEK, F. Carbon-supported PdM (M=Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media. **Journal of Power Sources**, v. 187, p. 298–304, 2009.

[34] WANG, Y.; SHENG, M. Z.; YANG, H.; JIANG, P. S.; LI, M.C. Electrocatalysis of carbon black- or activated carbon nanotubes-supported Pd–Ag towards

methanol oxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 10087–10093, 2010.

[35] KARDIGAN, F.; BEDEN, B.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum + palladium alloy electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 125, p. 89-103, 1981.

[36] LIU, Z.; ZHANG, X.; HONG, L. Physical and electrochemical characterizations of nanostructured Pd/C and PdNi/C catalysts for methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 925-928, 2009

[37] ZHAO, Y.; FAN, Y.E.L.; QIU, Y.; YANG, S. A new route for the electrodeposition of platinum–nickel alloy nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 5873–5878, 2007.

[38] PRABHURAM, J.; MANOHARAN, R. Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. **Journal of Power Sources**, v. 74, p.54-61, 1998.

[39] TRIPKOVIC, A.V.; POPOVIC, K.D.; GRGUR, B.N.; BLIZANAC, B.; ROSS, P.N.; MARKOVIC, N.M. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3707-3714, 2002.

[40] BASU, S. Recent trends in fuel cell Science and Technology. (1st ed.) **Springer New York**, p. 260, 2007.

[41] WANG, Z.B.; YIN, G.P.; ZHANG, J.; SUN, Y.C.; SHI, P.F.; WANG, Z.B. ET AL. Investigation of ethanol electro-oxidation on a Pt–Ru–Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell. **J Power Sources**, v. 160, p. 37–43, 2006.

[42] LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochim Acta**, v. 49, p. 3901–3908, 2004.

[43] LAMY, C.; BELGSIR E.M.; LEGER J.M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **J Appl Electrochem**, v. 31, p. 799 - 809, 2001.

[44] ZHOU, W.J.; ZHOU, Z.H.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; SUN, G.Q.; TSIKARAS, P. ET AL. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Appl Catal B**, v. 46, p. 273 - 85, 2003.

[45] GASTEIGER, H.A.; KOCHA, S.S.; SOMPALLI, B.; WAGNER, F.T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. **Appl Catal B**, v. 56, p. 9 - 35, 2005.

[46] BREAKING THE BIOLOGICAL BARRIERS TO CELLULOSIC ETHANOL: A Joint Research Agenda A Research Road map Resulting from the Biomass to Bio fuels Workshop Sponsored by the US DOE, Rockville, Maryland 2005.

- [47] ZHOU, W.J.; LI, W.Z.; SONG, S.Q.; ZHOU, Z.H.; JIANG, L.H.; SUN, G.Q. ET AL. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **J Power Sources**, v. 23, p. 131 – 217, 2004.
- [48] ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SUN, G.Q.; XINA, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, p. 50–58, 2005.
- [49] LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3901-3908, 2004.
- [50] LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D.P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.155, p. 95-110, 2006.
- [51] XU, C.; CHENG, L.; SHEN, P.K.; LIU, Y. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 997–1001, 2007.
- [52] LIANG, X.; ZHAO, T.S.; XU, J.B.; ZHU, L.D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2203–2208, 2009.
- [53] HE, Q.; CHEN, W.; MUKERJEE, S.; CHEN, S.; LAUFEK, F. Carbon-supported PdM (M=Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media. **Journal of Power Sources**, v. 187, p. 298–304, 2009.
- [54] CHEN, Y.; ZHUANG, L.; LU, J. Non-Pt Anode Catalysts for Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells. **Chinese Journal Catalysis**, v. 28, p. 870–874, 2007.
- [55] ZHANG, Z.; XIN, L.; SUN, K.W. Li Pd–Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 12686-12697, 2011.
- [56] YONGPRAPAT, S.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. Au/C catalysts promoted with metal oxides for ethylene glycol electro-oxidation in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 697, p. 46-52, 2013.
- [57] VERLATO, E.; CATTARIN, S.; COMISSO, N.; GAMBIRASI, A.; MUSIANI, M.; VÁZQUEZGÓMEZ, L.; Preparation of Pd-modified Ni foam electrodes and Their use as anodes for the oxidation of alcohols in basic media. **Electrocatal.**, v. 3, p. 48–58, 2012.
- [58] KHUSNUTDINOVA, J.R.; NEWMAN, L.L.; VEDERNIKOV, A.N. Selective and efficient oxidation of ethylene to ethylene glycol acetates with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

