UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Carolina Rufino da Silva

ELETROCATALISADORES HÍBRIDOS DE PALÁDIO-CÉRIA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL ALCALINA DE UREIA DIRETA.

Santo André
MARÇO – 2024

Carolina Rufino da Silva

ELETROCATALISADORES HÍBRIDOS DE PALÁDIO-CÉRIA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL ALCALINA DE UREIA DIRETA.

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Bacharelado em Química da UFABC para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste presente trabalho aconteceu graças ao apoio único e essencial de diversas pessoas, as quais deixo minha imensa gratidão:

Ao Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos por ter sido um ótimo orientador durante todo o meu percurso de pesquisa, além de passar um completo direcionamento sobre meus erros e acertos fundamental para meu desenvolvimento profissional.

À co-orientadora Tuani Carla Gentil pelo auxílio na condução de minha pesquisa de trabalho, assim como meu colega de laboratório João Paulo Carvalho Moura. Estendo essa menção a todos os demais parceiros de laboratório pelo apoio e auxílio na demanda de condução dos experimentos.

À toda a equipe do PRH-ANP UFABC pela ajuda e apoio desde o início da minha entrada no projeto, especialmente ao Prof. André Polo coordenador do PRH, que também foi essencial na condução de minhas pesquisas e aquisição de conhecimento profissional.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP pelo apoio financeiro.

A todos os docentes que contribuíram para a minha formação, do mesmo modo que agradeço à instituição Universidade Federal do ABC (UFABC) pela ótima organização de curso e por gerar grandes oportunidades para minha carreira profissional, como a partir da criação deste projeto.

A todos os membros de minha família, em especial aos meus amados pais Katia e Marcos e minha irmã Fernanda, pelo contínuo apoio e encorajamento em minhas decisões, de forma que inúmeras outras oportunidades puderam surgir e fazendo com que os obstáculos enfrentados não seguissem como uma barreira impedindo a continuidade de meus estudos e pesquisas. De mesma forma, termino agradecendo meu noivo, Guilherme, por estar comigo em todos os momentos desta caminhada, compartilhando meus sonhos e auxiliando a torná-los realidade.

RESUMO

Diante da previsível escassez dos combustíveis fósseis e dos urgentes desafios enfrentados em decorrência de seus impactos ambientais, as células a combustível de ureia direta destacam-se como potencial alternativa. A ureia é um composto orgânico abundante e de baixo custo, não tóxico, não inflamável e estável. Este presente trabalho buscou desenvolver eletrocatalisadores híbridos de paládio-céria à fim de acelerar a cinética de reação de oxidação da ureia com baixo custo e alta eficiência, para aplicação em célula a combustível de ureia direta. Foram sintetizados eletrocatalisadores em duas proporções em massa, 15:10:75 e 10:20:70, sendo $Pd_{15}(CeO_2NR)_{10}Vn_{75}$ e $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$, respectivamente. As nanobarras de óxido de cério foram sintetizadas pelo método hidrotermal e as nanopartículas de Pd foram sintetizadas pelo método de redução de borohidreto. As nanobarras (NR) de CeO_2 foram incorporadas à mistura Pd Vulcan XC-72 pelo método de impregnação. Os eletrocatalisadores híbridos foram caracterizados estruturalmente por Difração de raios X (DRX), Espectroscopia dispersiva de energia (EDS), Espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e Espectroscopia Raman, e eletroquimicamente por voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados da caracterização estrutural mostraram que as sínteses foram realizadas satisfatoriamente. O eletrocatalisador híbrido $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$ apresentou a relação I_D/I_G superior na espectroscopia Raman e atividade mássica superior na voltametria cíclica e cronoamperometria. Como material de melhor atividade, o $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$ foi submetido a experimentos em célula a combustível de ureia direta e comparado ao eletrocatalisador simples de Pd/C, obteve densidades de corrente significantemente superiores. O melhor desempenho do eletrocatalisador $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$ em comparação ao desempenho do eletrocatalisador $Pd_{15}(CeO_2NR)_{10}Vn_{75}$ foi atribuído a maior porcentagem em massa do óxido de cério que possui altas quantidades de oxigênio em sua composição e pode contribuir com a atividade catalítica do material. Por fim, comparando os resultados deste presente trabalho com a literatura, concluiu-se que o paládio não obteve o efeito desejado, mas que a céria se mostrou um excelente cocatalisador, aumentando o desempenho do material.

Palavras-chave: célula a combustível, ureia, eletrocatalisadores, paládio, céria.

ABSTRACT

Given the foreseeable scarcity of fossil fuels and the urgent challenges posed by their environmental impacts, direct urea fuel cells emerge as a potential alternative. Urea is an abundant and low-cost organic compound, non-toxic, non-flammable, and stable. This study aimed to develop palladium-ceria hybrid electrocatalysts to accelerate the kinetics of urea oxidation reaction with low cost and high efficiency for direct urea fuel cell application. Electrocatalysts were synthesized in two mass ratios, 15:10:75 and 10:20:70, denoted as $Pd_{15}(CeO_2NR)_{10}Vn_{75}$ and $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$, respectively. Cerium oxide nanorods were synthesized by the hydrothermal method, and Pd nanoparticles were synthesized by the borohydride reduction method. The CeO_2 NR was incorporated into the Pd Vulcan XC-72 mixture by the impregnation method. The hybrid electrocatalysts were structurally characterized by X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Raman Spectroscopy, and electrochemically by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results of structural characterization demonstrated satisfactory synthesis. The hybrid electrocatalyst $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$ exhibited a superior Id/Ig ratio in Raman spectroscopy and higher mass activity in cyclic voltammetry and chronoamperometry. As the best-performing material, $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$ was tested in direct urea fuel cell and compared to the simple Pd/C electrocatalyst, achieving significantly higher current densities. The superior performance of the $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$ electrocatalyst compared to the $Pd_{15}(CeO_2NR)_{10}Vn_{75}$ was attributed to the higher mass percentage of cerium oxide, which contains high amounts of oxygen in its composition and can contribute to the catalytic activity of the material. Finally, comparing the results of this study with the literature, it was concluded that palladium did not achieve the desired effect, but ceria proved to be an excellent co-catalyst, enhancing the material's performance.

Keywords: fuel cell, urea, electrocatalysts, palladium, ceria.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
2	OBJETIVOS	10
2.1	Objetivo geral	10
2.2	Objetivos Específicos	10
3	METODOLOGIA	11
3.1	Síntese das Nanobarras de Céria	11
3.2	Síntese dos Eletrocatalisadores Híbridos	11
3.3	Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores	12
3.4	Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores	13
3.5	Experimentos em Célula a Combustível de Ureia Direta	14
3.5.1	Tratamento das Membranas de Náfion	14
3.5.2	Preparo dos conjuntos de eletrodos de membrana	14
3.5.3	Experimentos em célula unitária	15
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
4.1	Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores	16
4.2	Caracterização Eletroquímica	19
4.3	Experimentos em célula unitária	21
5	CONCLUSÕES	26
	REFERÊNCIAS	28

1 INTRODUÇÃO

O mundo globalizado enfrenta as consequências causadas pela Revolução Industrial e a drástica alteração no estilo de vida causada por esta. Com a previsível escassez do petróleo e crescentes danos ao meio ambiente gerados pela emissão de gases poluentes com o uso de combustíveis fósseis, a sociedade atual enfrenta uma necessidade de transição da matriz energética vigente para uma matriz energética mais renovável e menos poluidora. [1] [2]

