INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Oxidação eletroquímica do ácido fórmico em eletrólito
ácido e básico utilizando eletrocatalisadores PtBi/C e
PdBi/C preparados pelo método de redução via
borohidreto de sódio adição rápida**

Marcos Yovanovich

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais.**

Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Oxidação eletroquímica do ácido fórmico em eletrólito ácido e básico utilizando eletrocatalisadores PtBi/C e PdBi/C preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.

Marcos Yovanovich

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2016

. *Dedico esta dissertação a familiares e amigos, em especial a minha esposa Tania e minha filha Mariana, a todos que, de alguma forma, colaboraram com esse acréscimo à minha formação pessoal e acadêmica.*

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao Dr. Almir Oliveira Neto por acreditar em minha pessoa estar apta para a realização desse trabalho, colocando todas as suas qualidades à minha disposição, paciência, tolerância, interesse e determinação, confirmando tratar-se de um orientador por excelência, exemplos que levarei para a minha vida pessoal, acadêmica e para os meus próximos.

Aos Doutores Jamil Mahmoud Said Ayoub e Vanderlei Sergio Bergamaschi que sempre estiveram presentes em minhas atividades acadêmicas, desde antes, me auxiliando, orientando e incentivando nos trabalhos envolvidos no Centro de Células a Combustível de Hidrogênio (CCCH) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Aos Doutores Júlio Nandenha, Rodrigo Fernando Brambilla de Souza, Júlio César Martins de Souza, Mônica Helena Marcon Teixeira Assumpção, Guilherme Soares Buzzo, Ricardo Piasentini por me orientarem, auxiliarem e enriquecem minha formação em todo o percurso desse trabalho.

Aos professores Doutores Estevam Vitorio Spinacé, Elisabete Inácio Santiago, Christina Forbicini, Roseli Reis Orsini por me proporcionarem suas aulas, sempre à disposição para esclarecer minhas dúvidas e superar minhas dificuldades nos temas ministrados pelos mesmos.

Aos meus colegas Sirlane Gomes da Silva, Eric Hossein Fontes, Vinicius Andrea, Rodolfo Molina Antoniassi que, em muitas oportunidades, compartilharam de seus conhecimentos para somar as minhas atividades nos laboratório, enriquecer meus conhecimentos nos diversos temas ministrados em aulas da pós graduação.

Aos técnicos João Batista de Andrade e Edson Takeshi Osaki que, em inúmeras vezes, colocaram a minha disposição seus conhecimentos, serviços

de oficina e outros para a concretização dos experimentos envolvidos nesse trabalho.

Ao Nildemar A. M. Ferreira do laboratório de microscopia eletrônica de transmissão do CCTM que executou trabalhos com precisão e em tempo hábil para o término desse trabalho.

Ao apoio oferecido pelos integrantes da minha unidade GRP.

E finalmente, de forma especial, a Dra. Fátima Maria Sequeira de Carvalho (in memoriam) responsável por me trazer de volta aos estudos, sempre presente como inspiração à minha pessoa para superar dificuldades e seguir adiante.

*“ O primeiro dever da inteligência é desconfiar
dela mesma. ”*

Albert Einstein

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO EM ELETRÓLITO ÁCIDO E BÁSICO UTILIZANDO ELETROCATALISADORES PtBi/C e PdBi/C PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO VIA BOROHIDRETO DE SÓDIO MODO RÁPIDO

Marcos Yovanovich

RESUMO

PtBi/C e PdBi/C foram preparados em diferentes razões atômicas (100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50) pelo método de redução via borohidreto de sódio (com adição total da solução de borohidreto em uma única etapa) utilizando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{BiNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como fonte de metais, Vulcan® (XC72-Cabot) como suporte de carbono e com uma carga metálica correspondente a 20% em massa. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e voltametria cíclica (VC). A atividade dos diferentes materiais preparados para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico foi realizada em eletrólito ácido e alcalino utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica, e cronoamperometria. Para estes estudos foi utilizado a técnica do eletrodo de camada fina porosa. A caracterização eletroquímica permitiu comparar o desempenho eletroquímico da platina e paládio, além de avaliar o benefício da presença do bismuto nas razões atômicas propostas. Os difratogramas de raio-X (DRX) confirmaram para todos os compostos de PtBi/C e PdBi/C a formação da estrutura cúbica de face centrada (cfc) característicos da rede cristalina da platina e do Paládio respectivamente. Outros picos encontrados foram associados a presença de fases de óxido de bismuto em ambos os compostos, PtBi/C e PdBi/C. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicou que a presença de maiores teores de bismuto não acarretaram em aumento do tamanho médio da partícula.

Os resultados eletroquímicos em meio alcalino indicaram que ainda é necessário uma otimização da concentração de ácido fórmico para que possamos observar melhores resultados quanto à adição de bismuto na platina ou paládio, no entanto os estudos em meio ácido mostraram o efeito benéfico da adição de bismuto tanto para platina quanto para o paládio.

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF FORMIC ACID IN ACID AND ALKALINE ELECTROLYTE USING ELECTROCATALYSTS PtBi/C and PdBi/C PREPARED VIA SODIUM BOROHYDRIDE REDUCTION METHOD IN A FAST MANNER

Marcos Yovanovich

ABSTRACT

PtBi/C and PdBi/C were prepared with different atomic ratios (100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 and 50:50) by sodium borohydride reduction method (with total addition of the borohydride solution in just one step) using $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{BiNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as source of metals, Vulcan® (XC72-Cabot) as carbon support and a metallic charge correspondent to 20% mass. The obtained electrocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and cyclic voltammetry (CV). The activity of the different materials used for the formic acid electrochemical oxidation was performed in acid and alkaline electrolyte through cyclic voltammetry and chronoamperometry, using the porous thin-film electrode technique. The electrochemical characterization allowed for the comparison between the platinum and palladium electrochemical performance, as well as the evaluation of the benefit of having bismuth in the proposed atomic ratios. The X-ray diffraction (XRD) diffractograms confirmed, for every PtBi/C and PdBi/C compounds, the formation of the face-centered cubic structure (fcc) distinctive to platinum and palladium's crystalline net, respectively. Other peaks were found associated to the presence of bismuth oxide phases in both compounds, PtBi/C and PdBi/C. The transmission electron microscopy (TEM) indicated that a higher bismuth presence did not result in a larger particle size.

The electrochemical results in alkaline medium indicated that an optimization on formic acid concentration is still necessary so that better results concerning bismuth addition to platinum or palladium could be observed, although the studies done in acid medium presented the beneficial effect of bismuth addition to both platinum and palladium.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	Células a combustível	4
2.1.1	Células a combustível tipo PEMFC.....	4
2.1.2	Células a combustível tipo AEMFC	6
2.2	Reação de oxidação eletroquímica de ácido fórmico	9
2.3	Eletrocatalisadores	13
2.3.1	Eletrocatalisadores de Pt.....	13
2.3.2	Eletrocatalisadores de Pd.....	14
2.3.3	Mecanismo bifuncional e efeito eletrônico	14
2.3.4	Eletrocatalisador Bismuto (Bi)	15
2.4	Métodos de preparação de catalisadores	16
2.4.1	Métodos físicos de preparação de catalisadores	17
2.4.2	Métodos químicos de preparação de catalisadores.....	17
2.4.2.1	Método da impregnação seguida de redução química	18
2.4.2.2	Métodos coloidais	18
2.4.2.3	Método de microemulsão	18
2.5	Método da redução via borohidreto de sódio.....	19
3	OBJETIVOS	21
4	EXPERIMENTAL.....	22
4.1	Síntese Dos Eletrocatalisadores	22
4.2	Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores	24
4.2.1	Difração de raios-X (DRX)	25
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	27
4.3	Caracterização Eletroquímica dos Eletrocatalisadores	28
4.3.1	Técnica da Camada Fina Porosa.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Síntese dos Eletrocatalisadores PtBi/C e PdBi/C.....	36
5.2	Difração de Raios-X (DRX)	37
5.2.1	Difração de Raios-X dos eletrocatalisadores de platina-(PtBi/C)	37

5.2.2	Difração de Raios-X dos Eletrocatalisadores de Paládio-(PdBi/C).....	40
5.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	42
5.3.1	Eletrocatalisadores de platina-(PtBi/C)	42
5.3.2	Eletrocatalisadores de Paládio-(PdBi/C)	45
5.4	Voltametria cíclica e cronoamperometria dos eletrocatalisadores.....	48
5.4.1	Eletrocatalisadores Pt/C e Pt Bi/C	48
5.4.2	Eletrocatalisadores Pd/C e Pd Bi/C	56
6	CONCLUSÕES.....	63
7	TRABALHOS PUBLICADOS	65
8	TRABALHOS FUTUROS	66
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de montagem de uma Célula a Combustível PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) alimentada por hidrogênio puro [15]. ..	5
Figura 2. Esquema de montagem de uma Célula a Combustível AEM (Anion Exchange Membrane) alimentada por hidrogênio puro [15].	6
Figura 3. Fórmula estrutural do ácido fórmico (ácido metanoico).	10
Figura 4. Montagem da célula de três eletrodos com eletrodo de trabalho em posição convencional.	32
Figura 5. Montagem da célula a combustível de três eletrodos com o eletrodo de trabalho em posição invertida.	34
Figura 6. Célula de três eletrodos em condição de desmonte.	35
Figura 7. Difrátogramas de Raios X dos Eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C (90:10), PtBi (80:20), PtBi/C (70:30), PtBi/C (60:40) e PtBi/C (50:50) preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio adição rápida.	38
Figura 8. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pd/C, PdBi/C (90:10, PdBi (80:20), PdBi/C (70:30), PdBi/C (60:40) e PdBi/C (50:50) preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio adição rápida..	40
Figura 9. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C (90:10) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.	43
Figura 10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores Pt/BiC (80:20) e PtBi/C (70:30) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.	44
Figura 11. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula do eletrocatalisadores PtBi/C (60:40) e PtBi/C (50:50) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.	45
Figura 12. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula do eletrocatalisadores Pd/C e	

PdBi/C (90:10) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.	46
Figura 13. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula do eletrocatalisadores PdBi/C (80:20) e PdBi/C (70:30) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.	47
Figura 14. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula do eletrocatalisadores PdBi/C (60:40) e PdBi/C (50:50) preparado pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.	48
Figura 15. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C, nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, na condição em branco, em meio ácido H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) e meio alcalino KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (b), velocidade de varredura 10 mV.s^{-1}	50
Figura 16. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C, nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, na presença de ácido fórmico $1,0$ mol.L^{-1} em meio ácido H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) e em meio alcalino KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (b), velocidade de varredura 10 mV.s^{-1}	52
Figura 17. Cronoamperometria (corrente x tempo) na presença de ácido fórmico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, tempo de 1800 segundos, a 25° C , para os eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C em meio ácido H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ no potencial $0,5 \text{ V}$ (a) e meio alcalino KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ no potencial $-0,3 \text{ V}$ (b), velocidade de varredura 10 mV.s^{-1}	55
Figura 18. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pd/C e PdBi/C, na condição em branco, em meio ácido H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) e meio alcalino KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (b), velocidade de varredura 10 mV.s^{-1}	57
Figura 19. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pd/C e PdBi/C, na presença de ácido fórmico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em meio ácido H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e meio alcalino KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, velocidade de varredura 10 mV.s^{-1}	60
Figura 20. Cronoamperometria (corrente x tempo) na presença de ácido fórmico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, tempo de 1800 segundos, a 25° C , para os eletrocatalisadores Pd/C e PdBi/C em meio ácido $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ no potencial $0,5 \text{ V}$ e meio alcalino $1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH}$ no potencial $-0,3 \text{ V}$	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Eletrocatalisadores PtBi/C preparados nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 pelo método da redução via borohidreto de sódio modo adição rápida.	22
Tabela 2. Eletrocatalisadores PdBi/C preparados nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 pelo método da redução via borohidreto de sódio modo adição rápida.	23
Tabela 3. Cálculo da massa de borohidreto de sódio na razão molar (R) 5:1 em relação a carga metálica dos precursores metálico principal platina para misturar com 10 mL de solução 0,01 mol.L ⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) na preparação dos eletrocatalisadores PtBi.	24
Tabela 4. Cálculo da massa de borohidreto de sódio na razão molar (R) 5:1 em relação a carga metálica dos precursores metálico principal paládio para misturar com 10 mL de solução 0,01 mol.L ⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) na preparação dos eletrocatalisadores PdBi.	24
Tabela 5. Massa obtida na síntese dos eletrocatalisadores PtBi/C preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.	36
Tabela 6. Massa obtida na síntese dos eletrocatalisadores PtBi/C preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.	36
Tabela 7. Estimativa do diâmetro médio dos cristalitos dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 utilizando a equação de Scherrer (eq. 7).	39
Tabela 8. Cálculo do parâmetro de rede dos cristalitos a (cfc) dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 utilizando a equação (8).	39
Tabela 9. Estimativa dos diâmetros médios dos cristalitos dos eletrocatalisadores Pd/C e PdBi/C nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 utilizando a equação de Scherrer (eq. 7).	41
Tabela 10. Cálculo do parâmetro de rede dos cristalitos dos eletrocatalisadores Pd/C e PdBi/C nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 utilizando a eq. (8).	42