catalyzed by Pd(OAc)<sub>2</sub>-di(2-pyridyl) ketone-di(2-pyridyl) methanesulfonate system. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 696, p. 3998-4006, 2011.

[59] SEROV, A.; KWAK, C. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, p. 1 - 12, 2010.

[60] LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H.A. Handbook of Fuel Cells, **Wiley, UK**, v. 1, 2003.

[61] COUTANCEAU, C.; DEMARCONNAY, L.; LAMY, C.; LEGER J. Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC). **J. Power Sources**, v. 156, p. 14-19, 2006.

[62] BAMBAGIONI, V.; BIANCHINI, C.; MARCHIONNI, A.; FILIPPI, J.; VIZZA, F.; TEDDY, J.; SERP, P.; ZHIANI, M. Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol = methanol, ethanol, glycerol). **J. Power Sources**, v. 190, p. 241-251, 2009.

[63] YAN, Z.; HE, G.; ZHANG, G.; MENG, H.; SHEN, P.K. Pd nanoparticles supported on ultrahigh surface area honeycomb-like carbon for alcohol electrooxidation. **Int.J. Hydrogen Energy**, v. 35, p. 3263-3269, 2010.

[64] ZHAO, Y.; ZHAN, L.; TIAN, J.; NIE, S.; NING, Z. MnO<sub>2</sub> modified multi-walled carbon nanotubes supported Pd nanoparticles for methanol electro-oxidation in alkaline media. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 35, p. 10522-10526, 2010.

[65] YI, Q.; NIU, F.; SONG, L.; LIU, X.; NIE, H. Electrochemical Activity of Novel Titanium-Supported Porous Binary Pd-Ru Particles for Ethanol Oxidation in Alkaline Media. **Electroanalysis**, v. 23, p. 2232-2240, 2011.

[66] BAYER, D.; BERENGER, S.; JOOS, M.; CREMERS, C.; TÜBRE, J. Electrochemical oxidation of C<sub>2</sub> alcohols at platinum electrodes in acidic and alkaline environment. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 35, p. 12660-12667, 2010.

[67] HORÁNYI, G.; KAZARINOV, V.E.; VASSILIEV, Y. B.; ANDREEV, V.N. Electrochemical and adsorption behaviour of ethylene glycol and its oxidative derivatives at platinum electrodes: Part II. Electrocatalytic transformations under steady-state experimental conditions at a platinized platinum electrode in acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 147, p. 263-278, 1983.

[68] HAUFFE, W.; HEITBAUM, J. The electrooxidation of ethylene glycol at platinum in potassium hydroxide. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 299-304, 1978.

[69] CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A. The oxidation of ethylene glycol at a platinum electrode in acid and base: An in situ FTIR study. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 260, p. 347-359, 1989.

