

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS  
PdCu NA PRODUÇÃO DE ENERGIA LIMPA E  
RENOVÁVEL**

**USE OF PdCu BIMETALLIC NANOPARTICLES IN THE  
PRODUCTION OF CLEAN AND RENEWABLE ENERGY**

**DEMÉTRIUS WILLIAM LIMA**

**Tese de Doutorado**

**Porto Alegre, janeiro de 2022**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS PdCu NA  
PRODUÇÃO DE ENERGIA LIMPA E RENOVÁVEL\***

**USE OF PdCu BIMETALLIC NANOPARTICLES IN THE PRODUCTION OF  
CLEAN AND RENEWABLE ENERGY**

**DEMÉTRIUS WILLIAM LIMA**

Tese apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
(UFRGS) como requisito parcial para a  
obtenção do título de Doutor em Ciências,  
sob orientação dos professores Dr. Jonder  
Morais e Dra. Maria do Carmo Martins  
Alves

**Porto Alegre, janeiro de 2022**

---

\* Trabalho parcialmente financiado pela Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*“Seremos ainda cientistas se nos desligarmos da multidão?  
Vocês trabalham para quê? Eu acredito que a única  
finalidade da ciência está em aliviar a canseira da  
existência humana”*

*em “A Vida de Galileu”*

*- Bertolt Brecht -*

*“- E o que será queimado no lugar do carvão?*

*- Água!!*

*- Água?! Água para aquecer barcos a vapor e locomotivas,  
água para esquentar água?*

*- Sim, mas água decomposta em seus elementos  
constitutivos, e decomposta, sem dúvida, pela eletricidade,  
que terá se tornado então uma força poderosa e controlável  
(...). Sim, amigos, creio que um dia a água será empregada  
como combustível, que o hidrogênio e o oxigênio que a  
compõe, utilizados isolada ou simultaneamente, fornecerão  
uma fonte de calor e luz inesgotáveis e de uma intensidade  
que o carvão seria incapaz! (...) a água é o carvão do  
futuro! “*

*em “A Ilha Misteriosa”*

*- Jules Verne -*

## AGRADECIMENTOS

Assim como uma tese é o resultado do obstinado trabalho de incontáveis pesquisadores, numa ampla comunidade científica (afinal, na ciência ninguém trabalha sozinho), um doutoramento é o resultado do colossal esforço de uma família, de uma comunidade, de uma sociedade inteira: pais, família e amigos, mas também uma lista quase infindável de professores que influenciaram cada uma dessas pessoas acerca da importância do conhecimento e do estudo: da importância da educação e da ciência como agentes transformadores da sociedade. Quisera eu lembrar do nome de cada professor que me ensinou algo na vida: com certeza foram muitos, e a todos eles eu sou imensamente grato.

Mas não é só isso. Um doutoramento é o resultado do esforço de muita, muita gente que valoriza a cultura e a saúde pública; que defende uma educação geral, ampla, gratuita, livre e de qualidade; que defende as universidades públicas; que defende as bolsas de estudo e as bolsas de pesquisa; que defende os recursos e verbas para à educação, pesquisa, ciência e tecnologia; que defende a CAPES e o CNPq; que acredita que a formação de profissionais qualificados é essencial para o futuro que qualquer país. Cada tese defendida é o resultado do esforço de quem lutou e luta por um mundo melhor.

Eu agradeço profundamente a todos pelo voto de confiança, e pela maravilhosa oportunidade que me foi concedida, de concluir este trabalho. Eu acredito que um mundo melhor é possível, e, humildemente, espero que, como fazedor de ciência, eu esteja contribuindo para isso.

Neste sentido, agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Instituto de Física, e ao Programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade de realizar meu doutoramento nas suas dependências. Agradeço também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida para a realização deste estudo, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por todo o fomento concedido.

Mãe e pai, Geovana e Leandro, se eu tive tantas oportunidades maravilhosas na vida, foi por causa de vocês. É com muito amor que dedico este texto para vocês.

Aproveito para agradecer aos meus avós, tios, primos e familiares que me apoiaram nessa jornada.

Aos membros da banca avaliadora, Prof<sup>a</sup> Lúcia Helena Mascaro Sales, Prof<sup>a</sup> Naira Maria Balzaretto, Prof<sup>o</sup> Roberto Magalhães Paniago e Prof<sup>o</sup> Henry Boudinov, agradeço profundamente por toda a dedicação, empenho, e por todos os comentários pertinentes que tanto acrescentaram à esta tese. Suas contribuições e perguntas instigantes nos permitiram entender problemas por novos ângulos e buscar por soluções inovadoras.

Ao Prof<sup>o</sup> Jonder Moraes e à Prof<sup>a</sup> Maria do Carmo Martins Alves, meus queridos orientadores, agradeço pela grande dedicação, apoio, paciência e incentivo, pelas diversas leituras e discussões durante estes anos de trabalho conjunto, e por auxiliarem na transformação de uma ideia em uma tese, e por terem aberto as portas do seu laboratório para a realização do meu doutorado!

Ao Prof<sup>o</sup> Edson Ticianeli, que abriu as portas do seu laboratório, na USP - São Carlos, para a realização de parte dos estudos apresentados nesta tese, e ao seu aluno, Dr. Gabriel Christiano da Silva, que me acompanhou nas práticas lá realizadas. E também à Dra. Leticia Guerreiro da Trindade, por me recepcionar em São Carlos. O Jardim Zoológico de São Carlos é sensacional! Valeu a dica, Letícia!

Ao Prof<sup>o</sup> Marcos Antonio Zen Vasconcellos, e ao M. Júlio Ricardo Schoffen, pelo auxílio na obtenção de várias imagens e espectros EDS apresentados neste texto, meu profundo agradecimento. Também agradeço ao pessoal do setor de eletrônica do IF-UFRGS, sempre disposto a resolver todo tipo de perrengue. Agradeço também à Prof<sup>a</sup> Ruth Hinrichs pelo incentivo, e por aqueles preciosos *dewars* de nitrogênio líquido emprestados durante a pandemia!

Ao técnico vidreiro do IF, Luis Cesar Scheneider, por me auxiliado no desenho e produção da célula eletroquímica sem a qual não teria sido possível desenvolver este trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup> Marcus Vinícius Castegnaro, que gastou longas e preciosas horas me explicando detalhadamente a operação de um XPS e me ensinando a operar nos softwares de análise: meus mais sinceros agradecimentos.

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe<sup>-</sup>), por toda paciência, presteza e auxílio, seja na obtenção dos espectros, na discussão de resultados, ou no compartilhamento de ideias. Antônio, Leonardo, Carlos e Charles, Muito obrigado!

Aos amigos Amanda, Sabrina, Nicole, Vinícius, Wallace, Selau, Stock, Marion, Gustaveira, João, Alexandre, Timm, Rafael, Lucas, Matheus, Alexandra, Carolina, Bruna e Niede por estarem lá, para trocar uma ideia, discutir um problema, ouvir pacientemente um desabafo, dar uma palavra amiga, ou simplesmente tomar um café.

Às gurias da eletroquímica: Trombetta, Fiegenbaum, Letícia, Letícia, Kate, Michèle, e Emilse, por toda amizade, auxílio, boas discussões e apoio incondicional: Muito obrigado!

Ao Cacau, ao Mano Pingo, ao Gato Hami e à Maria Gabriela, por me auxiliarem a manter a sanidade durante a Pandemia.

À CPG, ao NAU, ao CONSUNI, e às comissões de organização das Semanas Acadêmicas de 2017 e 2018, muito obrigado pela oportunidade de fazer parte dos seus quadros como representante discente. Foi uma experiência muito importante participar destas comissões e equipes.

À Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física, pelo primoroso trabalho, nos guiando entre toda a burocracia, especialmente a Liane e ao Marcos: É o trabalho de vocês que realmente mantém a ciência funcionando!

## **LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS RELATIVOS À TESE**

### **Artigo Publicado:**

**LIMA, D. W.;** CASTEGNARO, M. V.; ALVES, M. C. M.; MORAIS, J. Chemical environment effects on the electrochemical performance and thermal stability of PdCu<sub>3</sub> nanoparticles in HER cathodic electrodes. APPLIED SURFACE SCIENCE, 2021.

### **Resumos Publicados em Anais de Congressos**

**LIMA, DEMÉTRIUS WILLIAM;** CASTEGNARO, M. V.; ALVES, M. C. M.; MORAIS, J. Thermal stability of PdCu<sub>3</sub> nanoparticles as cathodic electrodes for hydrogen production. In: 30th LNLS Annual Users Meeting, 2020, Campinas. 30th edition of the Annual Users Meeting of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory- Abstract Book. Campinas: CNPEM, 2020.

**LIMA, DEMÉTRIUS W.;** CASTEGNARO, M. V.; ALVES, M. C. M.; MORAIS, J. Carbon-supported PdCu nanoparticles for application as in acidic water electrolysis. In: XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019, Ribeirão Preto. ANAIS DO XXII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA. São Paulo: Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019. Ribeirão Preto: SBEE, 2019.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS .....	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS .....	xviii
RESUMO.....	xxi
ABSTRACT .....	xxii
PRESS RELEASE .....	xxiii
1. MOTIVAÇÃO .....	24
2. OBJETIVO .....	26
3. REFERENCIAL TEÓRICO .....	28
3.1 HIDROGÊNIO PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA .....	28
3.2 LIGAS DE Pd-Cu .....	30
3.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	37
3.2.1 Eletrólise da água .....	37
3.2.2 Reação de produção de hidrogênio em meio ácido.....	38
4. METODOLOGIA.....	44
4.1 PREPARO DO CATALISADOR .....	44
4.2 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS Pd-Cu NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	45
4.2.1 Preparo do eletrodo.....	45
4.2.2 Medidas eletroquímicas para a reação de produção de hidrogênio .....	48
4.2.3 Caracterização física dos cátodos Pd-Cu .....	50
4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DOS CÁTODOS PdCu <sub>3</sub> PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	53
4.4 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS Pd-Cu À REDUÇÃO DO OXIGÊNIO ..	54

4.4.1	Preparo do eletrodo de camada ultrafina .....	54
4.4.2	Medidas Eletroquímicas.....	55
5.	RESULTADOS I: EFEITOS DA COMPOSIÇÃO DOS ELETROCATALISADORES Pd-Cu NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	59
5.1	CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DOS ELETROCATALISADORES Pd-Cu/C.....	59
5.1.1	Análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia .....	59
5.1.2	Análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X .....	62
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DO ELETRODO .....	68
5.3	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO COM OS CÁTODOS Pd-Cu.....	70
5.3.1	Cátodos Pd-Cu na reação de produção de hidrogênio.....	70
5.3.2	Caracterização dos cátodos Pd-Cu utilizados na reação de produção de hidrogênio.....	75
6.	RESULTADOS II: EFEITOS DO TRATAMENTO TÉRMICO NA ATIVIDADE DO ELETROCATALISADOR PdCu <sub>3</sub> NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO <sup>46,*</sup>	91
6.1	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	91
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CÁTODOS PdCu <sub>3</sub> .....	95
7.	RESULTADOS III: EFEITOS DA COMPOSIÇÃO DOS ELETROCATALISADORES Pd-Cu NA REDUÇÃO DO OXIGÊNIO .....	108
7.1	INTRODUÇÃO ÀS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....	108
7.1.1	Célula a combustível com membrana trocadora de prótons.....	109
7.1.2	Célula a combustível com membrana trocadora de ânions.....	111
7.1.3	Reação de redução do oxigênio em meio alcalino.....	112
7.2	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	113
8.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	123
	ANEXO A.....	126
	ANEXO B.....	127

<b>ANEXO C</b> .....	<b>128</b>
<b>ANEXO D</b> .....	<b>129</b>
<b>ANEXO E</b> .....	<b>130</b>
<b>ANEXO F</b> .....	<b>131</b>
<b>ANEXO G</b> .....	<b>132</b>
<b>ANEXO H</b> .....	<b>133</b>
<b>ANEXO I</b> .....	<b>134</b>
<b>ANEXO J</b> .....	<b>135</b>
<b>ANEXO K</b> .....	<b>136</b>
<b>ANEXO L</b> .....	<b>137</b>
<b>ANEXO M</b> .....	<b>138</b>
<b>ANEXO N</b> .....	<b>139</b>
<b>ANEXO O</b> .....	<b>140</b>
<b>ANEXO P</b> .....	<b>141</b>
<b>ANEXO Q</b> .....	<b>142</b>
<b>ANEXO R</b> .....	<b>143</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>144</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Diagrama de fases do sistema Pd-Cu <sup>26</sup> .....	31
<b>Figura 2</b> - Diagrama de Tafel, em que estão representadas a densidade de corrente de troca ( $i_0$ ); o potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ), em que o sobrepotencial é nulo; e o parâmetro de Tafel catódico ( $b_c$ ).....	40
<b>Figura 3</b> - Estrutura molecular do Nafion <sup>®</sup> <sup>68</sup> .....	45
<b>Figura 4</b> – Esquema do cátodo, composto por um eletrodo de tecido, uma rolha de silicone, e um fio de contato de cobre. ....	46
<b>Figura 5</b> - Esquema de célula de 3 eletrodos com entrada inferior e camisa para circulação de água e controle de temperatura. ....	47
<b>Figura 6</b> – Fotografia da célula de 3 eletrodos com entrada inferior para o eletrodo de trabalho (WE), entrada superior para o contra eletrodo (CE) e eletrodo de referência (RE), e camisa para circulação de água e controle de temperatura. ....	48
<b>Figura 7</b> - Sistema SPECS do Laboratório de Espectroscopia de Elétrons, equipado com fonte de radiação 04-548 Dual Anode X-Ray Source (PERKIN-ELMER) e analisador de elétrons SPECS PHOIBOS 150, em que as medidas de XPS foram realizadas.....	52
<b>Figura 8</b> - Esquema experimental da célula eletroquímica: (a) um copo de vidro com tampa de Teflon <sup>®</sup> , (b) eletrodo referência de hidrogênio, (c) eletrodo rotatório de carbono vítreo, (d) tubo para inserção de gases na célula, e (e) contra eletrodo de Pt. ....	56
<b>Figura 9</b> - Espectro típico de EDS do eletrocatalisador PdCu/C.....	60
<b>Figura 10</b> – Micrografia típica utilizando sinal de eletros retro espalhados (a), e mapas de distribuição elemental obtidos por EDS para o Cu (b), e Pd (c), dos eletrocatalisadores Pd <sub>3</sub> Cu/C (esquerda), PdCu/C (centro), e PdCu <sub>3</sub> /C (direita), na ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV.....	61
<b>Figura 11</b> - Espectros de varredura ampla de XPS para os eletrocatalisadores Pd <sub>3</sub> Cu/C (acima), PdCu/C (centro), e PdCu <sub>3</sub> /C (abaixo). ....	63
<b>Figura 12</b> – Espectros XPS dos eletrocatalisadores Pd <sub>3</sub> Cu/C (acima), PdCu/C (ao centro), e PdCu <sub>3</sub> /C (abaixo), nas regiões do Pd 3d (esquerda), e Cu 2p <sub>3/2</sub> (direita). Os círculos abertos são os dados experimentais. A linha preta é o melhor ajuste utilizando as componentes químicas representadas pelas linhas coloridas. ....	65
<b>Figura 13</b> - Espectros XPS da região C1s: (a) carbono Vulcan <sup>®</sup> , (b) tecido de carbono, (c) Nafion <sup>®</sup> , e (d) tecido de carbono recoberto por tinta catalítica preparada sem metais. Os círculos abertos são os dados experimentais. A linha preta é o melhor ajuste utilizando as componentes químicas representadas pelas linhas coloridas. ....	69

<b>Figura 14</b> – Voltametrias lineares com velocidade de varredura de $1 \text{ mV s}^{-1}$ , para a reação de produção de hidrogênio em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e cátodos $\text{Pd}_3\text{Cu}$ EM (—), $\text{PdCu}$ EM (—), e $\text{PdCu}_3$ EM (—). .....	71
<b>Figura 15</b> – Diagramas de Tafel para a reação de produção de hidrogênio em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e cátodos $\text{Pd}_3\text{Cu}$ EM (—), $\text{PdCu}$ EM (—), e $\text{PdCu}_3$ EM (—). .....	71
<b>Figura 16</b> - Gráficos de Arrhenius para a HER nos cátodos $\text{PdCu}_3$ EM (■), $\text{PdCu}$ EM (●), e $\text{Pd}_3\text{Cu}$ EM (▲). $E = - 2,0 \text{ V vs. ECS}$ ( $- 1,732 \text{ V vs. ERH}$ ). .....	74
<b>Figura 17</b> – Espectros de EDS típicos do cátodo $\text{PdCu}_3$ antes das medidas eletroquímicas (acima), e $\text{PdCu}_3$ depois das medidas eletroquímicas (abaixo), na ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV. ....	76
<b>Figura 18</b> – Típicos mapas de EDS dos cátodos $\text{Pd}_3\text{Cu}$ antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd (vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV. (Imagem em maior ampliação no ANEXO D).....	77
<b>Figura 19</b> – Típicos mapas de EDS dos cátodos $\text{PdCu}$ antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd (vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV. (Imagem em maior ampliação no ANEXO E). ....	78
<b>Figura 20</b> – Típicos mapas de EDS dos cátodos $\text{PdCu}_3$ antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd (vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV. (Imagem em maior ampliação no ANEXO F). ....	78
<b>Figura 21</b> – Espectros XPS das regiões Pd 3d (à esquerda), e Cu $2p_{3/2}$ (à direita), dos cátodos $\text{Pd}_3\text{Cu}$ (acima), $\text{PdCu}$ (ao centro), e $\text{PdCu}_3$ (abaixo), antes (a), e depois das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio (b). Os círculos abertos são os dados experimentais. A linha preta é o melhor ajuste utilizando as componentes químicas representadas pelas linhas coloridas. ....	83
<b>Figura 22</b> – Gráfico de barras das áreas (at.%) das componentes químicas da região Cu $2p_{3/2}$ dos cátodos $\text{Pd}_3\text{Cu}$ (acima); $\text{PdCu}$ (centro); e $\text{PdCu}_3$ (abaixo): [////] cátodos antes, e [■] cátodos depois das análises eletroquímicas. ....	88
<b>Figura 23</b> - Gráficos de Arrhenius para a HER nos cátodos $\text{PdCu}_3$ as prep (■), $\text{PdCu}_3$ AT (●), e $\text{PdCu}_3$ VT (▲). $E = - 2 \text{ V vs ECS}$ ( $- 1,732 \text{ V vs. ERH}$ ). ....	91
<b>Figura 24</b> – Voltametrias lineares com velocidade de varredura de $1 \text{ mV s}^{-1}$ , para a reação de produção de hidrogênio em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e cátodos $\text{PdCu}_3$ as-prep (—), $\text{PdCu}_3$ AT (—), e $\text{PdCu}_3$ VT (—). ....	92
<b>Figura 25</b> - Diagrama de Tafel para a reação de produção de hidrogênio em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e cátodos $\text{PdCu}_3$ as-prep (—), $\text{PdCu}_3$ AT (—), e $\text{PdCu}_3$ VT (—). ....	93

<b>Figura 26</b> - Micrografias MEV, usando o sinal de elétrons retroespalhados, dos cátodos PdCu <sub>3</sub> as-prep (a), PdCu <sub>3</sub> AT (b), PdCu <sub>3</sub> VT (c) antes, e PdCu <sub>3</sub> as-prep EM (d), PdCu <sub>3</sub> AT EM (e), e PdCu <sub>3</sub> VT EM (f), depois das medidas eletroquímicas, (ampliação x1000). .....	95
<b>Figura 27</b> - Micrografias usando o sinal de elétrons retroespalhados (a), e mapas de distribuição elementar para Cu (b), e Pd (c), obtidos a partir do cátodo PdCu <sub>3</sub> as-prep antes (à direita), e PdCu <sub>3</sub> as-prep depois das medidas eletroquímicas (à esquerda).....	97
<b>Figura 28</b> - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elementar de PdCu <sub>3</sub> as-prep antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo). (Em maior ampliação no ANEXO M). 99	
<b>Figura 29</b> - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elementar de PdCu <sub>3</sub> AT antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo). (Em maior ampliação no ANEXO N). .....	99
<b>Figura 30</b> - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elementar de PdCu <sub>3</sub> VT antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo). (Em maior ampliação no ANEXO O .....	100
<b>Figura 31</b> - Espectros XPS das regiões Pd 3d e Cu 2p <sub>3/2</sub> mostrando as componentes químicas obtidas para (a) o eletrocatalisador PdCu <sub>3</sub> /C, e (b) cátodo PdCu <sub>3</sub> AT EM, depois das medidas eletroquímicas. Os círculos abertos representam os dados experimentais, a linha preta é o melhor ajuste utilizando as componentes químicas representadas pelas linhas coloridas. ....	102
<b>Figura 32</b> - Medidas XPS das regiões Pd 3d e Cu 2p <sub>3/2</sub> do eletrocatalisador PdCu <sub>3</sub> /C (a —) e dos cátodos: PdCu <sub>3</sub> as-prep (b —); PdCu <sub>3</sub> as-prep EM (c —); PdCu <sub>3</sub> AT (d —); PdCu <sub>3</sub> AT EM (e —); e PdCu <sub>3</sub> VT (f —); e PdCu <sub>3</sub> VT EM (g —). ....	103
<b>Figura 33</b> - Gráfico de barras representando as áreas relativas das componentes químicas da região XPS Cu 2p <sub>3/2</sub> dos cátodos PdCu <sub>3</sub> antes (///), e depois (///) das medidas eletroquímicas.....	105
<b>Figura 34</b> – Esquema da eficiência dos cátodos PdCu <sub>3</sub> na reação de evolução de hidrogênio em função do tratamento térmico aplicado. ....	107
<b>Figura 35</b> - PEMFC expandida, onde estão representadas a membrana trocadora de prótons, os eletrodos, os espaçadores, as placas bipolares e o circuito externo. ....	110
<b>Figura 36</b> - Voltametrias cíclicas antes (acima) e depois da ORR (abaixo), para os cátodos Pd - ETEK, (esquerda), PdCu (centro), e PdCu <sub>3</sub> (direita), realizados em 1,0 mol L <sup>-1</sup> KOH, em temperatura ambiente, com velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> . Ordem dos ciclos: 1° (—); 5° (—); 10° (—); 15° (—); e 20° (—). ....	114
<b>Figura 37</b> - Curvas de polarização típicas para os cátodos Pd - ETEK (esquerda), PdCu (centro); e PdCu <sub>3</sub> (direita), em 1,0 mol L <sup>-1</sup> KOH, em temperatura ambiente, em diferentes velocidades de rotação do eletrodo: (—) 0 rpm; (—) 100 rpm; (—) 400 rpm; (—) 900 rpm; (—) 1600 rpm; e (—) 2500 rpm.....	115

<b>Figura 38</b> - Curvas de polarização para os catalisadores (—) Pd E-TEK, (—) PdCu, e (—) PdCu <sub>3</sub> em 1,0 mol L <sup>-1</sup> KOH, obtidas sob velocidade de rotação de 1600. ....	116
<b>Figura 39</b> - Diagrama de Levich para os cátodos (■) Pd E-TEK, (●) PdCu, e (▲) PdCu <sub>3</sub> obtidos no potencial de E = 0,4V vs ERH. ....	118
<b>Figura 40</b> – Diagrama de Tafel para os cátodos (■) Pd - ETEK, (●) PdCu, e (▲) PdCu <sub>3</sub> em 1,0 mol L <sup>-1</sup> KOH, obtidas sob velocidade de rotação de 1600 rpm. As linhas tracejadas indicam o melhor ajuste para a análise de Tafel. ....	120
<b>Figura 41</b> - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de – 2 V vs ECS (- 1,732 V vs. ERH), para o cátodo PdCu EM..	126
<b>Figura 42</b> - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de – 2 V vs ECS (- 1,732 V vs. ERH), para o cátodo Pd <sub>3</sub> Cu EM.	127
<b>Figura 43</b> - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de – 2 V vs ECS (- 1,732 V vs. ERH), para o cátodo PdCu <sub>3</sub> EM.	128
<b>Figura 44</b> – Típicos mapas de EDS dos cátodos Pd <sub>3</sub> Cu antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd (vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV. ....	129
<b>Figura 45</b> – Típicos mapas de EDS dos cátodos PdCu antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd (vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV. ....	130
<b>Figura 46</b> – Típicos mapas de EDS dos cátodos PdCu <sub>3</sub> antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd (vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV. ....	131
<b>Figura 47</b> - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de – 2 V vs ECS (- 1,732 V vs. ERH), para o cátodo PdCu <sub>3</sub> as prep .....	135
<b>Figura 48</b> - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de – 2 V vs ECS (- 1,732 V vs. ERH), para o cátodo PdCu <sub>3</sub> AT.	136
<b>Figura 49</b> - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de – 2 V vs ECS (- 1,732 V vs. ERH), para o cátodo PdCu <sub>3</sub> VT.	137
<b>Figura 50</b> - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elementar de PdCu <sub>3</sub> as-prep antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo). ....	138

**Figura 51** - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elementar de PdCu<sub>3</sub> AT antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo)..... 139

**Figura 52** - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elementar de PdCu<sub>3</sub> VT antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo)..... 140

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Apresentação dos cátodos utilizados neste trabalho, vinculados aos estudos aos quais foram utilizados, e as análises às quais foram submetidos.....	58
Tabela 2 – Percentual atômico de Pd e Cu na composição dos eletrocatalisadores Pd-Cu/C, obtida por EDS .....	61
Tabela 3 - Proporção de Pd e Cu nos eletrocatalisadores Pd-Cu/C, obtidos através de XPS.....	64
Tabela 4 – Percentual atômico das componentes químicas relativas ao Pd e ao Cu nos eletrocatalisadores Pd-Cu/C .....	67
Tabela 5 – Potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ), densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), , parâmetro de Tafel catódico ( $b_c$ ), sobrepotencial em que ocorre a densidade de corrente de 10 mA cm <sup>-2</sup> ( $\eta_{10}$ ), para os cátodos Pd-Cu com diferentes composições	72
Tabela 6– Energia de ativação aparente ( $E_a$ ), e coeficiente de determinação do ajuste da energia de ativação ( $R^2$ ) para os cátodos Pd-Cu com diferentes composições...	75
Tabela 7 – Composição dos cátodos antes (Pd-Cu), e depois (Pd-Cu EM) das medidas eletroquímicas de produção de hidrogênio, obtida por EDS.....	79
Tabela 8 – Composição da superfície dos cátodos antes (Pd-Cu), e depois (Pd-Cu EM) das medidas eletroquímicas de produção de hidrogênio, obtida por XPS .....	81
Tabela 9 - Contribuição relativa das componentes químicas para os materiais Pd-Cu obtidas por XPS: eletrocatalisadores (CAT), e cátodos antes, e depois das medidas eletroquímicas de produção de hidrogênio (EM).....	86
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos e cinéticos da reação de evolução de hidrogênio para os cátodos PdCu <sub>3</sub> as-prep, PdCu <sub>3</sub> AT e PdCu <sub>3</sub> VT em 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	93
Tabela 11 - Composição do Bulk e da superfície dos cátodos PdCu <sub>3</sub> antes e depois das medidas eletroquímica (EM), obtidas através de EDS e XPS, respectivamente .....	98

<b>Tabela 12 - Contribuição relativa das componentes químicas para os materiais PdCu<sub>3</sub> obtidas por XPS .....</b>	<b>104</b>
<b>Tabela 13– Densidade de corrente limite (<i>i<sub>d</sub></i>) obtida a 1600 rpm, parâmetro de Levich (<i>b<sub>L</sub></i>), número de elétrons trocados (<i>n</i>), o coeficiente de determinação do <i>n</i> (<i>R</i><sup>2</sup>), e parâmetro de Tafel para a ORR (<i>b<sub>ORR</sub></i>), para os cátodos Pd-ETEK, PdCu, e PdCu<sub>3</sub>, obtidos em meio 1,0 mol L<sup>-1</sup> KOH, em temperatura ambiente. ....</b>	<b>119</b>
<b>Tabela 14 - Resultados de XPS: Energia de ligação (<i>E<sub>b</sub></i>, em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas do catalisador e dos cátodos antes e depois das medidas eletroquímicas da composição Pd<sub>3</sub>Cu. ....</b>	<b>132</b>
<b>Tabela 15 - Resultados de XPS: Energia de ligação (<i>E<sub>b</sub></i>, em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas do catalisador e dos cátodos antes e depois das medidas eletroquímicas da composição PdCu.....</b>	<b>133</b>
<b>Tabela 16- Resultados de XPS: Energia de ligação (<i>E<sub>b</sub></i>, em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas do catalisador e dos cátodos antes e depois das medidas eletroquímicas da composição PdCu<sub>3</sub>. ....</b>	<b>134</b>
<b>Tabela 17- Resultados de XPS: Energia de ligação (<i>E<sub>b</sub></i>, em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas do catalisador PdCu<sub>3</sub>/C.141</b>	
<b>Tabela 18- Resultados de XPS: Energia de ligação (<i>E<sub>b</sub></i>, em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas dos cátodos PdCu<sub>3</sub> antes das medidas eletroquímicas.....</b>	<b>142</b>
<b>Tabela 19- Resultados de XPS: Energia de ligação (<i>E<sub>b</sub></i>, em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas dos cátodos PdCu<sub>3</sub> depois das medidas eletroquímicas .....</b>	<b>143</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS

- A: Fator pré-exponencial de Arrhenius
- AEMFC: Célula a combustível de membrana de troca aniônica, do inglês, “*anion exchange membrane fuel cells*”
- as-prep: Cátodo PdCu<sub>3</sub> como preparado, ou seja, que não passou por tratamento térmico
- AT: Cátodo PdCu<sub>3</sub> que passou por tratamento térmico em ar
- at. %: Percentual atômico
- $b_c$ : Parâmetro de Tafel para o ramo catódico
- BCC: Estrutura cúbica de corpo centrado, do inglês, “*body-centred cubic*”
- BEI: Imagem obtida por elétrons retroespalhados, do inglês, “*backscattered electron image*”
- $b_L$ : Parâmetro de Levich
- $b_{ORR}$ : Parâmetro de Tafel para a reação de redução do oxigênio
- C: Constante físico-química proporcional à  $D_0$ ,  $\nu$  e  $C_0$
- $C_0$ : Concentração da solução no meio reacional
- CA: Cronoamperometria
- CaCs: Células a combustível
- CE: Contra eletrodo, do inglês, “*counter electrode*”
- $D_0$ : Coeficiente de difusão de oxigênio no eletrólito
- DFT: Teoria do Funcional da Densidade, do inglês, “*Density Functional Theory*”
- E: Potencial elétrico aplicado
- $E_{ECS}$ : Potencial elétrico expresso em relação ao eletrodo de calomelano saturado
- $E_{ECS}^0$ : Potencial padrão do eletrodo de calomelano saturado ( $E_{ECS}^0 = 0,250$  V vs. ERH)
- $E_{ERH}$ : Potencial elétrico expresso em relação ao eletrodo referência de hidrogênio
- $e^-$ : elétron

- $E_a$ : Energia de ativação aparente
- $E_b$ : Energia de ligação
- ECS: Eletrodo de calomelano saturado
- EDS: Espectroscopia de raios X por dispersão em energia, do inglês, “*energy-dispersive X-ray spectroscopy*”
- $E_{eq}$ : Potencial de equilíbrio
- EM: Medidas eletroquímicas
- ERH: Eletrodo referência de hidrogênio
- $F$ : Constante de Faraday ( $F = 96489 \text{ C mol}^{-1}$ )
- FCC: Estrutura cristalina cúbica de face centrada, do inglês, “*face-centred cubic*”
- FWHM: Largura à meia altura, do inglês, “*full width at half maximum*”
- $\text{HO}_2^-$ : Hidroperoxila
- HER: Reação de produção de hidrogênio, do inglês, “*hydrogen evolution reaction*”
- $I$ : Corrente elétrica
- $i$ : Densidade de corrente
- $i_0$ : Densidade de corrente troca
- $i_d$ : Densidade de corrente limite
- $M$ : Sítio catalítico metálico, em que ocorre a adsorção e dessorção de espécies químicas
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura
- $n$ : Número de elétrons envolvidos na reação
- ORR: Reação de redução de oxigênio, do inglês, “*oxygen reduction reaction*”
- Pd-Cu: Materiais compostos por liga entre os metais Pd e Cu
- Pd-Cu/C: Eletrocatalisadores compostos por nanopartículas bimetálicas de ligas de Pd-Cu suportadas em carbono

- Pd-Cu EM: Cátodo preparado com o eletrocatalisador Pd-Cu/C após as medidas eletroquímicas
- PEMFC: Célula a combustível de membrana de troca protônica, do inglês, “*proton exchange membrane fuel cell*”
- pH: Potencial de hidrogênio, ou cologaritmo da atividade de íons hidrônio
- R: Constante Universal dos Gases ( $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
- R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinação do ajuste linear aos pontos experimentais
- RE: Eletrodo de referência, do inglês, “*reference electrode*”
- sat: Pico satélite, no espectro XPS
- T: Temperatura
- $\nu$ : viscosidade cinemática da solução, em  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
- VC: voltametria Cíclica
- VL: Voltametria Linear
- VT: Cátodo PdCu<sub>3</sub> que passou por tratamento térmico em vácuo
- WE: Eletrodo de trabalho, do inglês, “*working electrode*”
- wt. %: Percentual em massa
- XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, do inglês, “*X-ray photoelectron spectroscopy*”
- $\alpha$ : Coeficiente de transferência de carga
- $\eta$ : Sobrepotencial, ou diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio da reação, tal que  $\eta_c = E_{\text{eq}} - E$
- $\eta_{10}$ : Sobrepotencial catódico em que a densidade de corrente da HER é igual a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$
- $\omega$ : Velocidade angular, em rpm

## RESUMO

Nanopartículas bimetálicas Pd-Cu suportadas em carbono, contendo diferentes proporções de paládio e cobre foram desenvolvidas e testadas como eletrocatalisadores. Estes materiais foram utilizados na reação de evolução de hidrogênio em meio ácido e na reação de redução de oxigênio em meio básico, visando entender seu comportamento eletroquímico e estabelecer uma correlação entre suas propriedades estruturais e eletrônicas com suas atividades eletrocatalíticas. Todos eletrocatalisadores Pd-Cu foram ativos na produção de hidrogênio. A densidade de corrente de troca ( $i_0$ ) para composição PdCu foi da ordem de  $470 \mu\text{A cm}^{-2}$ , sugerindo elevada atividade catalítica na reação, enquanto a composição rica em cobre apresentou  $i_0 \sim 317 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Tratamentos térmicos suaves em ar e em vácuo foram aplicados em eletrodos preparados com o eletrocatalisador rico em Cu, a fim de melhorar sua atividade na reação de evolução de hidrogênio. Enquanto o tratamento em ar aumentou a atividade na reação ( $i_0 \sim 810 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) e favoreceu a formação de óxido de Cu, o tratamento em vácuo reduziu a atividade ( $i_0 \sim 77 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) e favoreceu a ligação do Cu das nanopartículas com flúor. A camada de óxido favoreceu a lixiviação, promovendo a catálise, enquanto a camada de Cu-F diminuiu a atividade do material ante a reação. Os eletrocatalisadores estudados também apresentaram desempenho comparável ao Pd puro na reação de redução de oxigênio em meio básico. Contudo, as diferentes proporções de Pd e Cu não promoveram diferenças significativas na atividade dos eletrocatalisadores na reação. Assim, o eletrocatalisador PdCu<sub>3</sub> se destaca por combinar atividade tanto na produção de hidrogênio quanto na redução de oxigênio, com economia de paládio.

## ABSTRACT

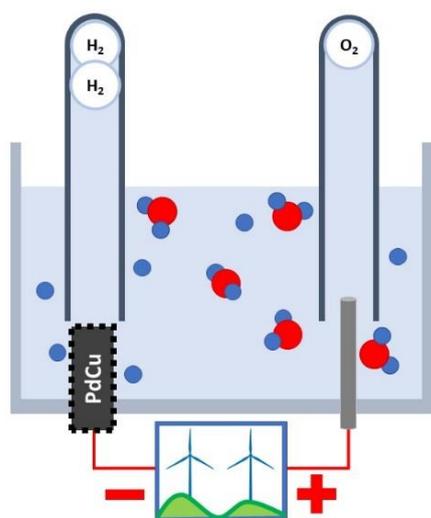
Carbon-supported Pd-Cu bimetallic nanoparticles containing different proportions of palladium and copper were developed and tested as electrocatalysts. These materials were used in the hydrogen evolution reaction in an acidic medium and in the oxygen reduction reaction in a basic medium, seeking to understand their electrochemical behaviour and establish a correlation between their structural and electronic properties with their electrocatalytic activities. All Pd-Cu electrocatalysts were active in hydrogen production. The exchange current density ( $i_0$ ) for PdCu composition was around  $470 \mu\text{A cm}^{-2}$ , suggesting high catalytic activity in the reaction, while the Cu rich composition showed  $i_0 \sim 317 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Soft thermal treatments in air and vacuum were applied to electrodes prepared with the Cu-rich electrocatalyst, to improve their activity in the hydrogen evolution reaction. While the air treatment increased the activity in the reaction ( $i_0 \sim 810 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) and favoured the formation of Cu oxide, the vacuum treatment reduced the activity ( $i_0 \sim 77 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) and favoured the Cu binding of the nanoparticles with fluorine. The oxide layer favoured leaching, promoting catalysis, while the Cu-F layer decreased the material's activity in the reaction. The studied electrocatalysts also presented performance comparable to pure Pd in the oxygen reduction reaction in a basic medium. However, the different proportions of Pd and Cu did not promote significant differences in the activity of the electrocatalysts in the reaction. Thus, the PdCu<sub>3</sub> electrocatalyst stands out for combining activity in both hydrogen production and oxygen reduction, with palladium savings.

## PRESS RELEASE

### A UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS PdCu NA PRODUÇÃO DE ENERGIA LIMPA E RENOVÁVEL

Demétrius William Lima, Maria do Carmo Martins Alves, Jonder Morais

O mundo está ficando mais quente, o clima mais instável, e precisamos encontrar rotas de fuga para essa crise climática provocada por nós mesmos. Uma possibilidade interessante é diminuir nossa dependência dos combustíveis fósseis, como a gasolina e o diesel, migrando para combustíveis com menos carbono. Ou que tal livres de carbono? O gás hidrogênio ( $H_2$ ) é uma alternativa muito interessante aos combustíveis fósseis: ele pode ser utilizado para a obtenção de energia elétrica de forma muito eficiente em células a combustível, que podem ser utilizadas em carros e trens, por exemplo. Além da energia, estes dispositivos geram apenas água pura. Contudo, um problema persiste: atualmente, maior parte do hidrogênio é produzido a partir de combustíveis fósseis. É necessário, então, o desenvolvimento de formas alternativas, e limpas, de produzir  $H_2$ . É possível produzir hidrogênio através da eletrólise da água, em que energia elétrica é utilizada para quebrar as moléculas de água em  $H_2$  e  $O_2$  (**Figura 1**). Melhor ainda se a energia necessária para a eletrólise for oriunda de uma fonte renovável. Contudo, a eletrólise da água requer o uso de catalisadores, substâncias que diminuem a energia necessária para romper a molécula, e facilitam a eletrólise. Essas substâncias geralmente são muito caras e preciosas. O paládio é um excelente catalisador, mas é extremamente caro. Já o cobre, geralmente, não é tão bom como catalisador, porém é mais barato. Nesta Tese, desenvolvemos catalisadores na forma de partículas extremamente pequenas, as nanopartículas de paládio e cobre, e aplicamos estes diminutos materiais na eletrólise da água para a obtenção de hidrogênio combustível. Em nossos experimentos, mostramos que um catalisador rico em cobre é bastante viável para a produção de hidrogênio: Por ser majoritariamente de cobre, o que o torna mais barato que os normalmente usados na



**Figura 1** – Esquema da produção de hidrogênio através da eletrólise da água utilizando energias renováveis

eletrólise da água, e, acima de tudo, apresenta um bom desempenho frente a estes. Além disso, procuramos encontrar tratamentos térmicos que melhorassem ainda mais a performance do nosso catalisador rico em cobre. Para isso, utilizamos uma técnica incrível, que permite determinar o que há na fina camada de átomos que estão na superfície destes catalisadores, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Esta técnica nos permitiu descobrir que durante a produção de hidrogênio, o óxido de cobre era removido da superfície das nanopartículas, tornando-as relativamente mais ricas em paládio, e mais ativas na reação. Foi justamente esse enriquecimento que facilitou a produção de hidrogênio combustível. **Palavras chave:** hidrogênio, XPS, eletrólise da água, nanopartículas PdCu, energias renováveis.

## 1. MOTIVAÇÃO

A busca por novas fontes energéticas nunca foi tão importante na história da civilização: a elevada dependência da humanidade em fontes fósseis – e não renováveis – de energia garantiu o avanço tecnológico e os confortos proporcionados pelo século XXI. Contudo, a exaustão destes combustíveis fósseis no futuro próximo, torna imperioso desenvolver fontes renováveis de energia.

Grandes campos de aerogeradores já fazem parte da paisagem de várias regiões do país e do mundo, e grandes usinas de energia solar já estão sendo projetadas e implementadas ao redor do planeta. Além disso, há décadas, o Brasil produz a maior parte da sua energia elétrica através de grandes usinas hidrelétricas. Entretanto, energias renováveis como a eólica, solar e hidrelétrica dependem fortemente de fatores geográficos, climáticos e sazonais, e geralmente estão distantes dos grandes centros urbanos, onde a demanda energética é crescente. Uma alternativa às grandes usinas é a produção descentralizada de energia, em que pequenas usinas produzem energia em locais próximos do consumidor final, utilizando as fontes renováveis disponíveis naquela região. Uma iniciativa neste sentido é a ampla instalação de placas fotovoltaicas em residências e prédios públicos.

O desenvolvimento de novos vetores energéticos é indispensável para reduzir a dependência de fontes fósseis de energia, como a gasolina, o diesel e o gás natural. Neste cenário, o gás hidrogênio ( $H_2$ ) se destaca por ter elevada energia química específica, elevado calor de combustão, e versatilidade de produção.

A conversão da energia química do  $H_2$  em energia elétrica é possível através de dispositivos conhecidos como células a combustível (CaCs), em que a combustão do  $H_2$  ocorre de forma controlada e eficiente, gerando unicamente energia e água. Porém, esta tecnologia requer, atualmente, hidrogênio de alta pureza, e a maior parte do hidrogênio produzido no planeta provém da reforma catalítica de hidrocarbonetos. O  $H_2$  produzido

desta forma contém traços de CO, CO<sub>2</sub>, S e N, que envenenam os catalisadores das células a combustível, e inviabilizam seu funcionamento.

O H<sub>2</sub> produzido através de eletrólise da água é extremamente puro. Neste processo, dois eletrodos, um ânodo e um cátodo, geralmente constituídos de metais nobres, estão imersos em um eletrólito, e conectados por um circuito externo alimentado por uma fonte de tensão. No ânodo, há a quebra da molécula de água, formando gás oxigênio, enquanto os elétrons se deslocam através do circuito externo, e os prótons através do eletrólito, até o cátodo, onde ocorre a formação de H<sub>2</sub>. Entretanto, há necessidade do desenvolvimento de eletrodos catódicos baratos e eficientes para a reação de produção de hidrogênio.

Além do hidrogênio impuro, outro desafio a ser vencido no desenvolvimento das células a combustível é a reação de redução de oxigênio. Esta reação é extremamente complexa e lenta, devido à sua cinética desfavorável, o que acaba restringindo o desempenho destas células. Neste sentido, também é necessário desenvolver catalisadores baratos e eficientes para esta reação.

Nos últimos anos, eletrocatalisadores constituídos de nanopartículas bimetálicas Pd-Cu têm sido aplicados de forma bastante satisfatória em diversas reações eletroquímicas, apresentando alto desempenho e baixo custo. Contudo, ainda é necessário compreender melhor como as propriedades estruturais e eletrônicas destas nanopartículas afetam a atividade eletrocatalítica destes eletrocatalisadores, e quais os tratamentos possíveis para modular esta atividade.

Neste sentido, esta tese visa desenvolver eletrocatalisadores à base de nanopartículas bimetálicas de paládio e cobre, e aplicar estes materiais nas reações de produção de hidrogênio e redução de oxigênio, procurando entender seu comportamento eletroquímico e estabelecer uma correlação entre suas propriedades estruturais e eletrônicas com suas atividades eletrocatalíticas. Além disso, tentar compreender como tratamentos térmicos leves afetam a atividade catalítica destes materiais.

## 2. OBJETIVO

Esta tese visa desenvolver catalisadores à base de nanopartículas bimetálicas de paládio e cobre, e aplicar estes materiais nas reações de evolução de hidrogênio e redução de oxigênio, procurando entender seu comportamento eletroquímico e as alterações físicas e químicas resultantes dessas reações. O objetivo geral desta tese é produzir e caracterizar nanopartículas bimetálicas baseadas em paládio, e cobre, tendo em vista estabelecer uma correlação entre suas propriedades estruturais e eletrônicas e suas atividades eletrocatalíticas.

Além disso, são objetivos específicos deste projeto:

- Sintetizar nanopartículas bimetálicas, contendo Pd e Cu, suportadas em carbono, com diferentes razões Pd/Cu (3:1), (1:1) e (1:3), microestruturas e estruturas eletrônicas;
- Caracterizar os diferentes materiais sintetizados através de técnicas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia, e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X;
- Aplicar os materiais sintetizados como eletrocatalisadores na reação de evolução de hidrogênio através do desenvolvimento de eletrodos, submetê-los a diferentes tratamentos térmicos, e avaliar como estes processos afetam sua estrutura eletrônica e sua atividade catalítica;
- Determinar a energia de ativação aparente, bem como o mecanismo, e demais parâmetros eletroquímicos da reação de evolução de hidrogênio, e o efeito das diferentes composições, microestruturas, tratamento térmico destes eletrocatalisadores, a fim de esclarecer efeitos catalítico e sinérgico das nanopartículas bimetálicas na produção de hidrogênio;

- Aplicar estes eletrocatalisadores na reação de redução do oxigênio e determinar o efeito das diferentes composições destes eletrocatalisadores, a fim de esclarecer efeitos catalítico e sinérgico das nanopartículas bimetálicas na redução de oxigênio.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, será apresentada a importância do hidrogênio para a matriz energética global, e como este recurso pode ser produzido a partir da eletrólise e de fontes renováveis de energia. Também serão apresentadas as ligas de paládio-cobre (Pd-Cu), e como estes materiais podem ter suas propriedades eletrônicas e catalíticas modeladas através de alterações na sua composição, estrutura e tamanho, em especial na forma de nanopartículas. A aplicação destas nanopartículas Pd-Cu como catalisadores em diversas reações será discutida, assim como alguns tratamentos desenvolvidos para melhorar seu desempenho catalítico, com enfoque em energias renováveis. As bases físico-químicas da produção de hidrogênio utilizando estas nanopartículas de Pd-Cu serão também apresentadas e discutidas.