Dentre as tecnologias emergentes que buscam minimizar a utilização de combustíveis fósseis, destacam-se as células a combustível. Células a combustível são dispositivos eletroquímicos capazes de converter a energia química contida em um combustível em energia elétrica e térmica. O combustível e o gás oxidante são eletroquimicamente combinados por meio dos eletrodos e através de um eletrólito ou membrana condutora os íons são transportados. Neste dispositivo, o combustível é oxidado continuamente no ânodo, o oxidante é reduzido continuamente no cátodo. O eletrólito entre o ânodo e o cátodo permite a passagem de íons e com a circulação de elétrons no circuito externo completa-se a reação. [3]

As células a combustível destacam-se neste contexto por apresentarem alta eficiência, alta densidade de energia, baixo nível de ruído, tamanho compacto, baixa emissão de gases poluentes, baixo impacto ambiental e flexibilidade de combustíveis. [4]

A ureia é um composto orgânico de interesse para utilização como combustível direto na célula a combustível. Este composto possui armazenamento e transporte facilitados quando comparado ao hidrogênio e outros líquidos voláteis devido à sua não toxicidade, não inflamabilidade e alta estabilidade. Além disso, a ureia também é um composto abundante, amplamente utilizado como fertilizante, de baixo custo e possui densidade de energia de 16,9 MJ L^{-1}, dez vezes superior à do hidrogênio [5]. No entanto, as células a combustível de ureia direta possuem como limitação a densidade de potência relativamente baixa em comparação com células a combustível de membranas trocadoras de ânions de H_2 e CH_3OH. Apesar da alta densidade energética teórica da ureia de 16,9 MJ L^{-1}, o valor obtido experimentalmente é significativamente mais baixo em decorrência da cinética lenta da reação de oxidação da uréia no ânodo. Seis elétrons são transferidos na reação

de oxidação da ureia. Dessa forma, é necessário um catalisador de alto desempenho para reduzir o sobrepotencial necessário para realizar um dispositivo eficiente. A reação de oxidação da uréia pode ocorrer em meio neutro, ácido e alcalino, mas o meio alcalino apresenta vantagens como à prevenção de corrosão de materiais, mitigação de envenenamento por CO e possibilidade de utilização de catalisadores de metais não preciosos, e dessa forma os estudos têm focado nesse meio [6].

Em uma célula a combustível de ureia direta operando com o oxidante O_2, a ureia é eletro-oxidada no ânodo enquanto o oxigênio é reduzido no cátodo. Existem 6 etapas consecutivas de transferência de elétrons acoplados a prótons envolvidas na presença de grupos OH^- para a oxidação completa da ureia, a fim de gerar N_2 e CO_2, representadas nas semi-reações abaixo:

$$\hat{A}nodo:\ CO(NH_2)_2 + 6OH^- \rightarrow CO_2 + N_2 + 5H_2O + 6e^-$$
$$E\hat{a}nodo = -0,746\ V\ v.s.\ NHE.$$

$$Cátodo:\ O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
$$Ecátodo = 0,40\ V\ v.s.\ NHE.$$

$$Reação\ global:\ 2CO(NH_2)_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2N_2 + 4H_2O$$
$$Ecélula = 1,146\ V\ v.s.\ NHE.$$

O estudo desta tecnologia tem se voltado ao desenvolvimento de eletrocatalisadores de alta eficiência a fim de acelerar a cinética lenta da reação de oxidação da ureia por transferência de seis elétrons (UOR). [7] [8]

O paládio foi descoberto em 1803 por William Hyde enquanto estudava o refino da platina bruta. Este elemento é um metal de transição, localizado no bloco d da Tabela Periódica, possui coloração branco-prateada e é considerado um elemento denso (d = 12,02 g.cm^3). O Pd é pouco reativo, resistente à corrosão mesmo em altas temperaturas e é bastante dúctil e maleável. Dissolve-se em ácidos oxidantes, bases fundidas e em água régia (HCl/HNO_3). É encontrado em baixas concentrações nos minérios de metais mais comuns, como os de níquel e cobre, ou nos minerais de platina, que também são escassos. Devido às suas propriedades físico-químicas, o Pd é utilizado como catalisador, além de sua aplicação na indústria eletrônica, odontológica, em joalherias, entre outras aplicações. [9]

Os eletrocatalisadores a base de paládio destacam-se devido ao seu desempenho superior na atividade eletrocatalítica e maior resistência ao CO, além das propriedades físico-químicas já citadas [10]. No entanto, o paládio é um metal nobre e seu alto custo e oferta mundial limitada, dificultam seu desenvolvimento e aplicação em escala. A cotação do paládio teve uma valorização de mais de 675% entre 2016 e 2021, passando de cerca de US$ 400 para quase US$ 2,7 mil. Esta valorização se deve não somente à grande demanda frente a escassez do elemento, mas também ao atual cenário geopolítico mundial, visto que a Rússia produz cerca de 40% do paládio do mundo [11]. Dessa forma, esforços vêm sendo direcionados à diminuir a carga de paládio no eletrocatalisador, mantendo atividade catalítica satisfatória.

O cério, classificado na Tabela Periódica como lantanídeo, possui abundância na crosta terrestre de 60 ppm, quase tão abudante quanto o cobre e o níquel. É um elemento muito eletropositivo com interações predominantementes iônicas, e o estado de oxidação mais estável deste elemento é o (+III). O estado de oxidação (+IV) também é estável, devido a configuração semelhante à de gás nobre que encontra-se. Considerando os compostos de Ce^{4+}, o CeO_2 (dióxido de cério, também chamado de céria) é o mais estável devido a sua estrutura cúbica. O cério possui aplicações em diversas áreas e isto pode ser justificado por algumas de suas propriedades, como faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, entre outras.

Como citado anteriormente, a céria possui alta abundância em todo o mundo, o que impacta na redução dos custos envolvidos e promove a vantagem de se trabalhar com elemento de fácil acesso global, visto que a necessidade de diversificação da matriz energética é uma urgência mundial. O óxido de cério também apresenta alta condutividade de íons de óxido, já demonstrado em células a combustível de óxido sólido, promissor comportamento redox entre Ce^{3+} e Ce^{4+}, e alta compatibilidade com o meio ambiente. No entanto, a eficiência da céria depende fortemente de sua área de superfície e dessa forma novos materiais com área de superfície aumentada vêm sendo desenvolvidos, a fim de aprimorar as propriedades eletroquímicas do material. A síntese de nanoestruturas de óxido de cério já foi realizada com múltiplas morfologias, como nanobastões, nanoplacas, nanopoliedros, nanooctaedros, nanocubos, nanodiscos e partículas quase esféricas [12] [13]

Dessa forma, o presente trabalho buscou desenvolver eletrocatalisadores híbridos compostos por nanopartículas de paládio e nanobarras de céria para aplicação em células a combustível de ureia direta, com o intuito de abordar e potencialmente superar as limitações atuais relacionadas à densidade de potência desses dispositivos. O paládio, conhecido por sua superior atividade eletrocatalítica e resistência à corrosão, foi selecionado a fim de facilitar a reação de oxidação da ureia, enquanto a céria, devido à sua abundância, baixo custo e alta estabilidade, foi prevista para oferecer um suporte robusto que maximiza a área superficial ativa do catalisador e melhora a atividade eletrocatílica do material.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar eletrocatalisadores à base de paládio (Pd) em conjunto com nanobarras de céria (CeO_2 NR) para aplicação em célula a combustível alcalina de ureia direta.