LISTA DE ABREVIATÖES

AAEM – Membrana Alcalina de Troca de Anions
AFC – Célula a Combustível Alcalina
AEM – Membrana de Troca Aniônica
AEMFC – Célula a Combustível Membrana de Troca Iônica
CaC – Célula a Combustível
CM – Carga Metálica
DCE – Dupla Camada Elétrica
DFAFC – Célula a Combustível Ácido Fórmico Direto
DMFC – Célula a Combustível Metanol direto
DRX – Difração de raios X
HT PEMFC – Célula a Combustível Membrana Troca de Prótons Alta
Temperatura
HEM – Membrana de Troca de Hidroxilas
ICDD – Centro Internacional para Dados de Difração
IDLH – Índice de danos Imediatos a Vida ou à Saúde
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo
ONU – Organização das Nações Unidas
PEM – Membrana Troca de Prótons
PEMFC – Célula a Combustível Membrana Troca de Prótons
R – Razão Molar
VC – Voltametria Cíclica

1 INTRODUÇÃO

Em 1970 John Bockris mostrou pela primeira vez sua preocupação com a dependência e utilização excessiva de combustíveis fósseis. Esta preocupação foi discutida com alguns pesquisadores antes da reportagem “The Limits of Growth” (1972) [1] e três anos antes da grande crise do petróleo (1973), crise essa gerada pelos países árabes, membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) ao reduzir a oferta do petróleo árabe no mercado mundial e, como consequência, o preço do barril do petróleo nesse mercado aumentou em mais de 300%. Porém, em 1972, a Organização das Nações Unidas (ONU) deu o primeiro passo e elaborou a primeira conferência para o meio ambiente que aconteceu na Suécia e que ficou conhecida como a “Conferência de Estocolmo (Suécia, 1972)” onde foram criados 26 princípios que iriam direcionar os indivíduos a melhorar e preservar o meio ambiente [2].

Dando continuidade a esse tema, John Bockris lança seu livro em 1975 já com a preocupação sobre o efeito estufa provocado por gases emitidos por atividades humanas, no entanto, essa publicação não recebeu a devida atenção, pois a ameaça de mudança de clima terrestre era muito pouco discutida na época.

No decorrer dos anos seguintes, com o déficit entre a demanda por petróleo e seu fornecimento, alterações climáticas, destruição da camada de ozônio, chuvas ácidas e redução consistente na cobertura vegetal levaram a ONU a reunir cientistas de vários países na “Conferência de Toronto (Canadá 1988)” [3] que foi a primeira a se preocupar com o clima na questão do efeito estufa e, assim, foi criado o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) que seria o medidor de mudanças climáticas ocasionadas pelas atividades humanas. Outros congressos elaborados pela ONU nos anos seguintes foram realizados dando continuidade na questão de mudanças climáticas ocasionadas pelo homem, mas a “Conferência de Kyoto (Japão, 1997)” geriu o primeiro documento legalizado, com vencimento em 2012, e este colocava uma meta. Essa meta sugeria uma redução de 5,2% do efeito estufa até 2012 [4].

Em 2010, dois anos antes do término do prazo imposto pelo Protocolo de Kyoto, a “Conferência de Cancún (México, 2010)” colocou uma redefinição de metas propondo reduzir a temperatura média global em 1,5 a 2,0 °C e reduzir as emissões de poluentes em um intervalo de 25 a 40% abaixo dos níveis de 1990 para até 2020 [5, 6].

Os acordos realizados entre países membros e participantes em todos os congressos organizados pela ONU, nas questões ambientais climáticas do globo terrestre, foram difíceis de serem cumpridos, muito em função de interesses econômicos próprios, porém, as metas propostas nesses acordos fizeram com que se retomasse o interesse em estudos com energias alternativas menos poluentes.

Atualmente, vários pesquisadores de todo o mundo têm procurado desenvolver novas tecnologias que empreguem fontes de energia alternativas em substituição a engenharia atual movida a combustíveis fósseis. Em função desse cenário, a tecnologia de célula a combustível (CAC) tem recebido destaque nos últimos anos, por sua versátil aplicação em sistemas móveis, estacionários e portáteis [7].

As células a combustível (CACs) são dispositivos que convertem diretamente a energia química contida nas ligações químicas de uma molécula específica como o hidrogênio, por exemplo, em energia elétrica e térmica. As células a combustível possuem alta eficiência de conversão química/elétrica em até 65%, podendo chegar a mais de 80% com o reaproveitamento do calor gerado pela mesma. Os motores a combustão, ao contrário, estão limitados ao ciclo Carnot, não apresentando potencial para eficiências maiores que 52% e os motores de combustão interna, utilizados em automóveis, aproveitam em torno de 38% do potencial energético do combustível [8]. Outras vantagens que as células a combustível apresentam seguem: 1) simplicidade de construção, 2) baixas emissões de poluentes e 3) operação de forma silenciosa [6]. No entanto, estas ainda apresentam desvantagens como: 1) altos custos de operação e construção que limitam a sua comercialização em larga escala.

É comum às CaCs serem classificadas conforme o eletrólito (ácido ou alcalino) ou pelo regime de temperatura como: 1) baixa temperatura de operação até 200 °C, em destaque, as células a combustível que utilizam membrana de intercâmbio de prótons (PEMFC, *Proton Exchange Membrane*

Fuel Cell), células a combustível alcalina (AFC, *Alcaline Fuel Cell*), células a combustível alcalinas membrana de intercâmbio de ânions (AEMFC, *Anion Exchange Membrane Fuel Cell*) e células a combustível de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*), 2) de alta temperatura de operação, acima de 200 °C até 1000 °C, como as células de óxidos sólidos (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) e carbonatos fundidos (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*) [8].

O trabalho desenvolvido nessa dissertação estará voltado a atender, com possível projeto e aplicação, as células tipo PEMFC e AEMFC, envolvendo a oxidação eletroquímica de um composto orgânico, o ácido fórmico (HCOOH), objeto de nosso estudo, utilizando eletrocatalisadores nanoestruturados, sintetizados por uma única metodologia de síntese.

O ácido fórmico pode ser obtido por biomassa ou hidrogenação do CO₂, duas opções que podem contribuir com as metas propostas em congressos que visem a melhoria do meio ambiente no globo terrestre.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células a combustível

2.1.1 Células a combustível tipo PEMFC

Na Fig. 1 está ilustrado o desenho de uma célula a combustível do tipo PEMFC. Esta célula é constituída de um anodo onde o combustível é oxidado na presença de eletrocatalisadores, posteriormente os elétrons são conduzidos para um circuito elétrico externo onde há a execução de um trabalho eletromotriz e em seguida estes são conduzidos para um cátodo onde o oxigênio (puro ou proveniente do ar atmosférico) é reduzido por esses mesmos elétrons. Os prótons, na forma H_3O^+ , gerados pela oxidação eletroquímica no ânodo são transportados para o cátodo por intermédio de um eletrólito polimérico (membrana de Nafion®), posteriormente estes reagem com o oxigênio (puro ou ar atmosférico) produzindo água [7]. Ambas as reações, anódica e catódica, ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, portanto, são de natureza heterogênea [9]. Estas células operam em temperaturas em torno de 90 °C com a finalidade de manter a membrana de Nafion® hidratada [10], pois acima dessa temperatura a membrana pode secar e perder sua condutividade iônica.

Atualmente, há um número expressivo de trabalhos em desenvolvimento dedicados a síntese de novos polímeros para a aplicação na célula tipo PEMFC e estes tem por finalidade elevar a temperatura de operação destas células, portanto estas são denominadas células a combustível membrana troca de prótons a alta temperatura (HT PEMFC). Esses tipos de célula podem operar na faixa de temperatura de 120 a 200 °C [11-13].

As células do tipo PEMFC podem ser alimentadas por hidrogênio puro ou por provedores líquidos ricos em hidrogênio como hidrocarbonetos, compostos orgânicos. O metanol, etanol e ácido fórmico estão entre os mais estudados e relatados na literatura [10, 14], sendo este último, o ácido fórmico, objeto de nosso estudo.

Por operarem em meio agressivo (ácido), as células tipo PEMFC requerem materiais mais resistentes para sua construção e esta condição eleva

os custos de forma significativa se comparadas com a construção das células alcalinas [15]. Outro aspecto que contribui para um alto custo das PEMFC é a utilização da platina como catalisador principal, metal de pouca abundância na crosta terrestre, mas possui a mais alta entalpia de adsorção do hidrogênio quando relacionada com o logaritmo da corrente de intercâmbio (curva de Vulcano), além de apresentar boa estabilidade nesse meio eletrocatalítico. Para reduzir esse custo, em diversos trabalhos realizados, com relatos na literatura, utilizasse outros metais (Pd, Ru, Rh, Ag, Os, In, Au, Bi, Ni e outros) em forma de liga com a Pt, diminuindo sua carga e proporcionando melhorias na atividade catalítica desse eletrocatalisador. [14-18]. O paládio, com entalpia de adsorção do hidrogênio próxima a Pt, tem sido uma alternativa em substituição a mesma, Pt, como catalisador principal, possui uma maior abundância na crosta terrestre e também forma ligas com os mesmos elementos químicos (Pt, Ru, Rh, Ag, Os, In, Au, Bi, Ni e outros) que proporcionam melhorias catalíticas como eletrocatalisador [19].

Figura 1. Esquema de montagem de uma Célula a Combustível PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) alimentada por hidrogênio puro [20].

2.1.2 Células a combustível tipo AEMFC

As células a combustível de membrana trocadora aniônica (AEMFC), ilustrada na Fig. 2, são semelhantes a célula PEMFC, ou seja, são constituídas de um ânodo onde ocorre a oxidação eletroquímica da molécula de hidrogênio ou das moléculas provedoras de hidrogênio na presença de eletrocatalisadores. Os elétrons gerados são conduzidos por um circuito elétrico externo, permitindo a execução de um trabalho eletromotriz, posteriormente, estes seguem para um cátodo onde ocorre a redução do oxigênio (puro) alimentado na célula em questão.