#### 3.1 HIDROGÊNIO PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA

A produção de hidrogênio a partir de fontes não fósseis e em larga escala já faz parte da solução para diversos problemas enfrentados pela humanidade atualmente: escassez de combustíveis, poluição atmosférica, crise energética e aquecimento global <sup>1-3</sup>. Carros movidos a hidrogênio já estão circulando em diversos países <sup>4</sup>, e o excedente de energia gerado em fontes renováveis de energia já pode ser convertido em hidrogênio para uso posterior em momentos de maior demanda, por algumas usinas <sup>2,5-8</sup>. Contudo, ainda estamos muito longe de uma “Era do Hidrogênio” <sup>9-12</sup>.

A matriz energética global ainda depende firmemente dos combustíveis fósseis, tais como petróleo, gás natural e carvão. Segundo relatório de 2021 da *International Energy Agency* <sup>13</sup>, cerca de 79 % do total de energia utilizada no planeta Terra em 2020 proveio destas três fontes de energia não renovável. O uso excessivo destes combustíveis fósseis, além de estarem provocando a rápida exaustão de bens tão preciosos, ainda leva à emissão de gases poluentes, tais como NO, CO e CO<sub>2</sub> <sup>12,14,15</sup>. Os elevados níveis destes gases na atmosfera terrestre, conhecidos gases estufa, emitidos por ação antrópica, estão causando o “Aquecimento Global”, fenômeno de magnitude planetária, que já está

provocando a elevação da temperatura média do planeta, conseqüentemente maior número de eventos de clima extremos, a quebra de safras, a elevação do nível dos oceanos. Tudo isso pode levar não apenas à fome e ao colapso econômico, mas também ao colapso de ecossistemas inteiros nos próximos 100 anos, como explicitado no último relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, o IPCC <sup>16</sup>.

Este cenário demanda uma rápida descarbonização da matriz energética mundial, baseada em fontes de energia limpa e renováveis, tais como a energia eólica, solar, geotermal, maremotriz ou hidrelétrica. Contudo, todas estas fontes envolvem fatores geográficos, sazonais ou periódicos. Uma estratégia interessante está na geração de hidrogênio com o excedente de energia em momentos de elevada produção, o chamado “hidrogênio verde” <sup>17</sup>, e seu uso como combustível em momentos de elevada demanda energética <sup>5-7,11</sup>. De fato, a geração de hidrogênio através da eletrólise da água associada à usinas de energia eólica ou energia solar poderia, por exemplo, render de 300 a 400 toneladas anuais de H<sub>2</sub> por km<sup>2</sup> de área implementada, no estado brasileiro do Ceará <sup>8</sup>.

A geração de hidrogênio através da eletrólise ou foto eletrólise é muito interessante pois gera H<sub>2</sub> de elevada pureza. Atualmente, entretanto, 96% do H<sub>2</sub> produzido no planeta é produzido através da reforma de gás natural e gaseificação de carvão, petróleo e óleos pesados, fontes não renováveis <sup>4</sup>. Além disso, este hidrogênio de origem fóssil carrega traços de CO e CO<sub>2</sub> <sup>12</sup>.

O gás hidrogênio possui elevada energia química por massa, elevado calor de combustão, pode ser estocado e transportado, possui um coeficiente de difusão mais elevado que outros combustíveis gasosos (o que o torna mais seguro), e sua queima produz unicamente energia e água. Neste sentido, o hidrogênio é um vetor energético, um combustível, em que a energia está guardada na forma de energia química <sup>4,12</sup>.

Esta energia química do H<sub>2</sub> pode ser convertida em energia elétrica e térmica através de um dispositivo chamado célula a combustível de hidrogênio <sup>2,18,19</sup>, que será melhor detalhada no Capítulo 7. Esse dispositivo possui elevada eficiência, uma vez que nele a combustão do hidrogênio acontece de forma extremamente controlada <sup>9,19</sup>. As células a combustível podem ser empregadas tanto na geração estática de energia elétrica, tendo a mesma função de um banco de baterias *nobreak*, quanto na geração móvel, em

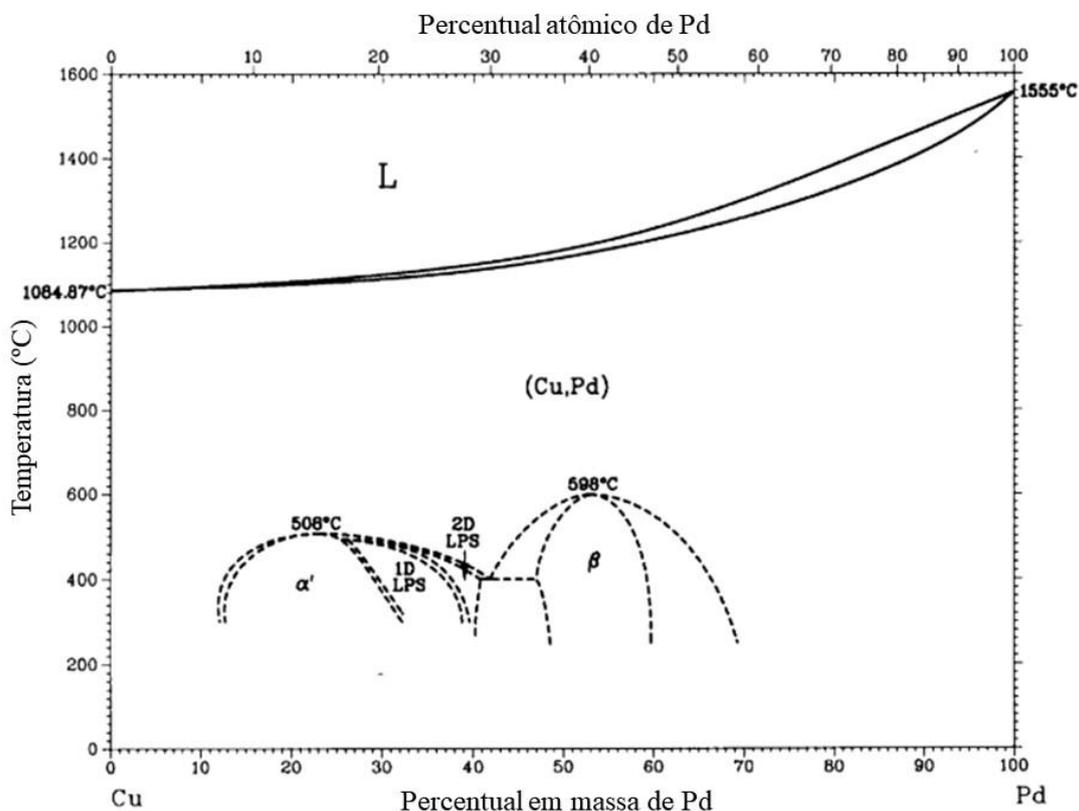
automóveis e dispositivos eletrônicos portáteis. Contudo, os catalisadores presentes em células a combustível são sujeitos ao envenenamento por CO e CO<sub>2</sub><sup>20,21</sup>, o que impulsiona a geração de hidrogênio limpo.

### 3.2 LIGAS DE Pd-Cu

O paládio é um metal da família da platina, sendo também um metal nobre. Este metal tem se tornado cada vez mais importante pois, em razão da escassez de platina, tem sido utilizado como seu substituto em diversas aplicações que exigem metais nobres, em especial, na catálise<sup>14</sup>. Isso é um tanto controverso, pois o Pd é ligeiramente mais raro na crosta terrestre que a própria Pt a qual deve substituir. O Pd metálico cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada (FCC, do inglês, *face-centred cubic*), em que o parâmetro de rede, ou seja, cada vértice da sua célula unitária, tem 3,887 Å<sup>22</sup>. Por ser um metal nobre e raro, o Pd é um material extremamente caro e precioso. O cobre, por outro lado, é um material razoavelmente barato. O Cu foi, talvez, o primeiro metal a ser explorado pela humanidade. Ele é um elemento relativamente comum na Terra, e ocorre naturalmente na sua forma nativa, em pepitas, mas também está presente em diversos minérios, e é utilizado em incontáveis aplicações. A estrutura cristalina do Cu também é cúbica de face centrada, com parâmetro de rede cerca de 8 % menor que o do Pd, de 3,594 Å<sup>23</sup>. Devido a estas semelhanças de estrutura cristalina, e por serem absolutamente solúveis entre si, é natural pensar em ligas de Pd e Cu.

Estas ligas de Pd e Cu têm atraído muito interesse, não apenas pela economia de Pd, mas também por que estes materiais têm se mostrado excelentes catalisadores em diversas reações, em substituição ao Pd puro<sup>24,25</sup>, e, claro, à Pt. Estas ligas Pd-Cu, na forma de bulk<sup>26</sup> (Figura 1), apresentam átomos de Cu e Pd distribuídos aleatoriamente em uma estrutura cristalina FCC, para temperaturas superiores à ~ 600 °C, para qualquer concentração de Pd ou Cu<sup>27</sup>. Contudo, para temperaturas inferiores, podem acontecer arranjos distintos (Figura 1). A fase  $\alpha$ , ocorre entre concentrações de aproximadamente 12 e 32 wt. % de Pd. Esta fase rica em Cu apresenta estrutura cúbica simples, do tipo AuCu<sub>3</sub>. Já a fase  $\beta$ , que ocorre para concentrações de Pd entre 49 e 60 wt. %, e com fórmula PdCu, apresenta, segundo alguns autores, estrutura cúbica simples, do tipo CsCl

<sup>26-28</sup>. Opalka et al. <sup>29</sup>, contudo, defende que a fase  $\beta$  da liga de PdCu apresentaria estrutura cúbica de corpo centrado (BCC, do inglês, *body-centred cubic*) <sup>29</sup>.



**Figura 1** Diagrama de fases do sistema Pd-Cu <sup>26</sup>.

Estas ligas Pd-Cu vêm sendo aplicadas em diversas reações na forma de nanopartículas. Existem duas formas gerais de se produzir nanopartículas: através de métodos físicos, fracionando o material até dimensões nanométricas, conhecidos como estratégias “*top-down*”, de cima para baixo; ou através de métodos químicos, que geralmente envolvem a nucleação e estabilização de íons em nanopartículas, processos conhecidos como estratégias “*botton-up*”, de baixo para cima. De forma geral, os métodos químicos são muito reprodutíveis, e parâmetros como tamanho, morfologia, microestrutura e composição <sup>30</sup> das nanopartículas são de fácil controle, em detrimento dos métodos físicos. Além disso, uma das características mais notórias de nano materiais é eventualmente apresentarem propriedades distintas daquelas observadas em sistemas

macroscópicos com mesma composição. E este fenômeno ocorre também para as ligas Pd-Cu <sup>24</sup>.

A síntese de nanopartículas de ligas Pd-Cu por rota química parece não estar sujeita às mesmas limitações de estruturas cristalinas impostas para as ligas Pd-Cu macroscópicas. As rotas químicas geralmente levam à formação de nanopartículas compostas por ligas aleatórias de Pd-Cu com estrutura FCC <sup>24,28</sup>. Castegnaro et al. <sup>31</sup> obtiveram, a partir de uma rota coloidal, nanopartículas Pd-Cu de estrutura cúbica de face centrada, não importando qual o percentual de Pd nestas ligas <sup>31</sup>. Gorgeski et al. <sup>32</sup> mostraram que estas nanopartículas Pd-Cu com estrutura FCC aleatória têm elevada estabilidade térmica. Os autores não verificaram nenhum tipo de alteração significativa na estrutura da liga, seja segregação ou formação de caroço-casca mesmo sob tratamentos de oxidação e redução realizados na elevada temperatura de 450 °C <sup>32</sup>. Para obter nanopartículas Pd-Cu com outra estrutura cristalina, é necessário submetê-las a tratamentos térmicos em elevadas temperaturas (*annealing*) <sup>33,34</sup>, ou tratamentos químicos <sup>35</sup>, ou ambos <sup>28</sup>. McCrum et al. <sup>33</sup> transformaram nanopartículas Pd-Cu cúbicas de face centrada em cúbicas de corpo centrado através de um tratamento térmico, aumentando gradualmente a temperatura das nanopartículas de 200 até 600 °C. Não foi observada mudança de estrutura cristalina antes de 300 °C <sup>33</sup>. Um *annealing* ainda mais severo, a 900 °C em ar, foi promovido por Mattei et al. <sup>34</sup>, obtendo nanopartículas PdCu FCC aleatória, em que o tratamento térmico promoveu a migração e oxidação de parte dos átomos de Cu para a superfície, produzindo um caroço de PdCu enriquecido em Pd, e uma casca de CuO <sup>34</sup>.

O tratamento térmico em temperaturas muito elevadas, ou por longos períodos de tempo, contudo, pode levar à sinterização, ou seja, a fusão e crescimento das nanopartículas <sup>28</sup>. Skrabalak et al. <sup>28</sup>, a fim de evitarem este processo durante a transformação de nanopartículas Pd-Cu com estrutura FCC aleatória para nanopartículas da fase  $\beta$  ordenada, realizaram o *annealing* a 400 °C sob atmosfera de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, obtendo assim partículas com um cerne da fase Pd-Cu  $\beta$ , com estrutura extremamente ordenada, envolta por uma casca de Pd <sup>28</sup>. Zhang et al. <sup>35</sup>, por outro lado, sintetizaram nanopartículas não esféricas de Pd-Cu  $\beta$ , tais como nanocubos, nano cuboctaedros e nanopoliedros irregulares, através de rota química, com redução simultânea de acetilacetonato de Cu II e acetilacetonato de Pd II com formanilida, em presença de ácido oleico e oleilamina.

Segundo os autores, o formato das nanopartículas poderia ser modulado através da concentração dos precursores metálicos <sup>35</sup>. Contudo, estes processos para transformação de estrutura e/ou forma das nanopartículas podem ser bastante dispendiosos, complexos, e necessitem de reagentes perigosos ou tóxicos.

O desenvolvimento de nanopartículas de ligas Pd-Cu com diferentes estruturas e formatos é fomentado pela busca de melhores atividades catalíticas para estes materiais <sup>24</sup>. A catálise é um fenômeno em que uma substância aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumida pela mesma, sendo esta substância chamada de catalisador. O aumento da velocidade da reação, promovido pelo catalisador, acontece porque a mesma segue um caminho diferente do normal, pelo qual a energia necessária para permitir a reação (energia de ativação), é reduzida. O mecanismo mais rápido favorece que, em determinadas condições, um número maior de reagentes seja consumido, produzindo mais produtos. Justamente por isso, apenas uma pequena quantidade de catalisador já é suficiente para acelerar a reação <sup>14,36</sup>.

A catálise pode ser denominada homogênea, quando todas as substâncias, incluindo o catalisador estão na mesma fase; ou pode ser heterogênea. Neste caso, reagentes e catalisador estão em fases distintas, e a reação ocorre em uma região limítrofe entre as duas fases, na superfície, onde a adsorção dos reagentes, transferência de carga, e a dessorção dos produtos acontecem. Desta forma, a catálise heterogênea é um fenômeno essencialmente de superfície <sup>14,19,36</sup>, em que a estrutura, a geometria, o arranjo dos átomos e a estrutura eletrônica do catalisador influenciam fortemente na reação <sup>25</sup>. Um caso específico da catálise heterogênea é a eletrocatalise. Este fenômeno ocorre para reações eletroquímicas, nas quais, em dado potencial, devido à presença de um eletrocatalisador, a velocidade da reação aumenta <sup>9,19</sup>.

Na superfície dos sólidos se concentram diversos tipos de defeitos cristalinos, tais como ligações pendentes, vacâncias, interstícios, rearranjos atômicos e impurezas <sup>37,38</sup>. Em um cristal ideal, os átomos - ou íons - ocupam posições específicas, minimizando a energia livre. Porém, a presença de defeitos no sólido aumenta a desordem, e consequentemente, a entropia local, ocasionando uma redução ainda maior da energia livre <sup>37,39</sup>. É justamente nestes mínimos locais de energia livre, localizados na superfície, que ocorre a adsorção dos reagentes em um processo catalítico. Além disso, estes defeitos

auxiliam na mobilidade destes reagentes adsorvidos, que vão saltando entre defeitos vizinhos<sup>38</sup>. Desta forma, atuam na catálise apenas os átomos da superfície, enquanto os átomos do interior do sólido não participam diretamente da reação<sup>36</sup>.

Assim, além da economia de material, é uma estratégia interessante maximizar a superfície em relação ao volume do sólido, na forma de materiais particulados<sup>14</sup>. Nanopartículas entre 2 e 5 nanômetros possuem aproximadamente 30% dos seus átomos na superfície<sup>9,40</sup>. Partículas com diâmetros inferiores a estes, entretanto, tendem a aglomerar ou dissolver, ou mesmo a nem atingir o raio crítico para sua estabilização, reduzindo a área ativa e diminuindo a eficiência catalítica<sup>9,37</sup>. Este efeito de aumento do efeito catalítico por aumento da área é conhecido como “catálise aparente”. Materiais nano particulados, além disso, tendem a apresentar propriedades físicas, químicas e eletrônicas bastante diferentes dos mesmos materiais bulk, promovendo um aumento real na catálise<sup>40</sup>. Não menos importante, esta estratégia permite utilizar menos material e recobrir uma superfície muito maior, barateando a produção de catalisadores.

A atividade catalítica também pode ser afetada por efeitos eletrônicos. Nanopartículas bimetálicas podem exibir propriedades químicas aprimoradas em relação às suas contrapartes monometálicas, devido à modificação dos seus estados eletrônicos de superfície, e este efeito ocorre notadamente nas ligas de Pd-Cu<sup>24</sup>. Nanopartículas de Pd-Cu são muito utilizadas não apenas por que são baratas, mas também pela melhora significativa de atividade em comparação às nanopartículas de Pd. Tal efeito se deve, em parte, ao efeito sinérgico e cooperativo entre Pd e Cu, uma vez que, nestas partículas Pd-Cu, o Cu desempenha o papel de doador de elétrons, enquanto o Pd de receptor<sup>24</sup>. Assim, as ligas Pd-Cu podem apresentar excelentes propriedades redox, este efeito pode ser modulado conforme a razão estequiométrica da liga Pd-Cu<sup>24</sup>. Segundo Tang et al.<sup>41</sup>, a transferência de carga do Cu para o Pd levou ao aumento da banda d do cobre, e a diminuição da do Pd, ocasionando uma mais forte interação do cobre com o oxigênio, e uma ligação mais fraca entre o paládio e o oxigênio. Devido a este efeito, nanopartículas PdCu apresentaram melhor atividade catalítica que nanopartículas de Pd ante a reação de redução do oxigênio<sup>41</sup>. Castegnaro et al.<sup>31</sup> também observaram transferência de carga entre Pd e Cu, evidenciada através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês, *X-ray photoelectrons spectroscopy*), em que ocorreu o deslocamento das componentes químicas do espectro XPS do Cu para menores energias de ligação

conforme o aumento do percentual de Pd na liga. O mesmo efeito foi observado, porém com menor quantidade e sentido oposto para as componentes do Pd, que se deslocaram para maiores valores de energia de ligação com o aumento de Cu na liga. Este deslocamento das componentes devido à composição das nanopartículas é forte evidência de que ocorreu, de fato, a formação de uma liga Pd-Cu. Este processo de transferência de carga se mostrou capaz de evitar a oxidação de Pd e Cu das nanopartículas, e este efeito foi mais intenso na composição rica em Pd, que também foi mais ativa na reação de oxidação de CO <sup>31</sup>.

Entre as aplicações catalíticas das nanopartículas de Pd-Cu estão a reação de formação de ligações carbono-carbono, a hidrogenação de nitratos e hidrodesscloração de águas poluídas, hidrogenação de monóxido e dióxido de carbono em metanol, redução NO, nitritos e nitratos <sup>25,31</sup>, oxidação do monóxido de carbono <sup>31,32</sup>, bem como a hidrogenação de compostos orgânicos <sup>24</sup>. Já as aplicações eletrocatalíticas das nanopartículas de ligas Pd-Cu contemplam a redução de CO<sub>2</sub> em CO, metanol e hidrocarbonetos, desalogenação redutiva, oxidação de CO, álcoois e ácido fórmico, e epoxidação de estireno <sup>24</sup>. Contudo, sem dúvidas, a maior aplicação eletrocatalítica destes materiais é na reação de redução do oxigênio (ORR, do inglês, *oxygen reduction reaction*) <sup>24,42-44</sup>.

Dentre este rol de reações, nota-se que as nanopartículas de Pd-Cu podem ser parte da solução de diversos problemas ambientais atuais e futuros, seja na remoção de poluentes atmosféricos, como NO e CO liberados por motores de combustão interna, ou mesmo na geração de energias renováveis, através da redução de oxigênio em células a combustível, ou na geração de hidrogênio combustível <sup>24,25,31,32,45</sup>. E é justamente para aumentar o desempenho catalítico nestas diversas reações químicas e eletroquímicas que tanto esforço vem sendo empregado na síntese, bem como na alteração de superfície, estrutura, e formato de partículas nanométricas de ligas Pd-Cu. Por exemplo, Wang et al. <sup>28</sup> desenvolveram nanopartículas com cerne de PdCu com estrutura BCC, e casca de Pd para aplicação na ORR. Estas nanopartículas com estrutura caroço-casca ordenado apresentaram um melhor e mais duradouro desempenho na redução de oxigênio que nanopartículas PdCu com estrutura FCC aleatória. Além disso, o cerne ordenado e o invólucro de Pd permitiram uma desejável energia de adsorção do O na superfície <sup>28</sup>.

Zhang et al.<sup>35</sup> desenvolveram nanocubos e demais nanopoliedros de liga Pd-Cu com estrutura cristalina BCC, e perceberam que a atividade destes materiais na reação de redução do oxigênio depende do formato das nanopartículas. Em especial, notaram que a atividade foi mais intensa em nanocubos com faces {100}. Contudo, há indícios de que esta busca por superfícies BCC ou altamente organizada seja frustrante: De Siervo et al.<sup>25</sup> mostraram que, para temperaturas abaixo de 600 K, Pd e Cu formam liga substitucional aleatória, pelo menos nas três últimas camadas atômicas. Além disso, estes autores mostraram que a concentração de Pd nestas camadas varia, com a segunda camada atômica apresentando mais Pd do que a primeira e a terceira<sup>25</sup>. Através de cálculos de Teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês, *Density Functional Theory*), Gunji et al.<sup>43</sup> simularam várias composições e estruturas e possíveis para de ligas de Pd-Cu, e compararam com resultados experimentais. Estes cálculos revelaram que, dentre os casos estudados, nanopartículas PdCu<sub>3</sub> com superfície livre de Cu, apresentaria uma energia de ligação com o oxigênio mais fraca que a do Pd {111}, sugerindo uma maior atividade catalítica ante a reação de redução do oxigênio<sup>43</sup>. Também através de DFT, Sha et al.<sup>27</sup> testaram várias estruturas diferentes para as ligas Pd-Cu, dentre elas várias superfícies possíveis das estruturas FCC e BCC. Seus cálculos revelaram que a superfície {111} da estrutura FCC com distribuição de Pd e Cu aleatórias nestas nanopartículas PdCu era ótima para a ORR. Por outro lado, os autores relataram que, nas simulações, as superfícies Pd-Cu do tipo BCC apresentaram pobre performance ante a ORR<sup>27</sup>. Apesar disso, fica em aberto como, não a estrutura, mas sim o ambiente químico da superfície destas nanopartículas pode afetar o desempenho destas reações em situações mais realistas.

A fim de estudarem a reação de oxidação do hidrogênio, reação paralela à ORR no funcionamento de uma célula a combustível, Qui et al.<sup>33</sup> desenvolveram nanopartículas PdCu/C tanto com estrutura FCC quanto BCC, através de tratamento térmico à 500 °C, e compararam seu desempenho na reação. Os pesquisadores observaram que o potencial de adsorção do H pouco diferiu entre ambas estruturas, porém o potencial de adsorção da hidroxila foi muito mais intenso na estrutura cristalina BCC, o que garantiu uma melhor performance na oxidação do hidrogênio, superior inclusive à Pd/C e Pt/C<sup>33</sup>. Este resultado, que parece muito importante para a oxidação do hidrogênio em meio básico, por outro lado, pode sugerir que não haveria grande diferença entre as estruturas FCC e BCC das ligas Pd-Cu para a produção do hidrogênio em meio ácido.

Nanopartículas de ligas Pd-Cu também vem sendo aplicadas com algum sucesso na reação de evolução de hidrogênio (HER, do inglês, *hydrogen evolution reaction*). Esta reação é utilizada para a produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água <sup>45-47</sup>.

### 3.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

#### 3.2.1 Eletrólise da água

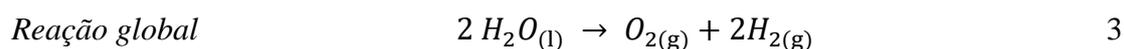
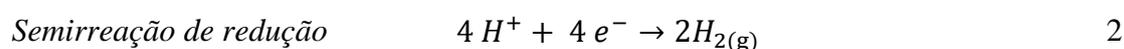
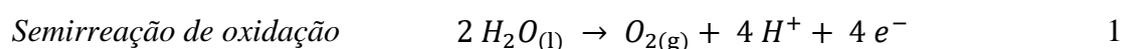
A eletrólise da água é um processo de produção de hidrogênio e oxigênio extremamente puros, e consiste na aplicação de uma diferença de potencial, promovida por uma fonte externa, entre dois eletrodos, um cátodo e um ânodo imersos em uma solução condutora de íons, o eletrólito. No ânodo, ocorre a formação de O<sub>2</sub>, e no cátodo ocorre a produção de H<sub>2</sub>. Este é um processo forçado, e só ocorre porque há a inserção de energia elétrica no sistema <sup>4,9,19,48</sup>.

A produção de hidrogênio via eletrólise da água é responsável por aproximadamente 4 % do hidrogênio produzido no planeta <sup>4,48,49</sup>. O processo varia consideravelmente com o tipo de eletrólito, que pode ser inclusive uma membrana condutora de prótons, conhecida como PEM (do inglês, *proton exchange membrane*) <sup>4,50</sup>, porém, em escala industrial, a produção de hidrogênio por eletrólise aquosa ocorre em meio alcalino, geralmente em solução de KOH ou NaOH em concentrações elevadas de 6 a 9 mol L<sup>-1</sup> <sup>4,9,51,52</sup>. Neste caso, o eletrólito alcalino transporta íons hidroxila (OH<sup>-</sup>) do cátodo para o ânodo. Entretanto, a eletrólise alcalina requer elevadas quantidades de energia, e eletrodos de materiais nobres, ou a constante substituição dos eletrodos de aço ou níquel, sujeitos à corrosão ou desativação, respectivamente <sup>12,48,51,53,54</sup>.

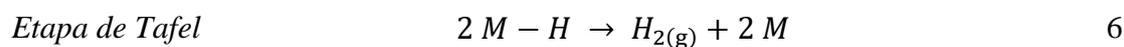
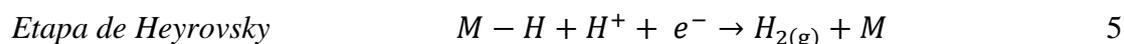
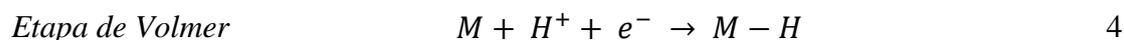
Como alternativa, a eletrólise pode ser conduzida em meio ácido, em que soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com concentração entre 0,1 e 1,0 mol L<sup>-1</sup> são os eletrólitos típicos <sup>45-47,53,55-57</sup>. Em meio ácido, são necessários menores sobrepotenciais para produção de hidrogênio, e, por consequência, um menor custo energético <sup>58</sup>.

### 3.2.2 Reação de produção de hidrogênio em meio ácido

Na reação de evolução de hidrogênio em meio ácido, no ânodo ocorre a quebra de duas moléculas de água em quatro íons  $H^+$  e dois íons  $O^{2-}$ , e então há a formação de uma molécula de  $O_2$  e a transferência de quatro elétrons ( $e^-$ ) para o circuito externo (Reação 1). Os íons  $H^+$  migram através do eletrólito até o cátodo, onde há a transferência de 4 elétrons para quatro prótons  $H^+$ , formando duas moléculas de  $H_2$  (Reação 2), resultando na formação, unicamente de hidrogênio e oxigênio, como expresso na equação geral (Reação 3) <sup>4</sup>:



A semirreação de redução é conhecida como reação de evolução de hidrogênio em meio ácido, ou HER. Esta reação pode ocorrer através de três etapas <sup>3,53,55,59</sup>, relacionadas à adsorção do  $H^+$  e dessorção da molécula de  $H_2$  do sítio catalítico  $M$ . A etapa de Volmer (Reação 4), relacionada à transferência de carga e adsorção do  $H^+$  ocorre sempre. Porém, a etapa de dessorção do  $H_2$  pode ocorrer através da etapa de Heyrovsky (Reação 5), ou através da etapa de Tafel (Reação 6).



Na etapa de Heyrovsky, após adsorção de um  $H^+$ , há uma nova transferência de carga e redução de um segundo  $H^+$ , formando a molécula de  $H_2$ , que dessorve. Na etapa de Tafel, porém, ocorre a interação entre dois hidrogênios já adsorvidos, que formam a molécula de  $H_2$  sem uma nova transferência de carga. Desta forma, os possíveis mecanismos da HER são *Volmer-Heyrovsky* e *Volmer-Tafel*, e a composição do material

eletródico e do eletrólito vão influenciar qual dentre os mecanismos concorrentes vai ocorrer, bem como qual a etapa lenta da reação <sup>59</sup>.

Uma forma de determinar o mecanismo da reação é através da análise de Tafel, em que se estuda a taxa de variação do logaritmo natural da corrente que passa pela célula eletroquímica em relação ao sobrepotencial aplicado. A densidade de corrente em uma reação de produção de hidrogênio depende do sobrepotencial ( $\eta$ ), através da equação de Butler-Volmer (Equação 7) <sup>60</sup>:

$$i(\eta) = i_0 \left[ e^{\left(-\frac{\alpha n F \eta_c}{RT}\right)} - e^{\left((1-\alpha) \frac{n F \eta_c}{RT}\right)} \right] \quad 7$$

Em que  $i_0$  é a densidade de corrente de troca,  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de carga,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,  $F$  é a constante de Faraday,  $R$  é a constante universal dos gases, e  $T$  é a temperatura do sistema. Para sobrepotenciais catódicos muito pequenos, esta equação pode ser expandida em série de MacLaurin, e resolvida para  $\eta_c$ , assumindo a seguinte expressão (Equação 8):

$$\eta_c = \frac{RT}{i_0 F} i \quad 8$$

A qual lembra a formulação da lei de Ohm, em que o potencial é o produto da resistência e da corrente elétrica. Desta forma, por analogia  $RT/i_0 F$  seria uma espécie de resistência. A região em que esta aproximação para pequenos sobrepotenciais é válida é conhecida como Região de Ohm.

Para sobrepotenciais catódicos mais elevados, o segundo termo da equação de Butler-Volmer tende a zero, e o primeiro termo exponencial acaba dominando o comportamento da equação (Equação 9).

$$i(\eta_c) = i_0 e^{\left(-\frac{\alpha n F \eta_c}{RT}\right)} \quad 9$$

E a região em que a densidade de corrente varia exponencialmente com o sobrepotencial é chamada região de Tafel. Esta expressão pode ser resolvida para o  $\eta_c$ , tal que (Equação 10):

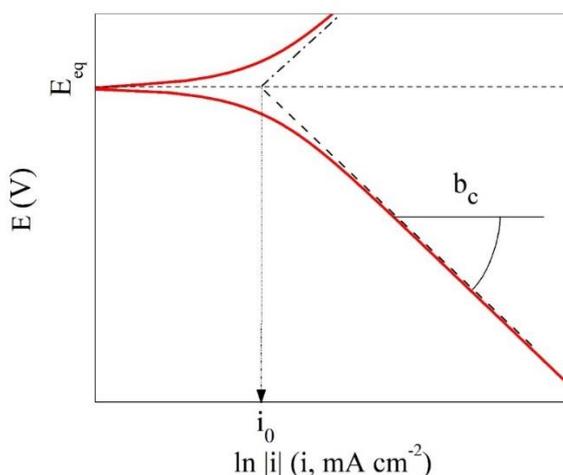
$$\eta_c = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log(i_0) + \frac{2,3 RT}{\alpha nF} \log(i) \quad 10$$

Em que o primeiro termo está relacionado a constantes reacionais, e o segundo depende linearmente do logaritmo da corrente. E esta expressão pode ser relacionada com o comportamento empírico do sobrepotencial em função da corrente na região de Tafel (Equação 11) <sup>59</sup>:

$$\eta_c = a + b_c \log(i) \quad 11$$

Assim,  $a$  está relacionado com  $i_0$ , e por consequência com a atividade catalítica da reação <sup>19</sup>; enquanto  $b_c$ , conhecida como parâmetro de Tafel para o ramo catódico, carrega importante informação referente ao mecanismo da reação <sup>53,61,62</sup>. Para sobrepotenciais ainda mais elevados, fatores difusionais comprometem a validade da equação de Butler Volmer (Equação 8).

Um diagrama de Tafel é um gráfico do logaritmo do módulo da densidade de corrente pelo potencial aplicado. Neste diagrama, a densidade de corrente de troca é determinada através da intersecção da aplicação da Equação 11 nos ramos catódico e anódico do diagrama. Além disso, este gráfico informa o potencial de equilíbrio e o parâmetro de Tafel, conforme apresentado na Figura 2:



**Figura 2-** Diagrama de Tafel, em que estão representadas a densidade de corrente de troca ( $i_0$ ); o potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ), em que o sobrepotencial é nulo; e o parâmetro de Tafel catódico ( $b_c$ ).

A partir de estudos cinéticos é possível determinar os valores analíticos de  $b_c$  caso a etapa lenta da reação de produção de hidrogênio (Reação 2) seja a etapa de Volmer (Reação 4), de Heyrovsky (Reação 5), ou de Tafel (Reação 6) <sup>59,63</sup>. Caso a etapa lenta da reação seja a etapa de adsorção, ou etapa de Volmer, o parâmetro de Tafel catódico assume a inclinação de  $-120 \text{ mV dec}^{-1}$  <sup>53,56,59,64</sup>. Porém, se a etapa lenta da HER for a dessorção através de Heyrovsky,  $b_c$  assume o valor de  $-40 \text{ mV dec}^{-1}$  em pequenos sobrepotenciais catódicos, e  $-120 \text{ mV dec}^{-1}$  em sobrepotenciais mais elevados <sup>3,56,59,64</sup>. Contudo, se a etapa limitante for a de Tafel,  $b_c$  apresentará valor em torno de  $-30 \text{ mV dec}^{-1}$  para baixos  $\eta_c$  <sup>53,59,64</sup>.

Como é possível observar na Figura 2, a análise de Tafel, além do mecanismo da reação, permite a determinação do potencial de equilíbrio da reação, e também a densidade de corrente de troca. Quando a velocidade da semirreação no sentido catódico, ou seja, a reação de evolução de hidrogênio (Reação 2), é igual à velocidade da semirreação no sentido anódico, ou seja, durante a reação de oxidação do hidrogênio (a Reação 2 no sentido inverso), ocorre um equilíbrio entre a quantidade de reagentes reduzidos e oxidados, e a corrente efetiva, ou seja a soma das correntes catódica e anódica, é nula <sup>18,59</sup>.

O potencial em que ocorre este equilíbrio entre as semirreações catódica e anódica é conhecido como potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ). Contudo, as correntes anódica e catódica não são nulas no potencial de equilíbrio, pois as semirreações continuam ocorrendo. Assim, é possível associar uma velocidade das semirreações que ocorrem no  $E_{eq}$ , chamada densidade de corrente de troca,  $i_0$  <sup>18,59</sup>. Assim, o valor da densidade de corrente de troca está intimamente ligado à atividade da reação, e é um indicador fundamental da atividade catalítica real e intrínseca de um catalisador na reação: Quanto maior o valor da densidade de corrente de troca, maior a atividade catalítica de um catalisador na reação <sup>19,64</sup>.

O mecanismo da reação, a densidade de corrente de troca, o pequeno sobrepotencial catódico e a elevada resistência à corrosão são propriedades importantes e características de cada material eletrodico <sup>57,60</sup>, assim, é necessária uma escolha criteriosa dos eletrocatalisadores a serem aplicados na reação de produção de hidrogênio.

Eletrocatalisadores na forma de nanopartículas de ligas Pd-Cu foram aplicados à HER em meio ácido, apresentando resultados bastante promissores <sup>45-47,65</sup>.

Li et al. <sup>47</sup> sintetizaram nanocubos de PdCu monodispersos, e posteriormente anodizaram estes materiais, obtendo um caroço cubico de PdCu, com uma casca de Pd. Estas nanopartículas foram utilizadas para a produção de hidrogênio em meio ácido de 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estes nanocubos com estrutura caroço-casca apresentaram uma atividade catalítica na HER comparável à Pt, devido à otimização da energia de adsorção do hidrogênio à superfície, bem como a maximização de sítios ativos no catalisador <sup>47</sup>.

Zhang et al. <sup>65</sup>, por outro lado, estudaram o efeito da razão Pd:Cu em nanopartículas de ligas Pd-Cu suportadas em carbono na produção de hidrogênio em meio ácido, e verificaram que tanto a atividade quanto a estabilidade destas nanopartículas são influenciadas pela composição. Segundo os autores, a composição Pd<sub>7</sub>Cu<sub>3</sub> apresentou uma maior atividade na HER, comparável à Pt/C, não apenas devido ao tamanho das partículas, mas também à efeitos sinérgicos entre o Pd e o Cu <sup>65</sup>. Contudo, a fim de diminuir custos e economizar Pd, é interessante buscar por ligas Pd-Cu ricas em Cu com elevada atividade, ou pelo menos procurar compreender quais processos poderiam melhorar sua atividade.

Neste sentido, Jana et al. <sup>45</sup> aplicaram nanopartículas PdCu<sub>3</sub> à produção de hidrogênio, e observaram o aumento da atividade catalítica de nanopartículas devido à lixiviação do Cu das nanopartículas devido à interação com o eletrólito (0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Esta remoção do Cu da superfície das nanopartículas de liga formou PdCu<sub>3</sub> sítios catalíticos de Pd com baixo número de coordenação, tornando-os mais ativos <sup>45</sup>, mas também proporcionou o aumento da área ativa. A corrosão do Cu, e a consequente formação de nanopartículas PdCu<sub>3</sub> enriquecidas em Pd, proporcionou tanto o aumento da catálise real quanto da catálise aparente das nanopartículas <sup>45</sup>.

O catalisador ideal para as células a combustível é, assim como para a geração de hidrogênio através da eletrólise da água, a Pt <sup>46,66</sup>. Contudo, dada sua escassez e custo elevado, é necessária a busca por materiais alternativos de baixo custo e elevada eficiência <sup>3,42</sup>. A reação limitante no funcionamento de uma célula a combustível é justamente a redução do oxigênio <sup>67</sup>, e nanopartículas de ligas de Pd-Cu apresentam elevado

desempenho como catalisadores nesta reação <sup>42-44</sup>. Há também a necessidade de desenvolver melhores catalisadores para a geração de hidrogênio na eletrólise da água, e, novamente nanopartículas de ligas de Pd-Cu são promissoras <sup>45-47</sup>.

Desta forma, esta revisão bibliográfica pretendeu apresentar as ligas Pd-Cu, e sua versatilidade na aplicação, na forma de nanopartículas, como catalisadores em diversas reações, com especial enfoque para reações relacionadas às energias renováveis. Também foram apresentados alguns efeitos obtidos na estrutura e na superfície destes materiais através de tratamentos químicos e térmicos, a fim de melhorar seu desempenho catalítico. As bases da eletrocatalise, e sua importância tanto para a economia quanto para o desenvolvimento de energias renováveis também foram discutidas. Foi detalhada a reação de evolução de hidrogênio, e como nanopartículas bimetálicas de liga Pd-Cu suportadas em carbono aplicadas como eletrocatalisadores nestas reações têm apresentado desempenho surpreendente.

## 4. METODOLOGIA

Nanopartículas bimetálicas com diferentes proporções de Pd-Cu foram sintetizadas e suportadas sobre carbono Vulcan<sup>®</sup> para esta tese. Estes materiais consistiram em eletrocatalisadores, e foram aplicados na reação de produção de hidrogênio e na reação de redução de oxigênio.

### 4.1 PREPARO DO CATALISADOR

Os eletrocatalisadores Pd-Cu/C consistiram em nanopartículas bimetálicas de ligas Pd-Cu, suportadas sobre carbono Vulcan<sup>®</sup> X72, com carga metálica nominal de 10 % em massa, e foram preparados conforme a literatura <sup>42</sup>. Foram estudadas ligas Pd-Cu com as razões Pd:Cu nominais de (3:1), (1:1) e (1:3), denominadas Pd<sub>3</sub>Cu, PdCu e PdCu<sub>3</sub>, respectivamente

As nanopartículas Pd-Cu foram produzidas a partir da utilização de diferentes proporções de cloreto de paládio (PdCl<sub>2</sub> - Vetec), e cloreto de cobre II (CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O – Vetec), precursores metálicos de Pd e Cu, respectivamente, na rota sintética. Para estabilizar as nanopartículas, foi utilizado citrato de sódio (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O – Vetec), e como agente redutor, foi utilizado o ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> – Vetec) <sup>42</sup>.

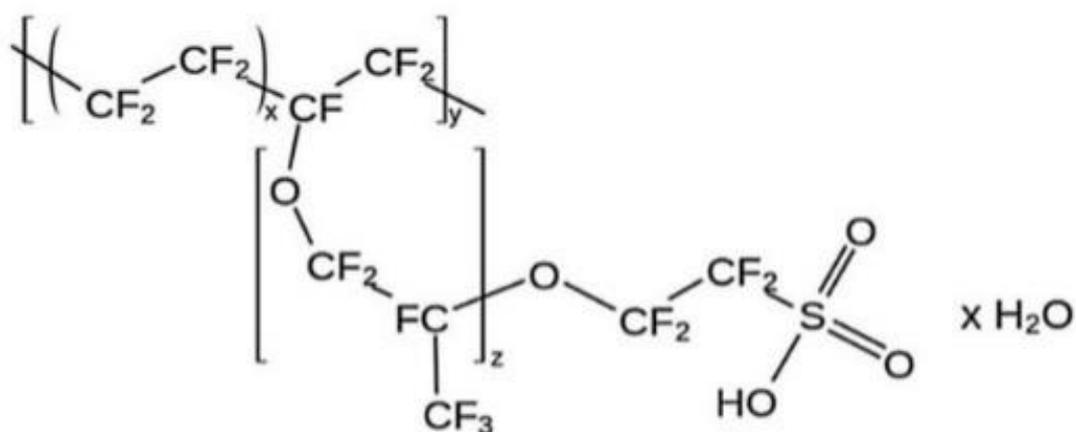
Para cada composição, foram calculados os valores necessários dos precursores metálicos, lembrando que o percentual total de metais, ou seja, de Pd e Cu, esperado na composição do eletrocatalisador era 10 % da massa do eletrocatalisador. Os eletrocatalisadores Pd-Cu/C resultantes tiveram suas propriedades composicionais avaliadas através de análises de EDS e XPS.

## 4.2 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS Pd-Cu NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Para estudar a estabilidade dos eletrocatalisadores Pd-Cu/C e sua atividade na reação de evolução de hidrogênio, foi necessário depositar os materiais sobre tecido de carbono, constituindo eletrodos. Posteriormente, estes eletrodos foram aplicados como cátodos na eletrólise da água em meio ácido, e este sistema passou por uma série de medidas eletroquímicas (EM), descritas a seguir. Além disso, estes cátodos foram analisados por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS, do inglês, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*), antes (Pd-Cu), e depois dos ensaios eletroquímicos (Pd-Cu EM), a fim de avaliar as alterações que ocorreram durante a reação.

### 4.2.1 Preparo do eletrodo

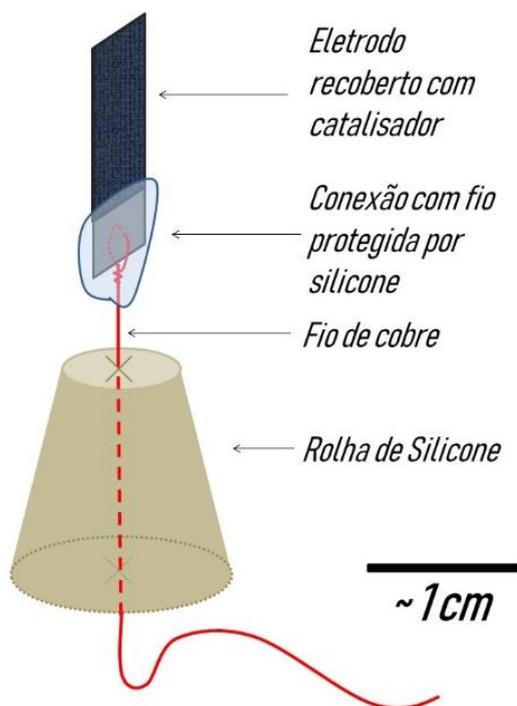
Para produzir os eletrodos utilizados no estudo da HER, foi necessário preparar uma tinta catalítica, composta por 70 wt. % de catalisador e 30 wt. % de Nafion<sup>®</sup> (5 wt. %, Aldrich), cuja estrutura típica está representada na Figura 3. Foram preparadas tintas catalíticas com os eletrocatalisadores Pd<sub>3</sub>Cu/C, PdCu/C e PdCu<sub>3</sub>/C.



**Figura 3-** Estrutura molecular do Nafion<sup>®</sup> 68.

O preparo do eletrodo consistiu em depositar a tinta catalítica através da técnica de pintura (*brushing technique*) em um tecido de carbono (30 wt. % teflonado, Fuel Cell Earth LLC), garantindo uma quantidade de 0,5 mg de metal depositado em cada  $\text{cm}^2$  de tecido, e que todo o catalisador fosse passado para o tecido através de várias demãos<sup>3,20,30,46,69</sup>. Foram confeccionados eletrodos com a tinta catalítica de cada electrocatalisador, e denominados  $\text{Pd}_3\text{Cu}$ ,  $\text{PdCu}$  e  $\text{PdCu}_3$ . Estes eletrodos foram posteriormente fracionados em partes de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$  de área.

A montagem do cátodo foi realizada conforme a Figura 4, e consistiu em um eletrodo pintado, com área aproximada de  $1,0\text{ cm}^2$  de área geométrica exposta. O contato elétrico foi realizado por um fio de cobre que foi entrelaçado com a fibra de carbono do tecido. A região do contato elétrico foi recoberta por cola quente, a fim de evitar a exposição da conexão elétrica com o eletrólito.