2.2 Objetivos Específicos

- Síntese das nanobarras de céria (CeO_2 NR) pelo método hidrotermal;
- Síntese das nanopartículas de paládio pelo método de redução de borohidreto;
- Incorporação das nanobarras de céria CeO_2 NR ao eletrocatalisador de paládio pelo método de impregnação;
- Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores utilizando técnicas de DRX, EDS, ICP-MS, MET e Espectroscopia Raman;
- Realização de experimentos com os eletrocatalisadores por técnicas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA) com ureia em meio alcalino;
- Experimento com o material mais eficiente na eletrocatálise em Célula a Combustível alcalina de Ureia Direta;
- Comparação com a literatura científica contemporânea.

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese das Nanobarras de Céria

As nanobarras de céria foram sintetizadas pelo método hidrotermal. Aproximadamente 20g de nitrato de cério III hexahidratado ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$, Sigma Aldrich) e 20g de hidróxido de sódio (NaOH, Synth) foram utilizados neste método. Os reagentes foram usados na proporção 1:15 (precursor do metal:agente oxidante) e foram transferidos para um béquer e dissolvidos em 40 mL de água destilada. Esta mistura foi submetida à agitação magnética por 30 min. Posteriormente, a solução foi transferida para um recipiente de aço inoxidável de 50 mL com politetrafluoretileno interno (PTFE, ou Teflon como conhecido comercialmente) e aquecida a 100ºC por 24 h. Depois dessa reação, o sistema foi centrifugado, e o sedimento foi lavado com água destilada e etanol. O sedimento foi transferido para um cadinho de porcelana e seco a 80ºC por 10 h em estufa (Sterilifer). Após a secagem, o material foi calcinado a 500ºC por 3 h em mufla (EDG FCVE-II) ao ar. [13] [14]

3.2 Síntese dos Eletrocatalisadores Híbridos

Os eletrocatalisadores híbridos à base de paládio (Pd) e CeO_2 NR suportados em negro de fumo (Vulcan XC-72) foram sintetizados em duas razões de massa, 15:10:75 e 10:20:70, referidas como $Pd_{15}(CeO_2NR)_{10}Vn_{75}$ e $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$, respectivamente. As nanopartículas de Pd foram sintetizadas pelo método de redução de borohidreto e o CeO_2 NR foi incorporado à mistura Pd Vulcan XC-72 pelo método de impregnação. Resumidamente, nitrato de paládio dihidratado ($Pd(NO_3)_2.2H_2O$, Sigma Aldrich), usado como precursor do Pd, foi disperso em 20 mL de solução de álcool isopropílico e água destilada (1:1). Submeteu-se à mistura a 15 min de agitação contínua, e adicionou-se o brometo de cetrimônio (CTAB), que tem a função de evitar a aglomeração das nanopartículas, na proporção molar de 1:20 (CTAB:metal). Essa mistura foi mantida sob agitação por mais 10 minutos e posteriormente tratada em banho ultrassônico por 10 min. Em seguida, uma solução de borohidreto de sódio ($NaBH_4$) em 0,01 mol L KOH na proporção molar de 1:15

(metal: $NaBH_4$) foi adicionada lentamente. Após 30 minutos de agitação constante, o Carbon Vulcan XC-72 foi adicionado e a solução foi mantida sob agitação contínua por 2 h e 30 min. Posteriormente a solução resultante foi centrifugada e lavada com solução de água destilada e etanol (1:1) e o pó de CeO_2 NR foi adicionado à solução que foi deixada sob contínua por 24h. Finalmente, os eletrocatalisadores sintetizados foram secos durante 24 horas a 90°C. [15]

3.3 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores híbridos foram caracterizados através das seguintes técnicas:

i) Difração de raios X (DRX)

As estruturas dos eletrocatalisadores foram estudadas por padrões de DRX. A análise de DRX foi realizada utilizando um difratômetro D8 Focus (Bruker AXS) com radiação CuKα operando em modo de varredura contínua (2° min^{-1}) de 20° a 90°.

ii) Espectroscopia dispersiva de energia (EDS)

A composição química dos eletrocatalisadores foi estimada utilizando espectros EDS registrados usando um equipamento JEOL JSM SEM-6010LA.

iii) Espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A quantidade de paládio nos eletrocatalisadores foi determinada usando um espectrômetro de massa de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, Agilent 7900, Hachioji, Japão) operado com argônio de alta pureza (99,9999%, White Martins, Brasil). Os eletrocatalisadores (aproximadamente 25 mg) foram acidificados com 3 mL de HNO_3 e 1 mL de HCl por 24 h . Posteriormente, a solução foi completada até 45 mL com água deionizada.

iv) Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

O tamanho das nanopartículas foi determinado por imagem TEM dos eletrocatalisadores registrados usando um microscópio JEOL JEM 2100 operando a 200 kV.

v) Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram usados para avaliar as propriedades estruturais do negro de fumo após modificação com paládio e estanho. Os espectros Raman foram registrados usando um Espectrômetro Raman Triplo T64000 (Horiba Jobin-Yvon S.A.S., França) com uma opção de microanálise e detector CCD 1024×256—OPEN-3LD/R com uma resposta quântica de ~40% e resolução de espectro 0,5 cm^{-1}. Três espectros de eletrocatalisadores foram obtidos em diferentes pontos amostrais para atribuir valores de média e desvio padrão para a banda D e G. O ajuste da curva dos espectros Raman foi realizado usando o software LabSpec.

3.4 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores

Para preparar os eletrodos de trabalho, 8 mg de cada eletrocatalisador foi disperso em um 1 mL de uma solução de água destilada: álcool isopropílico (8:2) (ou 1 mL de água destilada) e essa mistura foi submetida a um ultrassom de ponta por 1 minuto. Alíquotas de 20 µL da dispersão foram pipetadas na superfície do eletrodo de trabalho e secas a 60 °C. Após a secagem, 20 µL de uma solução de Nafion 1:100 (v/v, Nafion: água deionizada) foram pipetados no filme que cobre o eletrodo de trabalho, o qual foi seco a 60 °C. Os materiais foram avaliados por voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA) utilizando um potenciostato Autolab 302N. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional com configuração de três eletrodos, utilizando um eletrodo de platina de 1,0 cm^2 como contra-eletrodo e Hg/Hg_2Cl_2 (SCE – *Saturated Calomel Electrode*) como eletrodo de referência. Os eletrocatalisadores avaliados apoiados em um substrato de carbono vítreo com área de 0,196 cm^2 foram utilizados como eletrodo de trabalho. Os três eletrodos foram dispostos em uma célula de 100 mL contendo uma solução eletrolítica desgaseificada com N_2 (para reduzir a intervenção de O_2). Para as análises

realizadas na presença de ureia, 6g de ureia foram adicionados ao eletrólito suporte para obtenção da concentração de 1,0 mol.L^{-1} para os experimentos VC e CA. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

3.5 Experimentos em Célula a Combustível de Ureia Direta

3.5.1 Tratamento das Membranas de Náfion

As membranas Nafion (N117, DuPont®) foram submetidas ao procedimento padrão de limpeza e ativação aniônica com sucessivas etapas de lavagem. Inicialmente, as membranas foram imersas em soluções de H_2SO_4 (1 mol.L^{-1}) e de H_2O_2 (3 vol%) a 80ºC por 1 h, respectivamente, e lavadas em água deionizada (resistividade 18,2 MΩ cm, Millipore) uma vez. Posteriormente, as membranas foram imersas em solução de KOH (6 mol.L^{-1}) por 24 h e em seguida submetidas a três lavagens com água deionizada (resistividade 18,2 MΩ cm, Millipore) a 80ºC por 1 hora. Por fim, as membranas de Nafion foram armazenadas em solução de KOH (6 mol.L^{-1}) até sua utilização nos experimentos de célula a combustível.