Diferentemente do eletrólito ácido, um eletrólito alcalino numa célula tipo AEMFC basicamente é uma matriz porosa saturada com uma solução aquosa básica de hidróxido de potássio (KOH) que permite que ocorra o transporte dos ânions, as hidroxilas (OH^-) resultantes dessa redução (oxigênio), do cátodo para o anodo, com conseqüente formação de água no anodo. Também, ambas as reações, anódica e catódica, ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos de forma heterogênea.

Figura 2. Esquema de montagem de uma Célula a Combustível AEM (Anion Exchange Membrane) alimentada por hidrogênio puro [20].

Antes do desenvolvimento da célula a combustível do tipo AEMFC, as células a combustível tiveram a sua origem com a utilização das células a combustível alcalinas (AFC) em que o eletrólito era uma solução líquida de hidróxido de potássio (KOH). Isso ocorreu entre os anos de 1960 e 1980 [15, 21], onde estas células foram utilizadas em missões espaciais da NASA, Gemini Space Mission, projeto Apollo e em ônibus espaciais [14, 22].

Entretanto, a ocorrência de vazamentos nas células tipo AFC, por utilizar uma solução concentrada de hidróxido de potássio (KOH), fez perder sua popularidade para novas tecnologias que surgiram como as células a combustível em meio ácido tipo membrana trocadora de prótons (PEM) que utilizavam um eletrólito sólido polimérico tipo membrana e, por consequência, a sua construção tornou-se bem menos complexa [15].

No entanto, as AFC apresentavam uma série de vantagens em relação as células a combustível membrana trocadora de prótons (PEMFC) como (1) maior densidade de corrente, (2) eletrólito de menor custo (solução de KOH), (3) utilização de metais menos nobres que a platina e com maior abundância na natureza, (4) cinética das reações mais rápida é observada em meio alcalino do que em meio de ácido, em destaque, a cinética de reação de redução do oxigênio (RRO) [15, 16, 22-25]..

Em vista dessas vantagens, mesmo com o avanço das PEMFC, houve a continuidade nas pesquisas das células tipo AFC com a substituição da solução concentrada de KOH pela introdução de uma membrana separadora, asbestos (amianto), saturada com hidróxido de potássio (KOH), o que eliminou a ocorrência de vazamentos. Essa nova configuração de célula AFC passou a receber a denominação de AEMFC [21, 22]. Entretanto, uma desvantagem dessa configuração de célula, AEMFC, está na dificuldade de operação com ar atmosférico onde ocorre a reação de redução do oxigênio (cátodo).

O ar atmosférico possui CO_2 , indesejável, o qual é absorvido pelo eletrólito alcalino formando um sal insolúvel, carbonato de potássio (K_2CO_3), ou seja, este sal se precipita no cátodo entupindo os poros da camada de difusão de gás bloqueando o acesso do gás reagente, por outro lado, o desempenho da mesma possui um ganho expressivo com a utilização de oxigênio puro na alimentação do cátodo.

Esse mecanismo ocorre, também, durante a oxidação eletroquímica (anodo) quando a alimentação de hidrogênio na célula é obtida por reforma ou oxidação de provedores de hidrogênio (hidrocarbonetos, compostos orgânicos como etanol, metanol, ácido fórmico), onde normalmente há CO_2 como subproduto, portanto é necessário um processo de remoção eficiente desse produto. Outro inconveniente na conversão de KOH em sal de K_2CO_3 está no fato de que é uma reação que compete com as reações eletroquímicas de oxidação (ânodo) e redução (cátodo) do hidrogênio e oxigênio respectivamente, fazendo com que diminua o número de hidroxilas (OH^-) disponíveis para tais reações [18, 22].

Outra desvantagem das células AFC/AEMFC está na não remoção do principal produto da reação de oxidação (anodo), a água, que pode levar à diluição da solução de KOH reduzindo, assim, o desempenho da célula alcalina [7, 18].

Recentemente, para eliminar o problema do K_2CO_3 , foi proposto o uso de membranas aniônicas sólidas com base em amônia, denominadas membranas de troca de ânions alcalina (AAEMs). No entanto, para sua aplicação comercial, há restrições por estas apresentarem alta toxicidade e o asbestos (amianto) também é incluso com níveis altos de Índice de Danos Imediatos à Vida e ou à Saúde (IDLH) [22].

Com a utilização proibitiva desses materiais, amônia e amianto, outros trabalhos vêm sendo realizados e um desses, por Sommer E.M. e colaboradores [22], utiliza uma membrana a base de celulose para as células AEMFC e obtiveram resultados experimentais promissores no estágio laboratorial, no entanto, o projeto proposto e os parâmetros de operação não foram ainda totalmente otimizados, impedindo no momento, uma futura comercialização [15, 22].

Uma segunda alternativa para suprir as deficiências nas células AEMFC (formação de carbonatos, envenenamentos e diluição do eletrólito), foi o desenvolvimento de uma membrana polimérica trocadora de hidroxilas (OH^-) denominada membrana de troca de hidroxilas (HEM). Os trabalhos iniciais indicaram que é possível uma densidade de energia expressiva com menor custo de fabricação, porém, continua o desafio da limitação da temperatura imposta pelo polímero que constitui essa membrana, ou seja, há necessidade

da mesma estar hidratada, portanto, este é um dos desafios tecnológicos que permanece até hoje [26].

2.2 Reação de oxidação eletroquímica de ácido fórmico

O combustível ideal para oxidação numa célula a combustível, tanto ácida como alcalina, é o gás hidrogênio de alta pureza obtido por eletrólise da água e nessa procedência geram como subprodutos apenas água e calor tornando-se de extremo interesse diante da questão ambiental [9].

Porém, existem os inconvenientes operacionais de produção do hidrogênio por eletrólise da água, ou seja, o alto custo de obtenção, difícil estocagem, transporte e distribuição, por consequência, atualmente isso torna seu uso economicamente inviável [7, 27-29]. Sua obtenção pode ser obtida por reforma de hidrocarbonetos ou compostos orgânicos, mas geram subprodutos como CO, CO₂ e compostos de enxofre que são nocivos às células a combustível, sendo, portanto, necessário um cuidadoso processo para suas remoções [13, 18].

A alternativa está na oxidação eletroquímica de alguns líquidos ricos em hidrogênio e estão entre os mais pesquisados e relatados na literatura como o etanol, metanol, borohidreto de sódio e ácido fórmico [27, 30]. A oxidação eletroquímica dos mesmos fornece elétrons em condições de alta densidade energética e são de fácil manuseio, estocagem e transporte, além de, alguns deles já fazerem parte da matriz energética em alguns países com produção comercial em larga escala.

O ácido fórmico (HCOOH), de fórmula química CH₂O₂, objeto de nosso estudo, pode ser considerado um provedor de elétrons numa célula a combustível. Este vetor energético pode ser facilmente oxidado, apresenta uma cinética favorável, possui baixo efeito de *crossover* (passagem de combustível do ânodo para o cátodo), não é inflamável, não possui toxicidade elevada, fácil manuseio, estocagem e não evapora nas condições de operação requisitadas [28, 31-34].

Sua nomenclatura oficial é ácido metanoico e pertence ao grupo dos ácidos monocarboxílicos cuja fórmula estrutural está representada na Fig. 3.

Figura 3. Fórmula estrutural do ácido fórmico (ácido metanoico).

Recebe esse nome com origem no latim, pois formica significa formiga em latim. Sua primeira obtenção foi por meio da destilação de formigas vermelhas, em meados do século XVII, que injetam esse ácido carboxílico por meio de sua picada, causando uma dor intensa, inchaço e coceira. Além das formigas, o ácido fórmico (metanoico) é encontrado nas abelhas, espécies de urtiga, pinheiro e em algumas frutas. Em temperatura ambiente ele é líquido, incolor, cáustico, não tóxico, odor forte e irritante (propriedade organoléptica). É amplamente utilizado na indústria química, têxtil, couro, alimentícia, farmacêutica, borracha e agricultura [17, 35], enfim, sua produção no mundo, atualmente, não está enquadrada como uma matriz energética como ocorre com o etanol e o metanol em diversos países. Sua obtenção, atualmente, se dá a partir do formiato de sódio e da reação entre metanol (combustível fóssil) e monóxido de carbono, mas existem estudos de sistemas catalíticos para conversão direta de biomassa em ácido fórmico e, também, o ácido fórmico pode ser produzido por um processo de hidrogenação do CO₂ [31].

Um processo de conversão de biomassa em ácido fórmico, atendendo as políticas ambientais com a não utilização de combustíveis fósseis, se utiliza de sistemas catalíticos que promovem a oxidação eletroquímica de alguns hidratos de carbono e gera um impacto de CO₂ produzido durante este processo que pode ser considerado insignificante, tendo em vista que o CO₂ pode ser reabsorvido pela produção de nova fonte de biomassa. [35].

É importante salientar que o efeito estufa tem originado muitas preocupações, portanto a utilização de dióxido de carbono (CO₂) tem sido foco de uma enorme quantidade de pesquisas e a redução do mesmo num processo de hidrogenação pode ser uma via utilizada para produzir ácido fórmico [36]. O trabalho realizado por Fletcher e colaboradores [37] propôs, como alternativa ao fornecimento de hidrogênio puro, em alta quantidade,

necessária para a hidrogenação do CO_2 , a utilização do borohidreto (BH_4^-) sob um processo de hidrólise, diminuindo, assim, os custos para a obtenção do ácido fórmico por esse processo que, ainda assim, requer alta energia (ambiente pressurizado com pressão acima de 950 atm e alta temperatura).

Outro processo em estudo para produzir ácido fórmico, também atendendo as políticas ambientais, é por redução eletroquímica do CO_2 utilizando metais como In e Sn, por exemplo, em soluções aquosas a um pH de aproximadamente de 3 alimentada por energia elétrica que pode ter origem nas marés, solar, eólica, hídrica e até mesmo de usinas nucleares [29].

O ácido fórmico possui o menor efeito “*crossover*”, quando consideramos o uso de uma membrana polimérica Nafion®, em comparação ao metanol. Trabalhos realizados para medição do fluxo médio para a passagem do ácido fórmico foi de cerca de $2,03 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, duas ordens de grandeza menor quando comparado ao fluxo de metanol equivalente a $3,55 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ [33, 38]. Esse baixo efeito *crossover* se dá pelo ácido fórmico possuir uma natureza aniônica. Sua dissociação forma íons de formiato (CHOO^- ou HCOO^-) que possuem uma interação repulsiva com grupos sulfônicos existentes na membrana polimérica e, por consequência, há a redução dessa passagem.

Essa redução da passagem do combustível do anodo para o cátodo (efeito *crossover*) permite a célula a combustível ácido fórmico direto (DFAFC) operar com concentrações maiores [38] e, em virtude deste efeito observado, diversos pesquisadores chegaram a conclusão de que a solução 10 molar (10 mol.L^{-1}) é uma condição apropriada, a qual resulta em maiores densidade de potência [39, 40] e a utilização de uma solução de combustível com alta concentração também gera projetos mais compactos e eficientes [38].

Apesar da densidade energética teórica do ácido fórmico (2086 Wh.L^{-1}) ser menor do que a do metanol (4690 Wh.L^{-1}) [28], a célula tipo DFAFC apresenta uma densidade de potência comparável a célula a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC) operado com hidrogênio puro e oxigênio. Em relação a célula a combustível metanol direto (DMFC), a célula tipo DFAFC é superior, seis vezes maior [41]. Essas características tornaram a construção de uma célula a combustível tipo DFAFC muito atrativa.

Além disso, o ácido fórmico possui o mais alto potencial de circuito aberto teórico, E^0 (1,48 V), em relação ao hidrogênio (1,23 V), metanol (1,20 V) e etanol (1,145 V), calculado a partir da energia livre de Gibbs [39].