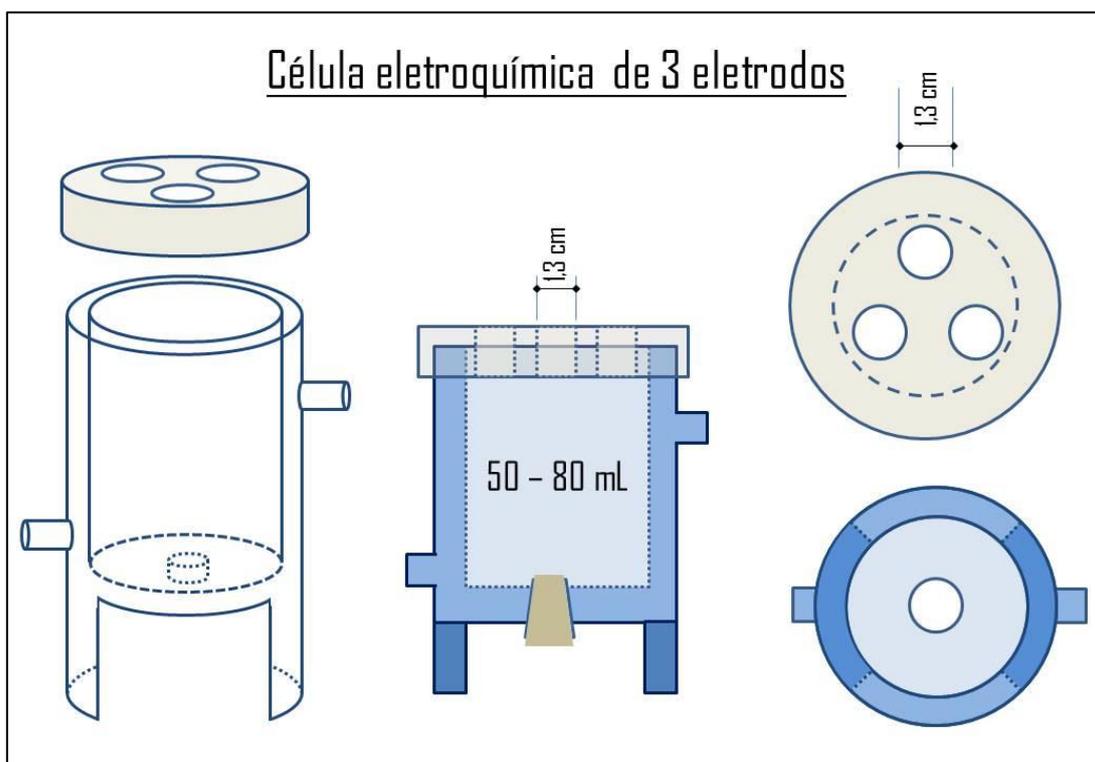
**Figura 4** – Esquema do cátodo, composto por um eletrodo de tecido, uma rolha de silicone, e um fio de contato de cobre.

O cátodo foi inserido na entrada inferior de uma célula de 3 eletrodos (Figura 5) consistindo no eletrodo de trabalho (WE), enquanto uma rede de platina, de grande área superficial, e um eletrodo de calomelano saturado 3,5 M KCl (ECS), foram o contra

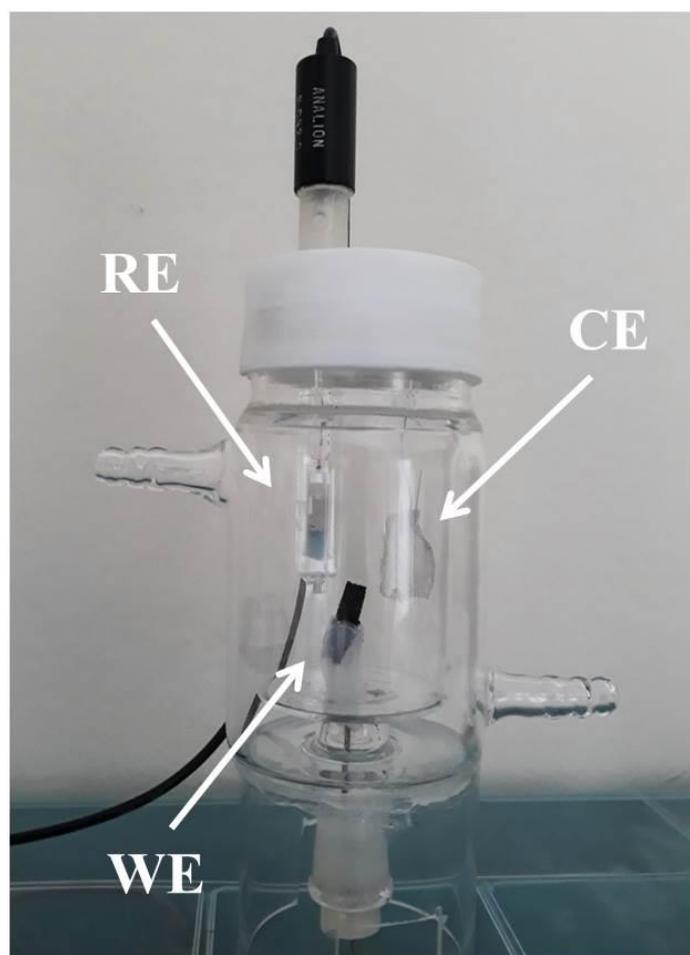
eletrodo (CE) e o eletrodo referência (RE), respectivamente. Em todas as medidas, WE, o CE e RE foram dispostos na mesma altura dentro da célula eletroquímica, de forma paralela, e distando entre si aproximadamente 0,5 cm. Uma camisa para circulação de um banho térmico permitiu o controle da temperatura, essencial para a determinação da energia de ativação da HER (Figura 66). Apesar das medidas eletroquímicas terem sido realizadas com eletrodo referência de hidrogênio, os potenciais também foram expressos em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio (ERH). A transformação dos potenciais foi realizada através da equação de Nerst (Equação 12) <sup>70</sup>:

$$E_{ERH} = E_{ECS} + E_{ECS}^0 + 0,059 \cdot \text{pH} \quad 12$$

Em que  $E_{ECS}$  é o potencial medido com o ECS;  $E_{ECS}^0$  é o potencial padrão do eletrodo de calomelano saturado, tal que  $E_{ECS}^0 = 0,250 \text{ V vs. ERH}$ ; pH é o cologaritmo da atividade de íons hidrônio, que, para a solução 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi de  $\text{pH} = 0,301$ ; e  $E_{ERH}$  é o potencial expresso em termos do ERH.



**Figura 5** - Esquema de célula de 3 eletrodos com entrada inferior e camisa para circulação de água e controle de temperatura.



**Figura 6** – Fotografia da célula de 3 eletrodos com entrada inferior para o eletrodo de trabalho (WE), entrada superior para o contra eletrodo (CE) e eletrodo de referência (RE), e camisa para circulação de água e controle de temperatura.

#### **4.2.2 Medidas eletroquímicas para a reação de produção de hidrogênio**

A caracterização eletroquímica dos cátodos Pd-Cu foi realizada em solução aquosa  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , e em um Potenciostato PGSTAT128N (AUTOLAB) controlado através do software NOVA 1.11 (METROHM-AUTOLAB). O processo e o tempo de mergulho do eletrodo de trabalho, assim como o tempo de início das medidas foi padronizado a fim de evitar alterações indesejadas na superfície dos eletrodos. As medidas iniciavam imediatamente após a imersão do WE no eletrólito. A estabilidade dos

eletrodos, o mecanismo da reação de produção de hidrogênio, e a energia de ativação do sistema foram analisados através de medidas eletroquímicas de voltametria cíclica (VC), voltametria linear (VL) e cronoamperometrias (CA).

### ***Voltametrias cíclicas***

A ativação e estabilidade de cada cátodo foram avaliadas através de 20 ciclagens de potencial entre - 2,0 e + 0,2 V vs. ECS (ou seja, entre - 1,732 V e + 0,468 V vs. ERH), com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Ao longo da medida, foi acompanhada a evolução da área da curva e a densidade de corrente <sup>15</sup>.

### ***Voltametrias lineares***

A densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), o potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ) e o mecanismo da reação de produção de hidrogênio para cada sistema foram avaliados através de voltametrias lineares. Inicialmente, para cada cátodo, foram realizadas varreduras de potencial de 50 mV s<sup>-1</sup>, desde o potencial de - 2,000 V vs. ECS (- 1,732 V vs. ERH), até 0,000 V vs ECS (+ 0,268 V vs ERH), a fim de determinar a região em que se encontra o potencial de equilíbrio. Então, uma nova varredura era realizada, com velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup> de - 1,000 V vs. ECS (- 0,732 V vs. ERH) até 30 mV acima do potencial de equilíbrio da reação <sup>15</sup>. Os dados foram avaliados através do software NOVA 1.11 (METROHM-AUTOLAB), a fim de determinar, através de análise de Tafel, os parâmetros cinéticos da reação.

### ***Cronoamperometrias em diferentes temperaturas***

Foram realizadas cronoamperometrias de 30 minutos, sob potencial fixo de - 2,0 V vs. ECS (- 1,732 V vs. ERH), em temperaturas distintas entre 293 e 343 K, a fim de determinar a densidade de corrente média para cada faixa de temperatura e a energia de ativação da HER para cada cátodo estudado <sup>15</sup>.

A densidade de corrente média para cada temperatura foi determinada a partir das densidades de corrente de no mínimo 3 cronoamperometrias distintas. Um gráfico de Arrhenius, que consiste do logaritmo das correntes médias contra o inverso das temperaturas em Kelvin, foi realizado a fim de determinar a energia de ativação aparente ( $E_a$ ) da HER para cada cátodo. Esta foi determinada através da regressão linear dos pontos experimentais, e da equação de Arrhenius (Equação 13) <sup>15</sup>:

$$\ln(i) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad 13$$

Em que  $A$  é uma constante, conhecida como fator pré-exponencial,  $R$  é a constante universal dos gases ( $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura em Kelvin <sup>15</sup>. A  $E_a$  foi determinada a partir da declividade apresentada na região linear do gráfico de Arrhenius de cada cátodo.

### **4.2.3 Caracterização física dos cátodos Pd-Cu**

Análises de EDS e XPS foram realizadas para verificar alterações na composição e no ambiente químico dos cátodos estudados aplicados na produção de hidrogênio, a fim de traçar relações entre o comportamento eletroquímico e as alterações na composição dos cátodos. Após as medidas eletroquímicas, os cátodos que passaram por este tratamento foram lavados em água deionizada, para remover o excesso de eletrólito, e foram acondicionados em baixo vácuo por 24 h a fim de remover água e demais voláteis restantes. Depois deste tratamento em vácuo, os materiais estavam prontos para serem submetidos às análises de EDS e XPS.

### ***Espectroscopia de raios X por dispersão em energia***

Medidas de EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JIB – 4500 (JEOL), com energia do feixe de 20 kV o que permitiu sondar cada amostra

até uma profundidade em torno de  $1\ \mu\text{m}$ <sup>71</sup>. Um protocolo de medidas foi realizado a fim de padronizar todas as análises e obtenções de espectros. Para cada amostra, três regiões distintas foram escolhidas, e para cada uma destas regiões, 3 áreas foram analisadas para a obtenção de imagens, espectros e mapas composicionais.

Na sondagem inicial de cada área, foram colhidos espectros para a identificação dos elementos presentes. Então, uma segunda tomada de espectros foi realizada, a fim de quantificar todos os elementos de interesse (C, F, Na, S, Cl, bem como metais), e um terceiro espectro foi obtido na mesma área a fim de obter a razão Pd:Cu. Além da obtenção de espectros para avaliar a composição e razão metálica dos materiais, também foram realizadas micrografias e mapas composicionais elementares dos materiais utilizados, para C, Pd, Cu, O e F, a fim de avaliar a dispersão destes nas amostras, sempre com uma magnificação de 1000 vezes. A partir dos dados composicionais fornecidos pelos espectros EDS para cada área analisada, foram determinadas as composições globais médias (bulk) de cada amostra.

### *Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X*

A fim de caracterizar o ambiente químico dos átomos de Pd e Cu, assim como dos demais elementos presentes nos cátodos, foram realizadas medidas de XPS dos eletrocatalisadores Pd.Cu/C, bem como dos cátodos antes e depois dos tratamentos eletroquímicos. Além disso, foram realizadas medidas de XPS do tecido de carbono e demais materiais de interesse para este trabalho.

Nestas medidas, foi utilizada radiação Al K $\alpha$  (1486,6 eV), no sistema SPECS do Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (Figura 7). Esta energia permite sondar a superfície da amostra até uma profundidade de aproximadamente  $20\ \text{Å}$ <sup>72</sup>. Foi utilizada uma fonte de radiação 04-548 *Dual Anode X-Ray Source* (PERKIN-ELMER), operando sob tensão de 14 kV e corrente de emissão de 11 mA, sob potência estável de 150 W. O equipamento estava equipado com um analisador de elétrons SPECS PHOIBOS 150, com detector tipo *ID-delay line detector* (*Surface Concept*). A abertura do analisador estava em 15 mm. A pressão de base da câmara de análise era de  $6 \times 10^{-10}$  mbar, e durante as

medidas, a pressão de trabalho foi de, no máximo,  $6 \times 10^{-9}$  mbar. As medidas foram controladas através do *software SpecsLab Prodigy* (SPECS).



**Figura 7** - Sistema SPECS do Laboratório de Espectroscopia de Elétrons, equipado com fonte de radiação 04-548 Dual Anode X-Ray Source (PERKIN-ELMER) e analisador de elétrons SPECS PHOIBOS 150, em que as medidas de XPS foram realizadas.

Para todos materiais analisados, foi seguido o mesmo protocolo: inicialmente, uma medida do espectro de fotoemissão completo era produzido (de 1250 eV até 0 eV em energia de ligação), coletando dados por 5 ciclagens, com energia de passagem de 50 eV, passo em energia de 0,5 eV e tempo de aquisição de 0,2 s por ponto. Então, foram identificados os elementos característicos dos picos de fotoemissão presentes no espectro completo. As regiões de interesse do espectro foram então analisadas de forma mais detalhada, durante várias ciclagens, com maior resolução em energia do analisador, e desta forma resolver os picos e suas componentes. Para tanto, as energias de passagem foram reduzidas para 15 eV, enquanto o passo em energia foi de 0,1 eV, e o tempo de aquisição por ponto foi de 0,5 s. Além disso, a abertura do analisador, para estas medidas,

foi mantida em 15 mm. As regiões que passaram por este processo mais detalhado variaram conforme os materiais analisados, mas as regiões C 1s (300 – 279 eV), Pd 3d (350 – 331 eV), Cu 2p (950 – 927 eV), O 1s (542 – 527 eV), e F 1s (699 – 683 eV) foram de interesse em quase todos materiais.

Todos os espectros foram corrigidos através do ajuste e calibração utilizando a energia base do carbono adventício C-C, fixada em uma energia de ligação de 284,5 eV. A análise dos dados de XPS bem como o ajuste das componentes dos picos de fotoemissão foi realizada através do *software* Casa XPS. Foi utilizada uma linha de base do tipo *Shirley*, levando em consideração, desta forma, a contribuição dos espalhamentos inelásticos eletrônicos no interior do sólido <sup>73,74</sup>. Além disso, para o ajuste das componentes metálicas das regiões Pd 3d e Cu 2p<sub>3/2</sub>, os picos foram tratados como funções soma de Gaussianas e Lorentzianas, que contribuíam com 70 e 30 %, respectivamente. Tais contribuições das funções Gaussiana e Lorentziana foram determinadas a partir do ajuste de referências metálicas. O ajuste coerente e metucioso dos picos de fotoemissão foi baseado, na medida do possível, na literatura disponível e nos resultados presentes no *Handbook* <sup>75</sup>.

### **4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DOS CÁTODOS PdCu<sub>3</sub> PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Eletrodos PdCu<sub>3</sub> também foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos suaves, e então foram montados como cátodos e aplicados à reação de produção de hidrogênio a fim de avaliar como estes tratamentos afetam tanto o ambiente químico e estrutura eletrônica, quanto a atividade eletrocatalítica nesta reação. Este eletrocatalisador foi escolhido para este estudo mais aprofundado, pois é rico em cobre e, portanto, é mais vantajoso economicamente. Assim, é importante procurar por tratamentos que possam tornar cátodos constituídos com este eletrocatalisador mais ativos na produção de hidrogênio.

Cátodos PdCu<sub>3</sub> de 1 cm<sup>2</sup>, preparados conforme procedimento descrito anteriormente na seção 4.2.1, passaram por dois tipos de tratamentos térmicos, ambos

com mesmas duração e temperatura, 2 h à 393 K, mas sob atmosferas distintas. Enquanto alguns passaram por um tratamento térmico em ar, realizado em uma estufa (PdCu<sub>3</sub> AT), outros sofreram tratamento em um forno em baixo vácuo (PdCu<sub>3</sub> VT). Um conjunto adicional de cátodos não passou por tratamento térmico algum (PdCu<sub>3</sub> as-prep), e foi considerado grupo de controle. Os cátodos, preparados como na Figura 4, foram montados logo após o tratamento térmico, e então foram aplicados à reação de produção de hidrogênio. Foram realizadas voltametrias cíclicas, lineares, e cronoamperometrias em diferentes temperaturas com estes cátodos, seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente na sessão 4.2.2. Estes cátodos foram analisados por EDS e XPS antes e depois da aplicação na reação de evolução de hidrogênio, quando sua nomenclatura foi acrescida de um EM, para designar que passaram pelas medidas eletroquímicas.

#### **4.4 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS Pd-Cu À REDUÇÃO DO OXIGÊNIO**

A fim de estudar a estabilidade e atividade dos eletrocatalisadores PdCu/C e PdCu<sub>3</sub>/C na reação de redução do oxigênio, foram produzidos eletrodos de camada ultrafina com estes materiais, consistindo nos cátodos PdCu e PdCu<sub>3</sub>, respectivamente. Além disso, foram realizadas as medidas eletroquímicas descritas abaixo. Para fins de comparação, também foi estudado um eletrocatalisador comercial de paládio puro, da E-TEK (Pd – ETEK). Estas medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Eletroquímica da USP – São Carlos, em São Carlos, SP.

##### **4.4.1 Preparo do eletrodo de camada ultrafina**

Um eletrodo de camada ultrafina é necessário para a realização das medidas de atividade catalítica para a ORR. Este eletrodo consiste em uma fina camada de tinta catalítica do catalisador cobrindo completamente um eletrodo de disco de carbono vítreo.

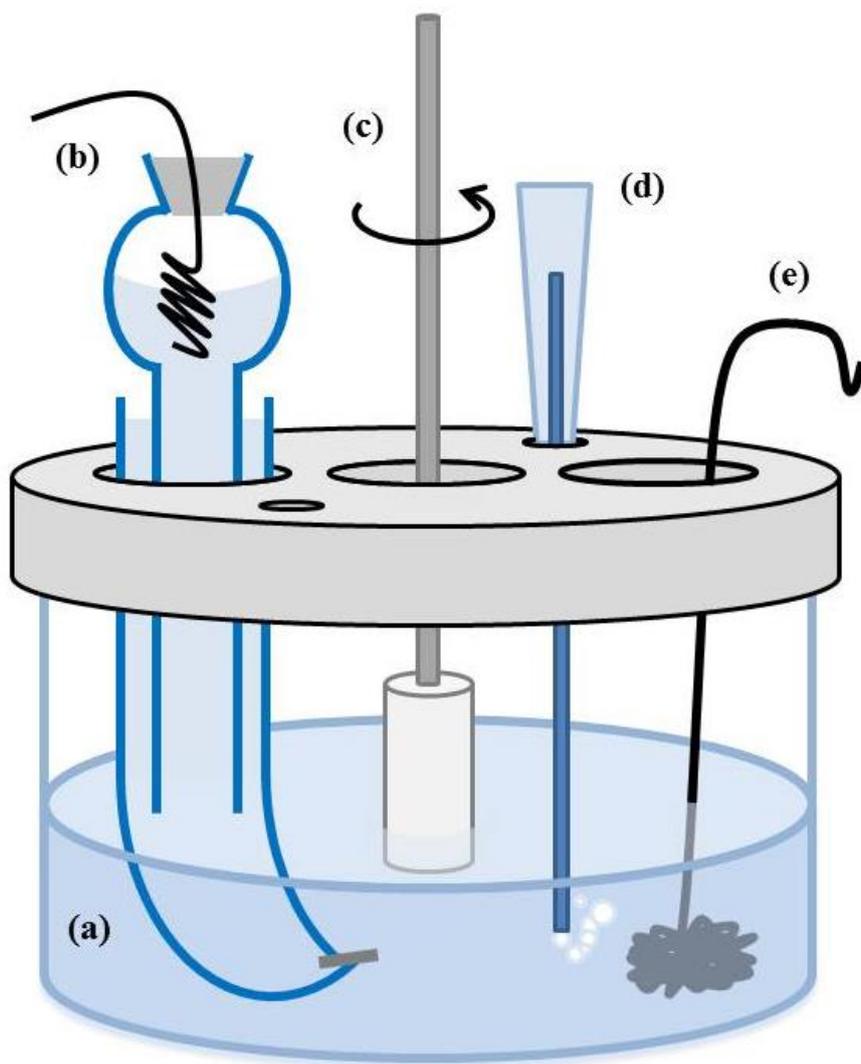
O eletrodo de disco de carbono vítreo, com 0,196 cm<sup>2</sup> de área, foi polido com lixas d'água 400, 1200 e 4000, e então, com polimento em veludo, com alumina com grãos de 3 e 0,5 μm, a fim de garantir a inexistência de imperfeições no disco do eletrodo.

O eletrodo então foi lavado com água Mili-Q<sup>®</sup> e isopropanol, e seco com jato de ar comprimido.

Uma tinta catalítica distinta foi preparada para cada eletrocatalisador, conforme a literatura <sup>42</sup>. A tinta, com 1 mg de catalisador por mL, foi preparada em um microtubo Eppendorf, no qual, além do eletrocatalisador, foram adicionados 15 µL de solução de Nafion<sup>®</sup> (5 wt.%, Aldrich), 500 µL de água Mili-Q<sup>®</sup> e 500 µL de isopropanol (qualidade HPLC), que foram agitados em banho ultrassônico por 30 minutos. Após esta etapa, foi realizado o depósito da tinta sobre o eletrodo de carbono vítreo, através do gotejamento da tinta, até o recobrimento total do disco. O preparo deste tipo de eletrodo de camada ultrafina foi realizado para três eletrocatalisadores, PdCu/C, PdCu<sub>3</sub>/C e Pd-ETEK, consistindo nos cátodos PdCu, PdCu<sub>3</sub> e Pd-ETEK. Estes cátodos foram utilizados para a avaliação da atividade eletroquímica destes eletrocatalisadores na ORR. É importante ressaltar que para estas investigações da atividade dos eletrocatalisadores Pd-Cu/C na ORR, tanto o eletrodo quanto o cátodo foram produzidos e aplicados na reação de forma completamente diferente daquela utilizada para a investigação da atividade dos eletrocatalisadores Pd-Cu/C na HER.

#### 4.4.2 Medidas Eletroquímicas

A atividade dos eletrocatalisadores Pd-Cu/C para a ORR foi determinada em solução 1 mol L<sup>-1</sup> de KOH (85 % de pureza, Sigma-Aldrich), com o auxílio de um rotor *Pine Rotating Electrode*, e com potenciostato SOLARTRON 1285 – POTENCIOSTAT, com auxílio dos softwares CorrWare e CView 2. As medidas de estabilidade e atividade dos eletrocatalisadores na ORR foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos (Figura 8), em que o eletrodo de camada ultrafina, ou seja, o cátodo foi o eletrodo de trabalho, um fio de platina com grande área superficial foi utilizado como contra eletrodo, e como eletrodo de referência, foi utilizado um eletrodo referência de hidrogênio (ERH). Um estreito tubo plástico permitia o borbulhamento gasoso no eletrólito. A estabilidade dos eletrodos de camada ultrafina foi avaliada através de medidas de voltametria cíclica, e a atividade catalítica através de voltametrias lineares.



**Figura 8-** Esquema experimental da célula eletroquímica: (a) um copo de vidro com tampa de Teflon®, (b) eletrodo referencial de hidrogênio, (c) eletrodo rotatório de carbono vítreo, (d) tubo para inserção de gases na célula, e (e) contra eletrodo de Pt.

### *Voltametrias Cíclicas*

O eletrólito foi desaerado sob borbulhamento constante de argônio por 10 a 15 minutos para garantir que todo o ar tenha sido removido antes de o eletrodo de trabalho ser inserido na solução de KOH. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica em fluxo de argônio, entre 0,1 e 1,0 V vs. ERH, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , num total de 20 ciclos, para avaliar a estabilidade do eletrocatalisador. Após estas ciclagens, foi realizada uma voltametria linear, com o eletrodo de trabalho parado e em

fluxo de argônio, entre os potenciais 0,1 e 1,1 V vs. ERH, com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , com intuito de averiguar a inatividade do catalisador nestas condições.

### *Voltametrias Lineares*

Foram realizadas voltametrias lineares com o eletrodo de trabalho rotando em diferentes velocidades angulares ( $\omega = 0, 100, 400, 900, 1600$  e  $2500 \text{ rpm}$ ). Estas medidas foram realizadas entre os potenciais 0,1 e 1,1 V vs. ERH, com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e sob fluxo de oxigênio, com intuito de apreciar a atividade catalítica da camada de catalisador na reação de redução do oxigênio. A densidade de corrente limite foi mensurada em 0,4 V vs. ERH para todas as velocidades angulares, para todos os electrocatalisadores estudados. Estas correntes foram utilizadas para a construção de um diagrama de Levich, que relaciona a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo, em rpm, com a densidade de corrente, a fim de determinar o parâmetro de Levich, e, consequentemente, o número de elétrons trocados durante a reação de redução do oxigênio<sup>42</sup>. Após estas medidas de atividade, novas medidas de voltametria cíclica foram realizadas, sob fluxo de argônio, entre 0,1 e 1,0 V vs. ERH, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , para avaliar as possíveis alterações na camada durante as medidas realizadas em fluxo de oxigênio.

Abaixo, a Tabela 1 apresenta todos os cátodos utilizados nesse trabalho, relacionando-os aos estudos a que foram submetidos, e as siglas das medidas às quais foram submetidos, a fim de auxiliar o leitor na compreensão do texto.

**Tabela 1 – Apresentação dos cátodos utilizados neste trabalho, vinculados aos estudos aos quais foram utilizados, e as análises às quais foram submetidos.**

<b>Catalisador</b>	<b>Cátodo</b>	<b>Efeito da composição na HER</b>	<b>Estudo Efeito do tratamento Térmico na HER</b>	<b>Efeito da composição na ORR</b>
<b>Pd<sub>3</sub>Cu/C</b>	<b>Pd<sub>3</sub>Cu</b>	EDS, XPS		
	<b>Pd<sub>3</sub>Cu EM</b>	VC, CL, CA, EDS, XPS		
<b>PdCu/C</b>	<b>PdCu</b>	EDS, XPS		
	<b>PdCu EM</b>	VC, CL, CA, EDS, XPS		
	<b>PdCu/C</b>	EDS, XPS		VC, VL
<b>PdCu<sub>3</sub>/C</b>	<b>PdCu</b>	EDS, XPS		
	<b>PdCu EM</b>	VC, CL, CA, EDS, XPS		
	<b>PdCu<sub>3</sub> as prep.</b>		EDS, XPS	
	<b>PdCu<sub>3</sub> as prep. EM</b>		VC, CL, CA, EDS, XPS	
	<b>PdCu<sub>3</sub> AT</b>		EDS, XPS	
	<b>PdCu<sub>3</sub> AT EM</b>		VC, CL, CA, EDS, XPS	
	<b>PdCu<sub>3</sub> VT</b>		EDS, XPS	
	<b>PdCu<sub>3</sub> VT EM</b>		VC, CL, CA, EDS, XPS	
	<b>PdCu<sub>3</sub>/C</b>	EDS, XPS		VC, VL
	<b>Pd-ETEK*</b>			VC, VL

\* Catalisador comercial

## **5. RESULTADOS I: EFEITOS DA COMPOSIÇÃO DOS ELETROCATALISADORES Pd-Cu NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

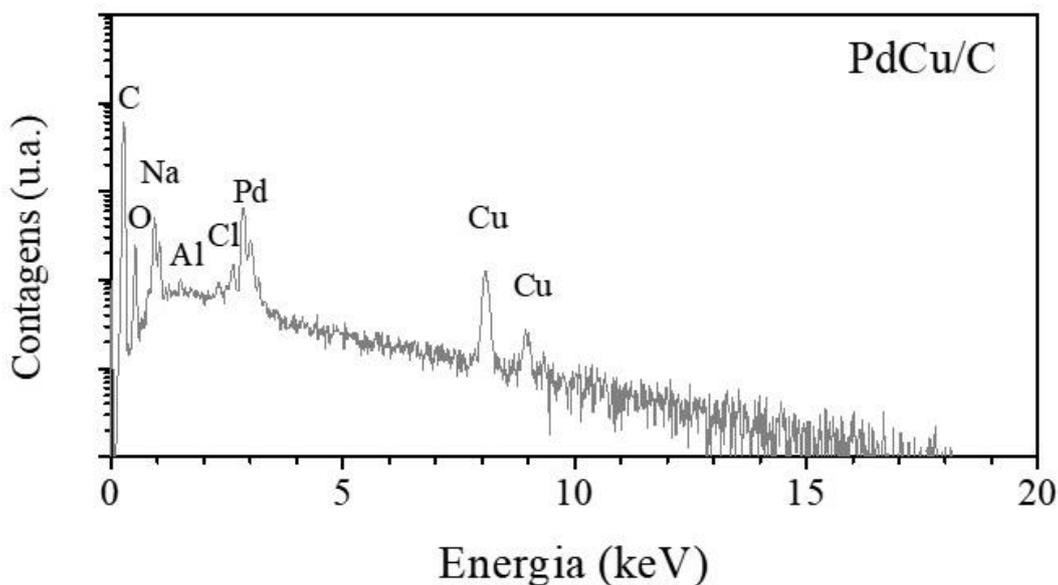
Eletrocatalisadores compostos por nanopartículas bimetálicas de ligas de Pd-Cu suportadas em carbono, com diferentes razões metálicas, foram aplicados na reação de produção de hidrogênio. Os resultados mais relevantes desta investigação serão apresentados neste capítulo. Além disso, aqui será mostrada e discutida a caracterização dos eletrocatalisadores Pd-Cu/C, discussão essencial, também, para o bom entendimento dos capítulos seguintes desta tese.

### **5.1 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DOS ELETROCATALISADORES Pd-Cu/C**

A síntese das nanopartículas bimetálicas Pd-Cu suportadas em carbono Vulcan<sup>®</sup> XC-72R resultou em pós pretos muito finos, os eletrocatalisadores Pd-Cu/C. A composição e as propriedades eletrônicas destes materiais foram analisadas por EDS e XPS.

#### **5.1.1 Análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia**

Os espectros de EDS gerados para os eletrocatalisadores Pd<sub>3</sub>Cu/C, PdCu/C e PdCu<sub>3</sub>/C são bastante similares entre si, indicando a presença de C, Cu e Pd, o que era esperado, mas também de Na e Cl, provenientes dos sais precursores metálicos utilizados na síntese. A Figura 9 mostra um espectro EDS típico destes materiais. O pico referente ao oxigênio pode ser procedente tanto de óxidos metálicos, como de moléculas de O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O adsorvidas. Já o sinal de alumínio provavelmente é proveniente dos porta-amostras utilizados para estas análises. Não foram identificados picos característicos de outros elementos.

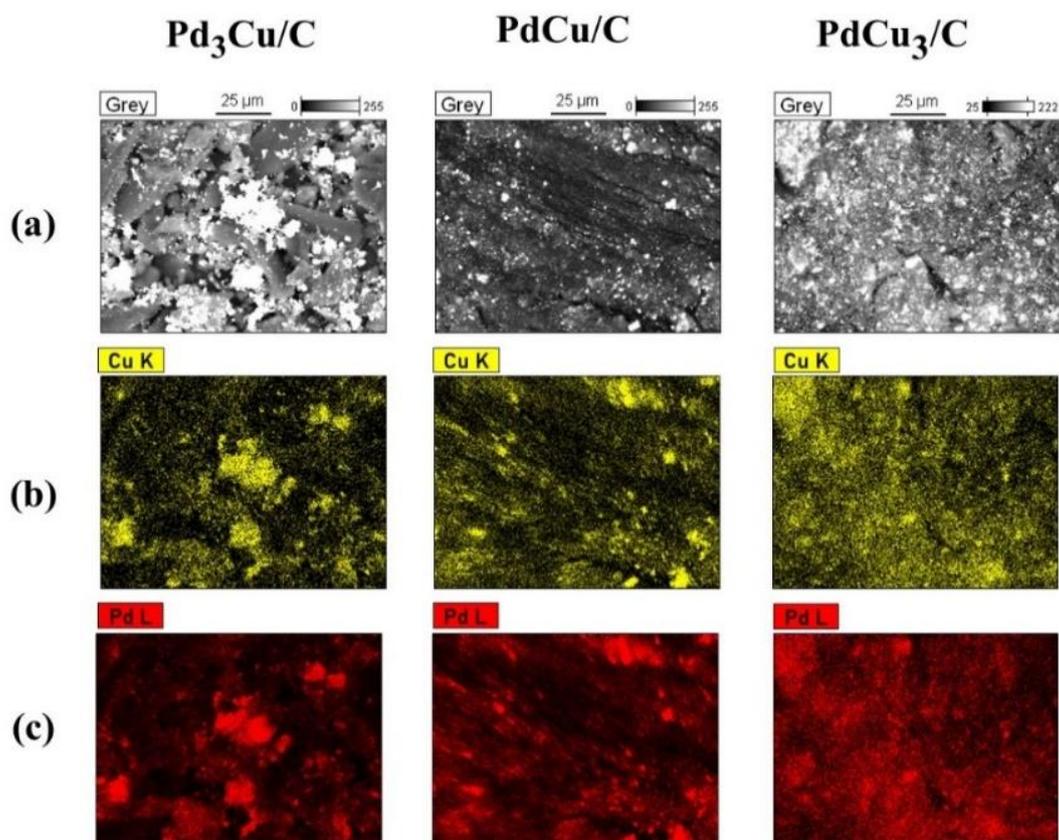


**Figura 9-** Espectro típico de EDS do eletrocatalisador PdCu/C.

O mapeamento por EDS destes eletrocatalisadores (Figura 10), mostrou que Pd e Cu estão dispersos de forma homogênea sobre o suporte de carbono, pelo menos nesta ampliação. Além disso, não foram observadas regiões ricas em apenas um dos metais, como pode ser verificado na Figura 10.

A partir dos espectros de EDS coletados em diversas regiões relativamente homogêneas foi possível estimar a composição aproximada para os eletrocatalisadores, além de determinar o percentual atômico de Pd e Cu nesta para ambos. Estes resultados estão apresentados na Tabela 2.

Os percentuais atômicos de Pd e Cu na composição dos três eletrocatalisadores Pd-Cu/C, se encontraram razoavelmente dentro do esperado pelas sínteses ou seja, de aproximadamente (3:1) para a amostra Pd<sub>3</sub>Cu/C; de (1:1) para o eletrocatalisador PdCu/C; e em torno de (1:3) para o eletro catalisador PdCu<sub>3</sub>/C. Desta forma, foram obtidos três materiais com composição metálica diferentes, tornando possível presumir comportamentos distintos ante às aplicações eletroquímicas.



**Figura 10** – Micrografia típica utilizando sinal de eletros retro espalhados (a), e mapas de distribuição elemental obtidos por EDS para o Cu (b), e Pd (c), dos electrocatalisadores Pd<sub>3</sub>Cu/C (esquerda), PdCu/C (centro), e PdCu<sub>3</sub>/C (direita), na ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV.

**Tabela 2** – Percentual atômico de Pd e Cu na composição dos electrocatalisadores Pd-Cu/C, obtida por EDS

Razão atômica esperada (Pd:Cu)	Metal (at. %)		Designação do electrocatalisador
	Pd	Cu	
(3:1)	74	26	Pd <sub>3</sub> Cu/C
(1:1)	44	56	PdCu/C
(1:3)	27	73	PdCu <sub>3</sub> /C

\* Erro estimado em 10 % do valor nominal

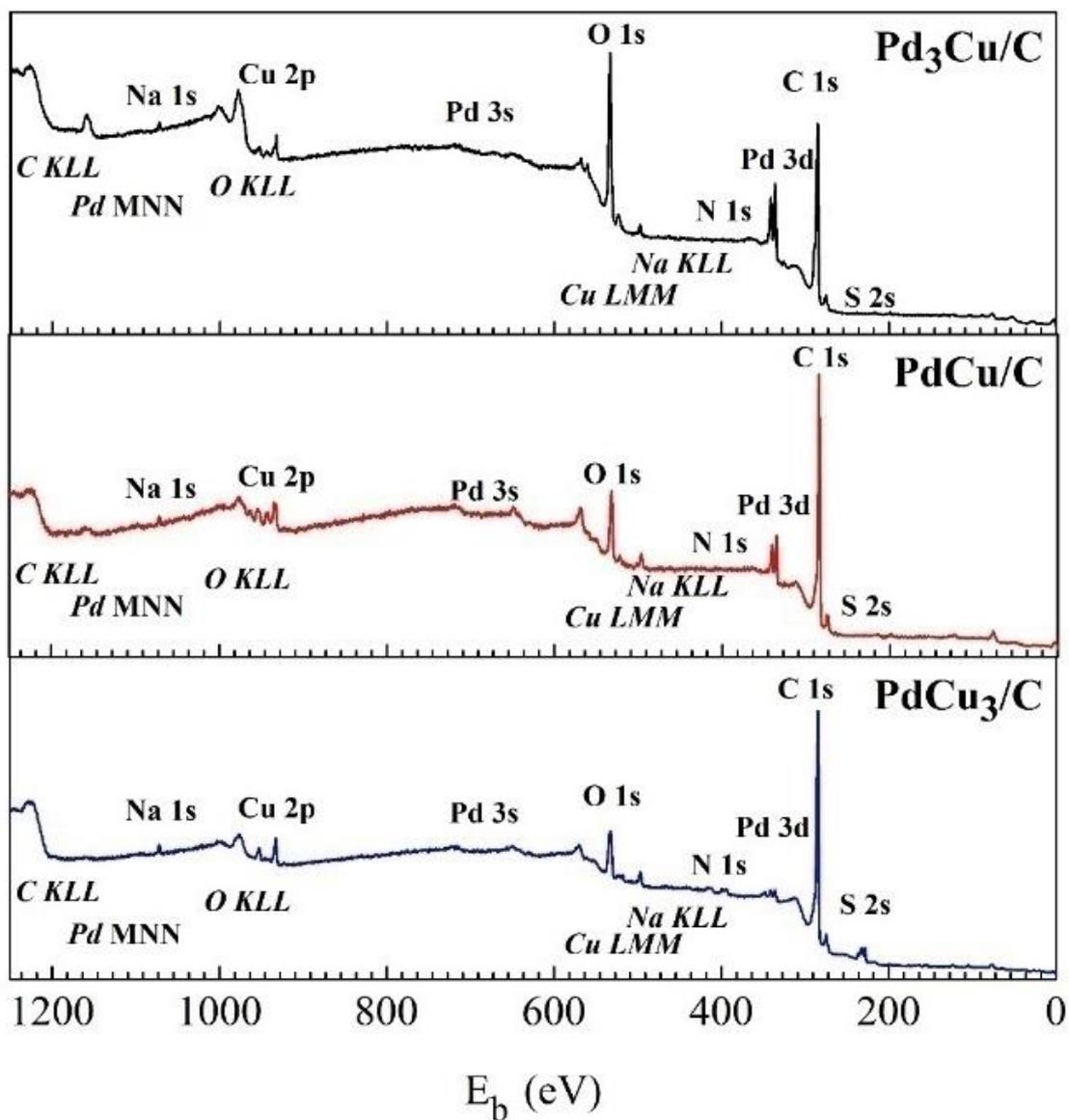
A composição dos eletrocatalisadores, determinada por EDS, contudo, não permite inferir sobre a composição da superfície, nem a estrutura eletrônica das nanopartículas bimetálicas de Pd-Cu. Para obter estas informações, tão fundamentais para a catálise, foi necessário utilizar a técnica de XPS.

### **5.1.2 Análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X**

Os espectros de varredura ampla, obtidos através da técnica de XPS, dos eletrocatalisadores Pd-Cu/C estão apresentados na Figura 11. Nela, é possível observar picos de fotoemissão característicos do C, Pd, Cu, O, Na, Cl, N, e S em praticamente todos os espectros dos eletrocatalisadores. Os sinais de Na e Cl, também observados nos espectros de EDS (Figura 9), provavelmente são oriundos dos sais precursores. Já os picos referentes ao N e S podem ser relacionados à fita de carbono.

A partir dos espectros de EDS coletados em diversas regiões relativamente homogêneas foi possível estimar a composição aproximada para os eletrocatalisadores, além de determinar o percentual atômico de Pd e Cu nesta para ambos. Estes resultados estão apresentados na Tabela 2.

Os percentuais atômicos de Pd e Cu na composição dos três eletrocatalisadores Pd-Cu/C, se encontraram razoavelmente dentro do esperado pelas sínteses ou seja, de aproximadamente (3:1) para a amostra Pd<sub>3</sub>Cu/C; de (1:1) para o eletrocatalisador PdCu/C; e em torno de (1:3) para o eletro catalisador PdCu<sub>3</sub>/C. Desta forma, foram obtidos três materiais com composição metálica diferentes, tornando possível presumir comportamentos distintos ante às aplicações eletroquímicas.



**Figura 11** - Espectros de varredura ampla de XPS para os eletrocatalisadores Pd<sub>3</sub>Cu/C (acima), PdCu/C (centro), e PdCu<sub>3</sub>/C (abaixo).

A partir desses espectros de XPS, foi possível estimar uma composição aproximada da superfície destes eletrocatalisadores, além de determinar os percentuais atômicos de Pd e Cu. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3.

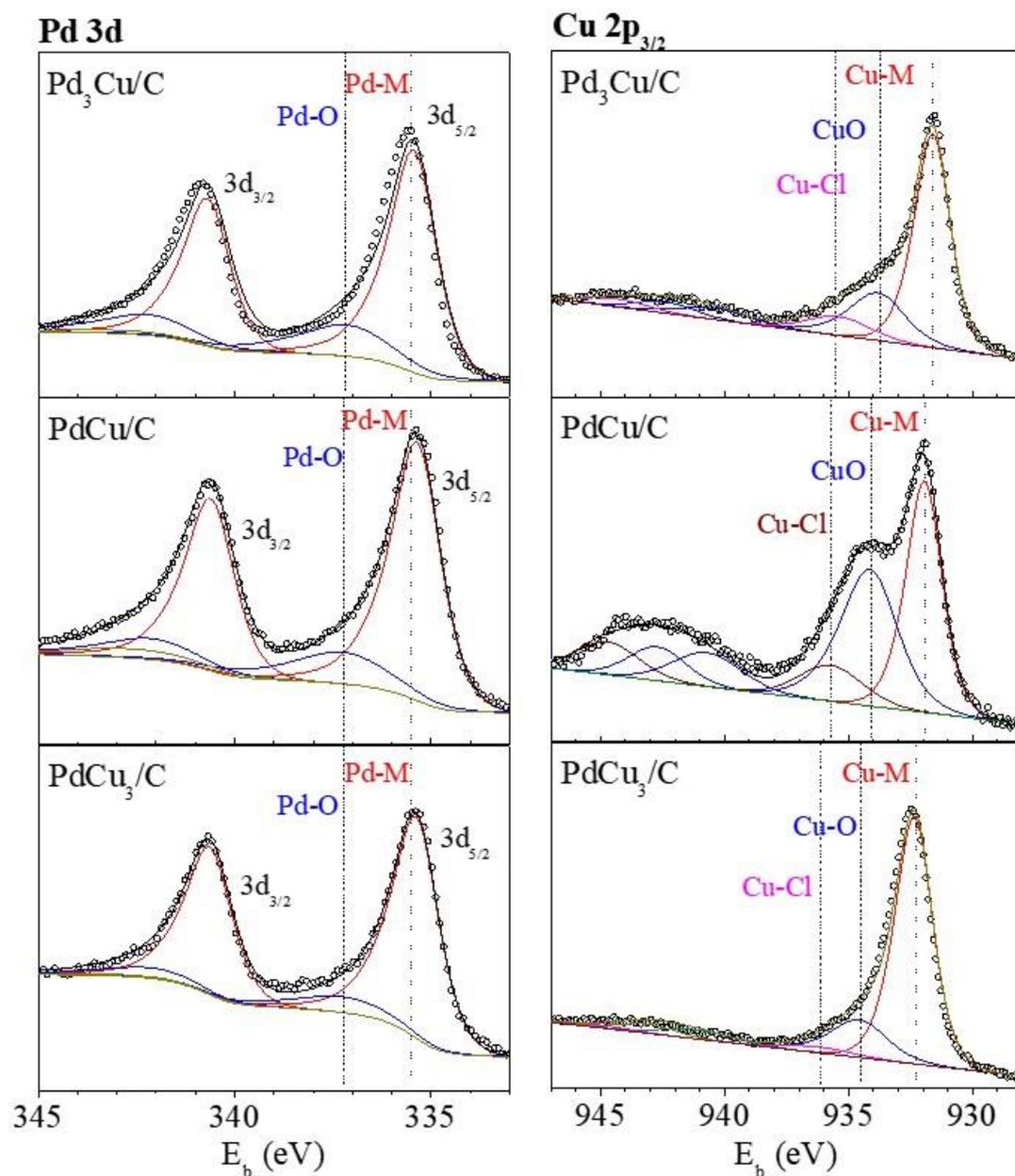
**Tabela 3 - Proporção de Pd e Cu nos eletrocatalisadores Pd-Cu/C, obtidos através de XPS**

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Metal (Área %)</b>	
	<b>Pd</b>	<b>Cu</b>
<b>Pd<sub>3</sub>Cu/C</b>	80	19
<b>PdCu/C</b>	49	51
<b>PdCu<sub>3</sub>/C</b>	32	68

\* Erro estimado em 10 % do valor nominal

As composições determinadas por XPS concordam com as obtidas através de EDS, se forem levados os erros experimentais associados a cada técnica. Além disso, é possível inferir que estas nanopartículas provavelmente não apresentaram composição diferenciada entre o seu cerne e sua superfície, tendo uma composição homogênea em todo seu volume, o que era esperado para materiais produzidos por esta rota sintética <sup>42</sup>.

Os espectros XPS dos eletrocatalisadores em regiões de interesse, Pd 3d e Cu 2p<sub>3/2</sub> (Figura 12), apresentam as várias componentes químicas presentes na superfície destes materiais. É possível observar nos espectros destas regiões, que ambos catalisadores apresentam as mesmas componentes. Estas, contudo, apresentam não apenas diferentes áreas, mas também deslocamentos em energia de ligação, especificamente na região do Cu 2p<sub>3/2</sub>, indicando sutis diferenças no ambiente químico da superfície de cada um dos eletrocatalisadores.



**Figura 12** – Espectros XPS dos eletrocatalisadores Pd<sub>3</sub>Cu/C (acima), PdCu/C (ao centro), e PdCu<sub>3</sub>/C (abaixo), nas regiões do Pd 3d (esquerda), e Cu 2p<sub>3/2</sub> (direita). Os círculos abertos são os dados experimentais. A linha preta é o melhor ajuste utilizando as componentes químicas representadas pelas linhas coloridas.

No espectro da região do paládio, para todos eletrocatalisadores, é possível observar dois picos decorrentes do desdobramento spin-órbita do nível Pd 3d: um em torno de 335,6 eV, referente ao estado eletrônico Pd 3d<sub>5/2</sub>, e outro em torno de 340,6 eV

referente ao Pd 3d<sub>3/2</sub> <sup>42,65,75</sup>. Para o Pd 3d<sub>5/2</sub>, em torno de 335,4 eV está a componente relacionada ao paládio metálico (Pd-M), enquanto em torno de 337,3 eV está a associada ao paládio oxidado (Pd-O) <sup>10,42,75</sup>.