3.5.2 Preparo dos conjuntos de eletrodos de membrana

Para os conjuntos de eletrodos de membrana (MEAs), o ânodo e cátodo foram preparados utilizando 25mg dos eletrocatalisadores sintetizados, 10 gotas de isopropanol e 13,4 mg de Nafion® 5%. A fim de obter a comparação do eletrocatalisador simples Pd/C e do eletrocatalisador híbrido sintetizado $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$, foram preparados dois conjuntos de eletrodos de membrana (MEAs). Preparou-se o primeiro MEA por prensagem a quente da membrana de Nafion® 117 pré-tratada inserida entre um cátodo caseiro de Platina (1mg(Pt)cm^2) e um ânodo caseiro de $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$ a 130ºC por 420 s, sob pressão de 225 kgf cm^2 e o segundo MEA dentro das mesmas condições, porém utilizando o ânodo de Pd/C. Os MEAs foram individualmente colocados entre duas placas bipolares e montados em célula de combustível com uma chave de torque de 3 Nm.

3.5.3 Experimentos em célula unitária

Os testes em célula a combustível de ureia direta foram realizados utilizando uma célula unitária ElectrocellGroup. A estação de testes Electrocell permite o monitoramento das condições operacionais da célula, como sua temperatura, vazão do oxigênio e a temperatura da câmara de umidificação de oxigênio. O eletrocatalisador híbrido $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}Vn_{70}$ e o eletrocatalisador simples Pd/C foram avaliados no ânodo, e utilizou-se cátodo caseiro de platina. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 40ºC, 50ºC, 60ºC, 70ºC, 80ºC e 90ºC. Como combustível, empregou-se solução de ureia 2 $mol.L^{-1}$ em KOH 1$mol.L^{-1}$ com fluxo de 1,0 ml por minuto e como oxidante, empregou-se oxigênio umidificado (85ºC com 200 mL por min). As curvas de polarização foram obtidas a uma taxa de varredura de 100 $mA.s^{-1}$.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores híbridos $Pd_x(CeO_2)_yVn_z$ foram previamente caracterizados e os resultados estão detalhados em *Pinheiro et al., 2021* [14]. Este presente trabalho abordará alguns dos resultados descritos no artigo citado a fim de facilitar o entendimento do leitor do trabalho como um todo.

A composição química dos eletrocatalisadores híbridos $Pd_x(CeO_2\ NR)_y(Vn)_z$ foi estimada por EDS e a carga de paládio foi confirmada por ICP-MS. As porcentagens esperadas de Pd, CeO_2 NR e C para os eletrocatalisadores híbridos $Pd_{10}(CeO_2NR)_{20}(Vn)_{70}$ e $Pd_{15}(CeO_2NR)_{10}(Vn)_{75}$ foram 10%, 20% e 70% e 15% 10% e 75%, respectivamente. O eletrocatalisador simples Pd/Vn continha 19,0 ± 0,1% Pd, determinado por ICP-MS e o Pd/C Alfa Aesar, 20% Pd.

A Fig. 1 exibe os padrões de DRX do eletrocatalisador híbrido $Pd_x(CeO_2NR)_y(Vn)_z$, indicando a presença de CeO_2 NR e Pd. Os padrões de DRX indicam a presença de uma estrutura cúbica de Pd, confirmada pelos picos de difração localizados em 39,7, 46,2, 67,6, 81,5 e 86,2 , correspondendo a Índices de Miller (hkl) de (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Eles também indicam a presença de Ce com uma estrutura cúbica de face centrada (ICSD 182182), confirmado pelos picos de difração localizados em 28,5, 33,1, 47,5, 56,3, 59,1, 69,4, 76,7, 79,1 e 87,9 , correspondendo a Miller índices (hkl) de (100), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) e (422), respectivamente.

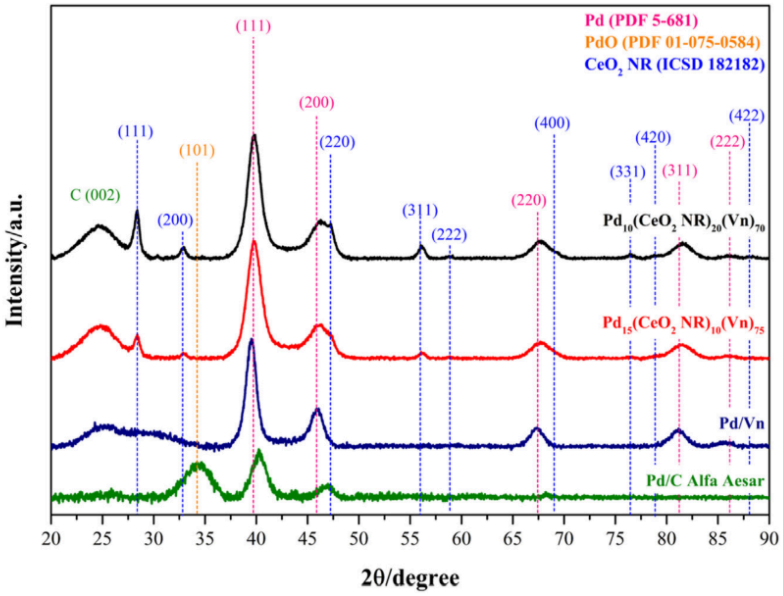

Figura 1. Padrões de DRX dos eletrocatalisadores $Pd_x(CeO_2)_yVn_z$, Pd/C e Pd/Vn.

A Fig. 2 exibe imagens MET das nanobarras CeO_2 NR, sintetizadas utilizando o método hidrotermal, que se enquadra como nanoestruturas de alto aspecto de razão (HARN), devido à sua pequena largura e maiores comprimentos. Esta metodologia produziu CeO_2 NR com um comprimento e largura médios de 120 nm e 12 nm, respectivamente, resultando em uma proporção (comprimento/largura) de 10.

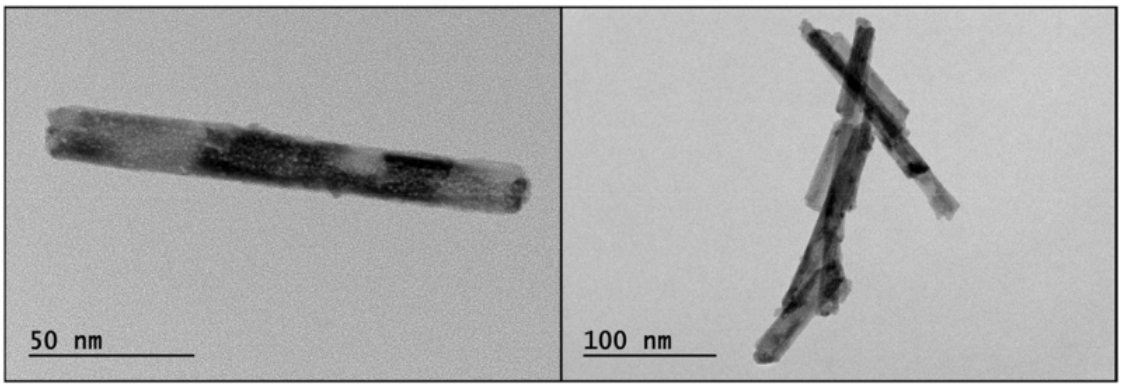

Figura 2. Imagens TEM das nanobarras CeO_2 NR

A Fig. 3 exibe as imagens MET dos eletrocatalisadores híbridos $Pd_x(CeO_2$ $NR)_y(Vn)_z$ e simples de Pd/Vn e Pd/C Alfa Aesar. O eletrocatalisador simples de Pd/Vn exibiu baixa aglomeração de nanopartículas, enquanto os eletrocatalisadores

híbridos $Pd_x(CeO_2\ NR)_y(Vn)_z$ apresentaram nanopartículas de Pd bem distribuídas e CeO_2 NR no suporte de carbono.