As semi reações da oxidação eletroquímica do ácido fórmico são descritas a seguir:

A literatura propõe amplamente três caminhos possíveis para o mecanismo de oxidação do ácido fórmico descritos pelas equações 4, 5 e 6 [42].

A Eq.(4) descreve o mecanismo direto, onde ocorre a remoção do primeiro hidrogênio da ligação com o carbono, produzindo o ânion carboxílico (formiato) COO^- , na sequência seguinte ocorre a desidrogenação do grupo OH^- produzindo o CO_2 .

A Eq.(5), também, descreve o mecanismo direto, com a remoção do segundo hidrogênio da ligação com o oxigênio, produzindo o ânion carboxílico (formiato) HCOO^- , na sequência seguinte a desidrogenação ocorre na ligação H-C produzindo o CO_2 .

A Eq.(6) descreve o mecanismo indireto, onde ocorre a produção do CO (CO_{ads}) pela desidratação não faradaica do ácido fórmico e rapidamente, ocorre a oxidação do CO produzindo o CO_2 .

2.3 Eletrocatalisadores

Estudos mostraram que a platina e o paládio são os metais mais apropriados para adsorção ou a oxidação de hidrogênio em meio ácido e meio alcalino. Estes resultados também mostraram um comportamento semelhante para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico [29], porém, a platina ou paládio puro são sensíveis aos processos de adsorção de intermediários provenientes da reforma de compostos orgânicos ou ao hidrogênio obtido pelo mesmo processo, a oxidação eletroquímica [7]. O CO é um desses intermediários e este possui uma forte afinidade de adsorção nos sítios de Pt e Pd, contribuindo para a desativação do eletrocatalisador impedindo novos processos de adsorção sobre a superfície dos mesmos [7, 43, 44].

2.3.1 Eletrocatalisadores de Pt

No eletrocatalisador à base de Pt, a oxidação eletroquímica do ácido fórmico ocorre, em sua maior parte, pelo mecanismo conhecido como desidratação (indireto), Eq.(6) e, por consequência, os sítios de adsorção do eletrocatalisador são facilmente ocupados pelo CO, impedindo a sequência de novas adsorções das moléculas de ácido fórmico, impossibilitando, dessa forma, a quebra de ligações H-C e O-H.

Esse processo de envenenamento na Pt ocorre a baixos potenciais e estudos colocam como solução a adição de um segundo catalisador, denominado co-catalisador a platina, onde este terá a função de promover dois efeitos denominados mecanismo bifuncional e efeito eletrônico.

No mecanismo bifuncional o co-catalisador fornece espécies oxigenadas necessárias para a oxidação desses intermediários adsorvidos liberando os sítios de platina para novos processos de adsorção [9, 32]. No mecanismo eletrônico o co-catalisador pode entrar na estrutura cristalina da platina, criando uma ligação muito forte com a Pt devido ao preenchimento de orbitais d da mesma. Ocorre uma modificação da densidade eletrônica do mesmo, consequentemente a interação dos intermediários adsorvidos com os orbitais d da platina é enfraquecida. Essa condição pode facilitar a oxidação destes intermediários, liberando os sítios ativos e assim contribuir para novos processos de adsorção.

Os elementos mais utilizados para esta função de co-catalisador pertencem ao chamado grupo dos metais platínicos, ou platinóides, que aparecem nos grupos 8, 9 e 10 da tabela periódica. Este grupo é formado por rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio, por outros menos nobres como o molibdênio, estanho, tungstênio, rênio, níquel, chumbo, titânio, ferro, cério[18] e outros como o bismuto (Bi) [28] que, apesar de não pertencer a esse grupo, têm sido alvo de várias pesquisas para tal função e é objeto de nosso estudo.

2.3.2 Eletrocatalisadores de Pd

No Paládio prevalece, na maior parte, a oxidação pelo mecanismo da desidrogenação (direto), Eq.(4) e Eq.(5), que o coloca em vantagem em relação a platina, pois esse mecanismo não passa pela formação de CO. No entanto, a atividade do Pd suportado em carbono pode ser menor em alguns casos quando comparada com a Pt suportada no mesmo. Este resultado tem sido atribuído ao fato de que uma pequena parcela da oxidação do ácido fórmico pode ocorrer pelo mecanismo indireto, Eq.(6) e, desta forma, ocorre um acúmulo de CO de forma lenta e gradativa sobre os sítios de Pd, conduzindo a uma perda de atividade quando submetidos a um longo prazo de operação em um determinado potencial de interesse [29]. A atividade catalítica e a estabilidade do paládio, para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, precisam ainda ser melhoradas, portanto para contornar este problema tem sido adicionado um segundo ou terceiro catalisador ao paládio, denominado, também, co-catalisador, tais como Ru, Ir, Pb, Au, Ag, Co, P, Ni [29]. Estes, os co-catalisadores, terão a função de remover intermediários fortemente adsorvidos por meio de dois efeitos semelhantes ao anteriormente discutido para a platina denominados mecanismo bifuncional e efeito eletrônico.

2.3.3 Mecanismo bifuncional e efeito eletrônico

O efeito bifuncional, ou mecanismo bifuncional, envolve um metal mais abundante na natureza, de menor custo, para a função de co-catalisador que se liga ao catalisador principal, Pt ou Pd, numa forma de ligação segregada, formando óxidos de metais de transição de natureza hidrofílica, consequentemente torna sua superfície rica em oxi-hidróxidos (com origem na água) que oxidam o CO (CO_{ads}) a CO_2 e libera o sítio catalítico de platina ou

paládio para uma nova adsorção da molécula de ácido fórmico. Esse sistema eletrocatalítico pode ser preparado pela adição à Pt ou Pd de metais como, Ru, Ni, Mo, Cu, Co e outros, ou depositar o catalisador de Pt ou Pd num suporte de óxido de metal de transição tais como TiO_2 , ZnO , CeO_2 , PdO . Em resumo, a denominação mecanismo bifuncional se dá porque enquanto a Pt ou Pd atuam na quebra das ligações H-C e O-H, do combustível (ácido fórmico) adsorvido, o co-catalisador, na forma de seus óxidos superficiais, promove a oxidação do CO (CO_{ads}) produzido via desidratação (Eq.3) a CO_2 [9, 29, 45], portanto liberando o sítio catalítico para nova adsorção do combustível (ácido fórmico).

O efeito eletrônico ocorre quando é criada uma ligação metálica muito forte entre o catalisador (Pt, Pd) e co-catalisadores, podendo ocorrer uma ocupação ou esvaziamento da banda 5d do primeiro (Pt ou Pd), antecedendo ao CO. Por consequência, a ligação desse intermediário, CO, com a superfície do catalisador torna-se muito fraca e, assim, facilita a sua reação de oxidação do CO para CO_2 . No entanto, apesar de haver a presença de ambos os mecanismos que contribuem para o aumento da tolerância ao CO não é possível quantificar o quanto cada um deles contribui para essa melhoria, no que se refere a reação de oxidação eletroquímica do ácido fórmico [9, 29, 46-48].

2.3.4 Eletrocatalisador Bismuto (Bi)

O Bi é um elemento químico de número atômico 83, pertence a família 5A da tabela periódica, metal com uma estrutura cristalina romboédrica, exibe estados de oxidação +3 e +5, sendo o primeiro mais comum na natureza. O bismuto é um excelente provedor de elétrons pela sua facilidade em sofrer processos de oxidação e em decorrência destas propriedades ele tem atraído muita atenção em catálise heterogênea, tanto na área de pesquisas, como na área industrial. De forma expressiva, o melhor desempenho catalítico do bismuto foi obtido em combinações binárias com a platina ou paládio na oxidação seletiva de alcoóis, aldeídos e aromáticos em solução aquosa [49]. A explicação pode estar no fato que, apesar do Bi formar um bloqueio geométrico no metal nobre diminuindo o tamanho dos sítios ativos, este suprime a forte adsorção de intermediários fortemente adsorvidos. Estudos sugerem que o Bi, na condição de liga com a platina, ou paládio, favorece a adsorção de espécies

de OH^- , formando sítios como $\text{PtBi-OH}_{\text{ads}}$, ou $\text{PdBi-OH}_{\text{ads}}$ a potenciais baixos, permitindo a oxidação do CO a CO_2 (mecanismo bifuncional) [49, 50].

Bauskar e colaboradores [28] propõe teoricamente que a adição de um segundo elemento (co-catalisador), na forma de liga metálica ou segregada, pode promover uma modificação eletrônica da platina, ou do paládio, com o preenchimento da banda orbital d numa espécie de efeito eletrônico que permite a adsorção do ácido fórmico ao longo da superfície atômica da Pt ou Pd na orientação C-H *down* e, teoricamente, o Bi pode promover isso. Vários grupos tem publicados modelos teóricos que mostram que esta orientação é energeticamente favorável para promover a via desidrogenação, Eq.(4), Eq.(5) [51].

Outra característica do Bi é sua alta afinidade com o oxigênio e esta propriedade protege o catalisador principal (metal nobre), de excessiva oxidação preservando a integridade de suas propriedades [49, 50].

Enfim, a utilização do bismuto, na condição de um co-catalisador, num sistema binário PtBi/C e PdBi/C, é a proposta deste trabalho para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, em meio ácido e meio alcalino, tendo como meta encontrar um sistema de eletrocatalisador que acrescente uma melhoria no desempenho para essa reação em estudo. Esta melhora pode estar associada a ocorrências dos mecanismo bifuncional e efeito eletrônico.

2.4 Métodos de preparação de catalisadores

As reações eletroquímicas envolvidas nas células a combustível são sensíveis à estrutura dos catalisadores onde a natureza química dos componentes e o método de preparação são determinantes para o bom desempenho destes frente as reações estudadas [18, 52].

Os eletrocatalisadores utilizados em células a combustível, normalmente, são preparados na forma de nanopartículas dispersas em um material condutor, em geral, carbono com alta porosidade (VULCAN®XC72). Essa porosidade proporciona um aumento em sua área superficial e permite ao catalisador uma maior área ativa para a reação de oxidação eletroquímica. As reações de oxidação eletroquímicas (eletródicas) nas células a combustível são reações heterogêneas que envolvem a adsorção de espécies eletroativas na superfície dos eletrocatalisadores, portanto a sua atividade catalítica é

fortemente dependente do tamanho da partícula, da interação do suporte/metál, da forma da nanopartícula sintetizada, da sua área ativa, da sua estrutura e composição superficial. É importante salientar que esses parâmetros variam conforme o método de preparação de eletrocatalisadores utilizado [53]. Nos últimos anos, avanços expressivos têm sido feitos no desenvolvimento de vários métodos químicos e eletroquímicos de preparação de catalisadores multimetálicos que permitiram uma melhora na atividade eletroquímica desses catalisadores associado com a redução de custos [18, 54].

Para a produção dessas nanopartículas suportadas, os métodos de preparação podem ser divididos em métodos físicos e químicos.

2.4.1 Métodos físicos de preparação de catalisadores

Dentro dos principais métodos físicos nós podemos destacar a atomização dos metais sob vácuo, por evaporação térmica ou por “*sputtering*”. Por esses métodos há maiores dificuldades em se obter nanopartículas de tamanho uniforme distribuídas sobre o suporte, este método é limitado quando são necessárias altas cargas de metal. Não é indicado, também, quando envolve mais de um metal na preparação, pois há dificuldade de se obter uma distribuição uniforme desses metais no suporte. Outra limitação destes métodos físicos é que a deposição desses metais em suportes porosos, como o carbono VULCAN® XC72, não permite a penetração das nanopartículas produzidas nos interiores dos poros dos suportes utilizados [53].