O espectro da região do Cu 2p<sub>3/2</sub>, para estes eletrocatalisadores, é um pouco mais complexo que o do Pd. Foram observados significativos deslocamentos da energia de ligação para as diferentes composições: quanto maior a quantidade de Pd no eletrocatalisador, maior o deslocamento dos picos para menores energias de ligação. No espectro do PdCu<sub>3</sub>/C, foi observada uma componente relativa ao cobre metálico (Cu-M), em torno de 932,3 eV, e ao CuO, em torno de 934,5 eV, e seus satélites em 941,1 e 943,1 eV <sup>45,65,75,76</sup>. Além disso, foi identificada uma componente relacionada ao CuCl<sub>2</sub>, em torno de 936,1 eV, e seu satélite em 945,1 eV <sup>76</sup>, provavelmente relacionado à resquícios dos precursores metálicos utilizados na síntese, e não totalmente removidos na etapa de lavagem.

Os eletrocatalisadores PdCu/C e Pd<sub>3</sub>Cu/C apresentaram as mesmas componentes presentes no ajuste do PdCu<sub>3</sub>/C em seus espectros, porém, ocorreu um deslocamento de suas posições para menores energias de ligação, de 0,4 e 0,7 eV, respectivamente <sup>24,31</sup>. Esta alteração na posição das componentes para menores energias de ligação conforme aumenta o percentual de Pd na composição é um efeito bem conhecido das ligas Pd-Cu. Este fenômeno ocorre devido à transferência de carga entre os átomos de Pd e Cu, e é um indício significativo de que as nanopartículas bimetálicas de Pd e Cu são formadas por uma liga destes dois metais <sup>24,31</sup>. A presença da componente CuO também sugere que, após a síntese, parte dos átomos de Cu na superfície das nanopartículas estava oxidada na forma Cu<sup>2+</sup>. Abaixo, a Tabela 4 apresenta o percentual atômico das componentes relativas ao Pd e ao Cu.

**Tabela 4 – Percentual atômico das componentes químicas relativas ao Pd e ao Cu nos eletrocatalisadores Pd-Cu/C**

Componentes químicas		Áreas (at. %)		
		Pd <sub>3</sub> Cu/C	PdCu/C	PdCu <sub>3</sub> /C
<b>Pd 3d</b>	<b>Pd-M</b>	79	81	88
	<b>Pd-O</b>	21	19	12
<b>Cu 2p<sub>3/2</sub></b>	<b>Cu-M</b>	57	34	71
	<b>CuO</b>	30	49	25
	<b>Cu-Cl</b>	13	17	4

\* Erro estimado em 10 % do valor nominal

Estes resultados indicam que, em todos eletrocatalisadores, o paládio tem elevado caráter metálico. Contudo, o Pd se encontra mais metálico no catalisador rico em Cu, e esta característica decresce conforme o eletrocatalisador se torna mais rico em Pd. Este efeito provavelmente ocorre por que, na composição rica em Pd, há mais átomos deste metal na superfície das nanopartículas, estando mais propensos à oxidação. Nesta composição como indicado acima, também há uma maior transferência de carga entre o Pd e o Cu, evidenciada pelo deslocamento das componentes metálicas do Cu de 0,7 eV para menores energias de Ligação, em relação às do eletrocatalisador rico em Cu (Figura 12).

Não foi observada, contudo, relação entre a composição e o nível de oxidação do cobre: o catalisador rico em cobre apresenta caráter razoavelmente metálico, mas o eletrocatalisador rico em Pd apresenta um maior percentual de Cu-M que o PdCu/C. Este catalisador, com razão Pd/Cu (1:1) apresentou o maior nível de CuO encontrado entre estes três materiais. O PdCu<sub>3</sub>/C sendo rico em Cu, apresentou maior caráter metálico dentre os eletrocatalisadores estudados tanto para o Cu quanto para o Pd.

Tang et al <sup>41</sup>, argumentam que a formação de liga entre Pd e Cu promove uma diminuição na energia de ligação média dos metais com o oxigênio. Apesar de o cobre possuir forte afinidade com o átomo de oxigênio (em relação ao paládio), sua presença na liga enfraquece a energia de ligação média das partículas da liga com o oxigênio. Isso, em parte, se explica por que átomos de Cu vizinhos de átomos de Pd diminuem a energia

de ligação Pd-O<sup>41</sup>. Este efeito é máximo, segundo os autores, para a razão 1:1 (Pd/Cu), e este efeito pode explicar por que justamente nesta composição (Tabela 4), o Cu tenha apresentado uma maior oxidação. Tang et al<sup>41</sup>, contudo, ressaltam que este efeito não é simétrico: poucos átomos de Pd em uma composição rica em Cu diminuem significativamente a energia de ligação média com o oxigênio, mas o efeito é mais sutil em uma composição rica em Pd<sup>41</sup>.

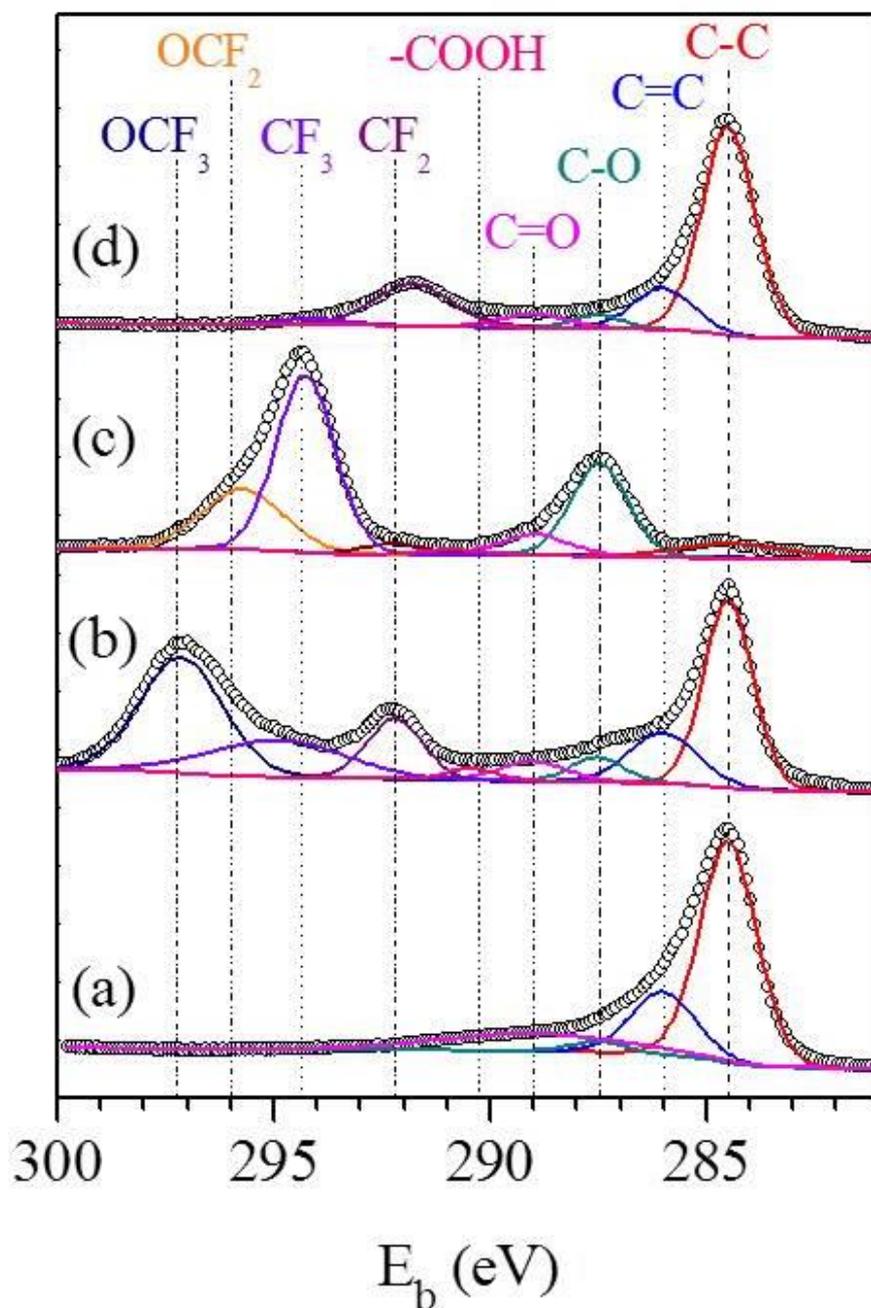
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DO ELETRODO

Cada um destes eletrocatalisadores foram adicionados a uma solução de Nafion<sup>®</sup> no preparo de tintas catalíticas, e depositados sobre tecidos de carbono teflonado, durante o preparo dos eletrodos. A análise destes vários materiais utilizados neste preparo foi fundamental para a calibração e o entendimento posterior das componentes químicas, que estão presentes nos complexos espectros XPS dos cátodos aplicados na reação de evolução de hidrogênio. Por esta razão, tecido de carbono, carbono Vulcan<sup>®</sup>, Nafion<sup>®</sup>, e um eletrodo preparado unicamente com Vulcan<sup>®</sup> e Nafion<sup>®</sup> – ou seja, recoberto por uma tinta catalítica preparada sem metais – foram analisados por XPS. Na Figura 13, o espectro da região 1s do C destes materiais são apresentados.

No espectro do carbono Vulcan<sup>®</sup> (Figura 13 a), é possível observar a contribuição das componentes em torno de 284,5; 286,0; 287,5 e 289 eV, relativas às ligações C-C, C=C, C-O e C=O, respectivamente<sup>68,75,77,78</sup>. Estas componentes estão intimamente relacionadas com a produção dos negros de fumo, classe de carbonos à qual o Vulcan<sup>®</sup> pertence, produzidos através da queima de cadeias alifáticas leves<sup>79</sup>, em que ocorre a combustão parcial das cadeias carbônicas, formando grupos C-O e C=O.

A complexidade do espectro aumentou para o tecido de carbono (Figura 13 b). Além das típicas componentes da interação carbono-oxigênio na superfície das fibras, surgem componentes típicas das do tipo C-F: CF<sub>2</sub> em ~ 292,2 eV; CF<sub>3</sub> em ~ 294,4 eV; e OCF<sub>2</sub> e OCF<sub>3</sub> em torno de 296 e 297 eV, respectivamente, oriundas do Teflon<sup>®</sup> que recobre as fibras do tecido<sup>68,75,80-84</sup>. O espectro do Nafion<sup>®</sup> (Figura 13 c) foi muito similar ao reportado na literatura<sup>84</sup>, apresentando componentes relativas aos monômeros CF<sub>2</sub> e

terminações  $\text{CF}_3$ , mas também componentes relativas às ligações C-O presentes em sua estrutura química (vide Figura 3) <sup>68</sup>.



**Figura 13** - Espectros XPS da região C1s: (a) carbono Vulcan<sup>®</sup>, (b) tecido de carbono, (c) Nafion<sup>®</sup>, e (d) tecido de carbono recoberto por tinta catalítica preparada sem metais. Os círculos abertos são os dados experimentais. A linha preta é o melhor ajuste utilizando as componentes químicas representadas pelas linhas coloridas.

O espectro do eletrodo recoberto por tinta sem metais, (Figura 13 d), produzido unicamente com carbono Vulcan<sup>®</sup>, tecido de carbono e Nafion<sup>®</sup>, mostra o poder da técnica de XPS: Neste espectro, não foram observados os vários picos referentes ao tecido de carbono, pois este foi recoberto por camadas de tinta catalítica, rica em Vulcan<sup>®</sup> e Nafion<sup>®</sup>. De fato, as componentes observadas entre 284,5 e 290 eV estão claramente relacionadas ao Vulcan<sup>®</sup>. As componentes C-F, porém, podem ser relacionadas à degradação do Nafion<sup>®</sup>, devido a incidência de raios X, como demonstrado por Schulze et al.<sup>84</sup>.

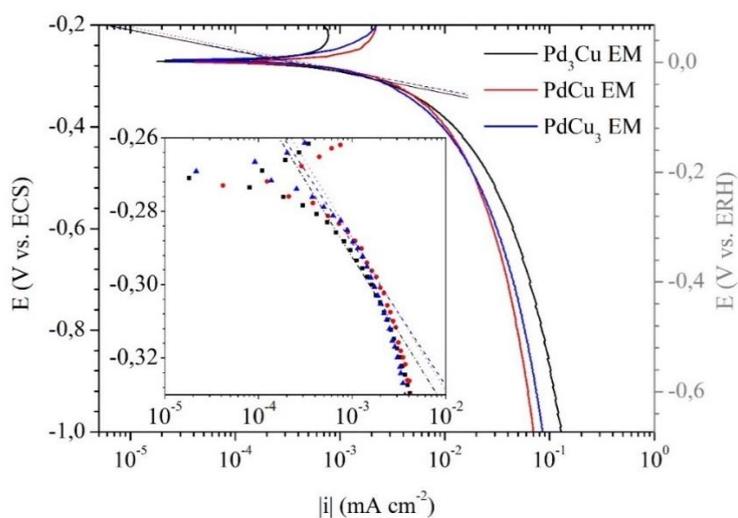
### **5.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO COM OS CÁTODOS Pd-Cu**

Foram produzidos eletrodos com os eletrocatalisadores Pd-Cu/C, denominados Pd-Cu. Estes eletrodos foram aplicados como cátodos na reação de evolução de hidrogênio em meio ácido, sendo denominados cátodos Pd-Cu EM após estas medidas. Os cátodos Pd-Cu EM passaram por ensaios de voltamétrica cíclica, para ativação, e voltametria linear e cronoamperometrias em diferentes temperaturas, para a obtenção de dados sobre o mecanismo, a energia de ativação aparente, e a atividade na HER. Estes cátodos foram analisados por EDS e XPS antes e depois destas medidas eletroquímicas, a fim de avaliar possíveis alterações em suas composições e estruturas eletrônicas. Estes serão os resultados analisados e discutidos a seguir.

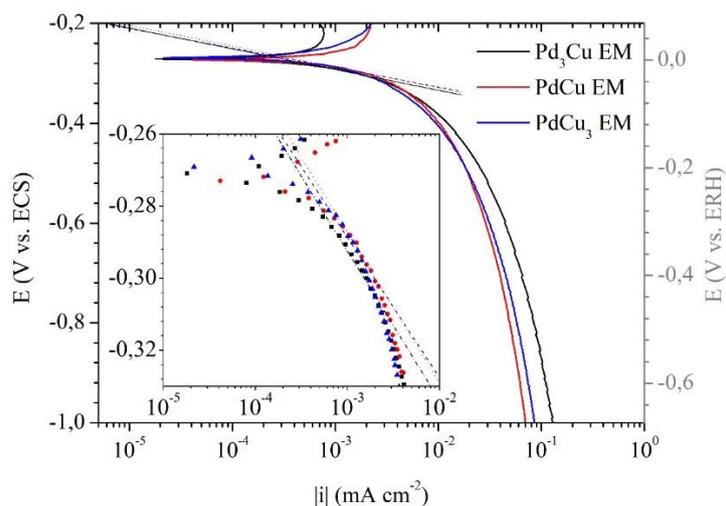
#### **5.3.1 Cátodos Pd-Cu na reação de produção de hidrogênio**

Experimentos de voltametria linear (Figura 14), foram realizados para determinar a atividade dos cátodos Pd-Cu EM na HER, assim como o mecanismo pelo qual esta reação ocorre na superfície destes materiais através da análise de Tafel (Figura 15). O perfil voltamétrico dos cátodos Pd-Cu EM foi bastante similar: em elevados sobrepotenciais catódicos, ou seja, potenciais mais negativos, os cátodos apresentaram valores de densidade de corrente, em módulo, elevados, e, conforme o sobrepotencial foi diminuindo, a densidade de corrente também foi diminuindo. Contudo, o cátodo rico em Pd apresentou maiores densidades de corrente na região de elevado sobrepotencial

catódico, em que a reação de produção de hidrogênio é controlada majoritariamente pela difusão de espécies pelo eletrólito <sup>85</sup>. Por outro lado, o cátodo PdCu apresentou maior densidade de corrente na região de pequenos sobrepotenciais catódicos, em que a cinética controla a reação. A Tabela 5 apresenta o potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ), a densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), o parâmetro de Tafel catódico ( $b_c$ ), bem como o sobrepotencial em que ocorre a densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> ( $\eta_{10}$ ) determinados através das análises de voltametria linear, usando os cátodos Pd-Cu.



**Figura 14** – Voltametrias lineares com velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>, para a reação de produção de hidrogênio em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e cátodos Pd<sub>3</sub>Cu EM (—), PdCu EM (—), e PdCu<sub>3</sub> EM (—).



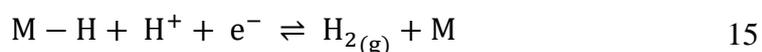
**Figura 15** – Diagramas de Tafel para a reação de produção de hidrogênio em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e cátodos Pd<sub>3</sub>Cu EM (—), PdCu EM (—), e PdCu<sub>3</sub> EM (—).

**Tabela 5 – Potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ), densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), , parâmetro de Tafel catódico ( $b_c$ ), sobrepotencial em que ocorre a densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> ( $\eta_{10}$ ), para os cátodos Pd-Cu com diferentes composições em temperatura ambiente (20 °C)**

Cátodo	Voltametria Linear				
	$E_{eq}$ vs ECS (mV)	$E_{eq}$ vs ERH (mV)	$i_0$ ( $\mu$ A cm <sup>-2</sup> )	$b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta_{10}$ (mV)
<b>Pd<sub>3</sub>Cu EM</b>	- 271	+ 3	196,4	- 39	- 109
<b>PdCu EM</b>	- 273	+ 5	469,6	- 42	- 124
<b>PdCu<sub>3</sub> EM</b>	- 268	0	316,9	- 42	- 136

O potencial de equilíbrio da HER para o cátodo PdCu EM foi um pouco mais negativo que o encontrado para os demais cátodos. É vantajoso que o  $E_{eq}$  seja o mais próximo de 0 V possível para reações forçadas. Contudo o PdCu também apresentou uma densidade de corrente de troca superior que as determinadas para os cátodos ricos em Pd ou Cu. A densidade de corrente de troca é um bom parâmetro para avaliar a atividade catalítica em uma reação: Quanto mais alto este valor, geralmente, maior a atividade catalítica deste material <sup>19,85</sup>. De acordo com Gholinejad et al. <sup>24</sup>, nanopartículas de ligas PdCu com 50 at. % de Cu na composição geralmente apresentam maior atividade catalítica na reação de redução de oxigênio, devido à transferência de carga entre os átomos de Pd e Cu. A interação com o Cu pode favorecer a diminuição da energia de ligação Pd-O, enquanto o Pd pode aumentar a energia de ligação Cu-O, ajudando na ORR <sup>24</sup>. Assim, o maior valor de  $i_0$ , encontrado para o cátodo PdCu EM sugere que o eletrocatalisador PdCu/C apresenta atividade catalítica superior na HER que os outros eletrocatalisadores estudados.

O parâmetro Tafel catódico foi praticamente o mesmo para os três cátodos Pd-Cu EM: em torno de  $b_c \sim -40$  mV dec<sup>-1</sup>. Este valor sugere que, para esses cátodos, a reação de evolução de hidrogênio ocorre através do mecanismo de Volmer-Heyrovsky (Equações 14 e 15) <sup>45,56,59,64</sup>.



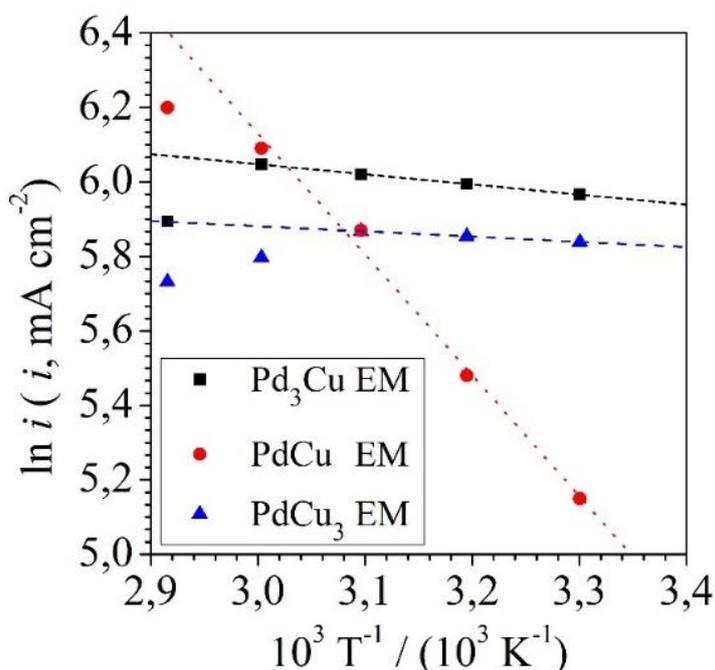
Nesse mecanismo, inicialmente, ocorre uma rápida transferência de carga e adsorção do próton, a etapa de Volmer (Equação 14), seguida por uma segunda transferência de carga e a lenta dessorção de H<sub>2</sub>, a etapa de Heyrovsky (Equação 15) <sup>59</sup>. A interação do H<sup>+</sup> e a dessorção do H<sub>2</sub> na reação de evolução do hidrogênio ocorre preferencialmente em um sítio catalítico metálico, designado nas Equações 14 e 15 como *M*. No entanto, as regiões oxidadas provavelmente também desempenham um papel na reação <sup>46</sup>. A convergência do *b<sub>c</sub>* de todos os eletrocatalisadores para um mesmo valor sugere que a razão Pd:Cu não influencia o mecanismo de reação de evolução do hidrogênio.

Outro fator importante é o sobrepotencial em que o módulo da densidade de corrente da HER atinge 10 mA cm<sup>-2</sup> (*η*<sub>10</sub>): quanto menor, em módulo, este sobrepotencial, mais ativo é o catalisador na reação <sup>86</sup>. A reação de evolução de hidrogênio para o cátodo rico em cobre atingiu tal valor de corrente em um sobrepotencial de *η*<sub>10</sub> ~ 136 mV; o PdCu *η*<sub>10</sub> ~ 124 mV, e o cátodo rico em Pd em *η*<sub>10</sub> ~ 109 mV, indicando que o cátodo PdCu<sub>3</sub> seria mais ativo na reação que os demais. Contudo, este dado é conflitante com os valores indicados pela densidade de corrente de troca, em que o cátodo PdCu seria mais ativo na reação.

Os cátodos Pd-Cu EM apresentaram comportamentos bastante diferentes nas cronoamperometrias realizadas em diferentes temperaturas, mostradas na Figura 16. O cátodo PdCu EM apresentou um aumento significativo da densidade de corrente com a temperatura, de 172 mA cm<sup>-2</sup> em 303 K, até 495 mA cm<sup>-2</sup> em 343 K (cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas para o cátodo PdCu EM estão no ANEXO A). Por outro lado, os outros cátodos apresentaram um aumento sutil da corrente com a temperatura, seguido pela desativação dos catalisadores para temperaturas mais elevadas. O cátodo Pd<sub>3</sub>Cu EM desenvolveu uma densidade de corrente de 390 mA cm<sup>-2</sup> em 303 K, que aumentou até 423 mA cm<sup>-2</sup> em 333 K. Ocorreu a desativação do cátodo para temperaturas superiores, e a densidade de corrente caiu para 363 mA cm<sup>-2</sup> em 343 K (cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas para o cátodo Pd<sub>3</sub>Cu EM estão no ANEXO B). O PdCu<sub>3</sub> EM apresentou um comportamento similar, porém, a desativação do cátodo ocorreu em temperatura menor: em 303 K, a densidade de corrente medida foi de 343 mA cm<sup>-2</sup>, e cresceu para 353 mA cm<sup>-2</sup> em 323 K. A densidade de corrente, então, começou a decair para T > 323 K para o cátodo PdCu<sub>3</sub> EM, tal que em

343 K a densidade de corrente mensurada foi de apenas 308 mA cm<sup>-2</sup> (cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas para o cátodo PdCu<sub>3</sub> EM estão no ANEXO C).

No potencial em que as cronoamperometrias foram realizadas, - 2,0 V vs. ECS (- 1,732 V vs. ERH), a reação de produção de hidrogênio é fortemente controlada pela difusão e transporte de massa <sup>85</sup>. O objetivo desta medição neste potencial elevado é, justamente, avaliar a reação em condições semelhantes às de um eletrolisador. A desativação dos cátodos PdCu<sub>3</sub> EM, e Pd<sub>3</sub>Cu EM em altas temperaturas pode ser explicada pelo bloqueio da superfície eletroativa por pequeninas bolhas de H<sub>2</sub> <sup>87</sup>. As moléculas de hidrogênio desenvolvem uma forte interação de adsorção na superfície do catalisador, principalmente no carbono suporte. Essas bolhas, de dimensões nanométricas e estacionadas na superfície do catalisador, impedem a chegada de H<sup>+</sup> nos sítios catalíticos, e a densidade de corrente acaba diminuindo <sup>15,88</sup>. O fato do cátodo PdCu EM não apresentar esse comportamento sugere que, de alguma forma, a superfície desse catalisador está menos sujeita ao bloqueio das nanobolhas de hidrogênio.



**Figura 16** - Gráficos de Arrhenius para a HER nos cátodos PdCu<sub>3</sub> EM (■), PdCu EM (●), e Pd<sub>3</sub>Cu EM (▲). E = - 2,0 V vs. ECS (- 1,732 V vs. ERH).

Considerando a região de validade da equação de Arrhenius, em que o logaritmo da densidade de corrente varia de forma linear com o inverso da temperatura, em K, a

energia de ativação aparente ( $E_a$ ), para a reação de produção de hidrogênio nos cátodos Pd-Cu EM foram determinados (Tabela 6). Os cátodos PdCu<sub>3</sub> EM e Pd<sub>3</sub>Cu EM, apresentaram valores de energia de ativação aparente bastante baixos, inclusive se comparados com valores reportados na literatura para sistemas similares<sup>3,63,89,90</sup>. Para ambos sistemas, foi verificada uma pequena variação da densidade de corrente com a variação da temperatura (Figura 16), o que indica que a reação nestes materiais é menos sensível ao efeito térmico, e a energia de ativação aparente é justificavelmente baixa. Em termos práticos, é necessário ceder menos energia ao sistema para produzir hidrogênio.

**Tabela 6– Energia de ativação aparente ( $E_a$ ), e coeficiente de determinação do ajuste da energia de ativação ( $R^2$ ) para os cátodos Pd-Cu com diferentes composições**

Cátodo	Cronoamperometrias	
	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
Pd <sub>3</sub> Cu EM	2,3	0,999
PdCu EM	27,0	0,995
PdCu <sub>3</sub> EM	1,2	0,998

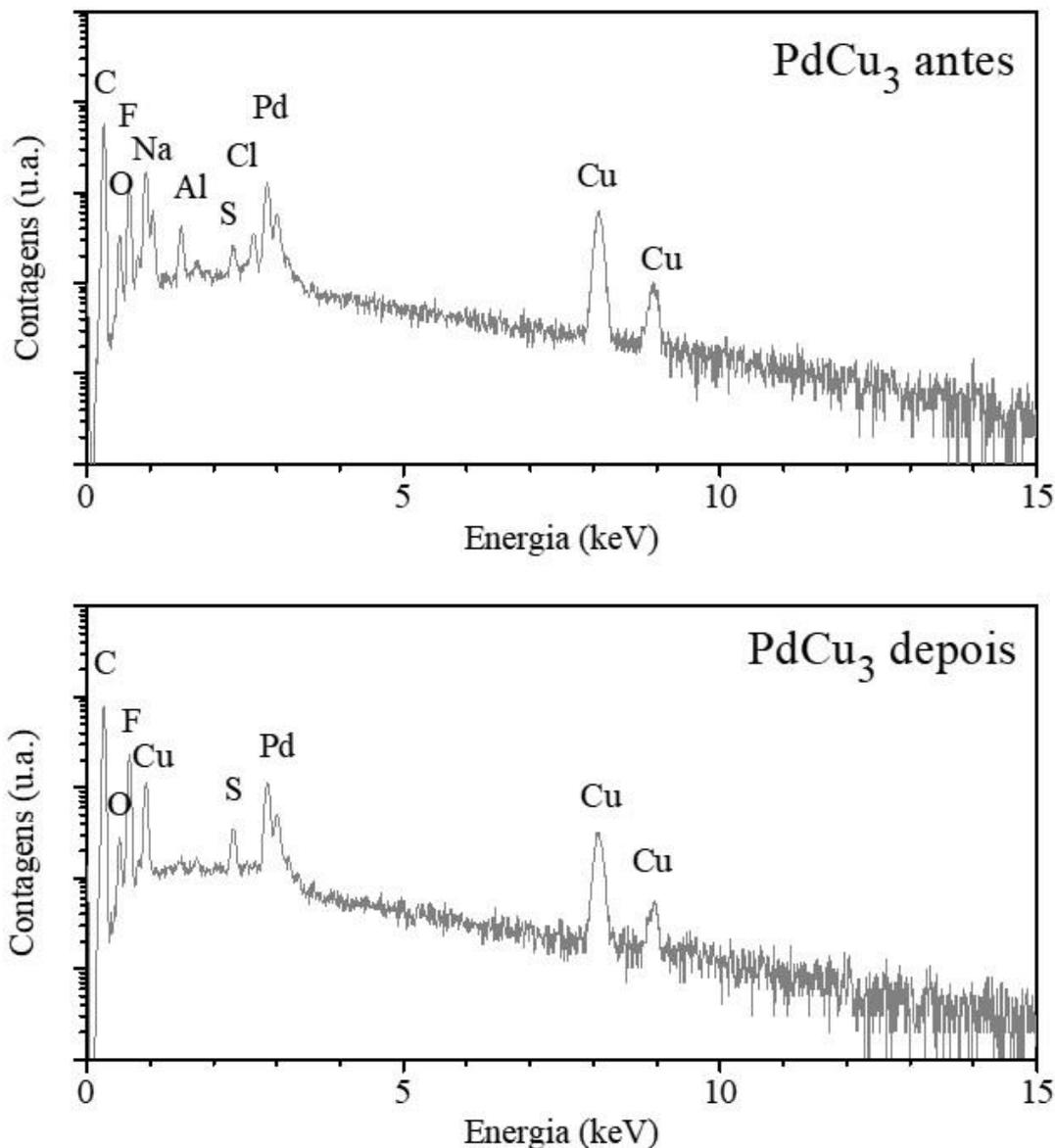
O cátodo PdCu EM, contudo, apresentou uma grande amplitude de densidades de corrente com a temperatura (Figura 16), e conseqüentemente, sua energia de ativação aparente foi uma ordem de magnitude superior à dos demais cátodos (Tabela 5). Isso indica que a reação de produção de hidrogênio neste cátodo é bem mais difícil, e requer muito mais energia para acontecer, que nos cátodos ricos em Pd e Cu.

Assim, embora o cátodo PdCu EM tenha uma maior atividade catalítica intrínseca, indicada por sua maior densidade de corrente de troca, os cátodos Pd<sub>3</sub>Cu EM e PdCu<sub>3</sub> EM parecem oferecer melhor desempenho na produção de hidrogênio, bem como maior economia na energia necessária para a reação.

### 5.3.2 Caracterização dos cátodos Pd-Cu utilizados na reação de produção de hidrogênio

Medidas de MEV e EDS foram realizadas em cátodos Pd-Cu antes e depois das medidas eletroquímicas, em busca de compreender a sua morfologia, bem como

investigar possíveis alterações em sua composição devido à produção de hidrogênio. A Figura 17 mostra dois espectros EDS típicos apresentados por estes cátodos, antes e depois das medidas eletroquímicas.



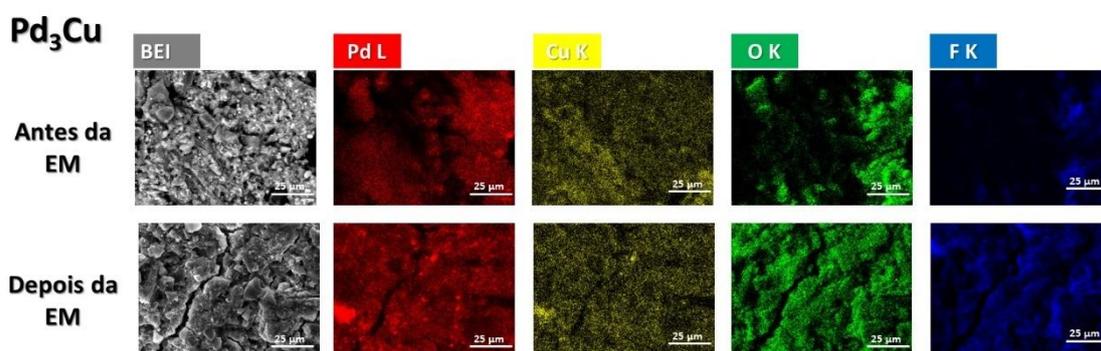
**Figura 17** – Espectros de EDS típicos do cátodo PdCu<sub>3</sub> antes das medidas eletroquímicas (acima), e PdCu<sub>3</sub> depois das medidas eletroquímicas (abaixo), na ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV.

O espectro típico de um cátodo antes do tratamento eletroquímico (Figura 17 a), além dos picos do C, Pd, Cu, O, Cl Al e Na, já encontrados no espectro do catalisador de origem (Figura 9), apresentou picos referentes ao F e S, provavelmente oriundos do

Teflon<sup>®</sup> e do Nafion<sup>®</sup>, presentes no tecido de carbono e na tinta catalítica. Após as medidas eletroquímicas, o espectro EDS típico (Figura 17 b) não apresentou mais os picos de Cl e Na, provavelmente porque estes resquícios da síntese se dissolveram no eletrólito. Além disso, o sinal de S, após as medidas eletroquímicas pode ser referente não apenas às terminações -SO<sub>3</sub>H do Nafion<sup>®</sup> 68, mas também à interação do cátodo com o eletrólito: uma solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

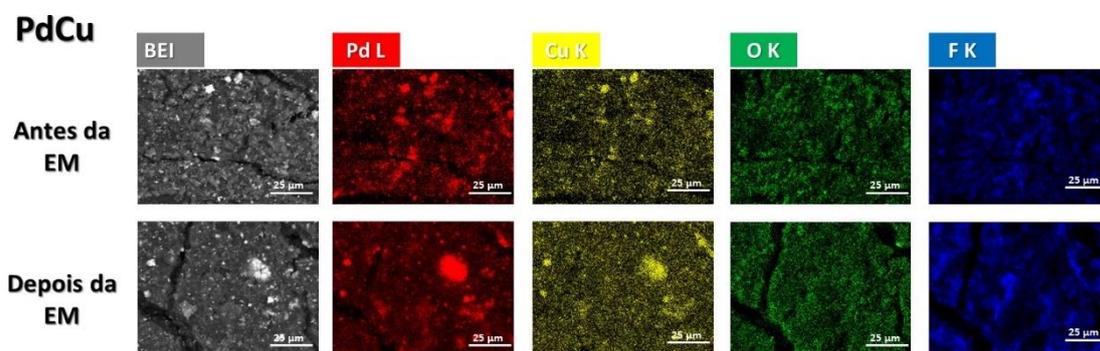
Foi realizado o mapeamento elementar por EDS, dos cátodos Pd<sub>3</sub>Cu, PdCu e PdCu<sub>3</sub> antes e depois das medidas eletroquímicas (Figura 18, Figura 19, e Figura 20, respectivamente). Nas micrografias de antes e depois das medidas eletroquímicas, apresentadas na extrema esquerda das figuras, não foi possível observar grande modificação no aspecto dos cátodos. Todos os cátodos, antes ou depois das medidas, apresentaram o mesmo aspecto morfológico irregular, esperado para um material produzido pela aplicação de tinta catalítica em um tecido de carbono.

O contraste observado nestas micrografias (extrema esquerda da Figura 18, Figura 19, e Figura 20) se deve à diferença de número atômico dos elementos presentes na região varrida. As regiões escuras, nestas imagens, correspondem a regiões ricas em elementos leves provenientes do carbono suporte, do tecido de carbono ou do Nafion<sup>®</sup>, enquanto as regiões claras correspondem às regiões provavelmente ricas em metais. A distribuição composicional também pode ser observada através dos mapas elementares presentes na Figura 18, Figura 19, e Figura 20 (mapas coloridos).

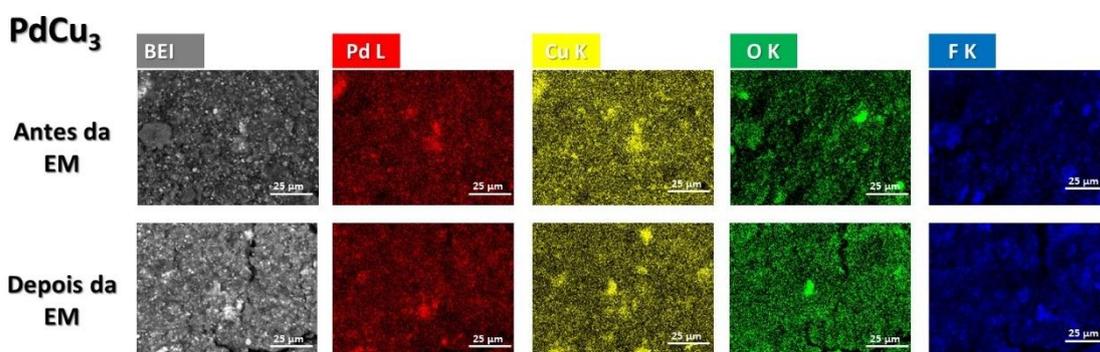


**Figura 18** – Típicos mapas de EDS dos cátodos Pd<sub>3</sub>Cu antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd

(vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV. (Imagem em maior ampliação no ANEXO D).



**Figura 19** – Típicos mapas de EDS dos cátodos PdCu antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd (vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV. (Imagem em maior ampliação no ANEXO E).



**Figura 20** – Típicos mapas de EDS dos cátodos PdCu<sub>3</sub> antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd (vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV. (Imagem em maior ampliação no ANEXO F).

Os mapas elementares de Pd e Cu para os cátodos Pd<sub>3</sub>Cu, PdCu, e PdCu<sub>3</sub>, antes das medidas eletroquímicas (respectivamente Figura 18, Figura 19, e Figura 20, acima) mostraram que Pd e Cu estão bem dispersos na região analisada, e, além disso, estão

razoavelmente coincidentes, corroborando a hipótese da formação de liga, sugerida pelas medidas de XPS dos eletrocatalisadores (Figura 12). Por outro lado, aparentemente há a concordância entre as regiões ricas em O e F, indicando regiões ricas em Nafion<sup>®</sup>, Vulcan<sup>®</sup> e tecido de carbono.

A composição dos cátodos, obtida por EDS, está indicada na Tabela 7. Apesar destes cátodos serem compostos por uma fina camada de tinta catalítica, majoritariamente composta por carbono, recobrando o tecido de carbono, apenas em torno de 60 wt. % da sua composição foi referente carbono. A quantidade de metal nos cátodos foi de aproximadamente um décimo da massa, percentual similar ao encontrado nos eletrocatalisadores. Além disso, é possível perceber que o preparo das tintas catalíticas e seu depósito nos cátodos não alterou, de forma significativa, as razões Pd/Cu presentes nos eletrocatalisadores.

**Tabela 7 – Composição dos cátodos antes (Pd-Cu), e depois (Pd-Cu EM) das medidas eletroquímicas de produção de hidrogênio, obtida por EDS**

Cátodo	Composição por EDS*						
	Composição (wt. %)					Proporção metálica (at. %)	
	C	O	F	S	Metal	Pd	Cu
<b>Pd<sub>3</sub>Cu</b>	44,7	12,8	28,8	1,0	13,1	72	28
<b>Pd<sub>3</sub>Cu EM</b>	57,0	6,8	23,3	0,9	12,0	76	24
<b>PdCu</b>	63,6	4,6	21,6	0,6	9,5	55	45
<b>PdCu EM</b>	65,5	--	23,6	0,8	10,1	51	49
<b>PdCu<sub>3</sub></b>	65,5	4,0	17,1	0,4	13,0	27	73
<b>PdCu<sub>3</sub> EM</b>	63,4	--	25,5	0,7	10,2	36	64

\* Erro estimado em 10 % do valor nominal

O cátodo Pd<sub>3</sub>Cu antes da produção de hidrogênio, era constituído de aproximadamente 45 wt. % de carbono, uma quantidade menor do que a encontrada para

os cátodos com outras composições antes das medidas eletroquímicas. Este cátodo também apresentou um pequeno excesso de flúor, e praticamente o triplo de oxigênio que os cátodos PdCu e PdCu<sub>3</sub>. Este excesso de F e O do Pd<sub>3</sub>Cu antes das medidas eletroquímicas pode estar relacionado a problemas eventualmente ocorridos no preparo do cátodo.

Após as medidas eletroquímicas, foi verificado aumento de F e S nos cátodos PdCu EM e PdCu<sub>3</sub> EM, assim como o aumento de C e diminuição de F e S no Pd<sub>3</sub>Cu EM (Tabela 7). Isso pode indicar a erosão do suporte de carbono dos cátodos PdCu EM e PdCu<sub>3</sub> EM<sup>81</sup>, ou do Nafion<sup>®</sup>, no caso específico do cátodo Pd<sub>3</sub>Cu EM. Esta eventual erosão de parte dos materiais constituintes dos cátodos deveria ser acompanhada pela perda de metais, o que de fato ocorreu. Mas esta redução da quantidade de metais foi desigual: o Cu foi mais sujeito à essa redução que o Pd, em especial nos cátodos Pd<sub>3</sub>Cu e PdCu<sub>3</sub>. A perda de cobre para o eletrólito, durante a produção de hidrogênio, sugere que após as medidas eletroquímicas ocorreu a formação de nanopartículas Pd-Cu enriquecidas em Pd, como já reportado por Jana et al.<sup>45</sup>. Este enriquecimento teria sido mais significativo para o cátodo preparado com catalisador rico em Cu (Tabela 7). A diminuição da quantidade de O, detectada por EDS nos cátodos após a produção de hidrogênio, pode ser tanto relacionada à remoção de gás adsorvido no cátodo, quanto à lixiviação dos óxidos metálicos na superfície das nanopartículas de Pd-Cu.

Depois das medidas eletroquímicas, os mapas composicionais dos cátodos Pd<sub>3</sub>Cu, PdCu e PdCu<sub>3</sub> (Figura 18, Figura 19, e Figura 20, abaixo) continuaram indicando a concordância na localização de Pd e Cu. Além disso, é possível notar que a distribuição de oxigênio, que antes estava fortemente relacionado à posição do flúor, depois das medidas eletroquímicas, também passa a concordar com a distribuição de paládio e cobre. Em algumas regiões dos mapas, porém, também foi possível notar a concordância de Pd e Cu com o F, o que sugere a interação entre os metais das nanopartículas e o Nafion<sup>®</sup>.

Diferente da técnica de EDS, em que um grande volume do material foi analisado, a técnica de XPS permitiu investigar a composição da superfície dos cátodos (Tabela 8). A superfície dos cátodos era formada principalmente por C e F, provenientes do suporte de carbono e Nafion<sup>®</sup>. Esses materiais também podem ter sido a fonte de parte do oxigênio presente na superfície das amostras.

O excesso de flúor e oxigênio no cátodo Pd<sub>3</sub>Cu (Tabela 8), já observado através do EDS (Tabela 7), pode ser explicado, agora com auxílio do XPS, como a presença de uma camada rica em F, muito provavelmente de Nafion<sup>®</sup>, soterrando o carbono suporte e as nanopartículas metálicas Pd<sub>3</sub>Cu. Esse recobrimento pode justificar também a pequena quantidade de metais na superfície do cátodo rico em Pd. A ausência do sinal de Cu na análise de XPS, aliás, pode ser explicada justamente por que as nanopartículas dessa composição eram pobres em Cu, e provavelmente estavam enterradas, tornaram o Cu praticamente indetectável através desta técnica.

**Tabela 8 – Composição da superfície dos cátodos antes (Pd-Cu), e depois (Pd-Cu EM) das medidas eletroquímicas de produção de hidrogênio, obtida por XPS**

Cátodo	Composição por XPS					Proporção metálica (at. %)	
	Composição da Superfície (at. %)					Pd	Cu
	C	O	F	S	Metal		
<b>Pd<sub>3</sub>Cu</b>	34,1	8,9	56,9	0,0	0,1	>80	--
<b>Pd<sub>3</sub>Cu EM</b>	36,0	6,5	57,1	0,0	0,4	75	25
<b>PdCu</b>	57,4	14,4	27,0	0,3	1,0	51	49
<b>PdCu EM</b>	56,1	12,2	30,1	0,5	1,2	58	42
<b>PdCu<sub>3</sub></b>	72,6	5,6	20,8	0,2	0,8	36	64
<b>PdCu<sub>3</sub> EM</b>	65,8	14,8	17,0	0,2	2,2	36	64

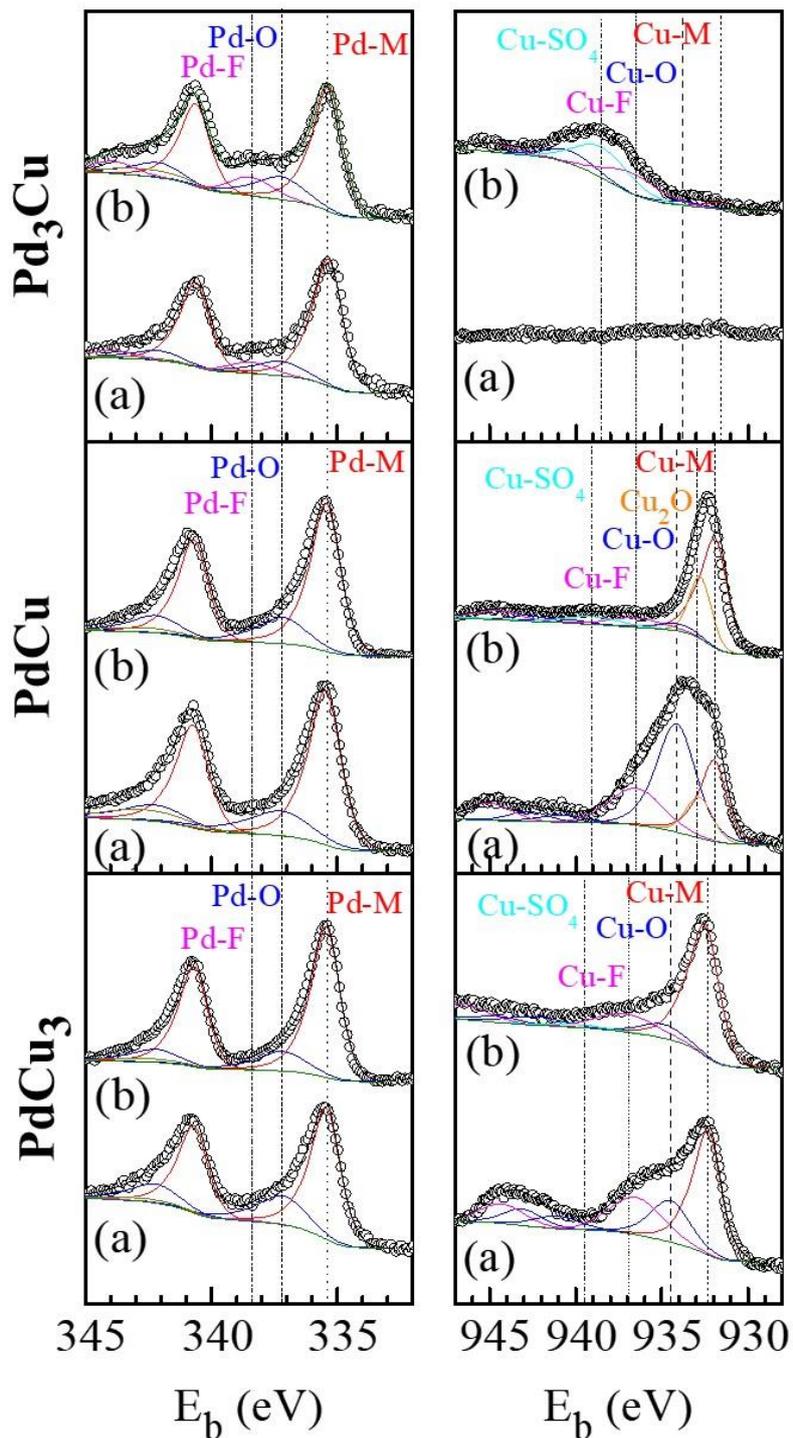
\* Erro estimado em 10 % do valor nominal

É importante notar que a quantidade de metal na superfície de todos os cátodos (Tabela 8), tanto antes quanto depois da reação, foi extremamente pequena: da ordem de 1 at. %. As nanopartículas no cátodo PdCu, apresentaram composição dentro do esperado por EDS e também pelas análises de EDS e XPS do próprio catalisador PdCu/C. Contudo, a composição XPS das nanopartículas PdCu<sub>3</sub> na superfície do cátodo mostraram uma proporção Pd:Cu (1:2), menor do que a encontrada no bulk do cátodo, e no eletrocatalisador, de (1:3). Assim, o preparo da tinta e do eletrodo pode ter produzido uma lixiviação do Cu da superfície destes cátodos.