- [70] MIYAZAKI, K.; MATSUMIYA, T.; ABE, T.; KURATA, H.; FUKUTSUKA, T.; KOJIMA, K.; OGUMI, Z. Electrochemical oxidation of ethylene glycol on Pt-based catalysts in alkaline solutions and quantitative analysis of intermediate products. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 7610-7614, 2011.
- [71] DEMARCONNAY, L.; BRIMAUD, S.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, p. 169-180, 2007.
- [72] MODIBEDI, R.M.; MASOMBUKA, T.; MATHE, M.K. Carbon supported Pd-Sn and Pd-Ru-Sn nanocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline médium. **Int. journal of hydrogen energy**, v. 36, p. 4664-4672, 2011.
- [73] HU F.; CHEN C.; WANG Z.; WEI G.; SHEN P.K. Mechanistic study of ethanol oxidation on Pd-NiO/C electrocatalyst. **Electrochim Acta**, v. 52, p. 87-91, 2006.
- [74] WANG, Y.; NGUYEN T.S.; LIU, X.; WANG, X. Novel palladium-lead (Pd-Pb/C) bimetallic catalysts for electrooxidation of etanol in alkaline media. **J Power Sources**, v. 195, p. 22-30, 2010.
- [75] SEROV, A.; KWAK, C. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC). **Applied catalysis B: Environmental**, v. 97, p. 1-12, 2010.
- [76] KATRYNIOK, B.; KIMURA, H.; SKRZYNSKA, E.; GIRADON, J.-S.; FONGARLAND, P.; CAPRON, M.; DUCOULOMBIER, R.; MIMURA, N.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Selective catalytic oxidation of glycerol: Perspectives for high value chemicals. **Green Chem.**, v. 13, p. 1960–1979, 2011.
- [77] MARINAS, A.; SHELDON, R.A. Utilisation of biomass for fuels and chemicals: the road to sustainability. **Catal. Today**, v. 167, p. 1–2, 2011.
- [78] LO FARO, M.; MINUTOLI, M.; MONFORTE, G.; ANTONUCCI, V.; ARICÒ, A.S. Glycerol oxidation in solid oxide fuel cells based on a Ni-perovskite electrocatalyst. **Biomass Bioenergy**, v. 35, p. 1075–1084, 2011.
- [79] GOMES, J.F.; DE PAULA, F.B.C.; GASPAROTTO, L.H.S.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. **Electrochim. Acta**, v. 76, p. 88–93, 2012.
- [80]. QUISPE CÉSAR, A.G.; CORONADO CHRISTIAN, J.R.; CARVALHO JR, J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion Renewable and Sustainable. **Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.
- [81] TAN, H.W.; AZIZ ABDUL, A.R.; AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: Renewable and Sustainable. **Energy Reviews**, v. 27, p. 118-127, 2013.

- [82] WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, p. 109-116, 2012.
- [83] SEKOL, R.C.; CARMO, M.; KUMAR, G.; GITTLESON, F.; DOUBEK, G.; SUN, K.; SCHROERS, J.; TAYLOR, A.D. Pd–Ni–Cu–P metallic glass nanowires for methanol and ethanol oxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 11248-11255, 2013.
- [84] VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. Catalysts for Alcohol-fuelled Direct Oxidation Fuel Cells. **J. Appl. Electrochem.**, v. 34, p. 439, 2004.
- [85] HU, W.; KNIGHT, D.; LOWRY, B.; VARMA, A. Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt–Bi/C catalyst: optimization of catalyst and reaction conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 10876–10882, 2010.
- [86] HIRASAWA, S.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over a Pd–Ag catalys. **Catal. Sci. Technol.**, v. 2, p.1150–1152, 2012.
- [87] TEHRANI, R.M.A.; GHANI, S.A. Electrocatalysis of free glycerol at a nanonickel modified graphite electrode and its determination in biodiesel. **Electrochim. Acta**, v. 70, p. 153–157, 2012.
- [88] RODRIGUES, E.G.; PEREIRA, M.F.R.; DELGADO, J.J.; CHEN, X.; ÓRFÃO, J.J.M. Enhancement of the selectivity to dihydroxyacetone in glycerol oxidation using gold nanoparticles supported on carbon nanotubes. **Catal. Commun.**, v. 16, p. 64–69, 2011.
- [89] HIRASAWA, S.; WATANABE, H.; KIZUKA, T.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Performance, structure and mechanism of Pd–Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 205-216, 2013.
- [90] MOUGENOT, M.; CAILLARD, A.; SIMOES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; BRAULT, P. PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, p. 372-379, 2011.
- [91] Y. KWON, K.J.P. SCHOUTEN, M.T.M. KOPER, Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes. **Chem Cat. Chem.**, v. 3, p. 1176–1185, 2011.
- [92] GRACE, A.N.; PANDIAN, K. Pt, Pt–Pd and Pt–Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes – A potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 1340-1348, 2006.
- [93] ZHANG, Z.; XIN, L.; QI, J.; CHADDERDON, D.J.; LI, W. Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells

with glycerol and crude glycerol fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 29-39, 2013.