2.4.2 Métodos químicos de preparação de catalisadores

Os métodos químicos utilizam um precursor metálico, ou no estado iônico ou molecular, os quais são convertidos em átomos metálicos, que se agregam formando nanopartículas que podem ser estabilizadas por um suporte ou por um agente estabilizante que controle seu crescimento.

Os métodos eletroquímicos mais usuais na preparação de eletrocatalisadores metálicos suportados são o método da impregnação de sais metálicos seguida de redução química, métodos coloidais e método da microemulsão.[54, 55].

2.4.2.1 Método da impregnação seguida de redução química

O método da impregnação seguida de redução química é simples e muito utilizado na preparação de eletrocatalisadores. Os íons, ou precursores metálicos, são impregnados em um suporte poroso antes de sua redução. A redução química, ou eletroquímica dos íons, ou precursores metálicos, pode ser feita em solução ou em fluxo de hidrogênio a alta temperatura (900⁰ C). O principal problema deste método de impregnação é a falta de controle do tamanho da partícula, somente obtido quando o suporte poroso possui uma distribuição de tamanho de poros regular [9, 55, 56].

2.4.2.2 Métodos coloidais

Os métodos coloidais são amplamente utilizados por permitirem controlar o crescimento das nanopartículas e podem ser realizados por diferentes formas, tais como, síntese de catalisadores com um raio atômico controlado por corredução, que consiste em misturar sais de diferentes metais antes da reação de redução e da formação de colóide. A síntese de catalisadores com um raio atômico controlado por codeposição consiste em misturar colóides de diferentes metais antes do passo de calcinação. [9, 18, 55].

Dentre os métodos coloidais, um procedimento muito utilizado para a obtenção de catalisadores mistos ou sistemas de catalisadores, ternários e quaternários sobre carvão ativo e carvão ativo grafitizado é o Método de Bönemann. Esse método pode ser aplicado com sucesso para a obtenção de platina e ligas contendo metais e, ou óxidos de metais, em particular, Sn, V, W e Mo e demais elementos de transição como Cu, Fe, Co, e Ni [57].

A principal desvantagem na preparação por esses métodos coloidais é a necessidade da atmosfera estar inerte, utilizar solventes apropriados e sais desidratados que, por consequência, encarece o procedimento [53, 56].

2.4.2.3 Método de microemulsão

O método de microemulsão possibilita oferecer um bom controle no tamanho e ao mesmo tempo, também, contribui para o controle da composição de nanopartículas metálicas. A reação química é confinada dentro de uma microemulsão, a qual é composta por gotículas, na ordem de nanômetros, de

um líquido contendo precursor metálico circundado por moléculas de surfactante. A microemulsão é uniformemente dispersa em uma fase líquida, normalmente é um tipo de óleo imiscível, com a fase aquosa contendo o precursor metálico. A água forma o meio contínuo e pode-se adicionar um co-surfactante para controlar o tamanho das gotículas. Na sequência, se faz a introdução de um agente redutor sob uma agitação da ordem de minutos, o suficiente para a reação. Após a etapa de redução, as aglomerações das nanopartículas são evitadas pela ação das moléculas de surfactante. Antes da deposição das nanopartículas em um suporte poroso pode ser feito antes da remoção das moléculas de surfactante, porém a remoção dessas moléculas de surfactante necessita de processos de lavagem ou de calcinação elevando os custos, sem contar que o uso dessas moléculas tem um custo elevado [58].

2.5 Método da redução via borohidreto de sódio

O procedimento de preparação de catalisadores eletroquímicos via redução borohidreto de sódio (NaBH_4) é uma das variáveis dos métodos de impregnação de precursores metálicos em suporte com posterior redução.

O borohidreto de sódio (NaBH_4) é um composto sólido de cor branca encontrado na forma de pó, ou em pelotas, inodoro, solúvel em água (54g/100mL), estável em água em pH 14, decompõe-se rapidamente em soluções neutras e ácidas, agente redutor relativamente forte, muito utilizado na produção de compostos orgânicos e inorgânicos [20].

Alguns trabalhos foram realizados no intuito de aprimorar o método da redução via borohidreto de sódio adição gota a gota. Spinacé e colaboradores [59] sintetizaram eletrocatalisadores PtRu/C para a oxidação eletroquímica do metanol, adicionando íons hidroxila (OH^-) como agente estabilizante para evitar a aglomeração das nanopartículas. Este procedimento evitou o crescimento excessivo das nanopartículas e, como resultado, ocorreu a redução do tamanho da partícula que foi de 8 ± 3 nm para 3 ± 1 nm com a presença de íons de hidroxila (OH^-).

Outro trabalho foi realizado por Hyun e colaboradores [60] onde estes fizeram um estudo da redução dos íons metálicos em diferentes concentrações de borohidreto na preparação do mesmo eletrocatalisador PtRu/C para eletro-oxidação de metanol, porém, diferentemente de Spinacé, onde a solução de

borohidreto foi adicionada gota a gota, este volume foi adicionado de uma só etapa.

Esta de adição é conhecida como rota rápida. Este procedimento utilizado apresentou uma melhor distribuição das nanopartículas metálicas no suporte de carbono e mostrou que há uma expressiva dependência de propriedades das nanopartículas, como tamanho, composição superficial, nível de dispersão considerando a concentração de borohidreto de sódio utilizada.

A síntese de preparação de catalisadores eletroquímicos via redução por borohidreto de sódio (NaBH_4) adição rápida é um método de simples execução que permite controlar de maneira satisfatória o tamanho, a dispersão e a composição das nanopartículas, principalmente quando se quer trabalhar com carga alta de metal suportada [60, 61] e por essas características tornou-se a opção escolhida para esse trabalho.

3 OBJETIVOS

Esse trabalho tem por objetivo estudar a oxidação eletroquímica do ácido fórmico (metanoico), em meio ácido e em meio alcalino, utilizando eletrocatalisadores de Pt/C, Pd/c e PtBi/C, PdBi/C em diferentes composições atômicas preparadas pelo método da redução via borohidreto de sódio adição rápida para atender as células tipo PEM e AEM.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Síntese Dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores PtBi/C e PdBi/C foram preparados a partir do método da redução via borohidreto de sódio (adição rápida-adição em uma única etapa) em condições ambiente (temperatura, pressão e atmosfera), com uma carga metálica (CM) de 20% em massa, num montante total de amostra de 200 mg. Os eletrocatalisadores foram preparados utilizando sais de platina (ácido cloroplático- $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Aldrich) , paládio (nitrato de paládio desidratado- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Aldrich), bismuto (nitrato de bismuto pentahidratado- $(\text{BiNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Aldrich) como fonte de metais (precursores) e suporte de carbono Vulcan® XC72-Cabot. Os resultados dos cálculos estequiométricos das massas de suporte Vulcan® e dos precursores de Platina e paládio necessários para preparar tais composições estão apresentados nas Tab. 1 e 2.

Tabela 1. Eletrocatalisadores PtBi/C preparados nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 pelo método da redução via borohidreto de sódio modo adição rápida.

Eletrocatalisador PtBi/C						Precursor [Pt]		Precursor [Bi]	
M_{amostra}	CM	Vulcan® XC72	M_{CM}	(%)Pt	(%)Bi	m_{Pt}	m_{Bi}	$V_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$	$m_{\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$
(mg)	%	(mg)	(mg)	%	%	(g)	(g)	mL	(g)
200	20	160	40	100	0	40,00	0,00	2,12	0,00
200	20	160	40	90	10	35,75	4,25	1,90	7,34
200	20	160	40	80	20	31,55	8,45	1,68	14,60
200	20	160	40	70	30	27,41	12,59	1,46	21,75
200	20	160	40	60	40	23,33	16,67	1,24	28,79
200	20	160	40	50	50	19,31	20,69	1,03	35,74

Tabela 2. Eletrocatalisadores PdBi/C preparados nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 pelo método da redução via borohidreto de sódio modo adição rápida.

Liga Binária [PdBi]						Precursor [Pd]		Precursor [Bi]	
M _{amostra}	CM	Vulcan® XC72	M _{CM}	(%)Pd	(%)Bi	m _{Pd}	m _{Bi}	V _{Pd(NO3)2.2H2O}	m _{Bi(NO3)3.5H2O}
(mg)	%	(mg)	(mg)	%	%	(g)	(g)	mL	(mg)
200	20	160	40	100	0	40,00	0,00	2,00	0,00
200	20	160	40	90	10	32,84	7,16	1,64	12,37
200	20	160	40	80	20	26,83	13,17	1,34	22,75
200	20	160	40	70	30	21,72	18,28	1,09	31,58
200	20	160	40	60	40	17,32	22,68	0,87	39,18
200	20	160	40	50	50	13,50	26,50	0,68	45,78

Os precursores metálicos, dentro de cada composição (Tab. 1 e 2), foram acondicionados em um béquer com 25 mL de isopropanol, 25 mL de água destilada e 160 mg de negro fumo Vulcan® XC72. A mistura resultante foi mantida sob agitação por um minuto, a temperatura ambiente, no agitador magnético digital MQAMG-999 na frequência de 250 Hz. Posteriormente, a mistura foi levada ao equipamento de ultrassom Unique por dez minutos com a finalidade de homogeneizar a solução.

Em paralelo, misturou-se NaBH₄ na razão molar de 5:1 em relação a carga metálica do precursor metálico principal (platina/paládio) com 10 mL de solução NaOH 0,01 mol.L⁻¹ num béquer de 100 mL. As tab. 3 e 4 apresentam os cálculos teóricos da massa de borohidreto de sódio necessários para essa mistura.

Ao término do ciclo de ultrassom (dez minutos) o borohidreto de sódio foi adicionado aos precursores de forma rápida (modo adição rápida). Esta mistura final foi mantida sob agitação a 250Hz por 30 minutos, posteriormente, foi filtrada a vácuo, na sequência lavado com quatro litros de água e, por fim, o filtro com a deposição do eletrocatalisador filtrado foi posto a secar numa estufa por três horas a 70 °C. O eletrocatalisador foi removido do papel de filtro, macerado, pesado e acondicionado em frascos.

Tabela 3. Cálculo da massa de borohidreto de sódio na razão molar (R) 5:1 em relação a carga metálica dos precursores metálico principal platina para misturar com 10 mL de solução 0,01 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) na preparação dos eletrocatalisadores PtBi.

<i>PREPARAÇÃO DO BOROHIDRETO DE SÓDIO [NaBH₄] - Platina</i>						
mNaBH ₄ (mol)	R	n[Pt]	n _{NaBH₄}	mNaBH ₄	(%)Pt	(%)Bi
(g/mol)	(cte)	(mol)	(mol)	(mg)	%	%
37,83	5:1	0,2050	1,0250	38,78	100	0
37,83	5:1	0,2036	1,0180	38,51	90	10
37,83	5:1	0,2022	1,0108	38,24	80	20
37,83	5:1	0,2008	1,0038	37,97	70	30
37,83	5:1	0,1994	0,9968	37,71	60	40
37,83	5:1	0,1980	0,9900	37,45	50	50

Tabela 4. Cálculo da massa de borohidreto de sódio na razão molar (R) 5:1 em relação a carga metálica dos precursores metálico principal paládio para misturar com 10 mL de solução 0,01 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) na preparação dos eletrocatalisadores PdBi.