O aumento da quantidade de metal exposta na superfície após medições eletroquímicas sugere que, para todos os cátodos, as nanopartículas inicialmente estavam parcialmente enterradas sob o suporte de carbono. Com o início da produção de hidrogênio, pequenas bolhas podem ter levado ao processo de corrosão do carbono de suporte, expondo as nanopartículas, assim como o Nafion<sup>®</sup>, ao eletrólito<sup>81</sup>. No entanto, as medidas de XPS não indicam mudanças significativas nas proporções de Pd e Cu na superfície dos cátodos, após as medidas eletroquímicas.

Este resultado aparentemente contradiz a tendência de lixiviação de Cu, sugerida pelas análises de EDX. No entanto, o fato de a composição de EDS e XPS discordar em relação aos cátodos de PdCu<sub>3</sub> antes e depois das medidas eletroquímicas sugere que, antes mesmo da HER, as nanopartículas bimetálicas próximas à superfície já sofreram um processo de perda de cobre e o consequente enriquecimento de Pd. As nanopartículas no interior do cátodo, antes da reação, ainda preservam sua composição inicial. Durante a reação, no entanto, ocorreu a lixiviação progressiva de Cu das nanopartículas no interior do cátodo, formando nanopartículas enriquecidas com Pd. Talvez a lixiviação do Cu tenha ocorrido até a obtenção de nanopartículas com concentração ótima, com uma razão Pd:Cu em torno de (1:2). Este processo de lixiviação de Cu e enriquecimento em Pd não foi observado para os cátodos PdCu. Contudo, talvez possa ser observado, de forma sutil, no cátodo Pd<sub>3</sub>Cu, antes e depois da produção de hidrogênio.

Espectros XPS foram realizados nas regiões Pd 3d e Cu 2p<sub>3/2</sub> dos cátodos Pd-Cu antes e depois das medidas eletroquímicas (Figura 21). Os espectros de XPS foram ajustados de acordo com os componentes químicos (para os ajustes dos cátodos Pd<sub>3</sub>Cu, vide ANEXO G; para os ajustes dos cátodos PdCu vide o ANEXO H; e para os ajustes dos cátodos PdCu<sub>3</sub>, vide o ANEXO I) para extrair as informações apropriadas sobre as mudanças químicas que ocorrem nas proximidades dos átomos de Pd e Cu. Os espectros de Pd 3d, para todos os materiais, não apresentaram alterações assaz significativas, seja em relação às diferentes proporções de Pd e Cu nas suas composições, nem em relação à produção de hidrogênio. Os espectros de Cu 2p<sub>3/2</sub> apresentaram diferenças substanciais, tanto relacionadas à composição, ocasionando deslocamentos nas energias de ligação, quanto às medidas eletroquímicas, provocando alterações na forma dos espectros.



**Figura 21** – Espectros XPS das regiões Pd 3d (à esquerda), e Cu 2p<sub>3/2</sub> (à direita), dos cátodos Pd<sub>3</sub>Cu (acima), PdCu (ao centro), e PdCu<sub>3</sub> (abaixo), antes (a), e depois das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio (b). Os círculos abertos são os dados experimentais. A linha preta é o melhor ajuste utilizando as componentes químicas representadas pelas linhas coloridas.

Os espectros Pd 3d dos cátodos Pd-Cu exibiram as duas componentes químicas já apresentadas nos espectros dos eletrocatalisadores Pd-Cu/C, em torno de 335,4 eV, e em 337,2 eV, correspondentes às ligações Pd-M (M = Pd ou Cu), e Pd-O, respectivamente <sup>10,42,75</sup>. Além disso, para o ajuste destes espectros, foi necessária a introdução de uma componente em torno de 338,4 eV, provavelmente referente à interação Pd-F <sup>91</sup>, entre o Pd das nanopartículas, e o F, presente no Nafion<sup>®</sup>. Esta ligação fluorada foi muito mais intensa nos cátodos ricos em Pd, e pouco significativa nos demais cátodos (Tabela 9).

O preparo dos cátodos, além de promover a formação de ligações com o F, também promoveu a oxidação do Pd. Todos os cátodos apresentaram maiores níveis de oxidação do Pd que seus respectivos catalisadores. As medidas eletroquímicas, aparentemente, promoveram ainda mais a oxidação do Pd nas nanopartículas Pd<sub>3</sub>Cu. A produção de hidrogênio, contudo, não afetou os níveis de Pd oxidado no cátodo PdCu depois das medidas eletroquímicas, e ainda pode ter promovido a lixiviação / redução do Pd-O no cátodo rico em Cu.

Os espectros XPS da região Cu 2p<sub>3/2</sub> dos cátodos são muito mais complexos do que os dos catalisadores. O cátodo PdCu<sub>3</sub>, antes das medidas eletroquímicas, apresentou além das componentes químicas relacionadas ao cobre metálico (932,2 eV) e óxido de cobre II (934,5 eV e seus satélites em 941,1 e 943,1 eV) presentes no espectro XPS do eletrocatalisador (Figura 12), uma componente química adicional, em torno de 936,9 eV com um satélite em torno de 944,7 eV, referente à interação de Cu com F, proveniente de Nafion<sup>®</sup> <sup>45,65,75,76</sup>. A presença desta componente fluorada indica que durante o preparo da tinta catalítica e pintura do eletrodo, ocorreu a interação do F presente na cadeia de Nafion<sup>®</sup> com o cobre das nanopartículas do eletrocatalisador. Essa ligação dos metais com o F ajuda na fixação da nanopartícula <sup>68</sup>, mas eventualmente pode atrapalhar a atividade catalítica do material, por obstruir eventuais sítios ativos. Além disso, o espectro do cátodo não apresentou a componente relacionada à interação Cu-Cl, que estava presente nos espectros dos eletrocatalisadores, mas provavelmente foi removida durante o processo de pintura do eletrodo. Esta componente clorada, aliás, não era esperada, pois nem as medidas de composicionais de EDS nem de XPS indicaram a presença de Cl nos cátodos após as medidas eletroquímicas.

O cátodo PdCu<sub>3</sub>, após as medidas eletroquímicas, apresentou um deslocamento de aproximadamente 0,3 eV para valores menores de energia de ligação, em relação às posições do cátodo antes das medidas eletroquímicas. Esta mudança ocorreu provavelmente devido à lixiviação de Cu durante a produção de hidrogênio, como sugerido pelas medições de EDS, e corroborando a hipótese da formação de nanopartículas de PdCu<sub>3</sub> enriquecidas em paládio. Além disso, o cátodo PdCu<sub>3</sub>, após medidas eletroquímicas, apresentou outra componente química em seu espectro, em torno de 939,5 eV, com um satélite a 947,4 eV, referente à interação do Cu com o ânion sulfato<sup>45,65,75,76</sup>. O sulfato de cobre é um sal solúvel, e esses resíduos encontrados na superfície dos cátodos, por XPS, após medições eletroquímicas indicam não apenas que ocorreu a interação das nanopartículas PdCu<sub>3</sub> com o eletrólito (0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), mas também que provavelmente houve a dissolução de parte do Cu nas nanopartículas por ação do eletrólito.

As componentes dos espectros XPS da região Cu 2p<sub>3/2</sub> dos cátodos PdCu e Pd<sub>3</sub>Cu antes das medidas eletroquímicas apresentaram um deslocamento de aproximadamente 0,4 eV e 0,7 eV, respectivamente, para valores mais baixos de energia de ligação, quando comparados com a posição dos componentes químicos do cátodo PdCu<sub>3</sub> antes das medidas eletroquímicas (Figura 21). Este comportamento já tinha sido observado nos espectros desta mesma região para os eletrocatalisadores (Figura 12). Este deslocamento da energia de ligação para diferentes razões Pd:Cu em ligas bimetálicas de Pd e Cu é um fenômeno bem conhecido e esperado e indica a obtenção de ligas metálicas. Estudos sugerem uma relação linear entre a magnitude das mudanças de energia de ligação em relação ao Cu metálico puro e o aumento da razão Pd:Cu. Este fenômeno está relacionado à transferência de carga entre as espécies de Pd e Cu na formação da liga<sup>31</sup>. Assim, é possível inferir que nem o preparo do cátodo, nem sua aplicação na produção de hidrogênio desfizeram a liga entre Pd e Cu existente nas nanopartículas. A Tabela 9 mostra a contribuição relativa das componentes químicas nos cátodos Pd-Cu, ajustados nos espectros Pd 3d e Cu 2p<sub>3/2</sub> (os resultados completos dos ajustes se encontram nos ANEXO G, ANEXO H e ANEXO I).

A Tabela 9 revela que o processo de preparo da tinta catalítica e pintura do eletrodo, além de promover a formação de ligações Cu-F entre as nanopartículas e o Nafion<sup>®</sup>, também provocou sua oxidação. Porém, essa redução no caráter metálico das

nanopartículas nos cátodos ocorreu de forma diferente para cada eletrocatalisador depositado no tecido de carbono. Tanto o Pd quanto o Cu apresentaram redução de seu caráter metálico no cátodo preparado com o catalisador rico em Cu. Porém, para o cátodo ser preparado com o eletrocatalisador PdCu, o Pd praticamente não foi oxidado, mas o Cu, cujo caráter já era pouco metálico no catalisador, tornou-se ainda mais oxidado, presente tanto na forma de CuO, quanto de Cu<sub>2</sub>O. Essa elevada oxidação do Cu dos cátodos PdCu. Pode ser explicado novamente a partir da diminuição da energia de ligação média das partículas da liga Pd-Cu com o oxigênio. Esta diminuição é promovida, segundo Tang et al <sup>41</sup>, pela interação dos átomos de Pd e Cu na liga Pd-Cu, e é maximizada em uma proporção 1:1 (Pd/Cu) <sup>41</sup>. Assim, para esta composição, a oxidação das nanopartículas seria facilitada. As nanopartículas ricas em Cu, contudo, também segundo Tang et al <sup>41</sup>, apresentariam uma maior energia de ligação média com o oxigênio, o que poderia explicar a baixa oxidação apresentada pelos cátodos PdCu<sup>3</sup>.

**Tabela 9 - Contribuição relativa das componentes químicas para os materiais Pd-Cu obtidas por XPS: eletrocatalisadores (CAT), e cátodos antes, e depois das medidas eletroquímicas de produção de hidrogênio (EM).**

Componente Química	Área (%) da componente química*								
	Pd <sub>3</sub> Cu			PdCu			PdCu <sub>3</sub>		
	CAT	Antes	EM	CAT	antes	EM	CAT	antes	EM
<b>Pd-M</b>	78,4	75,5	67,2	80,8	79,0	77,5	87,6	72,9	81,9
<b>Pd-O</b>	21,6	14,4	18,8	19,2	20,4	22,5	12,4	26,2	18,1
<b>Pd-F</b>	0,0	10,1	14,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,9	0,0
<b>Cu-M</b>	56,9		4,2	33,6	18,4	43,8	70,8	35,9	51,4
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	0,0		0,0	0,0	10,0	22,0	0,0	0,0	0,0
<b>CuO</b>	30,4	*8	19,8	48,8	46,5	10,9	24,9	32,3	18,9
<b>CuCl<sub>2</sub></b>	12,7		0,0	17,6	0,0	0,0	4,3	0,0	0,0
<b>CuF<sub>2</sub></b>	0,0		36,1	0,0	25,1	15,0	0,0	31,9	26,1
<b>CuSO<sub>4</sub></b>	0,0		39,9	0,0	0,0	8,3	0,0	0,0	3,6

\* Erro estimado em 10 % do valor nominal

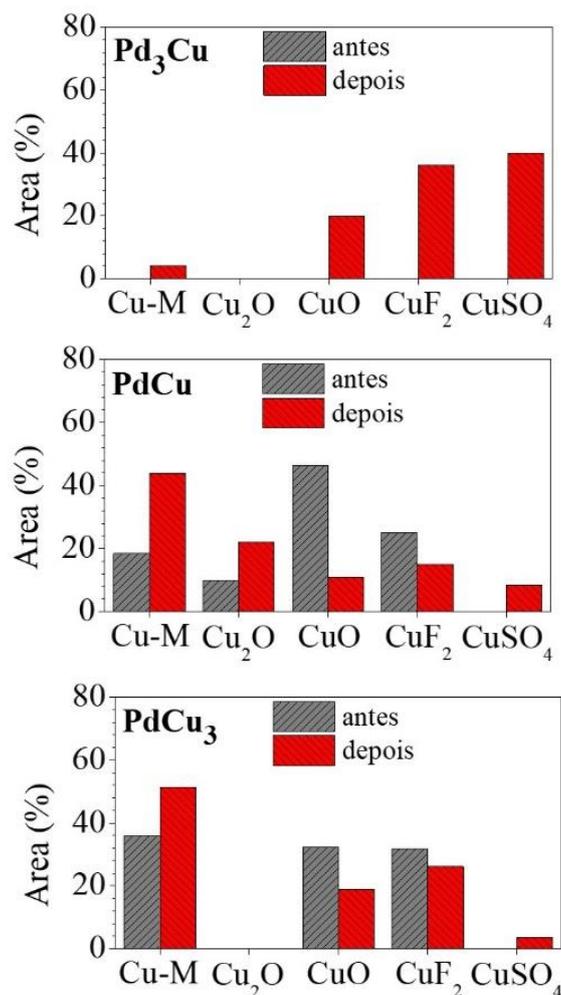
\*\*A estatística de espectros da região Cu 2p<sub>3/2</sub> desta amostra foi muito baixa, não sendo possível o ajuste de componentes

O efeito da diferença na composição e da reação de evolução do hidrogênio na superfície dos cátodos Pd-Cu foi mais evidenciado através das análises dos espectros de

Cu  $2p_{3/2}$ . Assim, foi preparado um gráfico de barras que mostra a área percentual dos componentes químicos da região Cu  $2p_{3/2}$  de todos os cátodos Pd-Cu, antes e depois da aplicação em HER (Figura 22).

Em geral, as medidas eletroquímicas para a reação de evolução de hidrogênio aumentaram o caráter metálico do Cu das nanopartículas nos cátodos e reduziram a proporção de CuO e Cu-F. O cátodo PdCu<sub>3</sub> EM apresentou aumento no caráter metálico, redução no CuO e uma sutil redução no CuF<sub>2</sub>. Enquanto a redução da ligação Cu-F pode estar relacionada à cavitação e quebra das ligações fixadoras no Nafion<sup>®</sup> devido à produção de H<sub>2</sub>, a redução do óxido pode estar relacionada à lixiviação do óxido de cobre II, conforme indicado pela análise de EDS (Tabela 7). Essa remoção da camada de óxido pode ter levado à produção de nanopartículas de PdCu<sub>3</sub> enriquecidas em Pd. Conforme proposto por Jana et al.<sup>45</sup> esta lixiviação de Cu permitiria a redução do número de coordenação de Pd, facilitando, assim, a adsorção de H<sup>+</sup>. Além disso, a dissolução do Cu pode ter aumentado a área ativa das nanopartículas, fazendo crescer a atividade catalítica aparente. A produção de hidrogênio também aumentou o caráter metálico do Pd neste cátodo.

O aumento no caráter metálico do Cu após a HER foi mais significativo para o cátodo PdCu EM. Houve uma redução significativa da componente química relacionada ao CuO. Provavelmente, neste caso, não ocorreu a lixiviação do óxido de cobre II, mas redução química deste óxido, visto que as medidas de EDS (Tabela 7) não indicaram a perda significativa de Cu deste cátodo após as medidas eletroquímicas. Além disso, apesar da redução significativa do CuO, a componente relacionada ao Cu<sub>2</sub>O aumentou após HER, sugerindo a estabilidade deste óxido durante a reação. Ao contrário do cátodo PdCu<sub>3</sub> EM a reação de evolução do hidrogênio não aumentou o caráter metálico do Pd no cátodo PdCu EM: O componente Pd-M ficou estável ou reduziu sua área relativa após a reação, em comparação com a análise do cátodo PdCu antes das medidas eletroquímicas.



**Figura 22** – Gráfico de barras das áreas (at.%) das componentes químicas da região Cu 2p<sub>3/2</sub> dos cátodos Pd<sub>3</sub>Cu (acima); PdCu (centro); e PdCu<sub>3</sub> (abaixo): [////] cátodos antes , e [■] cátodos depois das análises eletroquímicas.

Como indicado na Tabela 9, não é possível fazer qualquer inferência sobre as componentes químicas do Cu na superfície do cátodo Pd<sub>3</sub>Cu antes da reação de evolução de hidrogênio. Contudo é possível fazê-la após: O cátodo Pd<sub>3</sub>Cu EM apresentou muito pouco cobre na forma metálica, se comparado com os cátodos das outras composições. A proporção de cobre oxidado geralmente reduziu após a eletrólise, mas o Pd<sub>3</sub>Cu EM apresentou uma quantidade significativa dessa componente. Além disso, este cátodo apresentou elevados percentuais de Cu-F e CuSO<sub>4</sub>. A grande quantidade de ligações fluoradas também estavam presentes no espectro do Pd 3d, e indicam que o Nafion<sup>®</sup> também interagiu de forma significativa com o Cu. Já a presença significativa de sulfato de cobre indica que ocorreu lixiviação de parte do Cu presente nas nanopartículas, corroborando o resultado sugerido por EDS (Tabela 7).

O cátodo Pd<sub>3</sub>Cu EM foi preparado com um catalisador rico em Pd. Os átomos de Cu presentes na superfície das nanopartículas, que não estava comprometido com ligações flúor, ficaram sujeitos à lixiviação. Isso pode ter causado a redução do número de coordenação dos átomos de Pd, e facilitando a etapa de adsorção do próton no sítio catalítico (Reação 14). Além disso, assim como no cátodo rico em Cu, essa lixiviação pode ter provocado o aumento da área ativa das nanopartículas, aumentando a catálise aparente.

O cátodo Pd<sub>3</sub>Cu EM apresentou uma baixa densidade de corrente de troca, o que indica uma menor atividade catalítica para a reação de produção de hidrogênio. Porém, este também apresentou elevadas densidades de corrente, e uma baixa energia de ativação aparente. As medidas de EDS e XPS indicam uma moderada lixiviação do Cu nas nanopartículas Pd<sub>3</sub>Cu, causando um moderado enriquecimento destas em Pd após a produção de hidrogênio. Essa lixiviação pode ter favorecido a adsorção do próton, mas os elevados percentuais de átomos de Pd e Cu no estado oxidado nesta composição podem ter comprometido a atividade na reação.

O cátodo PdCu EM apresentou maior densidade de corrente de troca para HER, o que indica que este eletrocatalisador possui maior catálise real para a reação. No entanto, medidas de XPS e EDS sugerem que não ocorreu significativa lixiviação de Cu, nem aumento da área ativa das nanopartículas, nem diminuição do número de coordenação de Pd, o que poderia facilitar a adsorção de Cu e promover o crescimento na catálise aparente. Este fato pode explicar a alta energia de ativação aparente deste cátodo na HER. Além disso, a estabilidade do Cu<sub>2</sub>O possivelmente prejudicou a reação, atrapalhando a transferência de carga e dificultando a adsorção de H<sup>+</sup>, que ocorre principalmente nos sítios metálicos das nanopartículas.

O cátodo PdCu<sub>3</sub> EM, apresentou uma densidade de corrente de troca intermediária entre as composições estudadas. Este valor intermediário indica baixa atividade catalítica real, no entanto, este cátodo apresentou energia de ativação aparente para a reação de evolução de hidrogênio menor do que o cátodo Pd<sub>3</sub>Cu EM, e muito menor que para o cátodo PdCu. Esta baixa energia de ativação indica um menor gasto de energia necessária para a produção de hidrogênio. As análises de EDS sugeriram que durante a reação ocorreu a lixiviação do cobre, que é reforçada pela redução do CuO, indicada pela análise de XPS. Essa lixiviação do Cu pode ter causado um aumento na área ativa disponível para

a reação e uma redução no número de coordenação do Pd, auxiliando na adsorção de prótons. Este aumento na área ativa pode ser a chave para a baixa energia de ativação aparente, uma vez que a catálise real permaneceu constante, mas a área disponível para a reação pode ter aumentado devido à lixiviação dos átomos de cobre na superfície das nanopartículas. É importante ressaltar, mais uma vez, que o eletrocatalisador utilizado na produção deste cátodo é rico em cobre, permitindo uma economia significativa de Pd na sua síntese.

Assim, embora o eletrocatalisador PdCu apresente melhor atividade para HER, e o eletrocatalisador Pd<sub>3</sub>Cu apresentar maiores densidades de corrente na produção de hidrogênio, o eletrocatalisador PdCu<sub>3</sub> parece oferecer melhor desempenho na produção de hidrogênio e maior economia na energia necessária para a reação. Além disso, esse eletro catalisador rico em cobre é mais barato e seu uso possibilita a economia de escassas reservas de Pd.

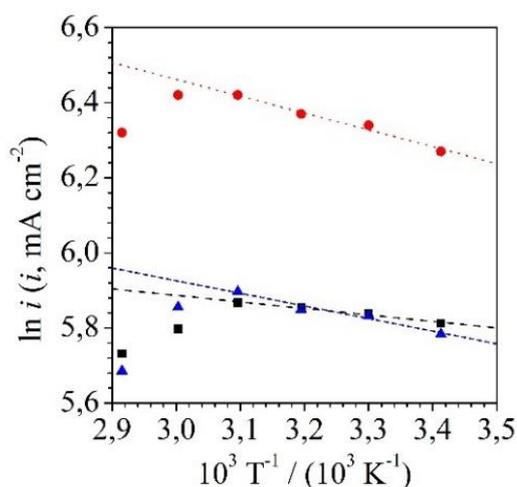
*Por este motivo, este eletrocatalisador rico em Cu foi escolhido para a investigação do efeito de diferentes tratamentos térmicos realizados em cátodos preparados com PdCu<sub>3</sub>/C e sua posterior atividade na reação de evolução de hidrogênio.*

## 6. RESULTADOS II: EFEITOS DO TRATAMENTO TÉRMICO NA ATIVIDADE DO ELETROCATALISADOR PdCu<sub>3</sub> NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO <sup>46,\*</sup>

Cátodos preparados com o eletrocatalisador rico em cobre foram submetidos em tratamentos térmicos distintos, e então aplicados na reação de evolução de hidrogênio <sup>46</sup>. Os resultados mais relevantes desta investigação serão apresentados neste capítulo.

### 6.1 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

A atividade dos cátodos PdCu<sub>3</sub> foi inicialmente verificada por meio de ensaios cronoamperométricos sob potencial constante ( $E = -2$  V vs. ECS, ou seja,  $-1,732$  V vs. ERH) em diferentes temperaturas (293 a 343 K). Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas para os cátodos as-prep, AT e VT estão disponíveis no ANEXO J, ANEXO K, e ANEXO L, respectivamente. Foi observado que o tratamento térmico afetou as densidades de corrente dos cátodos a 293 K:  $334 \pm 5$  mA cm<sup>-2</sup> para o cátodo que não passou por tratamento (as-prep),  $529 \pm 10$  mA cm<sup>-2</sup> para o tratado em ar (AT), e  $325 \pm 20$  mA cm<sup>-2</sup> para o tratado a vácuo (VT). Com o aumento da temperatura, ocorreu um pequeno aumento na densidade de corrente média para todos os cátodos de PdCu<sub>3</sub> até cerca de 323 K (Figura 23), seguido de uma diminuição nas temperaturas mais altas, indicando sua desativação.

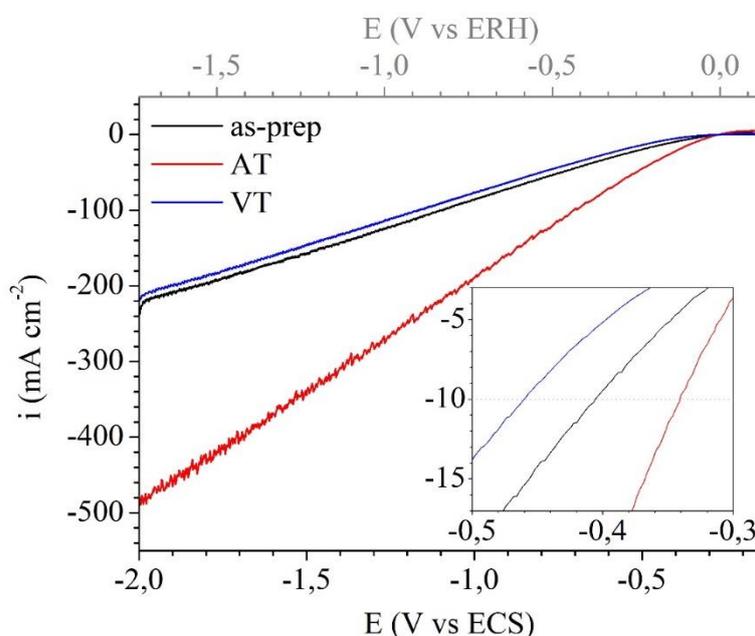


**Figura 23** - Gráficos de Arrhenius para a HER nos cátodos PdCu<sub>3</sub> as prep (■), PdCu<sub>3</sub> AT (●), e PdCu<sub>3</sub> VT (▲).  $E = -2$  V vs ECS ( $-1,732$  V vs. ERH).

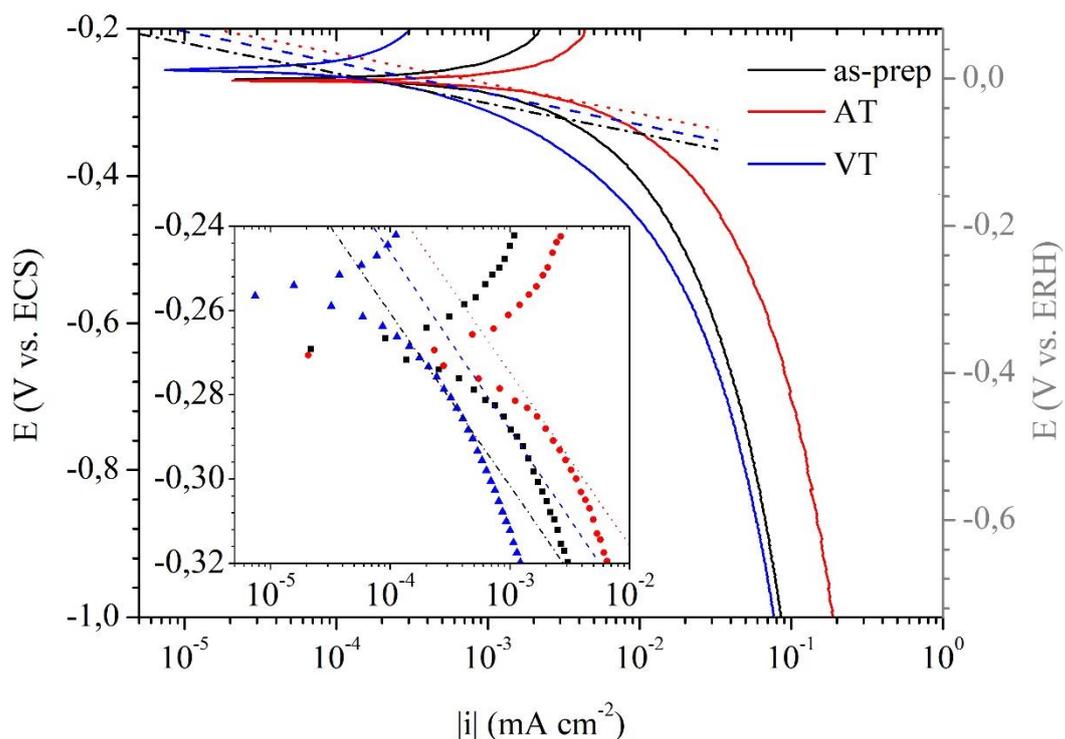
\* Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados previamente em *Appl. Surf. Sci.* **568**, 150943 (2021).

A ocorrência de desativação do cátodo durante a reação em temperaturas mais elevadas já foi relatada na literatura <sup>15</sup>. Este fenômeno pode estar associado ao bloqueio dos sítios ativos por nanobolhas de hidrogênio. Devido à forte interação de adsorção entre as moléculas de hidrogênio e a superfície do eletrocatalisador, principalmente com o carbono de suporte, os sítios catalíticos podem ser ocupados por bolhas de H<sub>2</sub> de dimensões nanométricas, tornando-se indisponíveis para a chegada de H<sup>+</sup>, e, conseqüentemente, diminuindo a densidade de corrente <sup>15,87,88</sup>. O aumento da temperatura apenas torna essa adsorção das moléculas de hidrogênio na superfície ainda mais intensa <sup>88</sup>. O cátodo PdCu<sub>3</sub> as-prep apresenta menor energia de ativação aparente (Tabela 10), enquanto o PdCu<sub>3</sub> AT demonstra maior energia de ativação para HER. No entanto, esses valores de  $E_a$  encontrados para os cátodos PdCu<sub>3</sub> são significativamente menores do que aqueles relatados na literatura para sistemas semelhantes <sup>3,63,89,90,92</sup>.

A atividade e o mecanismo da reação de evolução do hidrogênio também foram avaliados por experimentos de voltametria linear (Figura 24), através da análise de Tafel (Figura 25). Os cátodos apresentam comportamentos bastante distintos nos voltamogramas lineares, sugerindo uma forte influência dos tratamentos térmicos nas propriedades eletroquímicas do sistema.



**Figura 24** – Voltametrias lineares com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , para a reação de produção de hidrogênio em solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  e cátodos PdCu<sub>3</sub> as-prep (—), PdCu<sub>3</sub> AT (—), e PdCu<sub>3</sub> VT (—).



**Figura 25** - Diagrama de Tafel para a reação de produção de hidrogênio em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e cátodos PdCu<sub>3</sub> as-prep (—), PdCu<sub>3</sub> AT (—), e PdCu<sub>3</sub> VT (—).

**Tabela 10** - Parâmetros eletroquímicos e cinéticos da reação de evolução de hidrogênio para os cátodos PdCu<sub>3</sub> as-prep, PdCu<sub>3</sub> AT e PdCu<sub>3</sub> VT em 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cátodos PdCu <sub>3</sub>	Cronoamperometrias		Voltametria Linear				
	<i>E<sub>a</sub></i> (kJ mol <sup>-1</sup> )	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>E<sub>eq</sub></i> (mV) vs ECS	<i>E<sub>eq</sub></i> (mV) vs. ERH	<i>i<sub>o</sub></i> (μA cm <sup>-2</sup> )	<i>b<sub>c</sub></i> (mV dec <sup>-1</sup> )	<i>η</i> <sub>10</sub> (mV)
as-prep	1,4	0,968	- 268	0	317	- 42	-136
AT	3,7	0,984	- 271	+ 3	810	- 41	-70
VT	2,8	0,954	- 256	+ 12	77	- 41	-203

Os sistemas PdCu<sub>3</sub> as-prep e PdCu<sub>3</sub> VT apresentam densidades de corrente semelhantes com valores mais baixos do que os obtidos para o cátodo PdCu<sub>3</sub> AT em sobrepotenciais catódicos elevados. Porém, para valores de potencial próximos ao equilíbrio, o sistema não tratado se comportou de forma semelhante aos que foram submetidos a tratamento térmico no ar. Nestes pequenos sobrepotenciais, a corrente do cátodo tratado a vácuo foi inferior à dos demais, indicando atividade catalítica inferior. Parâmetros cinéticos e eletroquímicos, como a densidade da corrente de troca ( $i_0$ ), o potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ), o sobrepotencial em que ocorre a densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> em módulo ( $\eta_{10}$ ), e o parâmetro de Tafel catódico ( $b_c$ ), foram obtidos por meio da análise de Tafel, e estão apresentados na Tabela 10.

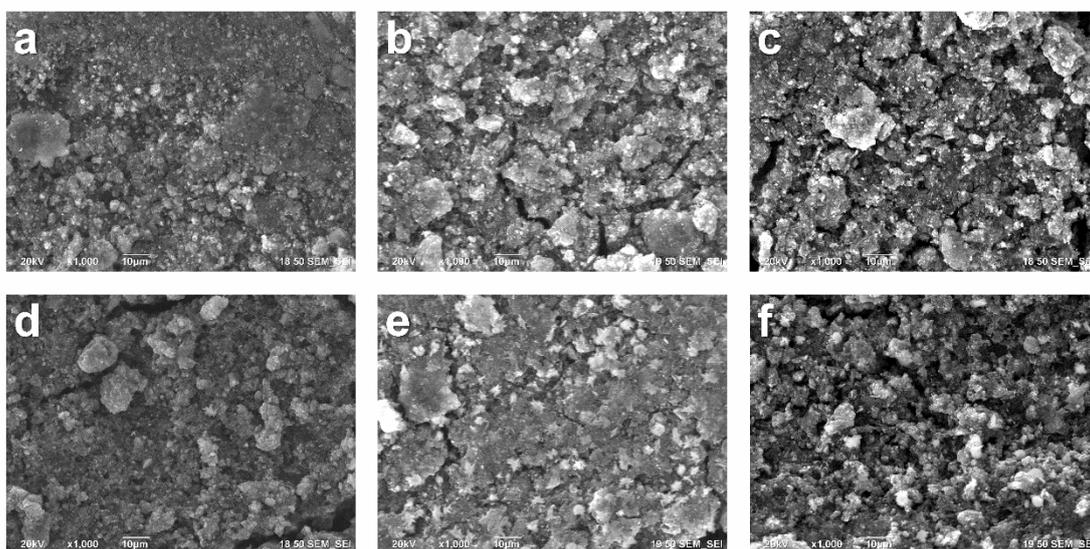
Conforme observado na Tabela 10, o sobrepotencial necessário para a obtenção de 10 mA cm<sup>-2</sup> de densidade de corrente, em módulo, para a reação ( $\eta_{10}$ ), que também é um indicativo de atividade catalítica, é menor para o cátodo tratado em ar e maior para o cátodo tratado em vácuo, indicando que o primeiro é mais ativo na reação. Além disso, a densidade da corrente de troca para HER é maior para o cátodo tratado em ar, que é mais do que duas vezes o valor  $i_0$  para o cátodo as-prep, e mais de dez vezes maior do que a do cátodo tratado em vácuo. Além disso, este  $i_0$  é maior do que o encontrado na literatura para sistemas equivalentes<sup>45</sup>. A densidade de corrente de troca é um importante indicador da atividade catalítica de um cátodo em uma reação eletroquímica, estando associada à eletrocatalise real das nanopartículas durante o processo de transferência de carga do eletrocatalisador<sup>3,19,93</sup>. Assim, a densidade de corrente de troca possibilita comparar o efeito dos tratamentos térmicos, ordenando-os conforme a sua atividade catalítica para a reação, tal que VT < as-prep < AT, e esta ordem é corroborada pelas maiores densidades de corrente obtidas pelo cátodo PdCu<sub>3</sub> AT nas cronoamperometrias em diferentes temperaturas. Tais resultados podem estar associados a uma transferência de carga mais fácil na superfície<sup>92,94</sup> das nanopartículas no cátodo tratado no ar, em detrimento do tratado a vácuo. A explicação para esses comportamentos será avaliada por uma investigação mais aprofundada do ambiente químico da superfície desses cátodos.

Além disso, as análises de Tafel indicaram a presença de uma região de Tafel em baixo sobrepotencial, com um parâmetro de Tafel catódico ( $b_c$ ) em torno de - 40 mV dec<sup>-1</sup> para todos os cátodos PdCu<sub>3</sub>. O parâmetro de Tafel catódico carrega informações importantes sobre a cinética da reação de evolução de hidrogênio e pode indicar o

mecanismo de reação<sup>53,59,61,62</sup>. O valor de  $b_c \sim -40 \text{ mV dec}^{-1}$  indica que a reação, para estes cátodos, ocorre através do mecanismo de Volmer Heyrovsky, no qual uma transferência de carga e adsorção de  $\text{H}^+$  ocorre na etapa rápida de Volmer (Reação 14). Uma segunda transferência de carga segue a dessorção lenta de  $\text{H}_2$  na etapa de Heyrovsky (Reação 15)<sup>3,45,56,59,64</sup>. Assim, o mesmo valor de  $b_c$  medido para todos os cátodos  $\text{PdCu}_3$  sugere que os tratamentos térmicos não afetam o mecanismo de reação.

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CÁTODOS $\text{PdCu}_3$

A morfologia e a composição química dos cátodos de  $\text{PdCu}_3$  antes e depois das medições eletroquímicas foram investigadas por MEV/EDS. A Figura 26, abaixo, mostra micrografias típicas dos cátodos antes e depois das medições eletroquímicas. O contraste observado nessas micrografias vem da diferença no número atômico médio dos elementos na região digitalizada. Assim, as regiões mais escuras indicam a presença de elementos mais leves (Vulcan<sup>®</sup>, tecido de carbono e Nafion<sup>®</sup>) em oposição às regiões mais claras (ricas em metais).

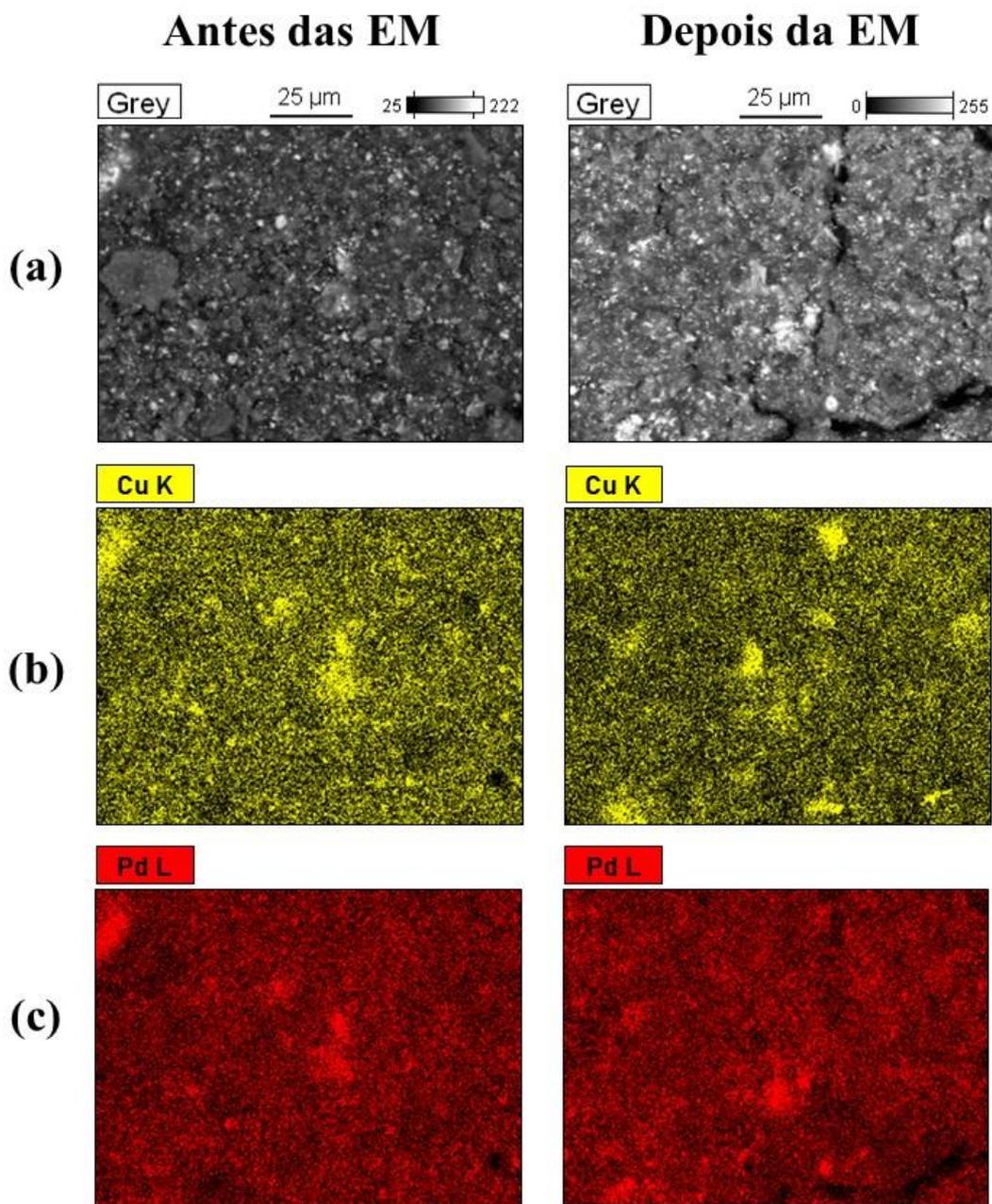


**Figura 26** - Micrografias MEV, usando o sinal de elétrons retroespalhados, dos cátodos  $\text{PdCu}_3$  as-prep (a),  $\text{PdCu}_3$  AT (b),  $\text{PdCu}_3$  VT (c) antes, e  $\text{PdCu}_3$  as-prep EM (d),  $\text{PdCu}_3$  AT EM (e), e  $\text{PdCu}_3$  VT EM (f), depois das medidas eletroquímicas, (ampliação x1000).

Todas as micrografias exibem a mesma morfologia irregular, esperada de uma tinta catalítica depositada em um tecido de carbono. Para todas as amostras, não foi possível encontrar mudanças significativas entre as imagens dos cátodos puros (Figura 26 a) e aquelas submetidas a tratamentos térmicos no ar (Figura 26 b) ou no vácuo (Figura 26 c). Da mesma forma, nenhuma alteração considerável na morfologia foi induzida devido às medidas eletroquímicas (Figura 26 d, e, f).

A Figura 27 apresenta uma micrografia do PdCu<sub>3</sub> as-prep (Figura 27 a, à esquerda), e mapas EDS de distribuição elementar de Cu e Pd (Figura 27 b e c, à esquerda) obtidos na mesma região de amostra. A ocorrência de Pd e Cu em áreas idênticas dos mapas elementares sugere a formação da liga <sup>31</sup>. O percentual, em massa, de metais no cátodo as-prep, antes das medidas eletroquímicas, foi de  $13,0 \pm 4,9$  % em peso, e a razão atômica Pd/Cu foi ao redor de 0,34, o que indica que a preparação do cátodo não afetou significativamente a composição da liga (Tabela 11).

Além disso, a Figura 27 a (à direita) mostra uma micrografia representativa do cátodo PdCu<sub>3</sub> as-prep após as medidas eletroquímicas. Novamente, os mapas de distribuição de Cu e Pd (Figura 27 b e c, à direita) são muito semelhantes àqueles coletados antes das medidas de produção de hidrogênio. O percentual, em massa, de metais no cátodo foi de  $10,2 \pm 4,5$  % em peso, indicando que ele não foi significativamente afetado pelas análises eletroquímicas. No entanto, a razão atômica média Pd/Cu para este cátodo após as medidas eletroquímicas foi em torno de 0,56, ou seja, as medições eletroquímicas parecem ter proporcionado a perda de átomos de Cu do cátodo (Tabela 11). Na verdade, Jana et al. <sup>45</sup> observaram um efeito semelhante como um indicativo de dissolução de Cu e a formação de uma liga PdCu<sub>3-x</sub>. Segundo esses autores, essa dissolução seletiva permitiu a formação de um eletrocatalisador altamente ativo e durável devido à formação de defeitos estruturais relacionados às vacâncias de Cu adjacentes aos átomos de Pd. Estes sítios com baixo número de coordenação podem ser responsáveis pelo aumento da atividade catalítica de HER <sup>45</sup>. O aumento da razão Pd:Cu após as medidas eletroquímicas também foi observado para os cátodos PdCu<sub>3</sub> AT e PdCu<sub>3</sub> VT, embora seja mais sutil para o cátodo tratado com ar. A Tabela 11 compara a composição total dos cátodos, obtida por EDS, com a composição da apenas da sua superfície, fornecida por XPS, antes e depois das medições eletroquímicas.



**Figura 27** - Micrografias usando o sinal de elétrons retroespalhados (a), e mapas de distribuição elemental para Cu (b), e Pd (c), obtidos a partir do cátodo PdCu<sub>3</sub> as-prep antes (à direita), e PdCu<sub>3</sub> as-prep depois das medidas eletroquímicas (à esquerda).