[94] ANGELUCCI, C.A.; VARELA, H.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GOMES, J.F. The significance of non-covalent interactions on the electro-oxidation of alcohols on Pt and Au in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 33, p. 10-13, 2013.

[95] OLIVEIRA, V.L.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; NAPPORN, T.W.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K.B. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium –Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, p. 56-62, 2013.

[96] ALSABET, M.; GRDEN, M.; JERKIEWICZ, G. Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 1: Formation of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature. **Electrocatal.**, v. 2, p. 317-330, 2011.

[97] VISINTIN, A.; TRIACA, W.E; ARVIA, A.J. A phenomenological approach to hydrous nickel oxide electrodes prepared by applying periodic potential routines. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 493-502, 1996.

[98] BOGDANOVIC, B.; SCHWICKARDI, M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. **J Alloys Compounds**, v. 253, p. 1–9, 1997.

[99] HUA, D.; HANXI, Y.; XINPING, A.; CHUANSIN, C. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, p. 1095–1100, 2003.

[100] WANG, G.-J.; GAO, Y.-Z.; WANG, Z.-B.; DU, C.-Y.; WANG, JIA-J.; YIN, GE-P. Investigation of PtNi/C anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cell. **J. Power Sources**, v. 195, p. 185-189, 2010.

[101] DE LEON, P.C.; WALSH, F. C.; PLETCHER, D.; BROWNING, D.J.; LAKEMAN, J.B. Direct borohydride fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 155, p. 172-181, 2006.

[102] DEMIRCI, C.B. Direct borohydride fuel cells: Main issues met by the membrane electrodes assembly and potential solutions, **Journal of Power Sources**, v. 172, p. 676-687, 2006.

[103] GARDINER, J.A.; COLLAT, J.W. Kinetics of stepwise hydrolysis of tetrahydroborate ion. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, p. 1692-1700, 1997.

[104] LIU, B.H.; SUDA, S. Hydrogen storage alloys as the anode materials of the direct borohydride fuel cell. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 454, p. 280-285, 2008.

- [105] GYENGE, E. Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: implications for direct borohydride fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 965–978, 2004.
- [106] SANLIA, E.; ÇELIKKANB, H.; UYSALA, Z.; AKSUC, M.L. Anodic behavior of Ag metal electrode in direct borohydride fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1920 – 1924, 2006.
- [107] LIU, B.H.; LI, Z.P.; SUDA, S. Electrocatalysts for the anodic oxidation of borohydrides. **Electrochimica Acta**, v. 49, 2004, p. 3097–3105, 2004.
- [108] ATWAN, M.H.; NORTHWOOD, D.O; GYENGE, E.L. Evaluation of colloidal Os and Os-Alloys (Os–Sn, Os–Mo and Os–V) for electrocatalysis of methanol and borohydride oxidation. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1323 – 1331, 2005.
- [109] LAM, V.W.S.; GYENGE, E.L. High-Performance Osmium Nanoparticle Electrocatalyst for Direct Borohydride PEM Fuel Cell Anodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 155, p. B1155, 2008.
- [110] GYENGE, E.; ATWAN, M.; NORTHWOOD, D. Electrocatalysis of Borohydride Oxidation on Colloidal Pt and Pt-Alloys (Pt-Ir, Pt-Ni, and Pt-Au) and Application for Direct Borohydride Fuel Cell Anodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 153, p. A150, 2006.
- [111] SANLI, E.; ÇELIKKAN, H.; ZÜHTÜ, U.B; AKSU, M.L. Anodic behavior of Ag metal electrode in direct borohydride fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1920, 2006.
- [112] HE, P.; WANG, Y.; WANG, X.; PEI, F.; WANG, H.; LIU, L.; YI, L. Investigation of carbon supported Au–Ni bimetallic nanoparticles as electrocatalyst for direct borohydride fuel cell. **J. Power Sources**, v. 196, p. 1042-1047, 2011.
- [113] GENG, X.Y.; ZHANG, H.M.; YE, W.; MA, Y.W.; ZHONG, H.X. Ni–Pt/C as anode electrocatalyst for a direct borohydride fuel cell. **J. Power Sources**, v. 185, p. 627, 2008.
- [114] HE, P.; WANG, X.; LIU, Y.; LIU, X.; YI, L. Comparison of electrocatalytic activity of carbon-supported Au–M (M = Fe, Co, Ni, Cu and Zn) bimetallic nanoparticles for direct borohydride fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 37, 2012, p. 11984-11993, 2012.
- [115] MALYALA, R.V.; RODE, C.V.; ARAI, M.; HEGDE, S.G.; CHAUDHARI, R.V. Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni–Pt supported on zeolite Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives. **Appl. Catal. A.**, v. 193, p. 71-86, 2000.
- [116] LI, B.; KADO, S.; MUKAINAKANO, Y.; MIYAZAWA, T.; MIYAO, T.; NAITO, S.; OKUMURA, K.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Surface modification of Ni