<i>PREPARAÇÃO DO BOROHIDRETO DE SÓDIO [NaBH₄] - Paládio</i>						
mNaBH ₄ (mol)	R	n[Pd]	n _{NaBH₄}	mNaBH ₄	(%)Pd	(%)Bi
(g/mol)	(cte)	(mol)	(mol)	(mg)	%	%
37,83	5:1	0,3759	1,8793	71,10	100	0
37,83	5:1	0,3428	1,7141	64,85	90	10
37,83	5:1	0,3151	1,5756	59,61	80	20
37,83	5:1	0,2916	1,4579	55,15	70	30
37,83	5:1	0,2713	1,3564	51,31	60	40
37,83	5:1	0,2536	1,2682	47,98	50	50

4.2 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores PtBi/C e PdBi/C preparados, nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Herbert A. Hauptman e Jerome Karle receberam o Prêmio Nobel de Química em 1985, em reconhecimento da importância do trabalho que eles desenvolveram nos chamados métodos diretos para determinar estruturas atômicas e moleculares de compostos químicos por difração de raios-X. Esta técnica é conhecida desde o início do século XX, mas com limitações práticas que foram sendo superadas a partir da década de 50, onde esta técnica consistia na compreensão das fases a partir da radiação espalhada por um cristal. Os trabalhos desenvolvidos por esses dois cientistas foram de suma importância para o desenvolvimento dos atuais programas de computador que processam alguns milhares de dados de intensidade de raios-X, espalhados por um dado composto, e permitem, ainda, elucidar a sua estrutura cristalina. Descrever uma estrutura cristalina significa basicamente fornecer as dimensões da cela unitária, descrever as simetrias existentes, definir as coordenadas dos átomos que constituem um determinado composto, detalhar as distâncias interatômicas, ângulos de valência, empacotamento cristalino, etc. [62].

As informações que a técnica de difração de raios-X proporciona num procedimento de caracterização físico-química dos eletrocatalisadores permite a identificação das fases constituintes, as quais são importantes para a compreensão dos processos de oxi-redução, e o cálculo estimativo do tamanho médio dos cristalitos dispersos no suporte. Essa técnica tem sido presente e determinante em diversos trabalhos de pesquisa com publicações que envolvem o tema eletrocatalise.

Para estimar o tamanho médio do diâmetro dos cristalitos do catalisador, com os resultados obtidos pelos difratogramas de raios-X, utilizou-se a equação de Scherrer (eq. 7) [57].

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Eq. (7)}$$

onde:

d : diâmetro médio dos cristalitos na direção do plano de difração em angstroms (Å);

k : constante de proporcionalidade que depende da forma dos cristalitos, neste trabalho foi utilizado o valor de 0,9, admitindo-se a forma esférica;

λ : comprimento da onda da radiação usada, no caso $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$);

β : parâmetro que depende da largura do pico de difração a meia altura em radianos, do pico referente ao plano (220) da amostra medida;

θ : ângulo de difração (ângulo de Bragg) para o ponto de altura máxima do pico analisado (220).

O pico de reflexão correspondente ao plano (220) na estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e paládio, nos respectivos difratogramas de raios-X, foi escolhido para a determinação do diâmetro médio dos cristalitos por ser um pico bem definido e, por encontrar-se isolado, não apresenta contribuições significativas dos demais picos registrados, principalmente do pico de difração do suporte de carbono em função de sua natureza amorfa apresentada por um halo muito largo.

A limitação da técnica DRX na caracterização dos eletrocatalisadores reside no fato de que com a diminuição do tamanho do cristalito as larguras dos picos aumentam, tornando-se muito achatados, de difícil reconhecimento com dimensões abaixo de 3 nm, quando em tamanhos maiores que 50 nm. apresentam picos de difração muito estreitos, os quais, também, são de difícil avaliação [18, 57].

Outra informação que podemos obter da caracterização por DRX, considerada muito relevante, é constatar a ocorrência de alguma variação nos ângulos de Bragg, para maiores ou menores valores de ângulos. A variação desses deslocamentos confirmará a inserção de um segundo elemento na estrutura cristalina da platina ou paládio, sendo este proporcional ao tamanho do raio atômico desse elemento inserido. Nesse trabalho, a atenção estará voltada ao co-catalisador bismuto.

Uma das formas de se confirmar a ocorrência, ou não, dessa ligação metálica está no cálculo do parâmetro de rede, (a_{cfc}), utilizando a Eq. 8 [20]

$$a_{\text{cfc}} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\text{Sen}(\theta)} \quad \text{Eq. (8)}$$

onde:

λ : comprimento da onda da radiação usada, no caso $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$);

θ : ângulo de difração (ângulo de Bragg) para o ponto de altura máxima do pico analisado (220).

Outros picos de difração podem ocorrer no difratograma, com ângulos de incidência específicos, identificando o bismuto em condição segregada na forma metálica, em óxidos ou fases.

Enfim, o resultado destas difrações construtivas pelas estruturas cristalinas gera um difratograma com picos de intensidade em ângulos de incidência específicos, correspondentes às diferentes estruturas cristalinas presentes na amostra, com seus correspondentes índices d Miller (hkl) e, a partir dessas informações, é possível determinar ou confirmar a presença da estrutura cristalina do material de interesse por meio de comparação com tabelas de padrões oferecidas pelo Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD).

As análises dos difratogramas de raio-X foram realizadas em um difratômetro de raios X da Rigaku modelo Miniflex II com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), varredura em 2θ de 20° a 90° com velocidade de varredura de 2 graus por minuto.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a análise da morfologia da superfície, do diâmetro médio e da distribuição de tamanho de partículas dos eletrocatalisadores.

Estes experimentos são executados em um microscópio eletrônico de transmissão alimentado por um sistema de geração de alta tensão, operado sob alto vácuo, emitindo um feixe de elétrons que passa pela coluna do microscópio controlado por lentes eletromagnéticas. O feixe de elétrons de transmissão é projetado em direção a uma amostra ultrafina para interagir com a mesma enquanto a atravessa. Essa interação forma uma imagem que é ampliada em um dispositivo de imagem, tela digital ou placa fotográfica, identificando áreas claras e escuras, proporcionais à densidade e espessura das diferentes regiões da amostra. A resolução que um microscópio eletrônico atinge até um mil vezes maior que os mais modernos microscópios ópticos

(200 nm), lembrando que o poder de resolução pode ser mensurado quando dois pontos aparecem individualizados na menor distância. Como as dimensões de uma partícula estão em torno de 1 a 5 nm pode-se notabilizar a importância que isso possui na avaliação da área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) do metal (área real ativa) num procedimento por MET em um catalisador eletroquímico [12,39].

Para as avaliações dos eletrocatalisadores por MET foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200kV). Nestas análises foram preparadas uma suspensão para cada eletrocatalisador com cinco microgramas para cada amostra, em 2-propanol seguida com homogeneização em um sistema de ultrassom. Posteriormente cada amostra foi depositada sobre uma grade de cobre de 0,3 cm de diâmetro com um filme de carbono.

Foram medidas digitalmente cerca de 200 partículas em cada amostra para construção dos histogramas, e assim estimar o tamanho médio da nanopartícula e avaliar o grau de dispersão destas no suporte de carbono.

4.3 Caracterização Eletroquímica dos Eletrocatalisadores

Para a caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução via borohidreto foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, onde ambos experimentos foram executados na mesma base de montagem, utilizando o método da camada fina porosa.

O princípio do método da voltametria cíclica (VC) consiste na obtenção de uma corrente, com seu registro, resultado de uma aplicação de potencial que varia de um valor inicial (E_1) a um valor final (E_2) e, em seguida, retornar ao valor inicial (E_1), a uma velocidade de varredura constante. Os registros, dos potenciais aplicados, durante a varredura (E_1 , E_2) e correntes obtidas são apresentados em gráficos denominados voltamogramas cíclicos. Esse método permite observar fenômenos associados a transferência de cargas (elétrons) na interface (eletrodo/solução eletrolítica) com dois fenômenos muito bem identificados, os processo denominados faradaicos e os não faradaicos. Essa distinção se dá quando há uma transferência de elétrons (faradaico) ou acúmulo dos mesmos (não faradaico) na interface [63, 64]. Enfim, a análise do

voltamograma cíclico oferece informações sobre a qualidade do eletrólito e do eletrodo, também permite identificar intervalos de potenciais onde ocorrem as reações de oxidação/dessorção, redução/adsorção das espécies eletroativas presentes no meio reacional, a área ativa do eletrodo, os picos de oxidação e redução dos catalisadores e co-catalisadores, se as reações ocorrem em uma ou mais etapas e se dão por meio de um processo reversível ou irreversível [65].

A cronoamperometria é um método eletroquímico que consiste em avaliar o comportamento da atividade dos eletrocatalisadores ao longo do tempo. Resulta na geração de uma corrente que flui através do eletrodo de trabalho, em função do potencial num determinado intervalo de tempo, a um potencial de valor fixo que esteja dentro da faixa de operação de interesse tecnológico das células a combustível ácido fórmico direto, em condição otimizada. É possível avaliar, prever o comportamento da atividade dos eletrocatalisadores ao longo do tempo e confirmar o desempenho da corrente elétrica gerada quando comparado entre diversos sistemas preparados [66].

A técnica de voltametria cíclica aplicada nesse trabalho envolveu, para cada eletrocatalisador em estudo, em meio ácido e meio alcalino, dois levantamentos de voltamogramas cíclicos. Primeiramente em branco e, na sequência, com a adição de ácido fórmico (combustível). Após a voltametria de cada eletrocatalisador, utilizando a mesma base de montagem, foram levantadas as curvas de cronoamperometria (corrente x tempo) para avaliar o comportamento da atividade dos eletrocatalisadores ao longo do tempo considerando um tempo de 1800 segundos a um potencial de 0,5 V versus ERH para o meio ácido e -0,3V versus Ag/AgCl (3mol.L^{-1} KCl) para o meio alcalino, estes valores de potencial são considerados dentro da faixa de interesse tecnológico para operar células a combustível ácido fórmico direto.

Os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados utilizando uma célula de três eletrodos [67], um eletrodo de trabalho onde o eletrocatalisador é acondicionado numa cavidade com área geométrica de $0,3\text{ cm}^2$ com uma profundidade de 0,3 mm, um contra-eletrodo constituído de uma lamina de Platina de aproximadamente 10x10 mm, um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência para os ensaios elaborados em meio ácido e Ag/AgCl ($\text{KCl } 3\text{ mol.L}^{-1}$) para os ensaios

elaborados em meio alcalino. Esses experimentos, voltametria e cronoamperometria foram realizados a temperatura de 22°C, com injeção de nitrogênio para saturação, utilizando um potenciostato/galvanopostato Microquímica (modelo MQPG 01) acoplado a um computador usando o software Microquímica para interface. O montante de cada eletrocatalisador para execução desse ciclo de caracterização eletroquímica foi de $20 \pm 0,5$ mg, o suficiente para proporcionar um ensaio de amostra e de contra amostra (confirmação). O potencial é aplicado entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, enquanto que a corrente é medida entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo.

Para os ensaios de voltametria cíclica em meio ácido, 45 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foi utilizado como eletrólito suporte e acondicionado na célula de três eletrodos. A primeira voltametria cíclica realizada nessa condição, apenas com o eletrólito suporte, se denomina voltametria cíclica em branco (sem a presença de ácido fórmico). Para a segunda voltametria cíclica, adiciona-se 2 mL de ácido fórmico (HCOOH -PAACS SYNTH 85%) para obtenção de solução 1 mol.L^{-1} . O intervalo de potencial para esse estudo foi de 0,05 V a 0,8 V (primeiro vértice 0,05 V, segundo vértice 0,8 V, potencial final 0,05 V). Para a voltametria em branco foram executadas três varreduras, a primeira a uma velocidade de 50 mV/s, com registro de 10 ciclos, a segunda varredura a uma velocidade de 20 mV/s com registro de 10 ciclos e a terceira varredura a velocidade de 10 mV/s com registro de três ciclos, mas somente a última curva foi salva. Na sequência, com adição de ácido fórmico, executou-se a varredura a velocidade de 10 mV/s com registro em três ciclos, mas somente a última curva foi salva.