**Tabela 11 - Composição do Bulk e da superfície dos cátodos PdCu<sub>3</sub> antes e depois das medidas eletroquímica (EM), obtidas através de EDS e XPS, respectivamente**

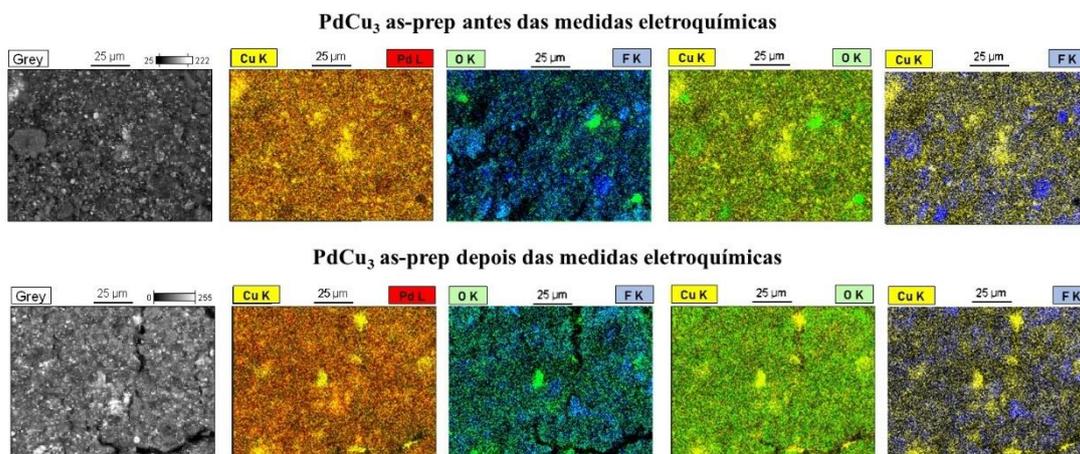
Cátodos PdCu <sub>3</sub>	Método de obtenção													
	EDS							XPS						
	Composição (wt. %) *					Composição da carga metálica (at. %)		Composição da Superfície (at. %) *					Composição da carga metálica (at. %)	
	C	O	F	S	Metal	Pd	Cu	C	O	F	S	Metal	Pd	Cu
as-prep	65,5	4,0	17,1	0,4	13,0	27,0	73,0	71,9	5,5	21,7	0,1	0,9	35,6	64,4
as-prep EM	63,4	--	25,5	0,7	10,2	36,0	64,0	65,8	14,8	16,9	0,0	2,2	35,5	64,5
AT	66,0	4,3	20,0	0,4	9,3	25,0	75,0	68,3	6,8	24,0	0,1	0,9	34,1	65,9
ATEM	59,1	6,6	19,0	1,2	12,2	29,0	71,0	65,1	13,5	17,9	0,0	3,5	34,4	65,6
VT	66,9	4,5	19,0	0,4	10,2	24,0	76,0	70,4	5,0	23,5	0,2	1,0	34,3	65,7
VT EM	64,2	4,6	23,3	1,1	6,8	34,0	66,0	64,2	14,2	18,8	0,0	2,8	37,6	62,4

\* Erro estimado em 10 % do valor nominal

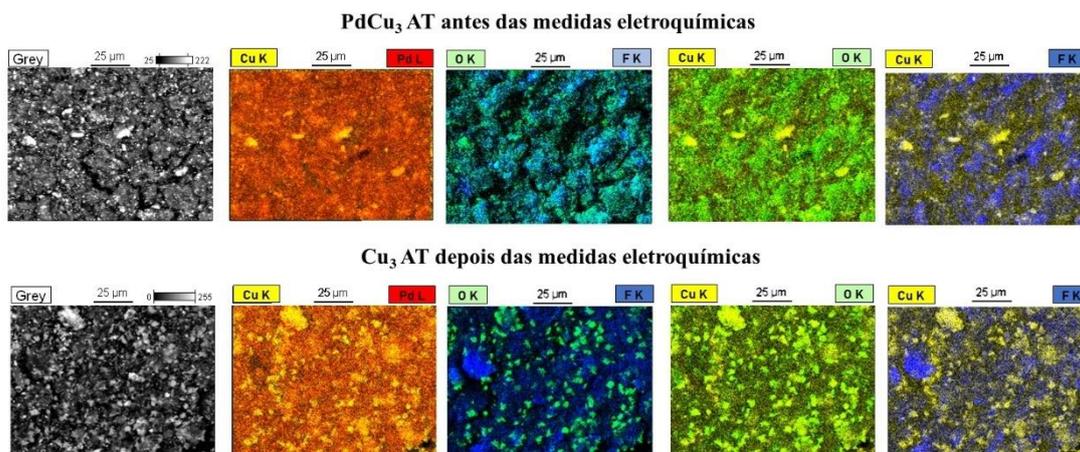
A análise de EDS sonda mais profundamente o cátodo, que consiste em um tecido de carbono revestido pela tinta catalítica. Conforme explicado acima, esta tinta é uma mistura de nanopartículas suportadas em Vulcan<sup>®</sup> e Nafion<sup>®</sup>. A Tabela 11 (EDS) mostra que os cátodos são compostos majoritariamente de C, com sinais de O, F e S, procedentes do Nafion<sup>®</sup>. O percentual de metais encontrado por EDS nos cátodos foi de cerca de 10 % em peso, conforme esperado a partir da síntese.

O aumento na concentração de F e S, e a ligeira redução na contribuição do metal após medidas eletroquímicas sugerem a corrosão do carbono suporte, bem como a perda de metais para o eletrólito <sup>81</sup>. Esta redução do percentual de metais após a produção de hidrogênio foi mais evidente para o cobre. De fato, a razão Pd/Cu aumentou após medidas eletroquímicas, sugerindo uma perda de cobre para o eletrólito durante a produção de H<sub>2</sub>, o que significa que nanopartículas de PdCu<sub>3</sub> ricas em Pd foram formadas após o EM <sup>45</sup>.

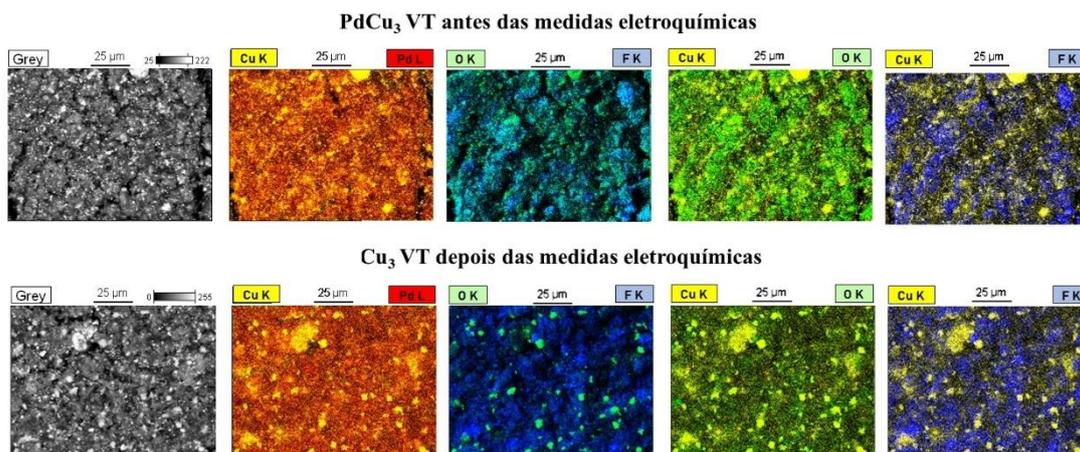
As sobreposições de mapas de distribuição elementar para todos os cátodos PdCu<sub>3</sub> as-prep, AT e VT antes e depois das medidas eletroquímicas são mostradas nas Figura 28, Figura 29, e Figura 30, respectivamente. Os resultados mostram que os sinais flúor e oxigênio se sobrepõem em toda a imagem antes das medições eletroquímicas. Após as medições eletroquímicas, é possível observar que regiões ricas em O e Cu coincidem, e o sinal F se sobrepõe ao sinal de carbono, indicando a oxidação das nanopartículas e a quebra das ligações Cu-F.



**Figura 28** - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elementar de PdCu<sub>3</sub> as-prep antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo). (Em maior ampliação no ANEXO M).



**Figura 29** - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elementar de PdCu<sub>3</sub> AT antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo). (Em maior ampliação no ANEXO N).



**Figura 30** - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elementar de PdCu<sub>3</sub> VT antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo). (Em maior ampliação no ANEXO O)

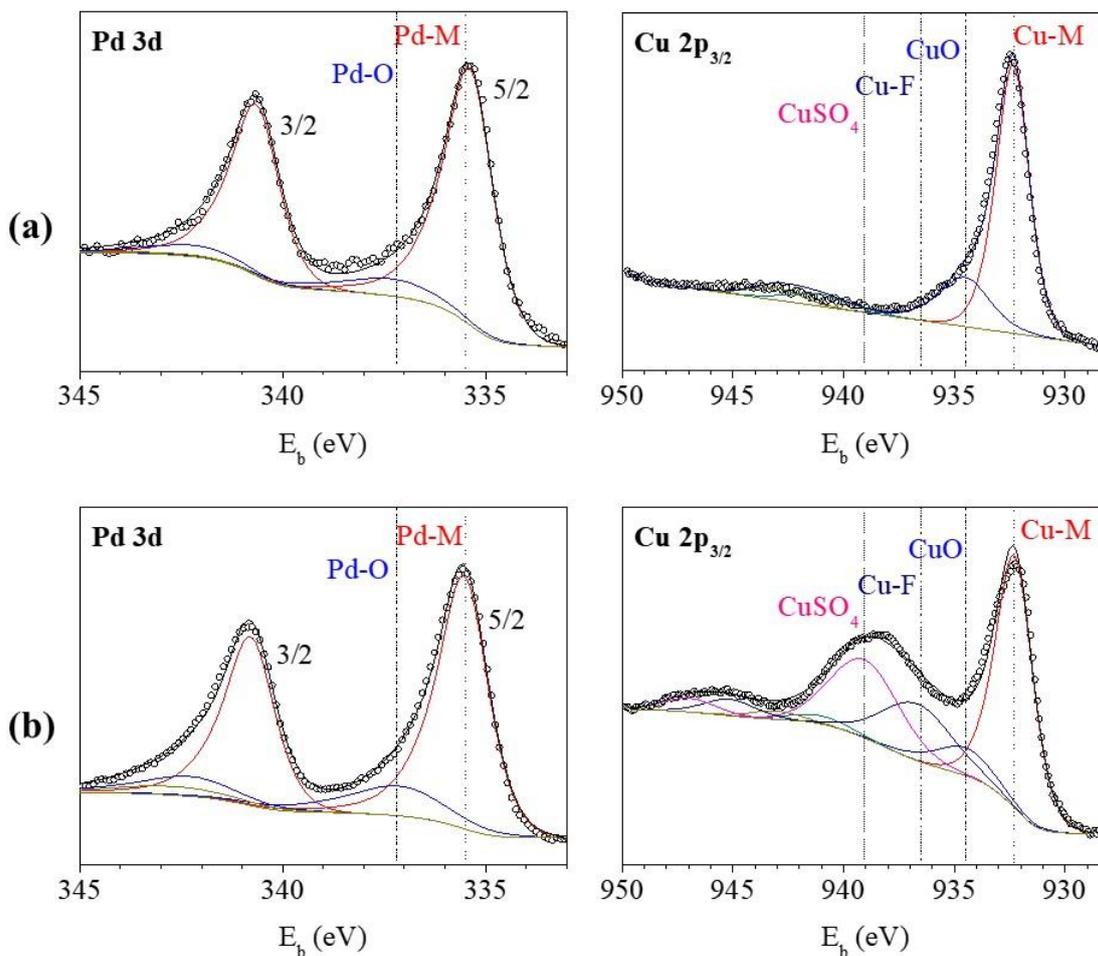
Ao contrário do EDS, o XPS fornece a composição da superfície dos cátodos (Tabela 11). A presença de grande quantidade de C e F, e traços de S, indica não só a presença do carbono suporte Vulcan<sup>®</sup>, mas também de Nafion<sup>®</sup> na superfície do cátodo. O sinal de oxigênio pode ser devido à exposição ao ar e à presença de grupos oxidados de Vulcan<sup>®</sup> e Nafion<sup>®</sup>. A contribuição do sinal metálico na superfície aumentou após medidas eletroquímicas, sugerindo que as nanopartículas de PdCu<sub>3</sub> estavam, inicialmente, parcialmente cobertas pelo suporte de carbono. A reação de produção de hidrogênio, através da nucleação de bolhas, tende a expor as nanopartículas ao eletrólito, através de um processo de erosão do suporte de carbono <sup>81</sup>.

Além disso, as análises de XPS indicam que a razão Pd/Cu da superfície permanece aproximadamente 0,5 tanto antes quanto após as medições eletroquímicas. A estabilidade dessas nanopartículas ricas em Pd na superfície do cátodo pode indicar que esta é uma concentração ideal para a reação. A erosão do carbono de suporte e o aumento da quantidade de metal na superfície após as medidas eletroquímicas foi observada para todos os cátodos PdCu<sub>3</sub>, conforme apresentado na Tabela 11. Todos os cátodos, independente do tratamento térmico, apresentam uma relação de composição Pd/Cu semelhante após as medidas eletroquímicas.

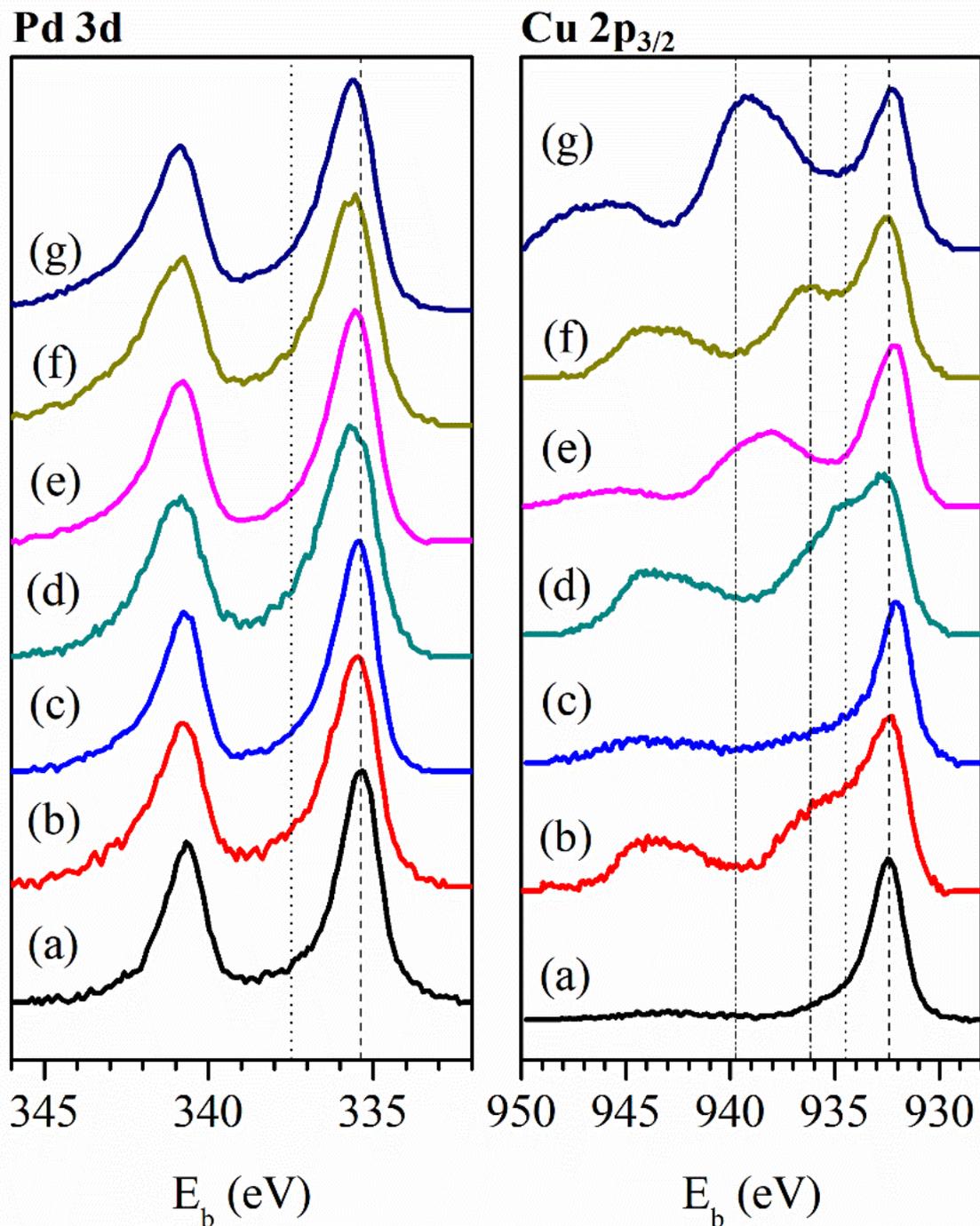
Os espectros de XPS do eletrocatalisador PdCu<sub>3</sub>/C e de todos os cátodos PdCu<sub>3</sub> antes e depois das medidas eletroquímicas permitem investigar as mudanças na estrutura eletrônica desses materiais como resultado dos tratamentos térmicos e processos eletroquímicos (Figura 32). Os espectros Pd 3d foram menos sensíveis a esses processos, uma vez que suas formas gerais não se alteram significativamente. Por outro lado, os espectros de Cu 2p<sub>3/2</sub> exibiram novas características espectrais e, portanto, tornaram-se uma sonda para as mudanças químicas induzidas no ambiente que ocorreram na vizinhança dos átomos de Cu.

A fim de extrair as informações apropriadas dos espectros de XPS mostrados na Figura 32, eles foram todos ajustados de acordo com as componentes químicas exibidas na Figura 31, que mostra os espectros XPS das regiões do Pd 3d e Cu 2p<sub>3/2</sub> para eletrocatalisador PdCu<sub>3</sub>/C (Figura 32 a) e o cátodo PdCu<sub>3</sub>VT após as medidas eletroquímicas (Figura 32 g). O espectro Pd 3d do eletrocatalisador PdCu<sub>3</sub>/C (Figura 31 a) exibe duas componentes químicas, uma relacionada às ligações Pd-M (M = Pd ou Cu) em torno de 335,5 eV, e outra correspondente às ligações Pd-O em cerca de 337,2 eV<sup>10,42,75</sup>. Essas mesmas componentes estão presentes nos espectros de Pd 3d de todos os cátodos, tanto antes quanto depois das medidas eletroquímicas. As componentes químicas observadas na região Cu 2p<sub>3/2</sub> do eletrocatalisador PdCu<sub>3</sub>/C (Figura 31 a) estão relacionadas ao Cu metálico (932,3 eV) e óxido de cobre II (934,5 eV) e seus satélites (941,1 e 943,1 eV).

O cátodo PdCu<sub>3</sub> tratado termicamente em vácuo, após as medidas eletroquímicas (PdCu<sub>3</sub> VT EM), exibiu um espectro de Cu 2p<sub>3/2</sub> mais complexo (Figura 31 b), incluindo uma componente adicional em energias de ligação mais altas (936,5 eV), e seu satélite em torno de 945 eV, que pode ser correlacionada à interação Cu-F. A presença de ligações Cu-F sugere interações entre o cobre nas nanopartículas e a cadeia fluorada do Nafion<sup>®</sup> antes e após os tratamentos térmicos. Além disso, após os testes eletroquímicos, todos os cátodos apresentam uma componente em torno de 939,9 eV, e seu satélite em torno de 947 eV, relacionado à formação de CuSO<sub>4</sub><sup>45,65,75,76</sup>.



**Figura 31** - Espectros XPS das regiões Pd 3d e Cu 2p<sub>3/2</sub> mostrando as componentes químicas obtidas para (a) o eletrocatalisador PdCu<sub>3</sub>/C, e (b) cátodo PdCu<sub>3</sub> AT EM, depois das medidas eletroquímicas. Os círculos abertos representam os dados experimentais, a linha preta é o melhor ajuste utilizando as componentes químicas representadas pelas linhas coloridas.



**Figura 32** - Medidas XPS das regiões Pd 3d e Cu 2p<sub>3/2</sub> do eletrocatalisador PdCu<sub>3</sub>/C (a —) e dos cátodos: PdCu<sub>3</sub> as-prep (b —); PdCu<sub>3</sub> as-prep EM (c —); PdCu<sub>3</sub> AT (d —); PdCu<sub>3</sub> AT EM (e —); e PdCu<sub>3</sub> VT (f —); e PdCu<sub>3</sub> VT EM (g —).

A Tabela 12 resume as contribuições relativas das componentes químicas para o PdCu<sub>3</sub>/C e todos os cátodos, conforme obtido a partir dos espectros Pd 3d e Cu 2p<sub>3/2</sub> exibidos na Figura 32 (os resultados completos são mostrados nos ANEXO P, ANEXO

Q, e ANEXO R). Uma comparação entre os espectros de Pd 3d e Cu 2p<sub>3/2</sub> coletados do eletrocatalisador PdCu<sub>3</sub>/C e do cátodo PdCu<sub>3</sub> as-prep (Figura 32 e Tabela 12), indica que a preparação da tinta catalítica, bem como do cátodo, contribuem para a oxidação das nanopartículas. Além disso, na preparação do cátodo, ligações Cu-F já são formadas, sugerindo a interação das nanopartículas com o Nafion®. Essas ligações Cu-F provavelmente não atuam como sítios ativos na reação, mas continuam fixando as nanopartículas ao polímero, evitando seu desprendimento do eletrodo <sup>81</sup>.

**Tabela 12 - Contribuição relativa das componentes químicas para os materiais PdCu<sub>3</sub> obtidas por XPS**

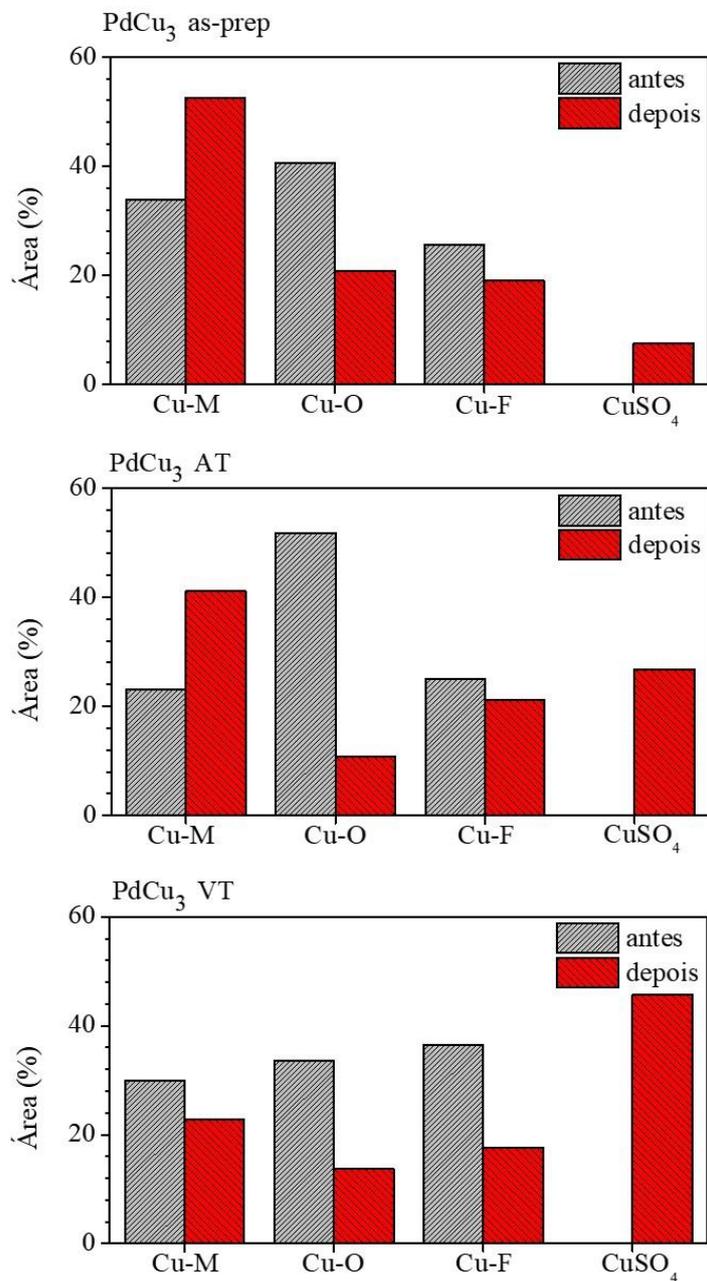
Componente Química		Área (%) das Componentes *						
		PdCu <sub>3</sub> /C	Cátodos antes das medidas eletroquímicas			Cátodos depois das medidas eletroquímicas		
			as-prep	AT	VT	as-prep	AT	VT
Pd 3d <sub>5/2</sub>	Pd-M	91,9	75,6	70,9	63,2	85,2	81,8	70,3
	Pd-O	8,1	24,4	29,1	36,8	14,8	18,2	29,7
Cu 2p <sub>3/2</sub>	Cu-M	71,8	33,9	23,2	30,0	52,5	41,1	22,8
	CuO	28,2	40,5	51,8	33,6	20,9	10,8	13,8
	CuF <sub>2</sub>	0,0	25,6	25,0	36,5	19,0	21,3	17,7
	CuSO <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	7,5	26,8	45,7

\* Erro estimado em 10 % do valor nominal

O efeito do tratamento térmico nas nanopartículas de PdCu<sub>3</sub> pode ser avaliado comparando os espectros de Pd 3d dos cátodos antes das medições eletroquímicas (Figura 32 e Tabela 12). Ambos os tratamentos reduzem o caráter metálico do Pd se comparado ao PdCu<sub>3</sub> as-prep. No entanto, esse efeito é mais drástico para o eletrodo tratado a vácuo (PdCu<sub>3</sub> VT).

O efeito do tratamento térmico e das medidas eletroquímicas nas diferentes superfícies dos cátodos PdCu<sub>3</sub> é mais evidente através da investigação dos espectros de Cu 2p<sub>3/2</sub>. Para tanto, as áreas percentuais das componentes químicas das regiões Cu 2p<sub>3/2</sub> de todos os cátodos PdCu<sub>3</sub> foram dispostas em um gráfico de barras (Figura 33). O

tratamento térmico em ar promoveu a formação de ligações Cu-O e manteve estável o número de ligações Cu-F. O tratamento térmico no vácuo, apesar de manter as ligações Cu-M, facilitou a formação de ligações Cu-F e diminuiu a quantidade de ligações Cu-O.



**Figura 33** - Gráfico de barras representando as áreas relativas das componentes químicas da região XPS Cu 2p<sub>3/2</sub> dos cátodos PdCu<sub>3</sub> antes (///), e depois (■) das medidas eletroquímicas.

Durante a reação de evolução do hidrogênio, a adsorção de prótons e a dessorção de hidrogênio ocorrem nos sítios catalíticos metálicos, mas provavelmente as regiões oxidadas também desempenham um papel nessas etapas. Além disso, as reações eletroquímicas devem remover a camada de óxido da superfície metálica em um processo de lixiviação ou redução metálica e podem produzir defeitos estruturais relacionados a vacâncias de Cu nas nanopartículas <sup>45</sup>.

Após a reação de produção de hidrogênio, todos os cátodos apresentaram um aumento no caráter metálico do Pd (Tabela 12). No entanto, enquanto PdCu<sub>3</sub> as-prep EM e PdCu<sub>3</sub> AT EM mostraram um elevado caráter metálico para o Pd (maior que 80 % Pd-M), os resultados do ajuste sugeriram presença de 30% de Pd-O em PdCu<sub>3</sub> VT EM. As medidas eletroquímicas favorecem o aumento do caráter metálico do Cu no PdCu<sub>3</sub> as-prep (Figura 33). Além disso, ocorreu uma redução moderada na quantidade de CuO na superfície das nanopartículas, provavelmente indicando um processo de lixiviação e formação de CuSO<sub>4</sub>, ou redução do Cu durante os processos eletroquímicos. A hipótese de lixiviação de cobre corroboraria os resultados de EDS (Tabela 11), indicando a formação de nanopartículas de PdCu<sub>3</sub> ricas em Pd. A contribuição das ligações Cu-F para o espectro foi reduzida de 25,6 % para 19,0 % após os testes HER para o eletrodo não tratado. Uma quantidade de CuSO<sub>4</sub> se formou no cátodo, provavelmente devido à reação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do eletrólito durante a reação.

O cátodo PdCu<sub>3</sub> AT EM mostra mudanças significativas em comparação com o PdCu<sub>3</sub> AT antes das medidas eletroquímicas: um aumento significativo no metal Cu e uma redução drástica no CuO. Esta redução de CuO pode indicar a formação de novos sítios catalíticos, provavelmente formando nanopartículas de PdCu<sub>3</sub> ricas em Pd, por processos de redução ou lixiviação. As medidas eletroquímicas no cátodo PdCu<sub>3</sub> VT EM, entretanto, revelam uma redução nos componentes Cu-M, CuO e Cu-F, e uma maior formação de espécies CuSO<sub>4</sub>. Em geral, as medições eletroquímicas induziram uma diminuição no componente CuO para todos os eletrodos de PdCu<sub>3</sub> junto com uma pequena diminuição no componente Cu-F. Essas reduções podem estar relacionadas à ligeira diminuição nas concentrações de C, F, S, e Cu observadas pelo EDS (Tabela 11).

O cátodo PdCu<sub>3</sub> VT apresentou baixa densidade de corrente de troca, baixas correntes nas cronoamperometrias, e energia de ativação aparente intermediária,

indicando claramente que o tratamento térmico a vácuo prejudica a atividade catódica. Esse mau desempenho no HER pode estar relacionado à alta oxidação do Pd, diminuição da quantidade de CuO e ao favorecimento das ligações Cu-F, o que diminui a disponibilidade de sítios ativos para a reação (Figura 34).



**Figura 34** – Esquema da eficiência dos cátodos PdCu<sub>3</sub> na reação de evolução de hidrogênio em função do tratamento térmico aplicado.

O cátodo PdCu<sub>3</sub> as-prep apresentou uma densidade de corrente de troca intermediária e energia de ativação muito baixa, enquanto o PdCu<sub>3</sub> AT desenvolveu uma densidade de corrente de troca alta, correntes mais altas, e  $E_a$  baixo durante HER. O desempenho superior desses cátodos pode estar associado ao alto caráter metálico do Pd, mas também à presença de CuO nas nanopartículas (Figura 34). O tratamento térmico no ar favoreceu a formação de CuO, mantendo as ligações Cu-F estáveis. O aumento dos sítios CuO permitiu maior lixiviação ou redução do Cu durante o HER, aumentando o número de sítios ativos disponíveis para a reação. Assim, esta alta atividade eletroquímica dos cátodos PdCu<sub>3</sub> termicamente tratados no ar se deve provavelmente à elevada oxidação da nanopartícula promovida pelo tratamento térmico em ar, e a lixiviação desse óxido que induziu a formação de nanopartículas ricas em Pd.

## 7. RESULTADOS III: EFEITOS DA COMPOSIÇÃO DOS ELETROCATALISADORES Pd-Cu NA REDUÇÃO DO OXIGÊNIO

A reação de redução do oxigênio é a reação limitante no funcionamento de uma célula combustível, equipamento essencial para um futuro menos dependente dos combustíveis fósseis. Neste capítulo, serão apresentados alguns conceitos relativos à célula a combustível, e à reação de redução do oxigênio. Além disso, serão apresentados os resultados mais significativos da aplicação dos eletrocatalisadores de Pd e Cu nesta reação.

### 7.1 INTRODUÇÃO ÀS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

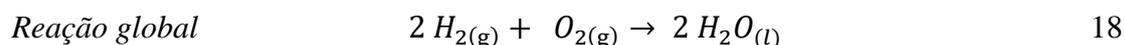
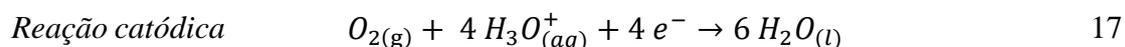
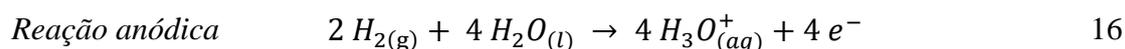
Células a combustível (CaCs) são dispositivos em que a energia química de um combustível é transformada, de forma controlada, em energia elétrica e calor <sup>9,60</sup>. Estas células nada mais são que pilhas de funcionamento contínuo, o que implica na constante alimentação de combustível no ânodo, e de comburente no cátodo das CaCs <sup>19</sup>. A eficiência energética global destes dispositivos está entre 40 e 60%, pois a reação de combustão em seu interior ocorre de forma controlada, sem a necessidade da explosão, presente, por exemplo, em motores. Além disso, CaCs não possuem peças móveis, então não existe dissipação de calor por atrito. Estas células também geram calor além da energia elétrica, que pode ser aproveitado na cogeração de energia <sup>60</sup>.

Há diversos tipos de células a combustível, mas as células a combustível com membrana de troca iônica se destacam por desenvolverem elevadas densidades de potência e altas eficiências, e além disso estas células são robustas e de operação flexível, podendo ser aplicadas à veículos, espaçonaves ou unidades estacionárias <sup>9,18,60,95</sup>. Nestas células podem ser utilizadas membranas ácidas, que transportam cátions (especialmente o H<sup>+</sup>), ou membranas básicas que promovem o transporte de ânions, como o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, o CO<sub>3</sub><sup>-</sup> e o OH<sup>-</sup> <sup>95</sup>. As membranas ácidas trocadoras de prótons são utilizadas nas células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC, do inglês, *proton exchange membrane fuel cells*) <sup>9</sup>. Já as membranas alcalinas são utilizadas nas células a combustível

de membrana trocadora de ânions (AEMFC, do inglês, *anion exchange membrane fuel cells*)<sup>95</sup>.

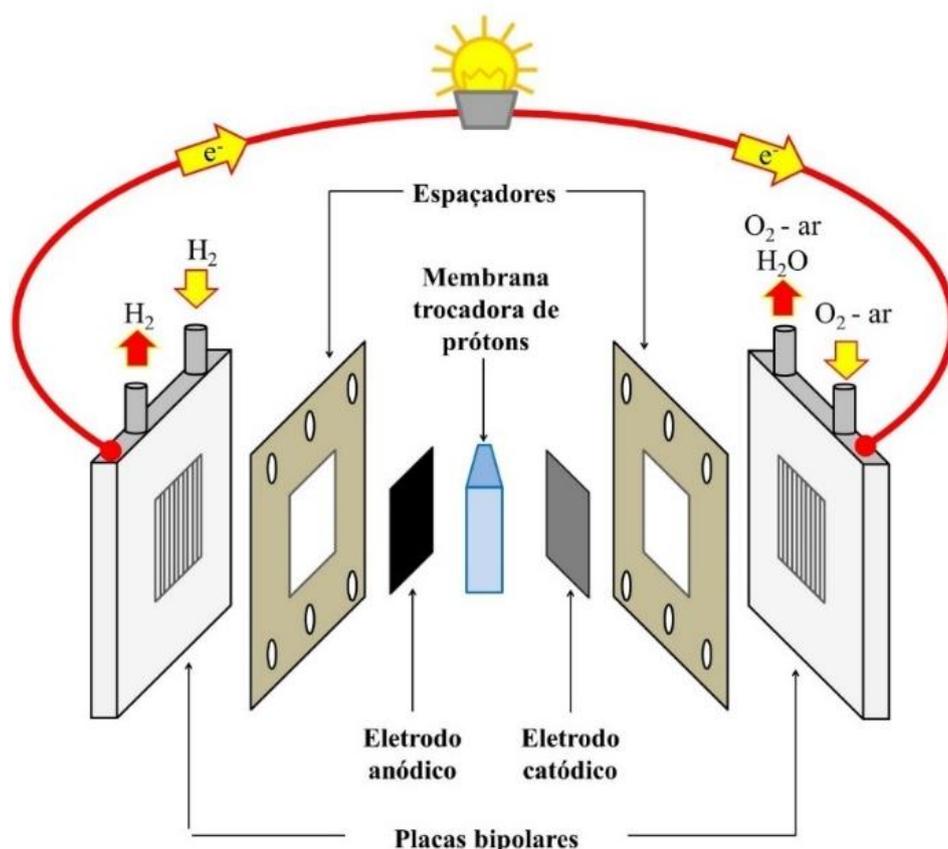
### 7.1.1 Célula a combustível com membrana trocadora de prótons

Nas PEMFC, o combustível utilizado é o H<sub>2</sub>, e o comburente pode ser o O<sub>2</sub> presente no ar. O hidrogênio entra na célula pelo ânodo, ou eletrodo anódico, da célula a combustível, onde sofre oxidação, através da HOR (Reação 16). Os elétrons são coletados por placas bipolares condutoras e enviados para o circuito externo, enquanto os prótons atravessam a membrana. No cátodo, ou eletrodo catódico, da célula a combustível, o oxigênio se reduz, através da ORR (Reação 17), recebendo os elétrons do circuito externo e os prótons da membrana, formando água (Reação 18)<sup>9,19,59</sup>.



O cerne da PEMFC é a membrana trocadora de prótons. É este material que é isolante elétrico e não permite o curto circuito entre o cátodo e o ânodo, e ao mesmo tempo é condutor iônico, permitindo que os prótons atravessem de um eletrodo a outro da célula. Estas membranas são compostas por polímeros sulfonados, como o poli (éter éter cetona) sulfonado, ou polímeros perfluorados sulfonados ácidos, como o Nafion<sup>®</sup><sup>9,96</sup> (Figura 3), o último já estabelecido. Os ionômeros SO<sub>3</sub><sup>-</sup> são os responsáveis, junto com a água, pelo transporte de H<sup>+</sup> do ânodo para o cátodo, que se deslocam através do mecanismo de Grotthus<sup>97</sup>. Os sítios SO<sub>3</sub><sup>-</sup> são hidrofílicos, mas o restante da estrutura altamente fluorada do Nafion<sup>®</sup> é hidrofóbica, e além disso torna este material extremamente inerte e estável quimicamente.

De cada lado da membrana estão os eletrodos anódico e catódico, formados por uma camada de difusão de gás extremamente porosa, geralmente de tecido ou papel de carbono, em que está depositado o eletrocatalisador. Além disso, certa quantidade de Nafion<sup>®</sup> é adicionada no preparo dos catalisadores para permitir o fluxo dos prótons até a membrana<sup>9,18,20,98</sup>. No entorno do conjunto de membrana e eletrodos, há placas de grafite, que coletam os elétrons, e por onde há a distribuição dos gases<sup>9</sup>. Um esquema de uma PEMFC está representado na Figura 35.



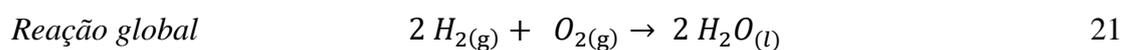
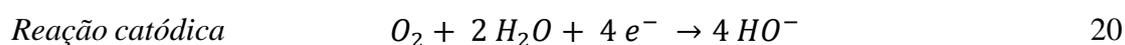
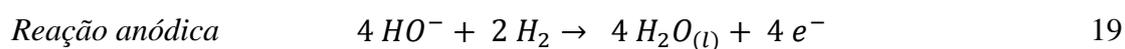
**Figura 35-** PEMFC expandida, onde estão representadas a membrana trocadora de prótons, os eletrodos, os espaçadores, as placas bipolares e o circuito externo.

As PEMFC, apesar de já serem uma tecnologia consolidada, ainda são fonte de pesquisa: o elevado custo da membrana Nafion<sup>®</sup> é um incentivo para a pesquisa por novas e eficientes membranas trocadoras de íons<sup>96</sup>. Outro ponto que merece atenção é a reação de redução do oxigênio, que é, para as PEMFC, a etapa lenta e limitante do desempenho deste tipo de célula<sup>9,85</sup>.

### 7.1.2 Célula a combustível com membrana trocadora de ânions

A disposição, estrutura e funcionamento de uma AEMFC são muito similares ao de uma PEMFC. Contudo, o transporte de ânions, do cátodo para o ânodo, se dá no sentido contrário daquele dos  $H^+$  que atravessam as membranas das PEMFC. Além disso, a presença de um ambiente com pH alcalino no interior da célula a combustível possibilita algumas vantagens em relação às PEMFC: A reação de redução do oxigênio tem sua catálise facilitada em ambiente alcalino, permitindo o uso de catalisadores menos caros e nobres; nestas faixas de pH, muitos materiais são estáveis para a confecção de células a combustível; e há uma ampla gama de polímeros condutores de ânions pouco onerosos. Esta escolha de membrana também possibilita o uso de uma variedade maior de combustíveis além do  $H_2$  puro <sup>95</sup>. Porém, atualmente os sistemas baseados no transporte de  $HO^-$  através da membrana tem apresentado as maiores densidades de corrente e resultados mais satisfatórios <sup>95</sup>.

Como o íon transportado em uma AEMFC é diferente daquele em uma PEMFC, as reações que ocorrem em seu interior são distintas daquelas que ocorrem dentro de uma PEMFC. No ânodo acontece a oxidação do hidrogênio com a hidroxila e formação da água (Reação 22), enquanto no cátodo ocorre a redução do oxigênio e a formação da hidroxila (Reação 23). O produto final da reação, assim como na PEMFC, é água (Reação 24) <sup>95</sup>.



Como já mencionado acima, uma das vantagens das AEMFC está na catálise mais fácil da ORR em meio alcalino <sup>95,99</sup>. Neste meio, os catalisadores metálicos geralmente apresentam uma maior atividade catalítica para a ORR do que em meio ácido, e tal fenômeno acontece provavelmente devido à alteração, promovida pelo pH, do mecanismo reação de redução do oxigênio. O mecanismo direto da ORR, que envolve a

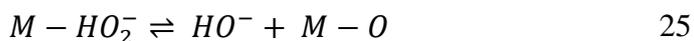
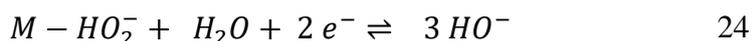
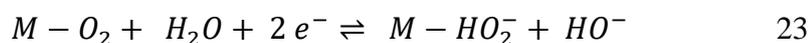
troca de quatro elétrons e promove a formação de água em meio ácido tem um potencial teórico de 1,229 V vs. ERH, e em meio básico de apenas 0,401 V vs. ERH. Ou seja, a ocorrência da reação é mais fácil em meio alcalino <sup>99</sup>. Contudo, os fatores que determinam a atividade ou mesmo o mecanismo da reação de redução do oxigênio em meio alcalino ainda são temas de investigação <sup>99</sup>.

### 7.1.3 Reação de redução do oxigênio em meio alcalino

A ORR em meio alcalino (Reação 20) tem um mecanismo extremamente complexo, e ainda é tema de discussão <sup>59,100,101</sup>, porém, em uma abordagem clássica, a ORR em meio básico, pode ocorrer através de dois mecanismos, o direto e o indireto. O mecanismo direto, envolve a troca de 4 elétrons e ocorre através de uma série de etapas que levam à formação de hidroxila, em meio básico (Reação 22) <sup>100,101</sup>.



Em que  $M$  denota o sítio catalítico em que ocorre a adsorção dos reagentes. Este mecanismo é predominante quando a reação ocorre na superfície de metais, tais como em eletrodos de Pt ou Pd <sup>42</sup>. O mecanismo indireto é bem mais complexo, e pode seguir dois caminhos. A quebra da molécula de  $O_2$  ocorre através da Reação 23 em ambos, mas a quebra da hidroperoxila ( $HO_2^-$ ) pode ocorrer através da Reação 24 ou da Reação 25 <sup>42,59,100–102</sup>.



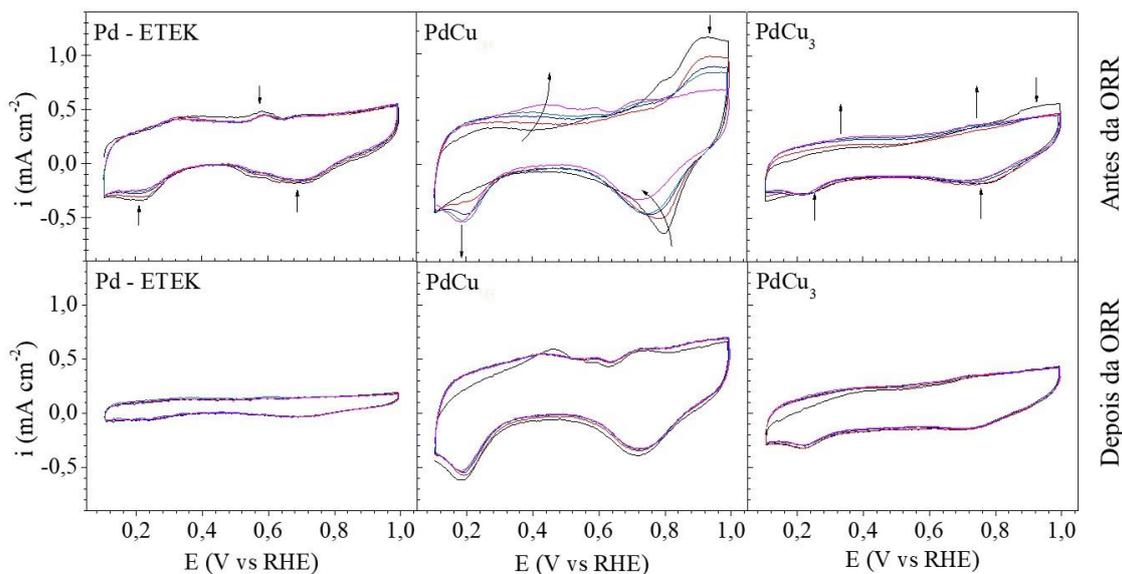
O mecanismo que segue as reações 23 e 24, também envolve a troca de quatro elétrons, porém, em duas etapas em que há a troca de 2 elétrons, ou seja, é um “mecanismo

de quatro elétrons indireto”. Já o mecanismo que envolve a sequência de reações 23 e 25, é ainda mais lento, pois envolve a troca de dois elétrons e a quebra da hidroperoxila sem transferência de carga<sup>31,59,101</sup>. Os mecanismos indiretos, principalmente o de 2 e<sup>-</sup>, devem ser evitados através do desenvolvimento de eletrocatalisadores em que a redução do oxigênio ocorra preferencialmente através do mecanismo direto.

Como já mencionado no Capítulo 3, nanopartículas de ligas Pd-Cu tem apresentado elevado desempenho na redução do oxigênio, apresentando atividades similares a Pd e à Pt suportados em carbono<sup>42</sup>. Neste contexto, foram realizadas medidas para avaliar o efeito da composição das nanopartículas de ligas Pd-Cu na ORR, em comparação com um catalisador comercial de nanopartículas de Pd puro suportado em carbono, Pd-ETEK.

## **7.2 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS**

Os eletrodos de camada ultrafina produzidos com os eletrocatalisadores PdCu/C e PdCu<sub>3</sub>/C, juntamente com o eletrocatalisador comercial de Pd puro Pd – ETEK, foram utilizados como cátodos aplicados na reação de redução de oxigênio – e chamados PdCu, PdCu<sub>3</sub> e Pd – ETEK, respectivamente – para determinar se estes apresentariam atividade eletrocatalítica na ORR, e se a composição afetaria suas atividades catalíticas. Antes e depois das medidas de atividade em fluxo de oxigênio, foram realizadas medidas de voltametria cíclica sob fluxo de argônio para caracterizar a superfície das partículas do eletrocatalisador e avaliar sua estabilidade. A Figura 36 apresenta Voltamogramas cíclicos típicos para esses cátodos, realizados antes e depois das medições de ORR.



**Figura 36** - Voltametrias cíclicas antes (acima) e depois da ORR (abaixo), para os cátodos Pd - ETEK, (esquerda), PdCu (centro), e PdCu<sub>3</sub> (direita), realizados em 1,0 mol L<sup>-1</sup> KOH, em temperatura ambiente, com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Ordem dos ciclos: 1° (—); 5° (—); 10° (—); 15° (—); e 20° (—).