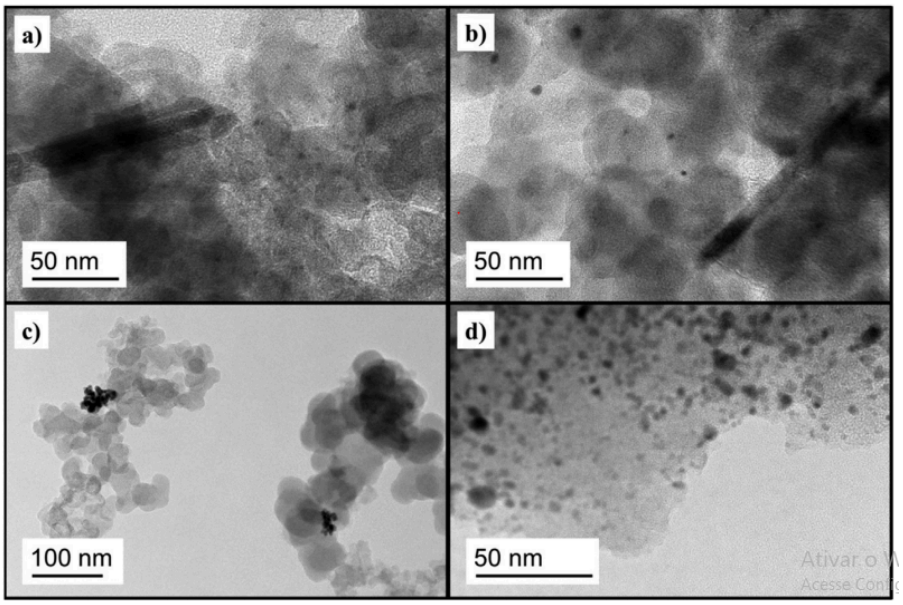

Figura 3. Imagens MET dos eletrocatalisadores (a) $Pd_{10}(CeO_2\ NR)_{20}(Vn)_{70}$, (b) $Pd_{15}(CeO_2\ NR)_{10}(Vn)_{75}$, (c) Pd/Vn e (d) Pd/C Alfa Aesar.

Os espectros Raman do suporte de negro de fumo e dos eletrocatalisadores foram analisados para obter informações sobre o grau de desordem da estrutura do carbono após inserções de nanopartículas de Pd e CeO2 NR da razão ID/IG, na qual a intensidade da banda G (1580 cm^{-1}) e banda D (1350 cm^{-1}) foram usadas. Uma informação que pode ser retirada dos espectros Raman é a razão entre as bandas D e G. A banda D é resultante de imperfeições estruturais, ou defeitos, criadas pela inserção de grupos oxigenados no plano de carbono. A banda G reflete a qualidade da rede grafítica do material. A intensidade da banda D diminui com a diminuição da quantidade de defeitos. Portanto, razões I_D/I_G mais altas podem indicar uma maior incidência de espécies oxigenadas, vacâncias e defeitos de carbono, que podem estar associadas a uma maior atividade eletrocatalítica do material. A Fig. 4 mostra os espectros Raman dos eletrocatalisadores nas regiões das bandas G e D. Os resultados da Espectroscopia Raman demonstraram um maior número de espécies oxigenadas nas superfícies dos eletrocatalisadores híbridos quando comparados à superfície do eletrocatalisador simples Pd/C Alfa Aesar. Isso pode ser atribuído ao método adotado para a síntese das nanopartículas

de Pd e a adição de CeO_2 NR, que possui altas quantidades de oxigênio em sua composição, e isto pode conferir maior atividade catalítica ao material.

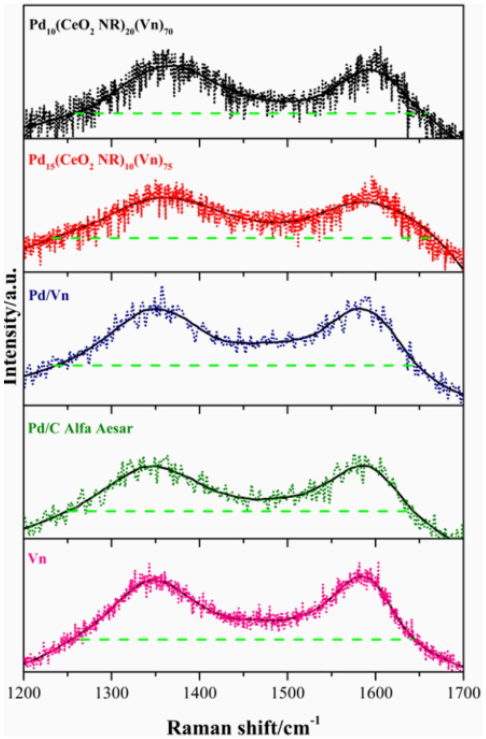

Figura 4. Espectros Raman dos eletrocatalisadores $Pd_{10}(CeO_2\ NR)_{20}(Vn)_{70}$, $Pd_{15}(CeO_2\ NR)_{10}(Vn)_{75}$, Pd/Vn, Pd/C Alfa Aesar e Vn.

Por fim, os mapas EDS confirmaram a homogeneidade na distribuição dos elementos dos eletrocatalisadores híbridos e os padrões de DRX indicaram que não houve formação de liga entre as nanopartículas de paládio e as nanobarras de céria.

4.2 **Caracterização Eletroquímica**

As curvas obtidas nas voltametrias cíclicas utilizando os eletrocatalisadores Pd/C, $Pd_{10}(CeO_2)_{20}$ e $Pd_{15}(CeO_2)_{10}$ na solução de ureia 1 mol L^{-1} em KOH 1 mol L^{-1}, com potencial de 0,00 a +0,80 V (vs. SCE) e taxa de varredura de 10 mV s^{-1}., normalizadas por mg de Pd são apresentadas na Figura 5.

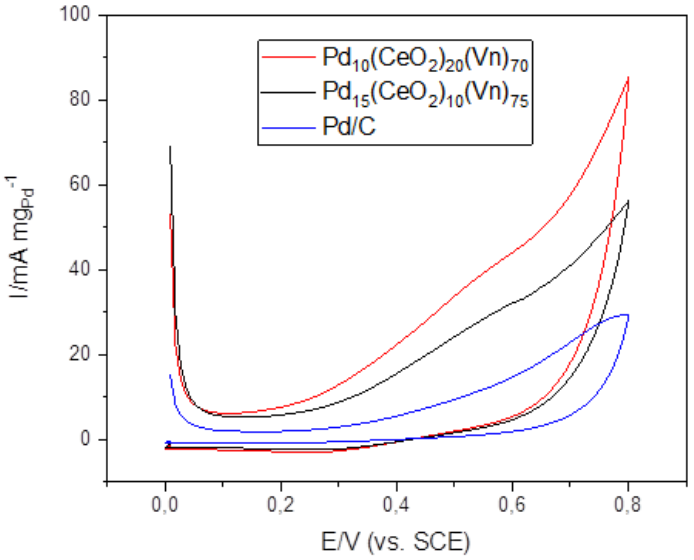

Figura 5. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pd/C, $Pd_{10}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$ e $Pd_{15}(CeO_2)_{10}Vn_{75}$ na solução de ureia 1 mol L^{-1} em KOH 1 mol L^{-1}

Verifica-se que o eletrocatalisador $Pd_{10}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$ obteve a atividade mássica superior dentre os eletrocatalisadores avaliados. A atividade mássica máxima do $Pd_{10}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$ é aproximadamente 1,5 vezes superior à atividade mássica máxima do $Pd_{15}(CeO_2)_{10}(Vn)_{75}$ e aproximadamente 3 vezes superior a atividade mássica máxima do Pd/C. Também se verificou um potencial de início inferior para os eletrocatalisadores híbridos, por volta de 0,1 V, em relação ao potencial de início do eletrocatalisador de paládio puro, por volta de 0,3V.