Já para os ensaios de voltametria cíclica em meio básico, 45 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, foi utilizado como eletrólito suporte e acondicionado na célula de três eletrodos. A primeira voltametria cíclica também foi realizada na condição em branco, passando para a segunda voltametria cíclica, adicionando-se 2 mL de ácido fórmico (HCOOH -PAACS SYNTH 85%) para obtenção de solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. O intervalo de potencial para esse estudo foi de -0,85 V a 0,2 V (primeiro vértice -0,85 V, segundo vértice 0,2 V, potencial final -0,85 V). Semelhante ao procedimento em meio ácido, a voltametria em branco é executada três varreduras, a primeira a uma

velocidade de 50 mV/s, com registro de 10 ciclos, a segunda varredura a uma velocidade de 20 mV/s com registro de 10 ciclos e a terceira a velocidade de 10 mV/s, com registro em três ciclos, mas somente a última curva foi salva. Na sequência, com adição de ácido fórmico, executou-se uma varredura a velocidade de 10 mV/s com registro em três ciclos mas somente a última curva foi salva.

Ao fim dessas duas etapas de voltametria cíclica para cada eletrocatalisador, tanto para os ensaios em meio ácido como para meio alcalino, utilizando a mesma base de montagem experimental, inicia-se a cronoamperometria e onde o potencial de interesse tecnológico para funcionamento de uma DFAFC em meio ácido foi ajustado para 500 mV e para o meio alcalino o potencial foi de -300 mV. ambos experimentos realizados no intervalo de tempo de 1800 segundos.

Após o término da cronoamperometria, a massa do eletrocatalisador foi removida do eletrodo de trabalho, acondicionada a um béquer de 25 mL, ambientada em uma estufa por 30 minutos a 70 °C e posteriormente pesada. Com os dados da pesagem dessas massas, as correntes dos voltamogramas cíclicos e curvas de cronoamperometria foram normalizadas por grama de platina ou paládio. O mesmo procedimento se aplicou, na sequência, com a contra amostra (confirmação).

Em função da oxidação eletroquímica do ácido fórmico apresentar uma cinética muito rápida houve dificuldades em realizar a voltametria e cronoamperometria pela montagem da célula de três eletrodos com eletrodo de trabalho em posição convencional, ou seja, a posição do eletrodo de trabalho foi então direcionada para o fundo do béquer, como mostra a Fig. 4. As dificuldades ocorreram devido a alta quantidade de formação de bolhas de hidrogênio, onde uma parte dessas se acumulou sobre o eletrodo de trabalho. Isso fez com que parte da superfície do eletrocatalisador não tivesse contato com o suporte do eletrodo de trabalho, ou seja, havia o desprendimento do eletrocatalisador depositado no suporte, este tipo de comportamento resultava em perda de área ativa e erros experimentais. Em determinado momento, essas bolhas acumuladas se desprendiam da superfície do eletrocatalisador, muitas vezes resultando no registro de ruídos expressivos, os quais se

apresentavam em forma de picos nos voltamogramas e cronoamperometria desqualificando, dessa forma, os resultados.

Figura 4. Montagem da célula de três eletrodos com eletrodo de trabalho em posição convencional.

Neto e colaboradores envolvidos nesse trabalho apresentaram uma proposta de inverter a posição do eletrodo de trabalho de forma a posicionar o eletrocatalisador voltado para cima e, dessa forma, as bolhas não ficariam retidas na superfície do eletrocatalisador, portanto estas desprenderiam mais facilmente da superfície do eletrodo sendo posteriormente dissolvidas na solução do eletrólito. A Fig. 5 mostra o resultado desta modificação, num pequeno projeto, onde alguns destes problemas foram solucionados. O primeiro problema foi garantir a estanqueidade do sistema para não haver perda do eletrólito por vazamento com o eletrodo de trabalho inserido no fundo do reservatório. Para solucionar tal problema, a célula foi confeccionada toda em teflon, onde o béquer de vidro foi substituído por um reservatório de teflon nas mesmas dimensões. Essa configuração de projeto permitiu que o eletrodo de trabalho pudesse ser alojado na parte do fundo do reservatório, com o eletrocatalisador orientado para cima, através de uma montagem de fixação por interferência (ajuste forçado) entre os dois corpos, eletrodo de trabalho e reservatório. O reservatório de teflon é aquecido em uma estufa por três minutos a 70 °C, em seguida o eletrodo de trabalho a temperatura de 22 °C (ambiente do laboratório) é inserido no fundo do reservatório e com o resfriamento do mesmo, numa contração térmica, ocorre uma montagem fixa entre os dois corpos com garantias de estanque, conforme se confirmou nos diversos experimentos seguintes.

Um segundo problema que poderia ocorrer estaria relacionado a um eventual vazamento por colapso do estanque por dilatação térmica entre o eletrodo de trabalho e o reservatório de teflon da célula. Seria interessante, então, criar uma segunda barreira de estanque, onde isso seria possível através de uma junta cônica usinada no próprio corpo da célula na parte inferior do reservatório. Esta junta cônica é comprimida ao corpo do eletrodo de trabalho, criando uma condição de estanque, através do giro de uma tarraxa em teflon roscada na parte inferior do reservatório gerando, dessa forma, uma segunda barreira para um eventual vazamento. Outra característica relevante desse projeto está em que o eletrólito só mantém contato com teflon, não havendo riscos de contaminação por qualquer outro material que viesse a

interferir na concentração do mesmo. A Fig.6 mostra a célula de três eletrodos em condição de desmonte.

Figura 5. Montagem da célula a combustível de três eletrodos com o eletrodo de trabalho em posição invertida.

Figura 6. Célula de três eletrodos em condição de desmonte.

4.3.1 Técnica da Camada Fina Porosa

A técnica da camada fina porosa [68, 69], utilizada tanto para o meio ácido como para o meio alcalino, consiste na preparação de uma pasta a partir de uma mistura de 20,0 ($\pm$ 0,5) mg de eletrocatalisador, 50 mL de água deionizada e 3 gotas de uma dispersão 6% (v/v) de Teflon. A mistura é submetida a um sistema de ultrassom por um período de 10 minutos. Posteriormente, essa mistura é depositada num papel de filtro acondicionado em um sistema de filtração à vácuo.

O filtro, com a amostra resultante depositada no mesmo, é acondicionada em uma placa de petri umedecida com água deionizada. Essa porção de material é suficiente para amostra e contra amostra na execução dos ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria.

Alguns cuidados com o eletrodo de trabalho devem ser tomados como lavá-lo com água deionizada antes de acomodar a amostra do eletrocatalisador e sua resistividade não pode ultrapassar 10 Ω .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos Eletrocatalisadores PtBi/C e PdBi/C

O resultado da síntese dos eletrocatalisadores PtBi/C, PdBi/C nas composições, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 preparados a partir do método da redução via borohidreto de sódio adição rápida estão registradas nas Tab. 5 e 6.

Todos os eletrocatalisadores foram preparados em lotes de 200 mg, portanto os resultados presentes nas tabelas 5 e 6 indicam que há perdas de massa total relacionado ao processo de filtração utilizado, ou seja, parte do eletrocatalisador sintetizado fica retido no filtro de papel. É importante salientar que para um rendimento de 100% seria necessário modificar o processo de filtração utilizado, ou substituir por um processo de centrifugação.

Tabela 5. Massa obtida na síntese dos eletrocatalisadores PtBi/C preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.

Amostras do Eletrocatalisador PtBi/C					
Pt/C	PtBi/C	PtBi/C	PtBi/C	PtBi/C	PtBi/C
100:0	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50
(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
0,1897	0,1797	0,1867	0,1776	0,1941	0,1771

Tabela 6. Massa obtida na síntese dos eletrocatalisadores PdBi/C preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.

Amostras do Eletrocatalisador PdBi/C					
Pd/C	PdBi/C	PdBi/C	PdBi/C	PdBi/C	PdBi/C
100:0	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50
(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
0,1776	0,1855	0,1883	0,1897	0,1890	0,1891

5.2 Difração de Raios-X (DRX)

5.2.1 Difração de Raios-X dos eletrocatalisadores de platina-(PtBi/C)

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C (90:10), PtBi/C (80:20), PtBi/C (70:30), PtBi/C (60:40) e PtBi/C (50:50) preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio adição rápida estão representados na fig. 7.

Todos os eletrocatalisadores preparados mostram um alo largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, plano (002), JCPDS card 25-0284, associado ao suporte de carbono Vulcan® XC72 [70-72] e cinco picos em aproximadamente em $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° os quais são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), JCPDS card 00-001-1311, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina policristalina e suas ligas [73]. Os demais picos observados podem ser atribuídos a presença do bismuto metálico, óxidos de bismuto e/ou fases de PtBi.

Os picos observados para PtBi/C (50:50), PtBi (60:40) nas posições $2\theta = 30^\circ$ e 57° (♣) são atribuídos a presença de Bi_2O_3 (JCPDF#51-1161) e nas posições $2\theta = 23^\circ$, 33° , 42° , 52° e 62° (●) a presença de Bi_4O_7 (JCPDF#74-2352) e nas demais composições esses picos não se destacam na sua intensidade, provavelmente pela diminuição da carga do bismuto, em geral, nas razões atômicas (90:10), (80:20), (70:30) ou as fases e óxidos de bismuto apresentarem um alo muito largo de intensidade baixa, ou seja, indicando uma cristalinidade baixa e, portanto, resultando em uma estrutura atômica de natureza amorfa [70, 72]. Os picos identificados nas composições PtBi/C (50:50), PtBi/C (60:40), PtBi/C (70:30) e PtBi/C (80:20) em torno de $2\theta = 26^\circ$ (♦) podem ser atribuídos ao cloreto de óxido de bismuto (BiOCl) [74] e seus outros dois picos, nas posições, $2\theta = 32,5^\circ$ e $33,5^\circ$, não são identificados por estarem próximos a posição do pico do Bi_4O_7 ($2\theta = 33^\circ$). A literatura mostra que, com avaliações mais precisas, podemos encontrar outras fases de bismuto, que podem ser atribuídos a presença de uma mistura de BiPt e Bi_2Pt com a predominância deste último, também tem sido observado óxido de carbonato de bismuto $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e óxido hidratado de bismuto [71, 73].

Figura 7. Difratomogramas de Raios X dos Eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C (90:10), PtBi/C (80:20), PtBi/C (70:30), PtBi/C (60:40) e PtBi/C (50:50) preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio adição rápida.

A estimativa do valor médio do diâmetro dos cristalitos dos eletrocatalisadores pela equação de Scherrer (Eq.7) estão registrados na tab. 7.

O aumento do teor de bismuto nas razões atômicas dos eletrocatalisadores PtBi/C não acarretou em um aumento proporcional no tamanho médio dos cristalitos.

A tab. 8 apresenta os resultados dos cálculos do parâmetro de rede das composições de Pt/C e PtBi/C calculados pela eq. (8), utilizando os registros dos difratogramas de raios-X.

Tabela 7. Estimativa do diâmetro médio dos cristalitos dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 utilizando a equação de Scherrer (eq. 7).

<i>EQUAÇÃO SCHERRER</i>	
Eletrocatalisador	d
PLATINA	(nm)
Pt/C	6
PtBi/C (90:10)	4
PtBi/C (80:20)	3
PtBi/C (70:30)	3
PtBi/C (60:40)	3
PtBi/C (50:50)	4

Tabela 8. Cálculo do parâmetro de rede dos cristalitos $a_{(cfc)}$ dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 utilizando a equação (8).