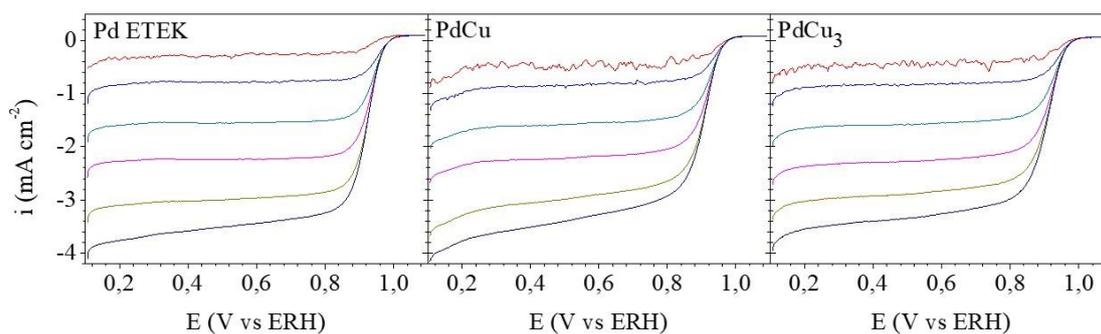
As voltametrias cíclicas de cada um dos cátodos antes do ORR (Figura 36, acima) são bastante distintas em formato e evolução temporal. Há grande estabilidade no voltamograma do eletrocatalisador comercial: a curva do ciclo seguinte praticamente escondendo a curva do ciclo anterior. Por outro lado, há grande evolução nos voltamogramas dos eletrocatalisadores Pd-Cu: Enquanto os ciclos voltamétricos do cátodo rico em cobre atingem rapidamente a estabilidade, os do cátodo PdCu mostram uma grande evolução com o aparecimento, crescimento e desaparecimento de picos ao longo da ciclagem. Este comportamento distinto pode estar relacionado à grande quantidade de cobre oxidado observado na análise de XPS deste eletrocatalisador, conforme a Figura 12. Da mesma forma, a rápida estabilização do voltamograma para o cátodo PdCu<sub>3</sub> pode estar relacionada ao maior caráter metálico apresentado por ele na região XPS de Cu 2p<sub>3/2</sub> (Figura 12). Contudo, ao final da ciclagem, os cátodos Pd-Cu apresentam um perfil muito similar ao do preparado com eletrocatalisador comercial.

O pico em torno de 0,8 e 1,0 V vs. ERH na região redox (Figura 36), que diminui progressivamente com o aumento dos ciclos, pode estar relacionado aos processos de oxidação-redução do Cu<sup>42,103</sup>. O ombro em torno de 0,7 V vs. ERH, no início do pico de

oxidação, pode estar relacionado à formação de CuOH, seguida pela formação de Cu<sub>2</sub>O. As estruturas em torno de 1,0 V vs. ERH podem estar relacionadas com a formação de Cu(OH)<sub>2</sub> e a subsequente formação de CuO<sup>42,104,105</sup>. A presença desses óxidos de cobre I e II sugere a passivação de átomos de cobre na superfície das nanopartículas de Pd-Cu, uma vez que ambos são óxidos insolúveis.

No entanto, o pico em torno de 0,8 V vs. ERH na varredura reversa pode estar tanto associado à redução de PdO, quanto à reprecipitação de cobre de Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>+2</sup> solubilizado<sup>42</sup>. Além disso, na varredura reversa, o surgimento e estabilização de um pico de hidrogênio em torno de 0,2 V vs. ERH pode estar relacionado à lixiviação de Cu e à reprecipitação de Pd. No entanto, uma vez que a estabilidade foi alcançada, o perfil do voltamograma foi mantido, mesmo após as medições de ORR (Figura 36, abaixo). Segundo Castegnaro et al.<sup>42</sup>, a persistência de uma pequena característica redox de Cu, que pode ser observada nas voltametrias de ambos materiais Pd-Cu (Figura 36, abaixo), pode sugerir a formação de uma casca rica em Pd circundando o caroço das nanopartículas.

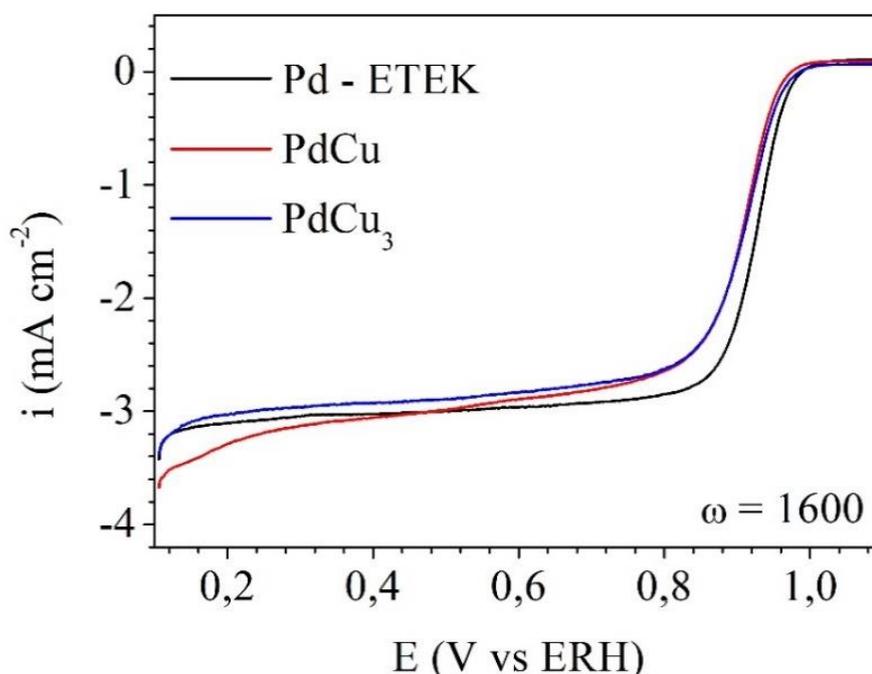
Após a ciclagem inicial em argônio, voltametrias lineares foram realizadas sob fluxo de O<sub>2</sub>, em diferentes velocidades angulares, para verificar a atividade dos cátodos ante a redução do oxigênio. Voltametrias lineares para os cátodos, em diferentes velocidades angulares, são mostradas na Figura 37.



**Figura 37** - Curvas de polarização típicas para os cátodos Pd - ETEK (esquerda), PdCu (centro); e PdCu<sub>3</sub> (direita), em 1,0 mol L<sup>-1</sup> KOH, em temperatura ambiente, em diferentes velocidades de rotação do eletrodo: (—) 0 rpm; (—) 100 rpm; (—) 400 rpm; (—) 900 rpm; (—) 1600 rpm; e (—) 2500 rpm.

As densidades de corrente das curvas de polarização aumentaram conforme cresceu a velocidade angular de rotação dos cátodos (Figura 37), como esperado. Este comportamento foi exibido por todos os cátodos, e demonstra que todos eles foram ativos na reação de redução do oxigênio. O perfil das voltametrias indica que para potenciais abaixo de 0,8 V vs. ERH, a redução do oxigênio ocorre por meio de uma reação controlada por difusão, enquanto para potenciais entre 0,9 e 1,0 V vs. ERH, a reação é controlada tanto pela difusão de espécies quanto pela cinética de reação <sup>42</sup>. É importante notar que os cátodos produzidos com eletrocatalisadores de ligas Pd-Cu apresentaram comportamento e valores de densidades de corrente limite muito similares aos apresentados pelo preparado com o eletrocatalisador comercial de Pd puro.

A comparação entre as curvas voltamétricas lineares sob fluxo de oxigênio obtidas a 1600 rpm para cátodos torna ainda mais evidente esta semelhança de comportamentos das correntes limite da ORR (Figura 38). A Tabela 13 apresenta valores de densidade de corrente limite obtidos a partir destas voltametrias, no potencial de 0,4 V vs. ERH.



**Figura 38** - Curvas de polarização para os catalisadores (—) Pd E-TEK, (—) PdCu, e (—) PdCu<sub>3</sub> em 1,0 mol L<sup>-1</sup> KOH, obtidas sob velocidade de rotação de 1600.

Este comportamento tão semelhante sugere que o mecanismo de ORR deve ser o mesmo para todos os catalisadores, envolvendo um número semelhante de elétrons transferidos para as moléculas de oxigênio durante a reação de redução de oxigênio,  $n$ . Este número pode ser determinado a partir da Equação de Levich (Equação 26), que relaciona a raiz quadrada das frequências angulares (em rpm), com a densidade de corrente limite ( $i_d$ ), de cada eletrodo.

$$i_d = 0,201 n F D_0^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} C_0^0 \quad 26$$

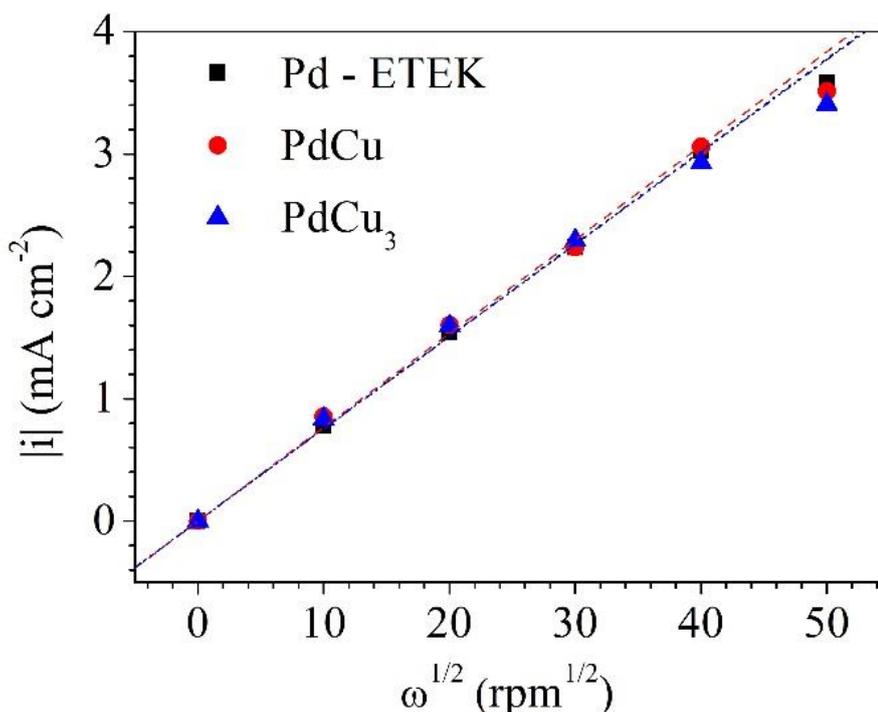
Em que  $D_0$  é o coeficiente de difusão de oxigênio no eletrólito,  $\nu$  é a viscosidade cinemática da solução, em  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ;  $F$  é a constante de Faraday; e  $C_0$  é a concentração da solução no meio reacional<sup>19,106</sup>. Desta forma, o parâmetro de Levich,  $b_L$ , pode ser definido através da Equação 27:

$$b_L = \left( 0,201 F D_0^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} C_0^0 \right) n = C n \quad 27$$

Assim,  $b_L$  pode ser definido como o produto de uma série de constantes físico-químicas pelo número de elétrons trocados durante a reação, uma informação de grande utilidade para a determinação do mecanismo pelo qual a redução do oxigênio ocorre no material. Contudo, estas constantes são de complexa obtenção. Para obter  $n$  sem, entretanto, determinar os parâmetros físico-químicos  $D_0$ ,  $\nu$  e  $C_0$ , Castegnaro et al.<sup>42</sup> propuseram o seguinte estratagema: A partir de um resultado da equação de Levich encontrado na literatura<sup>107</sup>, para  $n = 4$ , e para um eletrólito  $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ , à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , o parâmetro de Levich assumiu valor de  $b_L = 0,088 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ <sup>107</sup>. Como  $b_L = C \cdot n$ , em que  $C$  é uma constante físico-química proporcional à  $D_0$ ,  $\nu$  e  $C_0$ , é possível determinar que  $C$  tem valor de  $0,022 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ . Assim, com o valor de  $C$  determinado, em posse de um valor experimental de  $b_L$ , é possível determinar o número de elétrons trocados na reação.

O parâmetro de Levich pode ser determinado experimentalmente através do diagrama de Levich, que relaciona a raiz quadrada das frequências angulares com a densidade de corrente limite de cada eletrodo, como apresentado na Figura 39. Nesta figura, novamente, é possível observar que não há grande variação de comportamento

entre o eletrodo comercial e os eletrodos Pd-Cu: todos têm valores de corrente muito próximos, e declividades muito próximas, o que, mais uma vez, sinaliza o mesmo tipo de mecanismo ante a reação de redução do oxigênio <sup>42</sup>.



**Figura 39** - Diagrama de Levich para os cátodos (■) Pd E-TEK, (●) PdCu, e (▲) PdCu<sub>3</sub> obtidos no potencial de  $E = 0,4V$  vs ERH.

A partir dos parâmetros de Levich encontrados na Figura 39, e do valor de  $C$ , foi determinado o número de elétrons trocados durante as reações com os diferentes cátodos (Tabela 13). Todos os cátodos apresentaram valor de  $n$  em torno de 3,5. Esse valor de  $n$  indica que ocorreu a troca de 3 a 4 elétrons para as molécula de oxigênio durante a reação de redução de oxigênio, um valor semelhante ao apresentado para nanopartículas de Pt suportadas em carbono <sup>42</sup>.

**Tabela 13– Densidade de corrente limite ( $i_d$ ) obtida a 1600 rpm, parâmetro de Levich ( $b_L$ ), número de elétrons trocados ( $n$ ), o coeficiente de determinação do  $n$  ( $R^2$ ), e parâmetro de Tafel para a ORR ( $b_{ORR}$ ), para os cátodos Pd-ETEK, PdCu, e PdCu<sub>3</sub>, obtidos em meio 1,0 mol L<sup>-1</sup> KOH, em temperatura ambiente.**

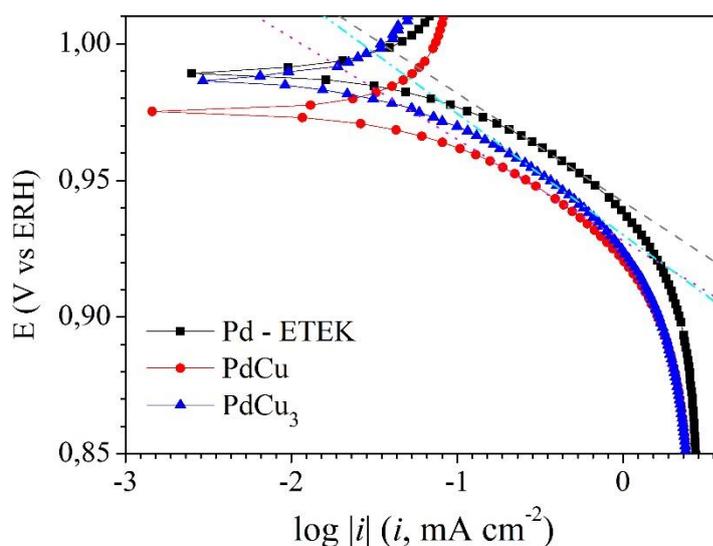
<b>Cátodo</b>	<b><math>i_d</math> (mA cm<sup>2</sup>) [1600 rpm]</b>	<b><math>b_L</math> (mA cm<sup>-2</sup> rpm<sup>-1/2</sup>)</b>	<b><math>n</math></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>b_{ORR}</math> (mV dec<sup>-1</sup>)</b>
<b>Pd - ETEK</b>	3,02	0,0756	3,4	0,999	- 39,7
<b>PdCu</b>	3,06	0,0767	3,5	0,997	- 37,1
<b>PdCu<sub>3</sub></b>	2,93	0,0754	3,4	0,995	- 44,4

A ORR geralmente ocorre na superfície da Pd e do Pt puros, e em eletrólitos diluídos, através do mecanismo direto, em que ocorre a troca de 4 e<sup>-</sup> <sup>42,108</sup>. Contudo, Yan et al. <sup>108</sup> relatam que, para cátodos de Pt, a concentração do eletrólito influencia o número de elétrons trocados, ou seja, o mecanismo da ORR. Este fenômeno ocorre, segundo os autores, porque, em concentrações elevadas, parte das HO<sub>2</sub><sup>-</sup> desorve da superfície catódica antes de reagir, o que pode reduzir o número medido de elétrons envolvidos no processo <sup>108</sup>. Porém Castegnaro et al. <sup>42</sup> argumentam que este problema relacionado à concentração do eletrólito não é tão importante para nanopartículas de Pt suportadas em carbono. Devido à rugosidade e porosidade da superfície destes cátodos constituídos por Pt/C, há um maior caminho de difusão para os íons hidroperoxila, e estes ânions podem ser transportados até outras áreas ativas, onde podem adsorver novamente e dar seguimento à reação. Assim, devido ao efeito de superfície, o número de elétrons envolvidos na reação em superfícies rugosas poderia ser maior do que aquele observado em superfícies planas <sup>42</sup>.

Outra possibilidade para o valor de 3,5 para o número de elétrons trocados na ORR pode ser uma participação do carbono suporte na catálise. Eletrodos de carbono sabidamente são ativos na redução de oxigênio em meio alcalino <sup>42,59</sup>. A catálise nestes materiais, contudo, ocorre através do mecanismo de troca de 2 elétrons (Reações 23 e 25). Assim, podem estar acontecendo dois processos eletrocatalíticos em paralelo: a redução

do oxigênio via 4 elétrons nos sítios metálicos (Reação 22), e a redução via 2 elétrons no carbono suporte <sup>42</sup>.

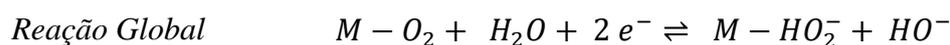
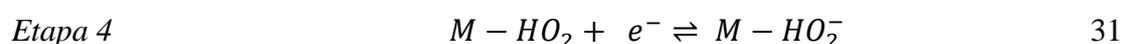
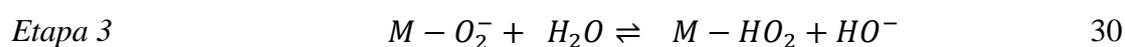
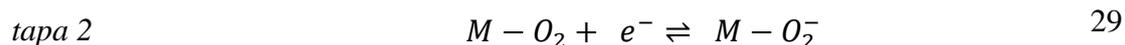
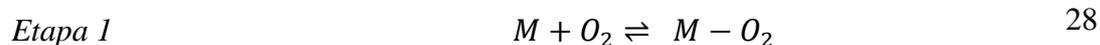
Análises de Tafel foram realizadas a fim de determinar o mecanismo pelo qual ocorre a ORR na superfície dos cátodos estudados, a partir das curvas de polarização da ORR (Figura 40). Estes cátodos apresentaram um comportamento muito similar entre si, apresentando apenas uma região de Tafel, em pequenos sobrepotenciais. Visualmente, o potencial de equilíbrio do cátodo PdCu ocorre em um potencial menor que para os demais. Além disso, comparando as correntes desenvolvidas em um potencial fixo, tal como 0,9 V vs. ERH, é possível notar que as densidades de corrente apresentadas pelos cátodos de ligas Pd-Cu convergem em valor, enquanto o cátodo preparado com eletrocatalisador comercial de Pd apresenta um valor superior de corrente, sugerindo uma maior atividade na ORR.



**Figura 40** – Diagrama de Tafel para os cátodos (■) Pd - ETEK, (●) PdCu, e (▲) PdCu<sub>3</sub> em 1,0 mol L<sup>-1</sup> KOH, obtidas sob velocidade de rotação de 1600 rpm. As linhas tracejadas indicam o melhor ajuste para a análise de Tafel.

O parâmetro de Tafel, como já discutido anteriormente para a produção do hidrogênio, permite descobrir qual a etapa lenta, e assim o mecanismo da reação, através da declividade da região do voltamograma em que a densidade de corrente depende, de forma logarítmica, do potencial (Equação 11). A mesma discussão pode ser transportada

para o contexto da reação de redução de oxigênio, e a determinação do parâmetro de Tafel da ORR,  $b_{\text{ORR}}$ . Segundo Shinagawa et al.<sup>59</sup>, a Reação 23, que indica como, a partir de uma molécula de oxigênio adsorvida, há a liberação de hidroxila, na verdade, ocorre em várias etapas<sup>59</sup>:



Em que as etapas limitantes da ORR podem ser a primeira transferência de elétrons para a molécula de oxigênio adsorvida (Reação 28), a interação desta com a água, e a liberação da hidroxila (Reação 29), ou então a segunda transferência de elétrons, e formação de uma hidroperoxila adsorvida no sítio catalítico (Reação 30).

Segundo os estudos matemáticos e cinéticos de Shinagawa et al.<sup>59</sup>, quando a etapa limitante da ORR é a Reação 28, ou seja, a primeira transferência de carga, o parâmetro de Tafel para a ORR assume valor próximo de  $b_{\text{ORR}} \sim -120 \text{ mV dec}^{-1}$ . Contudo, se a etapa lenta é a formação de  $M - HO_2$  e liberação de uma hidroxila (Reação 29), de  $b_{\text{ORR}} \sim -60 \text{ mV dec}^{-1}$ . Este é o caso típico da Pt/C em meio básico<sup>42,59</sup>. Porém, o valor do parâmetro de Tafel para a ORR assume valores em torno de  $b_{\text{ORR}} \sim -40 \text{ mV dec}^{-1}$  quando a reação com a água e formação da hidroxila é etapa lenta da reação (Reação 30)<sup>59</sup>.

A análise de Tafel (Figura 40) indicou que, para todos os cátodos estudados, os parâmetros de Tafel para a ORR, determinados na região de pequenos sobrepotenciais, apresentaram valores entre - 35 e - 45  $\text{mV dec}^{-1}$  (Tabela 13). Este valor de  $b_{\text{ORR}}$  sugere que a etapa limitante da reação, na superfície destes cátodos, é a reação com a água e a

liberação da hidroxila (Reação 30). Como ressaltado por Castegnaro et al.<sup>42</sup>, cátodos de carbono e grafite tendem a catalisar a reação através do mecanismo exposto na Reação 23<sup>42</sup>, dentre as quais a Reação 30 é uma das etapas<sup>59</sup>.

Assim, este resultado do mecanismo da reação corrobora a hipótese de que o carbono suporte também está catalisando a reação, via transferência de dois e<sup>-</sup>, paralelamente à catálise nos sítios metálicos, via transferência de quatro e<sup>-</sup>, o que resultou na diminuição do número médio de elétrons trocados durante a ORR nestes cátodos,  $n \sim 3,5$ .

Assim, não foi possível verificar grandes diferenças entre a atividade catalítica dos materiais aqui estudados. Os resultados sugerem que a razão Pd:Cu não afeta significativamente o número de elétrons trocados na reação, nem o mecanismo da reação, nem afeta significativamente a densidade de corrente limite do ORR, e não há diferenças significativas na atividade desses catalisadores no ORR. Além disso, o carbono suporte também participou da reação, catalisando a reação de oxigênio, muito provavelmente, por um mecanismo diferente dos sítios metálicos, o que explica a redução no número de elétrons transferidos durante a ORR. Os cátodos de Pd-Cu, independente da composição, apresentaram comportamento muito similar ao cátodo preparado com eletrocatalisador comercial Pd – ETEK. Tal indício é muito positivo, pois indica que eletrocatalisadores Pd-Cu, mais econômicos, podem ser utilizados no lugar de Pd para catalisar a ORR. Além disso, se não foram encontradas diferenças significativas na atividade dos eletrocatalisadores Pd-Cu para ORR, há uma diferença considerável na quantidade de Cu entre as composições aqui estudadas: PdCu e PdCu<sub>3</sub>. Nesse sentido, é preferível utilizar, para a redução do oxigênio em meio básico, um eletrocatalisador Pd-Cu rico em Cu, pois este é mais economicamente viável, e requer menor quantidade de Pd para sua preparação.

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de nanopartículas bimetálicas de paládio e outros metais menos nobres são de extrema importância para o aprimoramento das fontes de energias renováveis, dada a aplicação destes materiais como eletrocatalisadores na produção de hidrogênio e às células a combustível. Foram sintetizados eletrocatalisadores à base de nanopartículas bimetálicas compostas por paládio e cobre suportadas em carbono Vulcan<sup>®</sup>. Medidas de EDS indicaram que foram obtidos eletrocatalisadores com razão atômica Pd:Cu (3:1), (1:1) e (1:3). Deslocamentos nas energias de ligação de Cu 2p medidas por XPS mostraram que foram obtidas ligas de Pd-Cu nestes materiais.

Estes materiais foram utilizados na produção de hidrogênio, na forma de cátodos, a partir da eletrólise da água em meio ácido. O preparo dos cátodos causou a oxidação das nanopartículas Pd-Cu, e, além disso, promoveu ligações entre o Cu das nanopartículas, e o F do Nafion<sup>®</sup>, presente na tinta catalítica. Todos cátodos Pd-Cu se mostraram ativos para a produção de hidrogênio. O cátodo rico em paládio apresentou densidades de corrente mais elevadas durante a reação. O cátodo PdCu apresentou elevada densidade de corrente de troca, o que sugere elevada atividade catalítica, contudo, apresentou elevada energia de ativação aparente para a reação. Os cátodos Pd<sub>3</sub>Cu e PdCu<sub>3</sub>, que apresentaram menor atividade, por outro lado, apresentaram baixas energias de ativação aparente, favorecendo energeticamente a produção de hidrogênio. Análises posteriores, de XPS e EDS, mostraram que estes dois cátodos apresentaram lixiviação, em especial do Cu, o que promoveu o enriquecimento, em Pd, destas nanopartículas. A lixiviação foi mais intensa para o cátodo rico em Cu. A perda de Cu também pode ter causado um aumento na área ativa disponível para a reação, e uma redução no número de coordenação do Pd, favorecendo a adsorção de prótons. Este aumento na área ativa pode ser a chave para a baixa energia de ativação aparente e bom desempenho mostrado pelo eletrodo rico em cobre. Assim, embora o eletrocatalisador PdCu tenha apresentado melhor atividade para reação de evolução de hidrogênio, e o eletrocatalisador Pd<sub>3</sub>Cu apresentar maiores densidades de corrente na produção de hidrogênio, o eletrocatalisador PdCu<sub>3</sub> parece oferecer melhor desempenho na produção de hidrogênio e maior economia

na energia necessária para a reação. Além disso, esse eletrocatalisador rico em cobre é mais barato e seu uso possibilita a economia de escassas reservas de Pd.

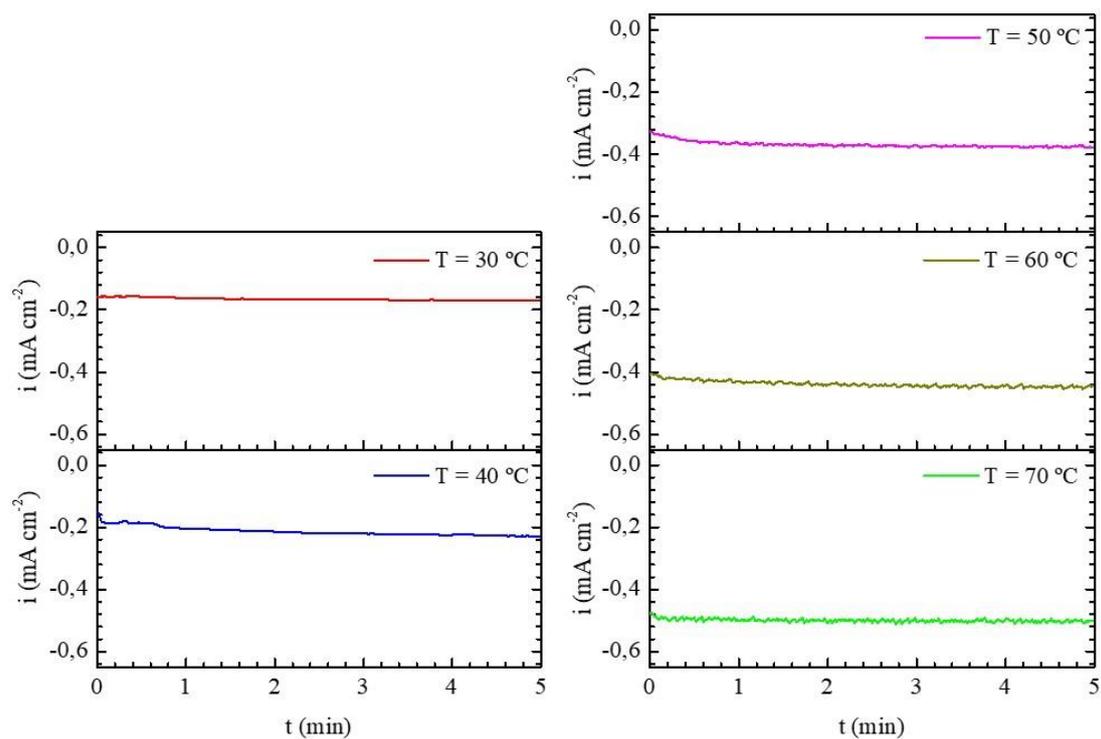
Por este motivo, o eletrocatalisador PdCu<sub>3</sub> foi escolhido para um estudo adicional: em busca de tratamentos térmicos suaves que melhorassem o seu desempenho na produção de hidrogênio. O cátodo tratado termicamente em baixo vácuo apresentou baixa densidade de corrente de troca, baixas correntes nas cronoamperometrias, e energia de ativação aparente intermediária, indicando claramente que o tratamento térmico a vácuo prejudica a atividade catódica. Esse mau desempenho no HER pode estar relacionado à alta oxidação do Pd, diminuição da quantidade de CuO e ao favorecimento das ligações Cu-F, o que diminui a disponibilidade de sítios ativos para a reação. O cátodo que não foi tratado termicamente apresentou uma densidade de corrente de troca intermediária e energia de ativação muito baixa, enquanto o cátodo tratado termicamente em ar desenvolveu uma densidade de corrente de troca alta, correntes mais altas, e energia de ativação aparente baixa durante a HER. O desempenho superior desses dois cátodos pode estar associado ao alto caráter metálico do Pd, mas também à presença de CuO nas nanopartículas. O tratamento térmico no ar favoreceu a formação de CuO, mantendo as ligações Cu-F estáveis. O aumento dos sítios CuO permitiu maior lixiviação ou redução do Cu durante o HER, aumentando o número de sítios ativos disponíveis para a reação. Assim, esta alta atividade eletroquímica dos cátodos de PdCu<sub>3</sub> termicamente tratados no ar se deve provavelmente à lixiviação de CuO, que induz a formação de nanopartículas ricas em Pd.

Os eletrocatalisadores PdCu e PdCu<sub>3</sub> também foram aplicados na reação de redução do oxigênio em meio básico, em comparação com um eletrocatalisador comercial. Não foi possível verificar grandes diferenças entre a atividade catalítica apresentada pelos eletrocatalisadores. Os resultados sugerem que a razão Pd:Cu não afeta significativamente o número de elétrons trocados na reação, nem o mecanismo da reação, nem afeta significativamente a densidade de corrente limite do ORR, e não há diferenças significativas na atividade desses catalisadores no ORR. Além disso, o carbono suporte também participou da reação, catalisando a reação de oxigênio, muito provavelmente, por um mecanismo diferente dos sítios metálicos, o que explica a redução no número de elétrons transferidos durante a ORR. Os cátodos Pd-Cu, independente da composição, apresentaram comportamento muito similar ao cátodo comercial Pd – ETEK. Tal indício

é muito positivo, pois sugere que eletrocatalisadores Pd-Cu, mais econômicos, podem ser utilizados no lugar de Pd puro na catálise da ORR. Além disso, se não foram encontradas diferenças significativas na atividade dos eletrocatalisadores Pd-Cu para ORR, há uma diferença considerável na quantidade de Cu entre as composições aqui estudadas: PdCu e PdCu<sub>3</sub>. Nesse sentido, é preferível utilizar, para a redução do oxigênio em meio básico, um eletrocatalisador Pd-Cu rico em Cu, pois este é mais economicamente viável, e requer menor quantidade de Pd para sua preparação. Desta forma, concluímos que os materiais desenvolvidos para eletrocatalisadores baseados em nanopartículas Pd-Cu apresentaram atividade catalítica, tanto para a produção de hidrogênio quanto para a redução de oxigênio.

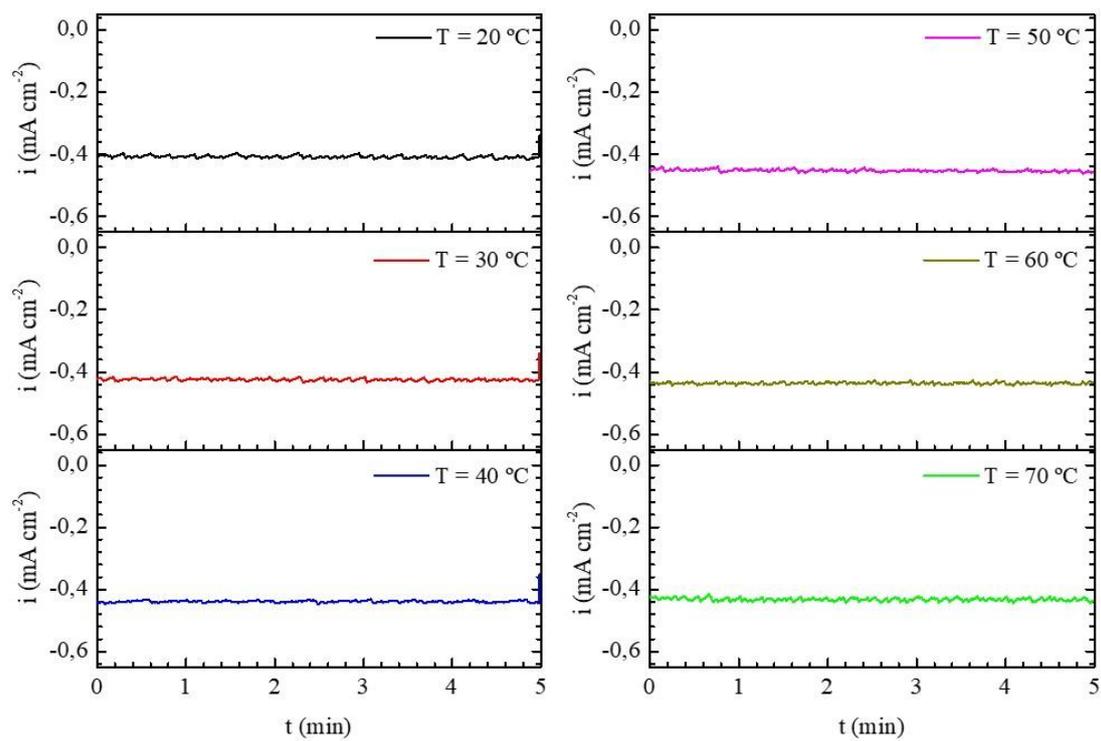
Investigações adicionais da atividade destas nanopartículas Pd-Cu na reação de evolução de hidrogênio podem ser realizadas *in situ* através da técnica de espectroscopia de absorção de raios X, a fim de entender melhor como a oxidação e a lixiviação do Cu durante a reação afetam o número de coordenação do Pd. Análises de Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução também podem vir a elucidar melhor como a lixiviação afeta a estrutura das nanopartículas após a reação. Além disso, outros tratamentos térmicos podem ser explorados, seja em duração, temperatura e tipo, a fim de aprimorar mais a atividade catalítica dos eletrocatalisadores Pd-Cu. Outro avanço interessante pode ser obtido através da análise dos eletrodos de camada delgada Pd-Cu por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X após os ensaios de redução do oxigênio em meio básico, podendo revelar efeitos similares aos encontrados pela mesma técnica após a reação de evolução de hidrogênio nos mesmos materiais.

## ANEXO A



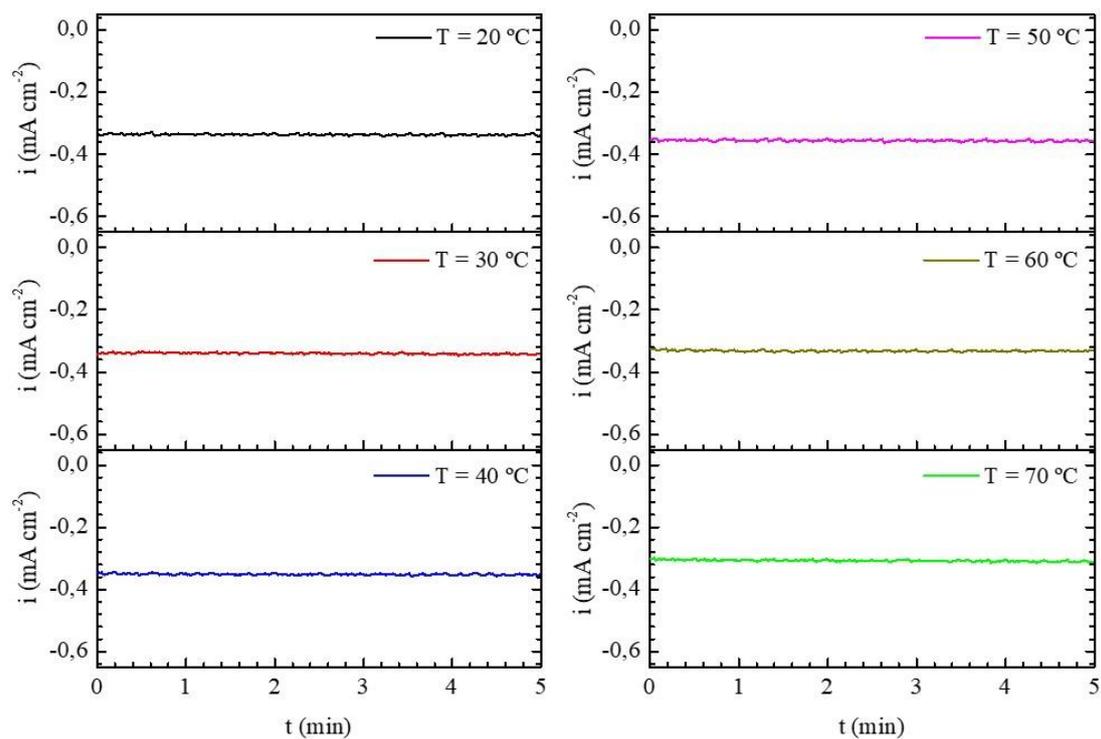
**Figura 41** - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de  $-2$  V vs ECS ( $-1,732$  V vs. ERH), para o cátodo PdCu EM

## ANEXO B

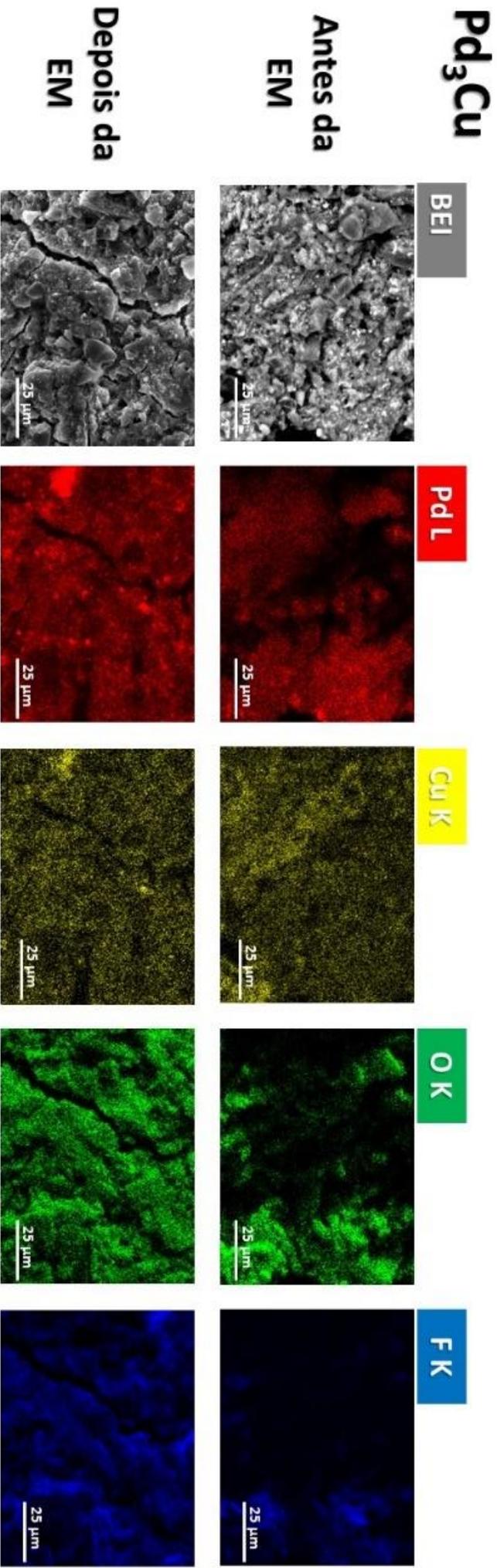


**Figura 42** - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de  $-2\text{ V vs ECS}$  ( $-1,732\text{ V vs. ERH}$ ), para o cátodo  $\text{Pd}_3\text{Cu EM}$

## ANEXO C

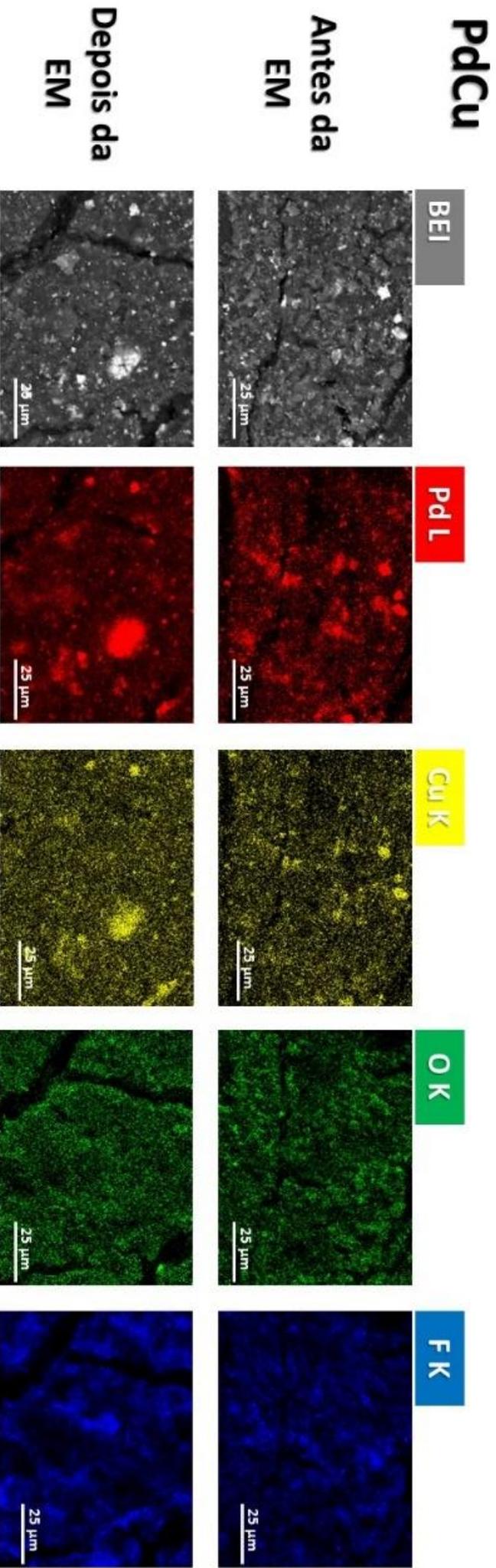


**Figura 43** - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de  $-2\text{ V vs ECS}$  ( $-1,732\text{ V vs. ERH}$ ), para o cátodo  $\text{PdCu}_3\text{ EM}$

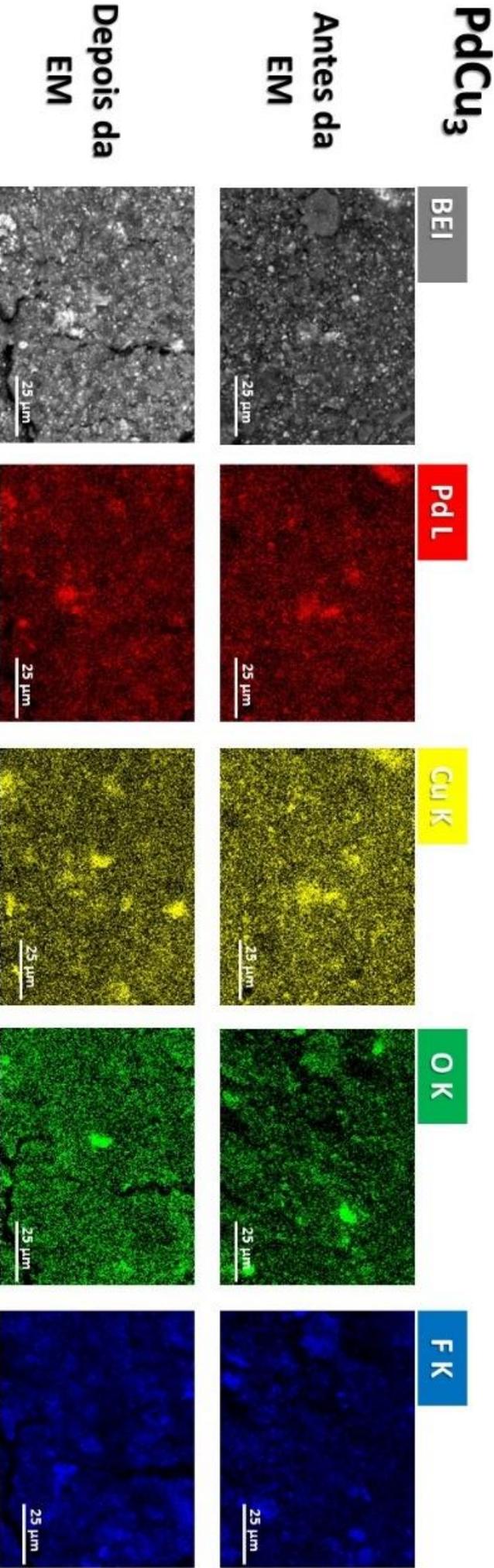


**Figura 44** – Típicos mapas de EDS dos cátodos Pd<sub>3</sub>Cu antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd (vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV.

**ANEXO D**



**Figura 45** – Típicos mapas de EDS dos cátodos PdCu antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd (vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV.



**Figura 46** – Típicos mapas de EDS dos cátodos PdCu<sub>3</sub> antes (acima), e depois (abaixo) das medidas eletroquímicas para produção de hidrogênio, em que é possível observar uma micrografia obtida através de elétrons retroespalhados, e mapas elementares do Pd (vermelho), Cu (amarelo), O (verde), e F (azul) na mesma região, sob ampliação de 1000 vezes, e tensão de 20 keV.