Na cronoamperometria, representada na Figura 6, verificou-se que ambos os eletrocatalisadores híbridos apresentaram valores de corrente finais superiores a do eletrocatalisador simples de paládio comercial, indicando uma melhora na atividade catalítica destes eletrocatalisadores para a reação oxidação da ureia.

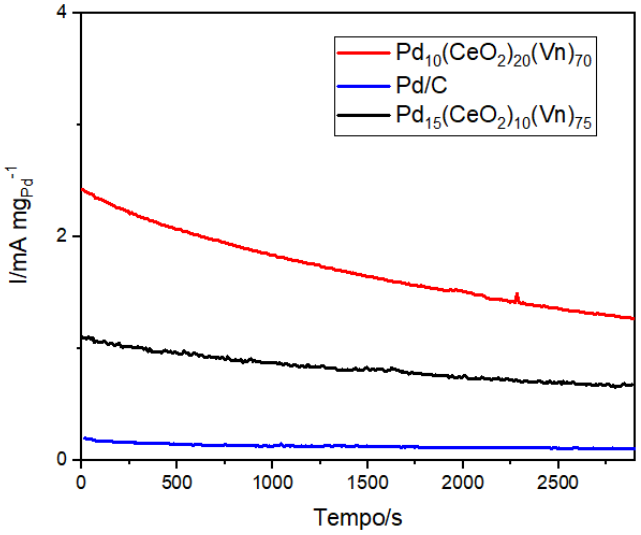

Figura 6. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores Pd/C, $Pd_{10}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$ e $Pd_{15}(CeO_2)_{10}Vn_{75}$ na solução de ureia 1 mol L^{-1} em KOH 1 mol L^{-1}

4.3 Experimentos em célula unitária

A Figura 7 representa as curvas de polarização e densidade de potência da célula versus a densidade de corrente em 40ºC, 50ºC, 60ºC, 70ºC, 80ºC e 90ºC. Para cada faixa de temperatura foram realizados três testes em célula utilizando o $Pd_{10}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$ como ânodo e Pt/C Alfa Aesar como cátodo. A célula foi alimentada com solução de KOH 1 mol.L^{-1} e ureia 2 mol L^{-1}, com vazão de 1 ml. min^{-1}, temperatura de umidificação do oxigênio constante em 85ºC, à pressão atmosférica. O aumento da temperatura da célula promove aumento da cinética da reação de oxidação da ureia e da reação de redução do oxigênio, o que acarreta em uma melhora na eficiência da célula. Também devemos considerar que o aumento da temperatura facilita a condutividade dos íons OH^- e transferência de massa. [16] No entanto, os resultados demonstraram um aumento na eficiência da célula em função do aumento da temperatura até 80ºC. De 80ºC em diante verifica-se queda na eficiência da célula, que pode ser atribuída à secura da membrana de Náfion.

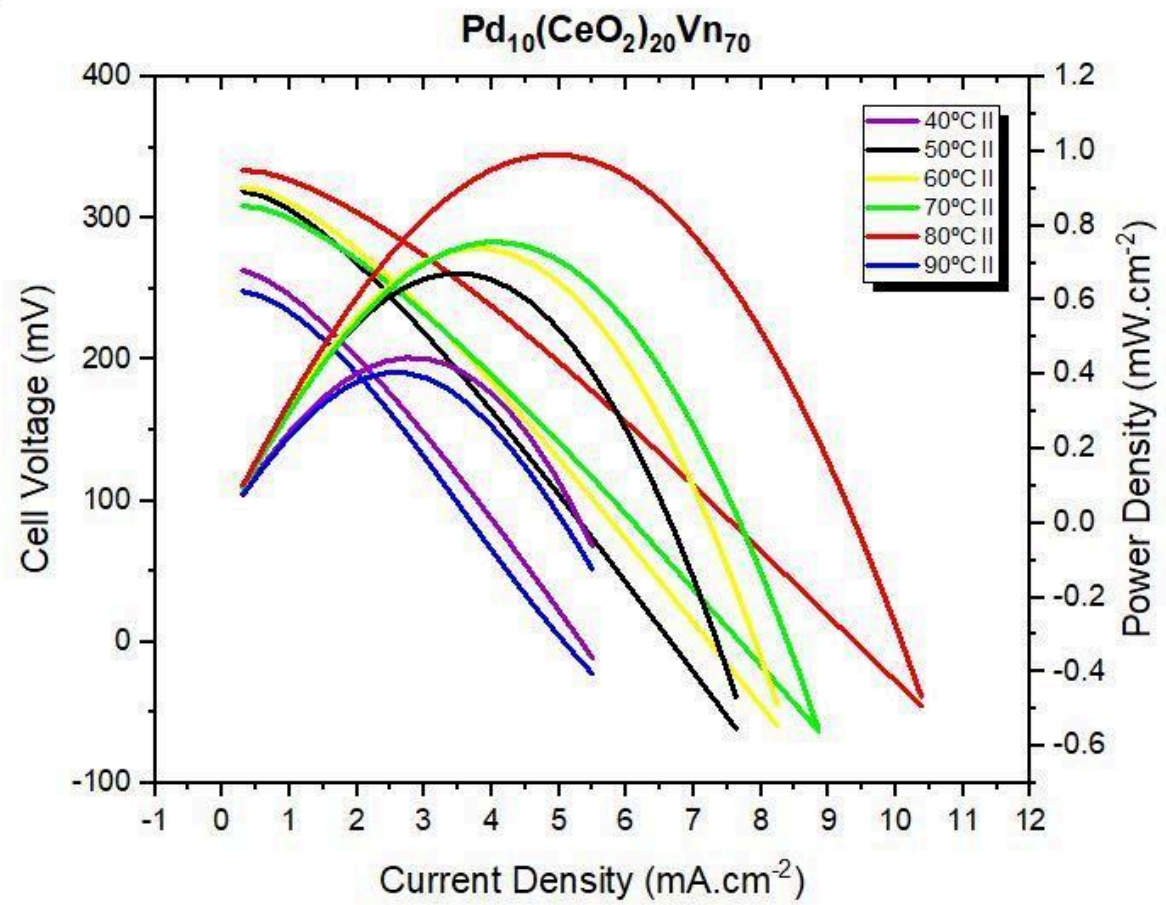

Figura 7. Curvas de polarização e densidade de potência da célula versus a densidade de corrente do eletrocatalisador híbrido $Pd_{10}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$ em 40ºC, 50ºC, 60ºC, 70ºC, 80ºC e 90ºC