catalysts with trace Pt for oxidative steam reforming of methane. **J. Catal.**, v. 245, p. 144-155, 2007.

[117] BIANCHINI, C.; SHEN, P.K. Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. **Chem. Rev.**, v. 109, p. 4183, 2009.

[118] SPINACÉ E.V.; VALE L.A.I.; NETO A.O.; LINARDI M.; Preparation of PtRu/C Anode Electrocatalysts using NaBH<sub>4</sub> as Reducing Agent and OH<sup>-</sup> ions as Stabilizing Agent. **Ecs transactions**, v. 5, p. 89-94, 2007.

[119] BERGAMASKI, K.; GOMES, J.F.; GOI, B.E.; NART, F.C. Effect of alcohol concentration and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 87-92, 2003.

[120] USGAOCAR A. R.; GROOT C. H.; The electrodeposition, magnetic and electrical characterisation of Palladium–Nickelalloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 655, p. 87-91, 2011.

[121] PADUANI, C. First-principles calculations of electronic and magnetic properties of Ni<sub>3</sub>Pd and Pd<sub>3</sub>Ni. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 2076-2079, 2011.

[122] WEST, A. R. WILEY, J. SONS – Solid State Chemistry and its Applications New York, **Elsevier**. 1984. 734p.

[123] MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p.981-989, 2012.

[124] XU, C.; CHENG, L.; SHEN, P.K.; LIU, Y. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 997–1001, 2007.

[125] WANG, Y.; SHENG, Z.M.; YANG, H.; JIANG, S.P.; LI, C.M. Electrocatalysis of carbon black- or activated carbon nanotubes-supported Pd–Ag towards methanol oxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen energy**, v. 35, n. 19, p. 10087-10093, 2010.

[126] RAMOS, S.G.; YEE-MADEIRA, H.; SOLORZA-FERIA, O. PdNi electrocatalyst for oxygen reduction in acid media. **International Journal of Hydrogen energy**, v. 33, p. 3596-3600, 2008.

[127] WANG, S.Y.; LI, N.; ZHOU, R.M.; JIN, L.Y.; HU, G.S.; LU, J.Q.; LUO, M.F. Comparing the CO oxidation activity of free PdO and Pd<sup>2+</sup> ions over PdO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Journal molecular catalysis A: Chemical**, v. 374, p. 53-58, 2013.

[128] WANG, M.; LIU, W.; HUANG, C. Investigation of PdNiO/C catalyst for methanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen energy**, v. 34, p. 2758-2764, 2009.

[129] NISHIMURA, K.; KUNIMATSU, K.; ENYO M. Electrocatalysis on Pd of Au alloy electrodes part III. IR spectroscopic studies on the surface species derived from CO and CH<sub>3</sub>OH in NaOH solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 260, p. 79–167, 1989.