**ANEXO F**

## ANEXO G

**Tabela 14 - Resultados de XPS: Energia de ligação ( $E_b$ , em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas do catalisador e dos cátodos antes e depois das medidas eletroquímicas da composição Pd<sub>3</sub>Cu.**

Componente Química *		Pd <sub>3</sub> Cu								
		CAT			Antes			Depois		
		$E_b$ (eV)	FW BM (eV)	Área (%)	$E_b$ (eV)	FW BM (eV)	Área (%)	$E_b$ (eV)	FW BM (eV)	Área (%)
Pd	Pd-M	335,4	1,4	78,4	335,4	1,3	75,5	335,4	1,3	67,2
	Pd-O	337,2	2,7	21,6	337,2	2,2	14,4	337,2	2,2	18,8
	Pd-F	338,4	2,0	0,0	338,4	2,0	10,1	338,4	2,0	14,0
Cu	Cu-M	931,6	1,7	56,9	931,6	1,7		931,6	1,7	4,2
	Cu <sub>2</sub> O	932,4	1,5	0,0	932,4	1,5		932,4	1,5	0,0
	CuO	933,8	2,6	19,6	933,8	2,6		933,8	2,6	3,9
	CuCl <sub>2</sub>	935,4	3,0	8,9	935,4	3,0		935,4	3,0	0,0
	CuF <sub>2</sub>	936,1	3,7	0,0	936,5	3,7		936,7	3,7	26,5
	CuSO <sub>4</sub>	938,7	3,8	0,0	938,7	3,8	**	938,5	3,7	39,9
	CuO sat 1	940,4	3,3	5,9	940,4	3,3		940,4	3,3	14,9
	CuO sat 2	942,4	2,7	4,9	942,4	2,5		942,4	2,5	1,1
	CuF <sub>2</sub> sat	944,2	3,1	0,0	944,2	3,1		944,8	3,1	9,5
	CuCl <sub>2</sub> sat	944,4	3,0	3,8	944,4	3,0		944,4	3,0	0,0
CuSO <sub>4</sub> sat	946,6	2,8	0,0	946,6	2,8		947,6	2,8	0,0	

\* Erro dos ajustes estimado em 10% do valor nominal

\*\* A estatística de espectros da região Cu 2p<sub>3/2</sub> desta amostra foi muito baixa, não sendo possível o ajuste de componentes

## ANEXO H

**Tabela 15 - Resultados de XPS: Energia de ligação ( $E_b$ , em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas do catalisador e dos cátodos antes e depois das medidas eletroquímicas da composição PdCu.**

Componente Química *	PdCu									
	CAT			Antes			Depois			
	$E_b$ (eV)	FW BM (eV)	Área (%)	$E_b$ (eV)	FW BM (eV)	Área (%)	$E_b$ (eV)	FW BM (eV)	Área (%)	
Pd	Pd-M	335,4	1,4	80,8	335,4	1,3	79,0	335,4	1,3	77,5
	Pd-O	337,2	2,7	19,2	337,2	2,2	20,4	337,2	2,2	22,5
	Pd-F	338,4	2,0	0,0	338,4	2,0	0,7	338,4	2,0	0,0
Cu	Cu-M	931,9	1,7	33,6	931,9	1,7	18,4	931,9	1,7	43,8
	Cu <sub>2</sub> O	932,8	1,8	0,0	932,8	1,8	10,0	932,8	1,5	22,0
	CuO	934,1	2,6	31,5	934,1	2,6	39,6	934,1	2,6	4,4
	CuCl <sub>2</sub>	935,7	3,0	9,2	935,7	3,0	0,0	935,7	3,0	0,0
	CuF <sub>2</sub>	936,5	0,0	0,0	936,5	3,7	18,0	936,5	3,7	8,2
	CuSO <sub>4</sub>	939,1	0,0	0,0	939,1	3,7	0,0	939,1	3,8	7,3
	CuO sat 1	940,7	3,3	9,5	940,7	3,3	3,2	940,7	3,3	3,0
	CuO sat 2	942,7	2,7	7,9	942,7	2,7	3,6	942,7	2,5	3,5
	CuF <sub>2</sub> sat	944,4	0,0	0,0	945,0	3,1	7,1	944,9	3,1	6,8
	CuCl <sub>2</sub> sat	944,7	3,0	8,4	944,7	3,0	0,0	944,7	3,0	0,0
CuSO <sub>4</sub> sat	947,0	2,8	0,0	947,0	2,8	0,0	947,0	2,8	1,1	

\* Erro dos ajustes estimado em 10% do valor nominal

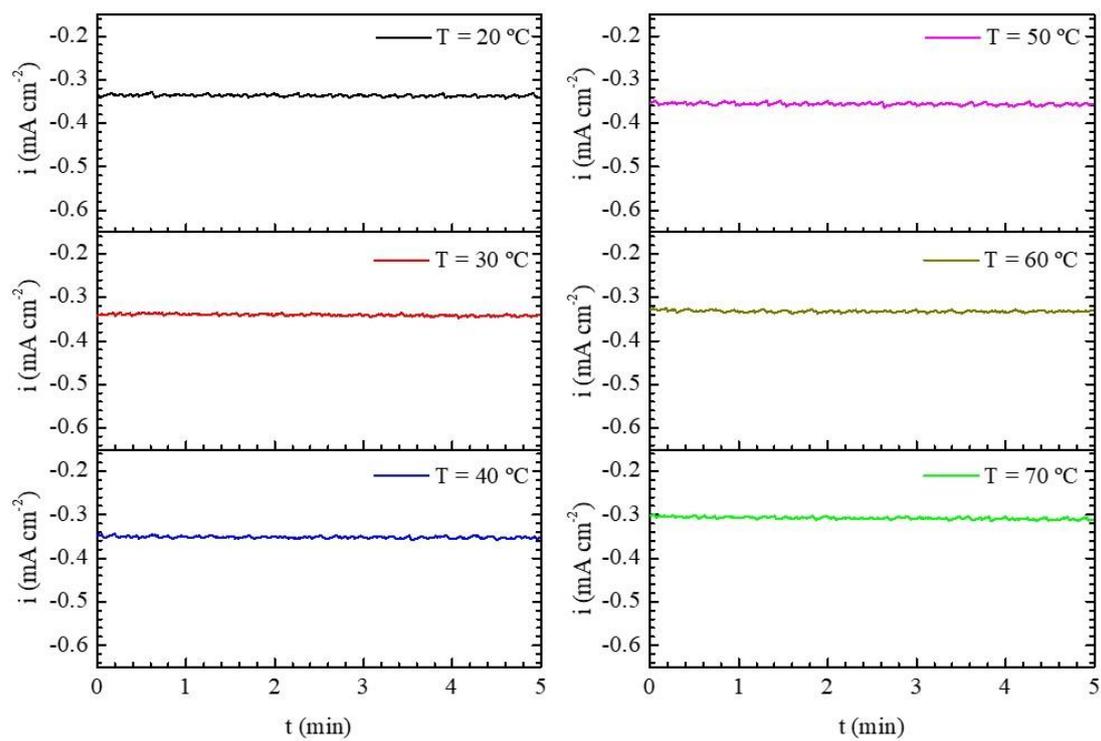
## ANEXO I

**Tabela 16- Resultados de XPS: Energia de ligação ( $E_b$ , em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas do catalisador e dos cátodos antes e depois das medidas eletroquímicas da composição PdCu<sub>3</sub>.**

Componente Química *		PdCu <sub>3</sub>								
		CAT			Antes			Depois		
		$E_b$ (eV)	FW BM (eV)	Área (%)	$E_b$ (eV)	FW BM (eV)	Área (%)	$E_b$ (eV)	FW BM (eV)	Área (%)
Pd	Pd-M	335,4	1,4	87,6	335,4	1,3	72,9	335,4	1,3	81,9
	Pd-O	337,2	2,7	12,4	337,2	2,2	26,2	337,2	2,1	18,1
	Pd-F	338,4	2,0	0,0	338,4	2,0	0,9	338,4	2,0	0,0
Cu	Cu-M	932,3	1,7	70,8	932,3	1,7	35,9	932,0	1,7	51,4
	Cu <sub>2</sub> O	933,2	1,8	0,0	933,2	1,8	0,0	933,2	1,8	0,0
	CuO	934,5	2,6	16,0	934,5	2,6	18,4	934,2	2,6	8,4
	CuCl <sub>2</sub>	936,1	3,0	3,0	936,1	3,0	0,0	936,1	3,0	0,0
	CuF <sub>2</sub>	936,9	0,0	0,0	936,5	3,7	22,2	936,2	3,7	15,0
	CuSO <sub>4</sub>	939,5	0,0	0,0	939,5	3,7	0,0	938,7	3,7	2,5
	CuO sat 1	941,1	3,3	4,8	941,1	3,3	6,6	940,8	3,3	6,6
	CuO sat 2	943,1	2,7	4,0	943,1	2,7	7,3	942,8	2,7	3,9
	CuF <sub>2</sub> sat	944,7	0,0	0,0	944,3	3,0	9,7	944,7	3,1	11,1
	CuCl <sub>2</sub> sat	945,1	3,0	1,3	945,1	3,0	0,0	945,1	3,0	0,0
	CuSO <sub>4</sub> sat	947,4	0,0	0,0	947,4	2,8	0,0	947,1	2,8	1,1

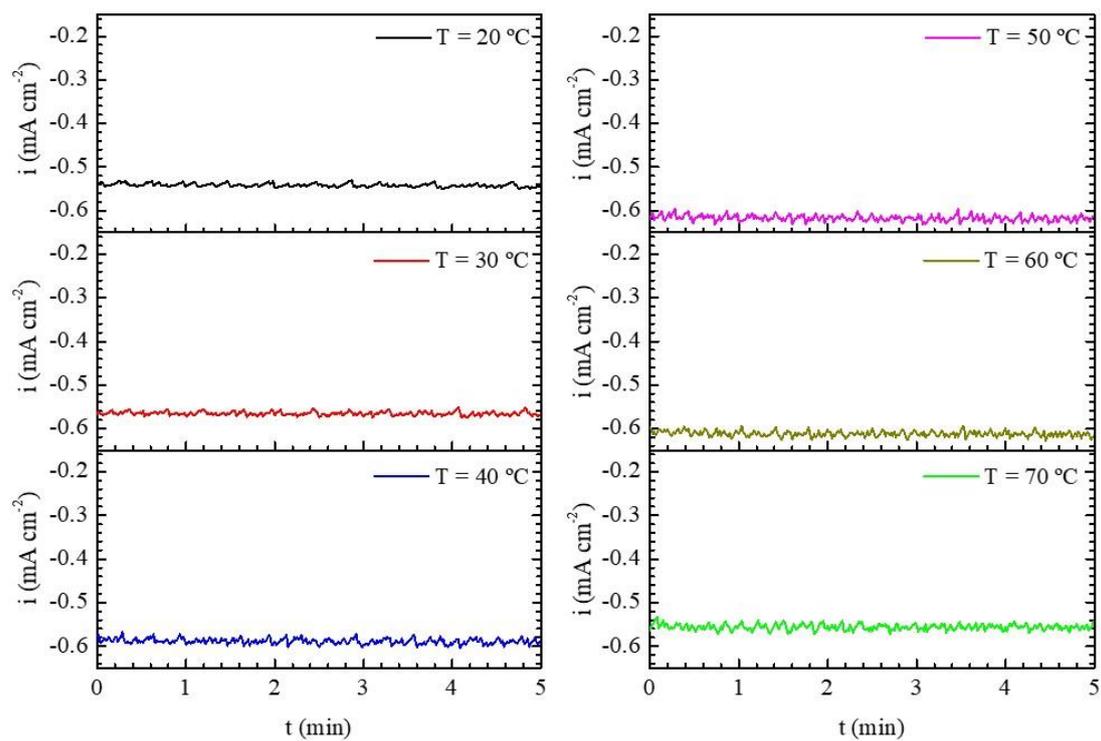
\* Erro dos ajustes estimado em 10% do valor nominal

## ANEXO J



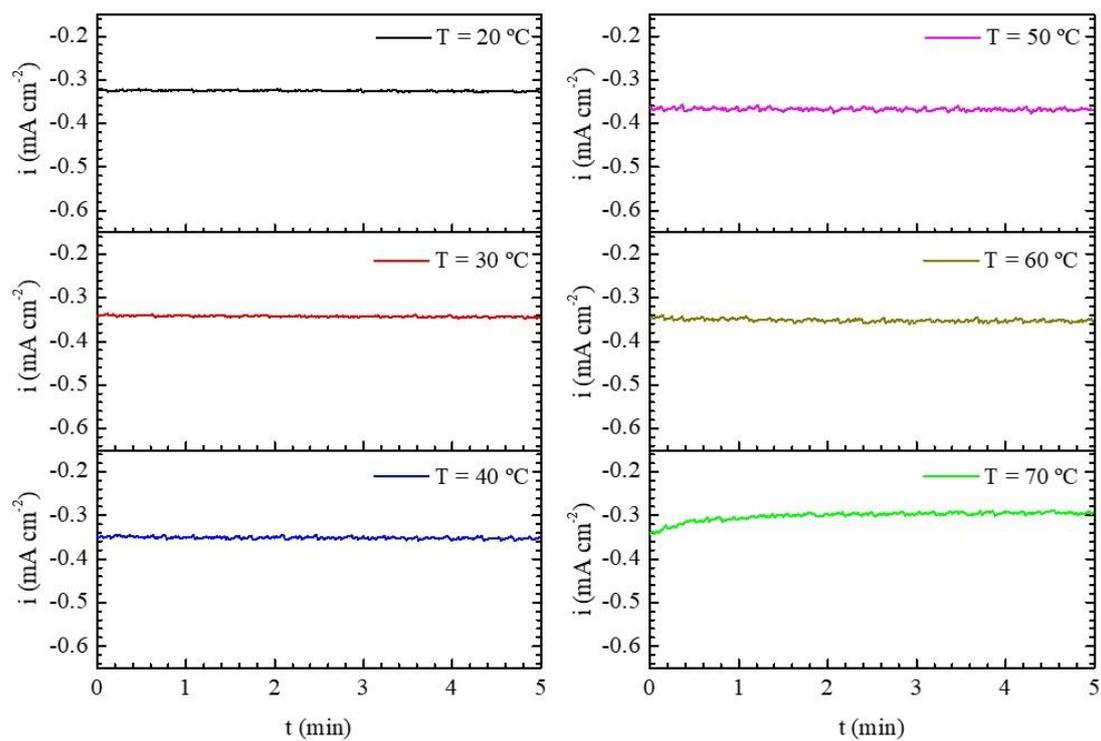
**Figura 47** - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de  $-2\text{ V vs ECS}$  ( $-1,732\text{ V vs. ERH}$ ), para o cátodo  $\text{PdCu}_3$  as prep

## ANEXO K



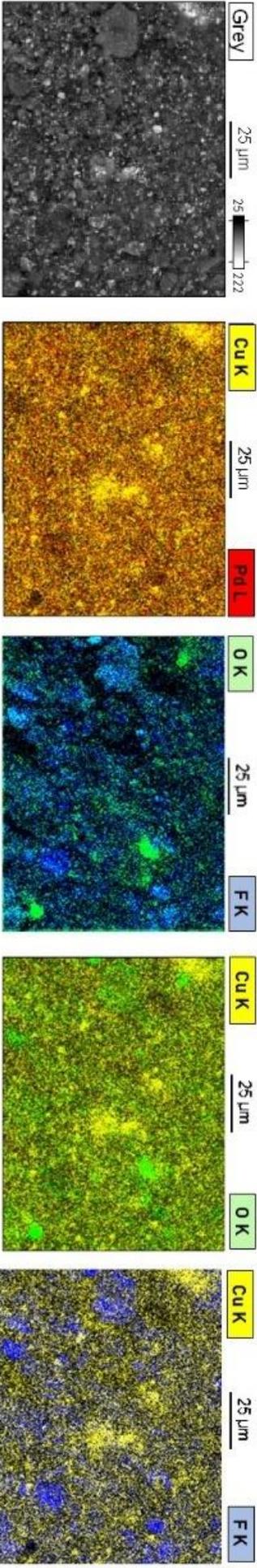
**Figura 48** - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de  $-2$  V vs ECS ( $-1,732$  V vs. ERH), para o cátodo  $\text{PdCu}_3$  AT

## ANEXO L

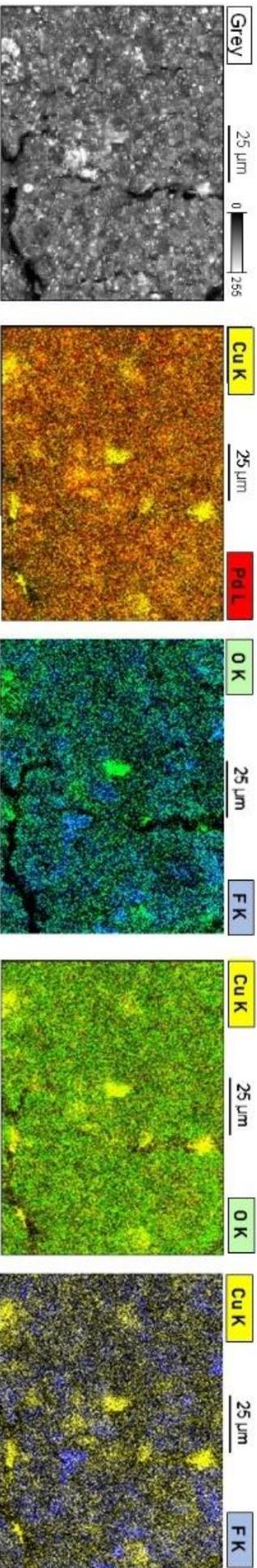


**Figura 49** - Cronoamperometrias típicas em diferentes temperaturas realizadas em potencial constante de  $-2\text{ V vs ECS}$  ( $-1,732\text{ V vs. ERH}$ ), para o cátodo  $\text{PdCu}_3\text{ VT}$

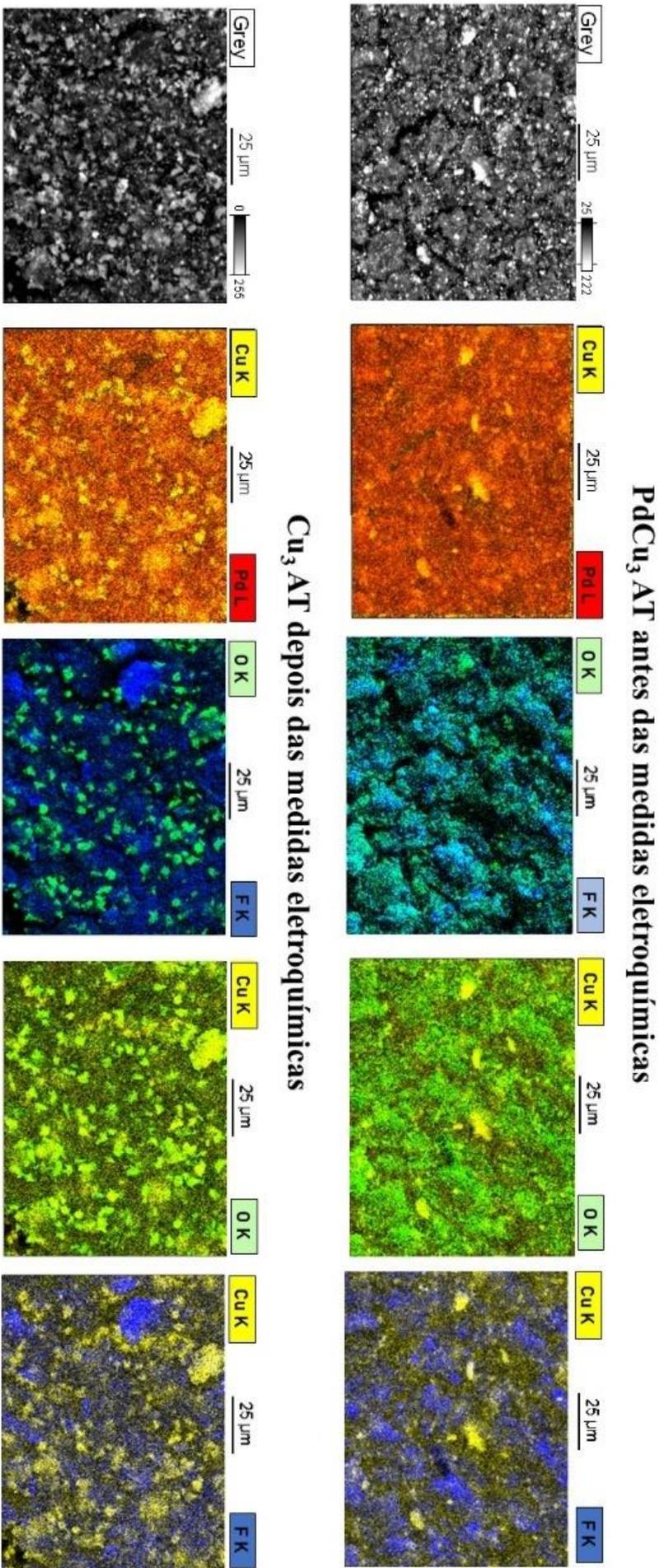
### PdCu<sub>3</sub> as-prep antes das medidas eletroquímicas



### PdCu<sub>3</sub> as-prep depois das medidas eletroquímicas



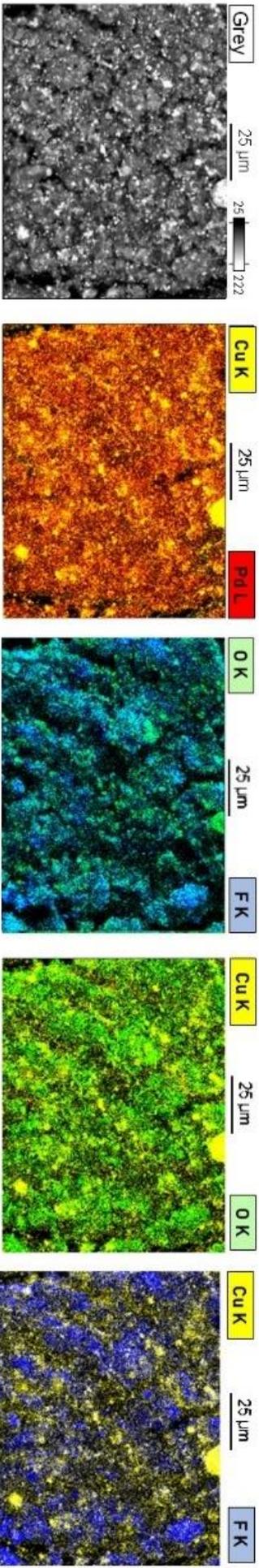
**Figura 50** - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elemental de PdCu<sub>3</sub> as-prep antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo).



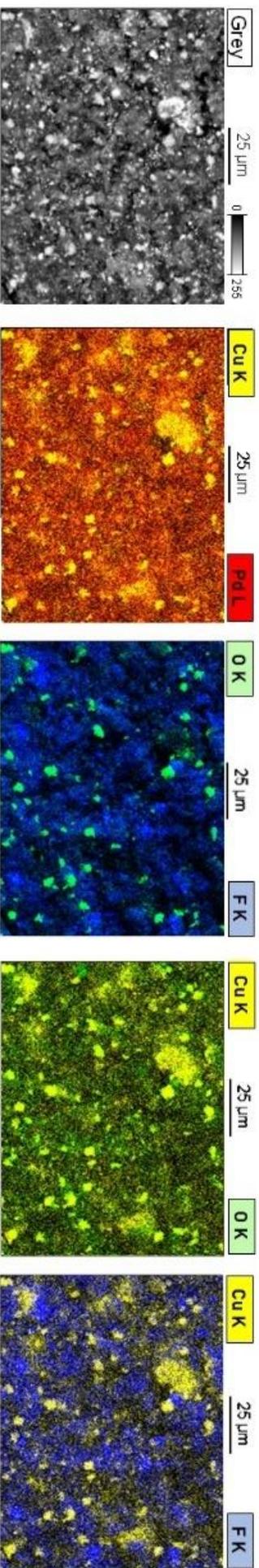
**Figura 51** - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elementar de PdCu<sub>3</sub> AT antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo).

**ANEXO N**

### PdCu<sub>3</sub> VT antes das medidas eletroquímicas



### Cu<sub>3</sub> VT depois das medidas eletroquímicas



**Figura 52** - Micrografias MEV usando o sinal de elétrons retro espalhados (cinza) e sobreposições de mapas de distribuição elementar de PdCu<sub>3</sub> VT antes (superior) e após as medições eletroquímicas (para baixo).

## ANEXO P

**Tabela 17- Resultados de XPS: Energia de ligação ( $E_b$ , em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas do catalisador PdCu<sub>3</sub>/C.**

Componente Química *		PdCu <sub>3</sub> /C		
		$E_b$	FWHM	Área %
<b>Pd</b> <b>3d<sub>5/2</sub></b>	<b>Pd-M</b>	335,5	1,4	92,0
	<b>Pd-O</b>	337,2	2,7	8,0
<b>Cu</b> <b>2p<sub>3/2</sub></b>	<b>Cu-M</b>	932,3	1,9	71,8
	<b>CuO</b>	934,5	3,0	18,2
	<b>CuF<sub>2</sub></b>	936,7	3,7	0,0
	<b>CuSO<sub>4</sub></b>	939,1	3,7	0,0
	<b>CuO sat</b>	941,1	3,1	5,5
	<b>CuO sat</b>	943,1	2,5	4,6
	<b>CuF<sub>2</sub> sat</b>	945,1	2,8	0,0
<b>CuSO<sub>4</sub> sat</b>	947,0	2,8	0,0	

\* Erro dos ajustes estimado em 10% do valor nominal

## ANEXO Q

**Tabela 18- Resultados de XPS: Energia de ligação ( $E_b$ , em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas dos cátodos PdCu<sub>3</sub> antes das medidas eletroquímicas**

Componente Química *		Cátodos antes das medidas eletroquímicas								
		PdCu <sub>3</sub> as-prep			PdCu <sub>3</sub> AT			PdCu <sub>3</sub> VT		
		$E_b$	FWHM	Área %	$E_b$	FWHM	Área %	$E_b$	FWHM	Área %
Pd 3d <sub>5/2</sub>	Pd-M	335,5	1,4	75,5	335,5	1,4	70,9	335,5	1,4	63,3
	Pd-O	337,2	2,7	24,5	337,2	2,7	29,1	337,2	2,7	36,7
Cu 2p <sub>3/2</sub>	Cu-M	932,3	1,9	33,9	932,3	1,9	23,2	932,3	1,9	30,0
	CuO	934,5	3,0	26,1	934,5	3,0	33,4	934,5	3,0	21,6
	CuF <sub>2</sub>	936,7	3,7	16,7	936,7	3,7	14,5	936,7	3,7	24,7
	CuSO <sub>4</sub>	939,1	3,7	0,0	939,1	3,7	0,0	939,1	3,7	0,0
	CuO sat	941,1	3,1	7,9	941,1	3,1	10,0	941,1	3,1	6,5
	CuO sat	943,1	2,5	6,6	943,1	2,5	8,4	943,1	2,5	5,4
	CuF <sub>2</sub> sat	945,1	2,8	8,8	945,1	2,8	10,6	945,1	2,8	11,8
	CuSO <sub>4</sub> sat	947,0	2,8	0,0	947,0	2,8	0,0	947,0	2,8	0,0

\* Erro dos ajustes estimado em 10% do valor nominal

## ANEXO R

**Tabela 19- Resultados de XPS: Energia de ligação ( $E_b$ , em eV), largura à meia altura (FWHM, em eV), e Área % das componentes químicas dos cátodos PdCu<sub>3</sub> depois das medidas eletroquímicas**

Componente Química *		Cátodos depois das medidas eletroquímicas								
		PdCu <sub>3</sub> as-prep EM			PdCu <sub>3</sub> AT EM			PdCu <sub>3</sub> VT EM		
		$E_b$	FWHM	Área %	$E_b$	FWHM	Área %	BE	FWHM	Área %
Pd 3d <sub>5/2</sub>	Pd-M	335,5	1,4	85,2	335,5	1,4	81,7	335,5	1,4	70,4
	Pd-O	337,2	2,7	14,8	337,2	2,7	18,3	337,2	2,7	29,6
Cu 2p <sub>3/2</sub>	Cu-M	932,3	1,9	52,5	932,3	1,9	41,1	932,3	1,9	22,8
	CuO	934,5	3,0	13,5	934,5	3,0	7,0	934,5	3,0	8,9
	CuF <sub>2</sub>	936,7	3,7	9,1	936,7	3,7	17,6	936,5	3,7	12,3
	CuSO <sub>4</sub>	939,1	3,7	6,7	939,1	3,7	23,6	939,1	3,7	37,1
	CuO sat	941,1	3,1	4,1	941,1	3,1	2,1	941,1	3,1	2,7
	CuO sat	943,1	2,5	3,4	943,1	2,5	1,7	943,1	2,5	2,2
	CuF <sub>2</sub> sat	945,1	2,8	9,9	945,1	2,8	3,7	945,1	2,8	5,4
	CuSO <sub>4</sub> sat	947,0	2,8	0,8	947,0	2,8	3,2	947,0	2,8	8,6

\* Erro dos ajustes estimado em 10% do valor nominal

## REFERÊNCIAS

1. Yuvaraj, A. L. & Santharaj, D. A Systematic Study on Electrolytic Production of Hydrogen Gas by Using Graphite as Electrode. *Mater. Res.* **17**, 83–87 (2014).
2. Xie, Z. *et al.* Comparison of four nickel-based electrodes for hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta* **88**, 390–394 (2013).
3. Lima, D. W., Fiegenbaum, F., Trombetta, F., de Souza, M. O. & Martini, E. M. A. PtNi and PtMo nanoparticles as efficient catalysts using TEA-PS.BF<sub>4</sub> ionic liquid as electrolyte towards HER. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 5676–5683 (2017).
4. Santos, D. M. F., Sequeira, C. A. C. & Figueiredo, J. L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quim. Nova* **36**, 1176–1193 (2013).
5. Degiorgis, L., Santarelli, M. & Cali, M. Hydrogen from renewable energy: A pilot plant for thermal production and mobility. *J. Power Sources* **171**, 237–246 (2007).
6. Pozio, A., De Francesco, M., Jovanovic, Z. & Tosti, S. Pd-Ag hydrogen diffusion cathode for alkaline water electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 5211–5217 (2011).
7. Schüttauf, J.-W. *et al.* Solar-to-Hydrogen Production at 14.2% Efficiency with Silicon Photovoltaics and Earth-Abundant Electrocatalysts. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F1177–F1181 (2016).
8. Esteves, N. B. *et al.* Wind and solar hydrogen for the potential production of ammonia in the state of Ceará - Brazil. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 9917–9923 (2015).
9. Linardi, M. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*. (Artliber Editora Ltda., 2010).
10. Li, T. *et al.* Palladium nanoparticles grown on  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C nanotubes as dual functional electrocatalysts for both oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 1–10 (2018) doi:10.1016/j.ijhydene.2018.01.107.
11. Awan, A. B. *et al.* Performance analysis of various hybrid renewable energy systems using battery , hydrogen , and pumped hydro - based storage units. *Int. J. Energy Res.* 1–26 (2018) doi:10.1002/er.4343.
12. Balat, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 4013–4029 (2008).

13. Cozzi, L. *et al.* *World Energy Outlook 2021*. [www.iea.org/weo](http://www.iea.org/weo) (2021).
14. Atkins, P. W. & Jones, L. . *Princípios de Química. Princípios de Química* (Editora Bookman, 2001).
15. Lima, D. W., Fiegenbaum, F., Trombetta, F., de Souza, M. O. & Martini, E. M. A. Influence of graphitic materials microstructure in the hydrogen evolution in aqueous solution of tetra-alkylammonium-sulfonic acid ionic liquid. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, (2018).
16. Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Y. and B. Z. (eds. ). *IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (Cambridge University Press, 2021).
17. Cuevas, F., Zhang, J. & Latroche, M. The Vision of France, Germany, and the European Union on Future Hydrogen Energy Research and Innovation. *Engineering* **7**, 715–718 (2021).
18. Ticianelli, E. A., Camara, G. A. & Santos, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Quim. Nov.* **28**, 664–669 (2005).
19. Ticianelli, E. A. & Gonzalez, E. R. *Eletroquímica*. (Edusp, 2013).
20. Silva, F. T. da *et al.* Effect of Ni proportion on the performance of proton exchange membrane fuel cells using PtNi / C electrocatalysts. *Ionics (Kiel)*. **20**, 381–388 (2013).
21. Russell, A. E. *et al.* Unravelling the complexities of CO<sub>2</sub> tolerance at PtRu/C and PtMo/C. *J. Power Sources* **171**, 72–78 (2007).
22. King, H. W. & Manchester, F. D. A low-temperature x-ray diffraction study of Pd and some Pd-H alloys. *J. Phys. F Met. Phys.* **8**, 15–26 (1978).
23. Shkvarina, E. G. *et al.* Thermal stability of the layered modification of Cu<sub>0.5</sub>ZrTe<sub>2</sub> in the temperature range 25–900 °C. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **74**, 1020–1025 (2018).
24. Gholinejad, M., Khosravi, F., Afrasi, M., Sansano, J. M. & Nájera, C. Applications of bimetallic PdCu catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **11**, 2652–2702 (2021).
25. De Siervo, A. *et al.* Pd on Cu(1 1 1) studied by photoelectron diffraction. *Surf. Sci.* **504**, 215–222 (2002).
26. Palumbo, M., Battezzati, L., Pasturel, A. & Assmus, W. Cu (Copper) Binary Alloy

Phase Diagrams. *Alloy Phase Diagrams* **33**, 304–326 (2018).

27. Sha, Y., Yu, T. H., Merinov, B. V. & Goddard, W. A. DFT prediction of oxygen reduction reaction on palladium-copper alloy surfaces. *ACS Catal.* **4**, 1189–1197 (2014).
28. Wang, C., Chen, D. P., Sang, X., Unocic, R. R. & Skrabalak, S. E. Size-Dependent Disorder-Order Transformation in the Synthesis of Monodisperse Intermetallic PdCu Nanocatalysts. *ACS Nano* **10**, 6345–6353 (2016).
29. Opalka, S. M. *et al.* Hydrogen interactions with the PdCu ordered B2 alloy. *J. Alloys Compd.* **446–447**, 583–587 (2007).
30. Garcia, A. C., Paganin, V. A. & Ticianelli, E. A. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. *Electrochim. Acta* **53**, 4309–4315 (2008).
31. Castegnaro, M. V., Gorgeski, A., Balke, B., Alves, M. C. M. & Morais, J. Charge transfer effects on the chemical reactivity of PdxCu1-x nanoalloys. *Nanoscale* **8**, 641–647 (2016).
32. Castegnaro, M. V., Gorgeski, A., Alves, M. C. M. & Morais, J. Carbon supported Pd–Cu nanoalloys: support and valence band structure influence on reduction and oxidation reactions. *Nanoscale Adv.* **1**, (2021).
33. Qiu, Y. *et al.* BCC-Phased PdCu Alloy as a Highly Active Electrocatalyst for Hydrogen Oxidation in Alkaline Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 16580–16588 (2018).
34. Mattei, G. *et al.* Dynamics of compositional evolution of Pd-Cu alloy nanoclusters upon heating in selected atmospheres. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, 1–11 (2005).
35. Zhang, L., Hou, F. & Tan, Y. Shape-tailoring of CuPd nanocrystals for enhancement of electro-catalytic activity in oxygen reduction reaction. *Chem. Commun.* **48**, 7152–7154 (2012).
36. Ball, D. W. Superfícies. in *Físico-química* 817–846 (Cengage Learning, 2014).
37. Callister, W. D. J. & Rethwisch, D. G. *Ciência e Engenharia dos Materiais: uma Introdução*. (LTC, 2013).
38. Rees, A. L. G. Ideal, imperfect and defect crystalline solids. in *Chemistry of the defect solid state* 1–26 (Methuen ; Wiley, 1954).
39. Rees, A. L. G. Heterogeneous catalysis and the defect solid state. in *Chemistry of the defect solid state* 116–127 (Methuen ; Wiley, 1954).
40. Thakkar, K. N., Mhatre, S. S. & Parikh, R. Y. Biological synthesis of metallic

- nanoparticles. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **6**, 257–262 (2010).
41. Tang, W., Zhang, L. & Henkelman, G. Catalytic activity of Pd/Cu random alloy nanoparticles for oxygen reduction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1328–1331 (2011).
  42. Castegnaro, M. V *et al.* Pd–M/C (M=Pd, Cu, Pt) Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium: Correlating the Electronic Structure with Activity. *Langmuir* **33**, 2734–2743 (2017).
  43. Gunji, T. *et al.* Electrocatalytic activity of electrochemically dealloyed PdCu<sub>3</sub> intermetallic compound towards oxygen reduction reaction in acidic media. *J. Mater. Chem. A* **6**, 14828–14837 (2018).
  44. Wu, J. *et al.* PdCu Nanoalloy Electrocatalysts in Oxygen Reduction Reaction: Role of Composition and Phase State in Catalytic Synergy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 25906–25913 (2015).
  45. Jana, R., Bhim, A., Bothra, P., Pati, S. K. & Peter, S. C. Electrochemical Dealloying of PdCu<sub>3</sub> Nanoparticles to Achieve Pt-like Activity for the Hydrogen Evolution Reaction. *ChemSusChem* **9**, 2922–2927 (2016).
  46. Lima, D. W., Castegnaro, M. V., Alves, M. do C. M. & Morais, J. Chemical environment effects on the electrochemical performance and thermal stability of PdCu<sub>3</sub> nanoparticles in HER cathodic electrodes. *Appl. Surf. Sci.* **568**, 150943 (2021).
  47. Li, J., Li, F., Guo, S. X., Zhang, J. & Ma, J. PdCu@Pd Nanocube with Pt-like Activity for Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 8151–8160 (2017).
  48. dos Santos, K. G. *et al.* Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **68**, 563–571 (2017).
  49. Kaninski, M. P. M., Maksić, A. D., Stojić, D. L. & Miljanić, Š. S. Ionic activators in the electrolytic production of hydrogen - Cost reduction-analysis of the cathode. *J. Power Sources* **131**, 107–111 (2004).
  50. Zlotorowicz, A., Sunde, S. & Seland, F. Zirconium hydrogen phosphate as an additive in electrocatalytic layers for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 9982–9988 (2015).
  51. Yüce, A. O., Döner, A. & Kardaş, G. NiMn composite electrodes as cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 4466–4473 (2013).
  52. Döner, A., Solmaz, R. & Kardaş, G. Enhancement of hydrogen evolution at cobalt-zinc deposited graphite electrode in alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 7391–7397 (2011).

53. Zhou, W. *et al.* Recent developments of carbon-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* **28**, 29–43 (2016).
54. Fiegenbaum, F., De Souza, M. O., Becker, M. R., Martini, E. M. a. A. & De Souza, R. F. Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte. *J. Power Sources* **280**, 12–17 (2015).
55. Azizi, O., Jafarian, M., Gobal, F., Heli, H. & Mahjani, M. G. The investigation of the kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on tin. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 1755–1761 (2007).
56. Børresen, B., Hagen, G. & Tunold, R. Hydrogen evolution on  $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . *Electrochim. Acta* **47**, 1819–1827 (2002).
57. Kayan, D. B., Koçak, D., İlhan, M. & Koca, A. Electrocatalytic hydrogen production on a modified pencil graphite electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 2457–2463 (2017).
58. Badawy, W. A., Nady, H. & Negem, M. Cathodic hydrogen evolution in acidic solutions using electrodeposited nano-crystalline Ni e Co cathodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 10824–10832 (2014).
59. Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A. T. & Takanabe, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci. Rep.* **5**, 13801 (2015).
60. Santos, D. M. F. *et al.* Electrocatalytic approach for the efficiency increase of electrolytic hydrogen production: Proof-of-concept using platinum--dysprosium alloys. *Energy* **50**, 486–492 (2013).
61. Shibli, S. M. A. & Sebeelamol, J. N. Development of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  mixed oxide incorporated Ni-P coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 2271–2282 (2012).
62. Ngamlerdpokin, K. & Tantavichet, N. Electrodeposition of nickel-copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 2505–2515 (2014).
63. Lima, D. W., Fiegenbaum, F., Trombetta, F., de Souza, M. O. & Martini, E. M. A. Influence of graphitic materials microstructure in the hydrogen evolution in aqueous solution of tetra-alkylammonium-sulfonic acid ionic liquid. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 1239–1250 (2018).
64. Greef, R. *et al.* *Instrumental methods in electrochemistry*. (Ellis Horwood Limited, 1985).
65. Zhang, X., Wu, D. & Cheng, D. Component-dependent electrocatalytic activity of

- PdCu bimetallic nanoparticles for hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta* **246**, 572–579 (2017).
66. Do, C. L., Pham, T. S., Nguyen, N. P. & Tran, V. Q. Properties of Pt/C nanoparticle catalysts synthesized by electroless deposition for proton exchange membrane fuel cell. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **4**, (2013).
  67. Stamenkovic, V. R. *et al.* Improved oxygen reduction activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via increased surface site availability. *Science* **315**, 493–7 (2007).
  68. Andersen, S. M., Dhiman, R. & Skou, E. X-ray photoelectron spectroscopy investigation on electrochemical degradation of proton exchange membrane fuel cell electrodes. *J. Power Sources* **282**, 87–94 (2015).
  69. Lee, D., Hwang, S. & Lee, I. A study on composite PtRu(1:1)-PtSn(3:1) anode catalyst for PEMFC. *J. Power Sources* **145**, 147–153 (2005).
  70. Fatibello-Filho, O., Silva, T. A., Moraes, F. C. de & Janegitz, B. C. *Potenciometria: aspectos teóricos e práticos*. (EdUFSCAR, 2019).
  71. Goldstein, J. I. *et al.* *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (2017). doi:10.1007/978-1-4939-6676-9.
  72. Czaderna, A. W. *Methods of Surface Analysis*. (Elsevier B.V, 1975). doi:https://doi.org/10.1016/C2009-0-07448-0.
  73. Fadleys, C. S. X-ray photoelectron spectroscopy: From origins to future directions. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **601**, 8–31 (2009).
  74. Tougaard, S. & Jansson, C. Comparison of validity and consistency of methods for quantitative XPS peak analysis. *Surf. Interface Anal.* **20**, 1013–1046 (1993).
  75. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992).
  76. Biesinger, M. C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surf. Interface Anal.* **49**, 1325–1334 (2017).
  77. Lee, B.-S. *et al.* Development of electrodeposited IrO<sub>2</sub> electrodes as anodes in polymer electrolyte membrane water electrolysis. *Appl. Catal. B Environ.* **179**, 285–291 (2015).
  78. Härk, E. *et al.* Influence of chemical composition and amount of intermixed ionomer in the catalyst on the oxygen reduction reaction characteristics. *J. Solid State Electrochem.* **21**, 2079–2090 (2017).

79. Pierson, H. O. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes - Processing, Properties and Applications*. (Noyes Publications, 1994).
80. Naujokas, A. *et al.* Fluoride ions at the Cu-fluoropolymer interface. *Surf. Interface Anal.* **45**, 1056–1062 (2013).
81. Andersen, S. M., Dhiman, R., Larsen, M. J. & Skou, E. Importance of electrode hot-pressing conditions for the catalyst performance of proton exchange membrane fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* **172–173**, 82–90 (2015).
82. Friedman, A. K., Shi, W., Losovyj, Y., Siedle, A. R. & Baker, L. A. Mapping microscale chemical heterogeneity in Nafion membranes with X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **165**, H733–H741 (2018).
83. Ferraria, A. M., Lopes da Silva, J. D. & Botelho do Rego, A. M. XPS studies of directly fluorinated HDPE: Problems and solutions. *Polymer (Guildf)*. **44**, 7241–7249 (2003).
84. Schulze, M., Lorenz, M., Wagner, N. & Gülzow, E. XPS analysis of the degradation of Nafion. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **365**, 106–113 (1999).
85. Greef, R. *et al.* *Instrumental methods in electrochemistry*. (Ellis Horwood Limited, 1985). doi:10.1016/0302-4598(86)85047-4.
86. Zhu, J., Hu, L., Zhao, P., Lee, L. Y. S. & Wong, K. Y. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chem. Rev.* **120**, 851–918 (2020).
87. Yang, S. *et al.* Electrolytically generated nanobubbles on highly orientated pyrolytic graphite surfaces. *Langmuir* **25**, 1466–1474 (2009).
88. Zhang, L. *et al.* Electrochemically controlled formation and growth of hydrogen nanobubbles. *Langmuir* **22**, 8109–8113 (2006).
89. Marčeta Kaninski, M. P. *et al.* Cobalt-chrome activation of the nickel electrodes for the HER in alkaline water electrolysis-Part II. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 1758–1764 (2013).
90. Cardoso, D. S. *et al.* Enhancement of hydrogen evolution in alkaline water electrolysis by using nickel-rare earth alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 4295–4302 (2015).
91. Tressaud, A., Khairoun, S., Touhara, H. & Watanabe, N. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Palladium Fluorides. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **540/541**, 291–299 (1986).
92. Amaral, L., Cardoso, D. S. P., Šljukić, B., Santos, D. M. F. & Sequeira, C. A. C. Electrochemistry of hydrogen evolution in ionic liquids aqueous mixtures. *Mater.*

- Res. Bull.* **112**, 407–412 (2019).
93. Zanchet, L. *et al.* Cation influence of new imidazolium-based ionic liquids on hydrogen production from water electrolysis. *Ionics (Kiel)*. **25**, 1167–1176 (2019).
  94. Harinipriya, S. & Sangaranarayanan, M. V. Hydrogen evolution reaction on electrodes: Influence of work function, dipolar adsorption, and desolvation energies. *J. Phys. Chem. B* **106**, 8681–8688 (2002).
  95. Dekel, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **375**, 158–169 (2018).
  96. da Trindade, L. G. *et al.* SPEEK-based proton exchange membranes modified with MOF-encapsulated ionic liquid. *Mater. Chem. Phys.* **236**, 121792 (2019).
  97. Snyder, J., Livi, K. & Erlebacher, J. Oxygen reduction reaction performance of [MTBD][beti]-encapsulated nanoporous NiPt alloy nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5494–5501 (2013).
  98. Souza, M. de M. V. M. *Tecnologia do Hidrogênio*. (Synergia Editora, 2009).
  99. Zhang, X. *et al.* Comparative Study in Acidic and Alkaline Media of the Oxygen Reduction Reaction on Pyrolyzed FePc. *ChemElectroChem* **5**, 3946–3952 (2018).
  100. Ma, R. *et al.* A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. *npj Comput. Mater.* **5**, 78 (2019).
  101. Ge, X. *et al.* Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal.* **5**, 4643–4667 (2015).
  102. Celorrio, V. *et al.* Oxygen Reduction at Carbon-Supported Lanthanides: The Role of the B-Site. *ChemElectroChem* **3**, 283–291 (2016).
  103. Habekost, A. Experimental Investigations of Alkaline Silver-zinc and Copper-zinc Batteries. *World J. Chem. Educ.* **4**, 4–12 (2016).
  104. Ambrose, J., Barradas, R. G. & Shoesmith, D. W. Investigations of copper in aqueous alkaline solutions by cyclic voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **47**, 47–64 (1973).
  105. Abd el Haleem, S. M. & Ateya, B. G. Cyclic voltammetry of copper in sodium hydroxide solutions. *J. Electroanal. Chem.* **117**, 309–319 (1981).
  106. Zheng, J., Zhou, S., Gu, S., Xu, B. & Yan, Y. Size-Dependent Hydrogen Oxidation and Evolution Activities on Supported Palladium Nanoparticles in Acid and Base. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F499–F506 (2016).
  107. Jiang, L., Hsu, A., Chu, D. & Chen, R. Size-Dependent Activity of Palladium

Nanoparticles for Oxygen Electroreduction in Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **156**, B643 (2009).

108. Yan, W. Y. *et al.* The influence of KOH concentration, oxygen partial pressure and temperature on the oxygen reduction reaction at Pt electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **741**, 100–108 (2015).