A Tabela 1. apresenta as densidades de corrente máxima atingidas nos testes em célula alcalina de ureia direta para o material simples de Pd/C e para o material híbrido $Pd_{10}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$, variando-se a temperatura entre 40 a 90ºC. Os mesmos parâmetros citados foram adotados nestes testes. Ambos os materiais atingiram densidade de corrente máxima na temperatura de 80ºC. Verificou-se que o material híbrido contendo céria em sua composição atingiu densidade de corrente máxima aproximadamente 1,6 vezes superior em relação ao material simples de paládio, na temperatura de melhor eficiência da célula, 80ºC. Em todas as temperaturas estudadas, de 40 a 90ºC, o eletrocatalisador híbrido atingiu densidades de corrente significantemente superiores ao material simples. Este resultado pode ser atribuído a vacâncias de oxigênio na estrutura da céria, que podem rapidamente ser formadas e eliminadas, proporcionando uma alta capacidade de armazenamento de oxigênio e ao mecanismo bifuncional, onde a ureia é adsorvida no Pd, formando CO_{ads}. Em paralelo, o CeO_2 gera espécies oxigenadas que convertem CO_{ads} em CO_2. Esse

processo libera sítios no catalisador para mais oxidação da ureia, aumentando a eficiência da célula. [12]

Tabela 1. Densidades de corrente máxima obtidas nos testes em célula alcalina de ureia direta para o eletrocatalisador simples de Pd/C e para eletrocatalisador híbrido de $Pd_{10}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$

	$Pd_{10}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$ (mW.cm^{-2})	Pd/C (mW.cm^{-2})
Pmáx - 40ºC	0,445	0,351
Pmáx - 50ºC	0,671	0,346
Pmáx - 60ºC	0,739	0,408
Pmáx - 70ºC	0,75	0,507
Pmáx - 80ºC	0,991	0,59
Pmáx - 90ºC	0,404	0,143

Por fim, os resultados obtidos nos testes em célula a combustível alcalina de ureia direta realizados neste estudo foram comparados com resultados presentes na literatura moderna. Verifica-se que, dentro das condições operacionais empregadas neste estudo, os resultados de densidade de potência foram satisfatórios. Em estudos realizados por *Lan R. et al*. (2010) empregando-se ânodo e cátodo de Pt/C, membrana AER&PVA, ureia 1mol.L^{-1} como combustível e ar umidificado como oxidante à temperatura ambiente, foi obtida densidade de potência máxima de 0,55 mW.cm^{-2} Neste mesmo estudo, alterando a concentração da ureia como combustível para 5mol.L^{-1}, obteve-se densidade de corrente máxima 0,2 mW.cm^{-2}. [17]

A Tabela 2. reúne as densidades de potência máxima obtidas em diversos estudos de testes em célula a combustível de ureia direta, assim como as condições operacionais de cada estudo.

Tabela 2. Densidades de potência máxima em estudos de células a combustível de ureia direta e condições operacionais correspondentes.

Ânodo	Cátodo	Membrana	Combustível	Oxidante	Densidade de Potência Máxima [$mW.cm^{-2}$]	Temperatura	Referência
$Pd_{15}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$	Pt/C	Nafion 117	Ureia 2 M em KOH 1M	O_2 umidificado	0,8	70	Este presente trabalho
Pt/C	Pt/C	AER & PVA	Ureia 1M	ar umidificado	0,55	Ambiente	[17]
Pt/C	Pt/C	AER & PVA	Ureia 5M	ar umidificado	0,2	Ambiente	[17]
Ni/C	Ag/C	AER & PVA	Ureia 1M	ar umidificado	0,14	Ambiente	[20]
NPs Ni/C	MnO2/C	AER & PVA	Ureia 1M	ar umidificado	0,27	Ambiente	[20]
NPs Ni/C	MnO2/C	AER & PVA	Ureia 1M	ar umidificado	1,7	50	[20]
Ni/C	MnO2/C	AER & PVA	Ureia 1M	ar umidificado	0,02	20	[20]
NPs Ni/C	MnO2/C	AER & PVA	Ureia 1M	ar umidificado	1,4	20	[20]
NPs Ni/C	MnO2/C	AER & PVA	Adblue	ar umidificado	1,5	20	[20]
Ni_4Co_1/C	Pt/C	(AEM, AMI-7001, AMFOR INC.)	Ureia 0,33 M	O_2 umidificado	1,4	20	[20]
Ni_4Co_1/C	Pt/C	(AEM, AMI-7001, AMFOR INC.)	Ureia 0,1 M	O_2 umidificado	0,3	60	[20]
Ni/Co NWAs	Pd/carbon fiber cloth	Nafion 115	Ureia 0,33 M em KOH 5M	H_2O_2 2M + H_2SO_4 2M	5.03	25	[20]

AER: resina de troca aniônica.
PVA: Álcool polivinílico.

As densidades de potência obtidas variam em uma larga faixa de valores de acordo com as condições operacionais empregadas. De acordo com a literatura, para aplicação em célula a combustível alcalina de ureia direta, eletrocatalisadores anódicos a base de níquel têm demonstrado desempenho superior ao de eletrocatalisadores a base de metais preciosos. [18] [19] O Ni puro não é atrativo como catalisador, pois apresenta baixa estabilidade, baixa atividade e alto potencial. Dessa forma, estudos de eletrocatalisadores híbridos de níquel com metais como Co, Zn, Sn, Cr, Mn e Mo, assim como com não metais, como P e Sn, demonstraram melhor desempenho na reação de oxidação da ureia quando comparado ao Ni. Além do desenvolvimento de catalisadores híbridos à base de níquel, há estudos de novas morfologias para aumento da área de superfície do eletrocatalisador e consequente aumento da atividade e estabilidade de eletrocatalisadores à base de Ni. [24] [25]

Outro parâmetro a ser observado é o oxidante empregado na célula a combustível alcalina de ureia direta. Ao adotar o O_2 umidificado, verifica-se que o potencial catódico se limita ao potencial teórico de redução de oxigênio de 0,4 V vs. NHE. Dessa forma, a utilização de diferentes oxidantes com maior potencial catódico contribui significativamente para o aumento da densidade de potência da célula. Oxidantes com maior potencial catódico aumentam a tensão da célula e consequentemente aumentam a potência de saída. O H_2O_2, por exemplo, possui potencial de redução teórico de 0,87 vs. NHE, em meio alcalino, o que é o dobro do O_2, e sua cinética de eletro-redução é mais rápida em relação a do O_2, contribuindo para um melhor desempenho da célula. [20]

5 CONCLUSÕES

A busca por alternativas energéticas sustentáveis e eficientes tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias como as células a combustível de ureia direta. Neste estudo, foram desenvolvidos e caracterizados eletrocatalisadores híbridos à base de nanopartículas de paládio (Pd) e nanobarras de céria (CeO_2) para aplicação em células a combustível alcalinas de ureia direta. A caracterização dos eletrocatalisadores demonstrou que as proporções em massa propostas foram confirmadas por meio de análises de EDS e ICP-MS, garantindo a composição desejada para os materiais. Além disso, a Microscopia Eletrônica de Transmissão revelou uma distribuição homogênea de nanopartículas de Pd e nanobarras de CeO_2 no suporte de carbono dos eletrocatalisadores híbridos.

Os resultados das análises eletroquímicas mostraram que o eletrocatalisador $Pd_{10}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$ apresentou uma atividade mássica superior em comparação com os outros eletrocatalisadores avaliados, indicando sua maior eficiência na oxidação da ureia. Além disso, observou-se um potencial de início inferior para os eletrocatalisadores híbridos em relação ao eletrocatalisador de paládio puro.

Os experimentos em célula unitária demonstraram que o eletrocatalisador híbrido $Pd_{10}(CeO_2)_{20}Vn_{70}$ alcançou densidades de corrente máxima significantemente superiores em comparação com o material simples de paládio, especialmente na temperatura de melhor eficiência da célula, 80°C. Este aumento na eficiência pode ser atribuído às vacâncias de oxigênio na estrutura da céria, que proporcionam uma alta capacidade de armazenamento de oxigênio e, consequentemente, uma melhoria na atividade catalítica do material.

Os resultados obtidos neste estudo se mostram promissores, contribuindo para o avanço no desenvolvimento de células a combustível alcalinas de ureia direta. A alta eficiência e a superioridade dos eletrocatalisadores híbridos contendo céria em sua composição, em relação aos materiais simples de paládio demonstram o potencial desses materiais na busca por soluções energéticas mais sustentáveis e eficientes, indicando que o óxido de cério pode ser um cocatalisador promissor na reação de oxidação da ureia.

Por fim, ressalta-se a importância de otimizar os parâmetros e condições operacionais na célula a fim de alcançar densidades de corrente superiores,

contribuindo para uma maior eficiência do sistema. O desenvolvimento e estudo contínuo de diferentes eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível de ureia direta são fundamentais para aprimorar o desempenho e a viabilidade dessa tecnologia. Atualmente, há evidências de que os eletrocatalisadores à base de nanopartículas de níquel apresentam um desempenho superior na oxidação da ureia, destacando-se como uma alternativa promissora e eficaz para estimular a adoção em larga escala das células a combustível de ureia direta.

REFERÊNCIAS

[1] Mota, C. J. A., & Monteiro, R. S. (2013). Química e sustentabilidade: Novas fronteiras em biocombustíveis. *Química Nova*, *36*(10), 1483-1490. https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000002

[2] Vichi, F. M., & Mansor, M. T. C. (2009). Energia, meio ambiente e economia: O Brasil no contexto mundial. *Química Nova*, *32*(3), 757-767. https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300019

[5] ABD EL-LATEEF, H. M.; ALMULHIM, N. F.; MOHAMED, I. M. A.. Physicochemical and electrochemical investigations of an electrodeposited CeNi2@NiO nanomaterial as a novel anode electrocatalyst material for urea oxidation in alkaline media. Journal of Molecular Liquids, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111737

[6] Fen Guo, Dianxue Cao, Mengmeng Du, Ke Ye, Guiling Wang, Wenping Zhang, Yinyi Gao, Kui Cheng, Enhancement of direct urea-hydrogen peroxide fuel cell performance by three-dimensional porous nickel-cobalt anode, Journal of Power Sources, Volume 307, 2016, Pages 697-704, ISSN 0378-7753, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.042.

[7] Ok-Hee Kim, Hee Ji Choi, Sun Young Kang, Ga Young Jang, Mohanraju Karuppannan, Ji Eun Park, Yung-Eun Sung, Oh Joong Kwon, Yong-Hun Cho, Towards outstanding performance of direct urea fuel cells through optimization of anode catalyst layer and operating conditions, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 921, 2022, 116661, ISSN 1572-6657, https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116661.

[8] Tran, Thao Quynh Ngan, et al. "Metal–organic framework–derived Ni@ C and NiO@ C as anode catalysts for urea fuel cells." *Scientific reports* 10.1 (2020): 278.

[9] ALVES, F. E., SILVA, P. P., & GUERRA, W. (2010). Metais do grupo da platina: história, propriedades e aplicações. *Revista da Sociedade Portuguesa de Química*, *119*, 27-33.

[10] Pinheiro, V. S., Souza, F. M., Gentil, T. C., Nascimento, A. N., Parreira, L. S., Hammer, P., ... & Santos, M. C. (2021). Electrocatalysts based on low amounts of palladium combined with tin nanoparticles and cerium dioxide nanorods for application as ADEFC anodes. International Journal of Hydrogen Energy, 46(79), 39438-39456.

[11] Cauti, Carlo. Paládio: conheça o mineral que valorizou mais do que o ouro. Revista Exame. 11 de abril de 2022. Disponível em <https://exame.com/mundo/paladio-mineral-valorizou-ouro/>

[12] Campbell, C. T. (2005). CHEMISTRY: Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces. Science, 309(5735), 713–714. doi:10.1126/science.1113955

[13] Ji Z, Wang X, Zhang H, Lin S, Meng H, Sun B, et al. Designed synthesis of CeO2 nanorods and nanowires for studying toxicological effects of high aspect ratio nanomaterials. ACS Nano 2012;6:5366e80. https://doi.org/10.1021/nn3012114

[14] Pinheiro, V. S., Souza, F. M., Gentil, T. C., Parreira, L. S., Batista, B. L., & Santos, M. C. (2021). Hybrid palladium-ceria nanorod electrocatalysts applications in oxygen reduction and ethanol oxidation reactions in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(29), 15896-15911.

[15] Pinheiro VS, Souza FM, Gentil TC, Bohnstedt P, Paz EC, € Parreira LS, et al. Insights in the study of the oxygen reduction reaction in direct ethanol fuel cells using hybrid platinumceria nanorods electrocatalysts. ChemElectroChem 2019;6:5124e35. https://doi.org/10.1002/celc.201901253

[16] Y. S. Li, T. S. Zhao, Z. X. Liang, “Performance of alkaline electrolyte-membranebased direct ethanol fuel cells,” J. Power Sources, vol. 187, no. 2, pp. 387–392, Feb. 2009.

[17] Lan, R., Tao, S., & Irvine, J. T. S. (2010). *A direct urea fuel cell – power from fertiliser and waste. Energy & Environmental Science, 3(4), 438.* doi:10.1039/b924786f

[18] Tesfaye, R. M., Das, G., Park, B. J., Kim, J., & Yoon, H. H. (2019). Ni-Co bimetal decorated carbon nanotube aerogel as an efficient anode catalyst in urea fuel cells. *Scientific reports*, *9*(1), 479.

[19] k-Hee Kim, Hee Ji Choi, Sun Young Kang, Ga Young Jang, Mohanraju Karuppannan, Ji Eun Park, Yung-Eun Sung, Oh Joong Kwon, Yong-Hun Cho, Towards outstanding performance of direct urea fuel cells through optimization of anode catalyst layer and operating conditions,Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 921, 2022 116661 ISSN 1572-6657, https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116661.

[20] Sayed, E. T., Eisa, T., Mohamed, H. O., Abdelkareem, M. A., Allagui, A., Alawadhi, H., & Chae, K. J. (2019). Direct urea fuel cells: Challenges and opportunities. *Journal of Power Sources*, *417*, 159-175.

[21] Basumatary, P., Konwar, D., & Yoon, Y. S. (2018). A novel NiCu/ZnO@ MWCNT anode employed in urea fuel cell to attain superior performances. *Electrochimica Acta*, *261*, 78-85.

[22] Lan, R., & Tao, S. (2011). Preparation of nano-sized nickel as anode catalyst for direct urea and urine fuel cells. *Journal of Power Sources*, *196*(11), 5021-5026.

[23] Tran, T. Q. N., Park, B. J., Yun, W. H., Duong, T. N., & Yoon, H. H. (2020). Metal–organic framework–derived Ni@ C and NiO@ C as anode catalysts for urea fuel cells. *Scientific reports*, *10*(1), 278.

[24] Ma, Yaming, Chenxiang Ma, Yingche Wang e Ke Wang. 2022. "Catalisadores avançados à base de níquel para reação de oxidação da uréia: desafios e desenvolvimentos" *Catalisadores* 12, no. 3: 337. https://doi.org/10.3390/catal12030337

[25] Hu, X., Zhu, J., Li, J., & Wu, Q. (2020). *Urea electrooxidation: current development and understanding of Ni-based catalysts. ChemElectroChem.* doi:10.1002/celc.202000404