<i>PARAMETRO DE REDE [a]</i>	
Eletrocatalisador	$a_{(cfc)}$
PLATINA	(nm)
Pt/C	0,319
PtBi/C (90:10)	0,320
PtBi/C (80:20)	0,320
PtBi/C (70:30)	0,320
PtBi/C (60:40)	0,320
PtBi/C (50:50)	0,320

Como não há variação no parâmetro de rede, não ocorreu ligação metálica entre o bismuto e a platina. Os picos do bismuto metálico nessa condição segregada, que não aparecem nos difratogramas nas posições $2\theta = 22^\circ, 27^\circ, 38^\circ, 49^\circ, 57^\circ, 60^\circ, 63^\circ$ e 71° associados aos planos (003), (210), (104), (202), (204), (170), (116) e (108) respectivamente pode ser atribuídas a sua estrutura cristalina de natureza amorfa, picos de alto largo e baixa intensidade [28].

5.2.2 Difração de Raios-X dos Eletrocatalisadores de Paládio-(PdBi/C)

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores à base de paládio preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida estão representados na fig. 8.

Figura 8. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pd/C, PdBi/C (90:10, PdBi (80:20), PdBi/C (70:30), PdBi/C (60:40) e PdBi/C (50:50) preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio adição rápida.

Todos os eletrocatalisadores preparados mostram um alo largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, plano (002), JCPDS card 25-0284 [72] associado ao suporte de carbono Vulcan® XC72 [70] e cinco picos a aproximadamente em $2\theta = 40^\circ$, 47° , 68° , 82° e 87° os quais são associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) do Paládio (JCPDS card No. 05-0681) e suas ligas [72]. Os demais picos observados podem ser atribuídos a presença do bismuto metálico, óxidos de bismuto e fases de PdBi. Na posição $2\theta = 30^\circ$ (♣) identificamos um plano de Bi_2O_3 (JCPDF# 51-1161), nas posições $2\theta = 23^\circ$, 33° , 42° e 52° (●) os planos de Bi_4O_7 (JCPDF# 742352). Os picos de BiPd podem ser atribuídos as

posições $2\theta = 28^\circ$ e 36° (■) nas composições PdBi/C (50:50), PdBi/C (60:40) e PdBi/C (70:30) e a presença de Bi_2Pd pode ser identificada na posição $2\theta = 39^\circ$ (▼) [75]. Nas demais composições, picos não se destacam na sua intensidade, provavelmente, pela diminuição da carga do bismuto no eletrocatalisador, em geral nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30. Para essas composições os picos correspondentes ao bismuto metálico, fases e óxidos de bismuto apresentam um alô muito largo, os quais apresentam intensidade baixa e estas características representam uma cristalinidade baixa (natureza amorfa) [70, 72].

A estimativa do valor médio do diâmetro dos cristalitos do eletrocatalisadores PdBi/C pela equação de Scherrer (eq.7) estão registrados na tab. 9.

Tabela 9. Estimativa dos diâmetros médios dos cristalitos dos eletrocatalisadores PdBi/C nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 utilizando a equação de Scherrer (eq. 7).

<i>EQUAÇÃO SCHERRER</i>	
Eletrocatalisador	d
PALÁDIO	(nm)
Pd/C	7
PdBi/C (90:10)	5
PdBi/C (80:20)	5
PdBi/C (70:30)	4
PdBi/C (60:40)	4
PdBi/C (50:50)	3

O aumento do teor de Bismuto nas razões atômicas dos eletrocatalisadores PdBi/C não acarretou em um aumento proporcional no tamanho médio dos cristalitos e esses valores apresentaram uma média acima dos valores obtidos nas estimativas dos compostos de platina (tab. 7).

A tabela 10 apresenta os resultados dos cálculos do parâmetro de rede das composições de Pd/C e Pd/Bi/C calculados pela eq. 8, utilizando os registros dos difratogramas de raios-X.

Tabela 10. Cálculo do parâmetro de rede dos cristalitos dos eletrocatalisadores PdBi/C nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 utilizando a eq. (8).

PARAMETRO DE REDE [a]-PALADIO	
Eletrocatalisador	a (nm)
Pd/C	0,39
PdBi/C (90:10)	0,390
PdBi/C (80:20)	0,391
PdBi/C (70:30)	0,392
PdBi/C (60:40)	0,393
PdBi/C (50:50)	0,393

Houve uma variação no parâmetro de rede para PdBi/C quando comparado com Pd/C puro, esse resultado indicou uma expansão da rede cristalina cúbica de face centrada (cfc) do paládio no sentido crescente da quantidade de bismuto na razão molar atômica. Esse evento indica a incorporação do bismuto dentro da rede cristalina do paládio formando uma interação eletrônica entre os dois elementos químicos [72, 76, 77]. Essa expansão da rede cristalina se deve ao raio atômico do bismuto ser maior que a do paládio.

5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

5.3.1 Eletrocatalisadores de platina-(PtBi/C)

As micrografias dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi (razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50) obtidas por MET são ilustradas nas fig. 9, 10 e 11. Todos os eletrocatalisadores preparados mostram uma boa dispersão sobre o suporte de carbono, apesar de apresentar algumas aglomerações pontuais. O tamanho médio das nanopartículas para Pt/C, PtBi/C (90:10), PtBi/C (80:20), PtBi/C (70:30), PtBi/C (60:40), PtBi/C (50:50) obtidos nesse processo de síntese encontram-se na faixa de 2,5 a 4,2 nm. Esses resultados apresentam valores próximos aos estimados pelos dados obtidos nos ensaios da difração de raios-X utilizando a equação de Scherrer, tabela 7. Pode-se

observar que o aumento do teor de bismuto não acarretou num aumento do tamanho médio da nanopartícula indicando que a quantidade do mesmo não teve influência proporcional no resultado do tamanho médio da partícula.

Figura 9. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C (90:10) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.

Figura 10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores Pt/BiC (80:20) e PtBi/C (70:30) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.

Figura 11. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula do eletrocatalisadores PtBi/C (60:40) e PtBi/C (50:50) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.

5.3.2 Eletrocatalisadores de Paládio-(PdBi/C)

Nas figuras 12, 13 e 14 são apresentadas as micrografias obtidas para os eletrocatalisadores Pd/C e PdBi/C (razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50). Todos os eletrocatalisadores mostraram uma boa dispersão no suporte de carbono, com algumas aglomerações pontuais. O tamanho médio das nanopartículas para o Pd/C, PdBi/C (90:10), PdBi/C (80:20), PdBi/C (70:30), PdBi/C (60:40) e PdBi/C (50:50) obtidos nesse processo de síntese, encontram-se na faixa de 4,2 a 5,5 nm. Esses resultados apresentam valores próximos aos estimados pelos dados obtidos nos ensaios da difração

de raios-X utilizando a equação de Scherrer, tabela 8. Da mesma forma que o ocorrido para a Platina, o aumento do teor de bismuto não acarretou em um aumento proporcional no tamanho da nanopartícula. Comparando os tamanhos médios apresentados nas amostras de platina e paládio, o Paládio apresentou valores de tamanhos médios das nanopartículas maiores em comparação com a platina.

Figura 12. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores Pd/C e PdBi/C (90:10) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.

Figura 13. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula do eletrocatalisadores PdBi/C (80:20) e PdBi/C (70:30) preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.

Figura 14. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula do eletrocatalisadores PdBi/C (60:40) e PdBi/C (50:50) preparado pelo método de redução via borohidreto de sódio adição rápida.

5.4 Voltametria cíclica e cronoamperometria dos eletrocatalisadores

5.4.1 Eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C

Os resultados das voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores a base de Platina em meio ácido e meio alcalino na condição de branco (isento do ácido fórmico) seguem na fig. 15.

A região de adsorção do hidrogênio, classicamente conhecida como região do hidrogênio [18], na faixa de varredura de 50 a 450 mV em meio

ácido, fig. 15(a), e de -850 mV a -550 mV em meio alcalino, fig.15(b), mostra-se fortemente reduzida para todos os eletrocatalisadores binários PtBi/C quando comparadas aos voltamogramas do eletrocatalisador Pt/C tanto em meio ácido e meio alcalino [32]. Esse comportamento se deve a presença do bismuto metálico e suas espécies ocupando os sítios de platina inibindo o processo de adsorção do hidrogênio na platina [50] e, observa-se que, quanto maior a quantidade de bismuto na razão molar PtBi/C, tanto no meio ácido como no meio alcalino, maior é essa redução do processo de adsorção do hidrogênio.

Os picos apresentados na varredura anódica, em meio ácido, das curvas PtBi/C (50:50) e PtBi/C (60:40) próximo a 0,3 V, antes da região da dupla camada elétrica (DCE) é indicativo da oxidação de espécies de bismuto e na varredura catódica, próximo a 0,15 V, é indicativo da redução dessas espécies.

Figura 15. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C, nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50, na condição em branco, em meio ácido H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ **(a)** e meio alcalino KOH 1,0 mol L⁻¹ **(b)**, velocidade de varredura 10 mV.s⁻¹.

Já em meio alcalino, na varredura anódica, observa-se um aumento linear nos valores de corrente relacionado a formação de espécies oxigenadas com início em -0,65 V, antes da região da DCE, para as composições PtBi/C (50:50) e PtBi/C (60:40) e, na varredura catódica, os picos em torno de -0,8 V para PtBi/C, nas razões atômicas 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50, indicam a redução dessas espécies de bismuto.

A região da dupla camada elétrica, na faixa de varredura de 450 mV a 800 mV em meio ácido e -550 mV a -300 mV em meio alcalino, o eletrocatalisador Pt/C apresenta as correntes de origem não faradaicas, resultados de acomodação dos íons e, ou, dipolos sobre a superfície metálica, característicos dessa região DCE. Para as composições PtBi/C, na região da dupla camada elétrica, os voltamogramas em branco indicam um aumento nos registros das correntes, na varredura anódica, que são atribuídas a contribuição da oxidação do bismuto em espécies oxigenadas, em destaque para as razões atômicas 50:50 e 60:40 em meio ácido. O mesmo comportamento foi observado para o meio alcalino.

A região acima de 800 mV em meio ácido e acima de -300 mV em meio alcalino, conhecida como a região do oxigênio [78], verificamos a continuidade e o aumento da corrente elétrica nos voltamogramas das composições PtBi/C que, além da contribuição da oxidação do bismuto, pode também estar ocorrendo outras reações na superfície do eletrodo como a da água com sítios de platina, esta última, em potenciais maiores de 0,6 V, acima de 1,0 V ocorre a evolução do oxigênio.

A fig. 16 ilustra as voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, na presença de ácido fórmico 1,0 mol.L⁻¹ (a) em meio ácido 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e meio alcalino 1,0 mol.L⁻¹ de KOH (b), ambas a velocidade de varredura 10 mV.s⁻¹, utilizando a mesma base de montagem.

Figura 16. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, na presença de ácido fórmico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em meio ácido H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ **(a)** e em meio alcalino KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ **(b)**, velocidade de varredura 10 mV.s^{-1} .

Os registros da voltametria cíclica, em meio ácido, figura 16(a), para os eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, mostraram altos valores de correntes em toda a faixa de potenciais aplicados quando comparadas às voltametrias em branco e, em meio alcalino, somente em altos potenciais, confirmando o aumento de corrente com a oxidação eletroquímica do ácido fórmico adicionado. Nos ensaios em meio ácido as composições de PtBi/C apresentaram melhores desempenhos que Pt/C em toda faixa de varredura de potencial estudada e este resultado pode estar associado aos efeitos eletrônico e mecanismo bifuncional que o bismuto proporciona [20, 46, 48], uma vez que o mecanismo de oxidação do ácido fórmico na platina ocorre, em sua maior parte, via indireta (desidratação) com geração de CO_{ads} como intermediário. Destaque para a composição PtBi/C (90:10) que apresentou uma densidade de corrente normalizado por massa de platina 4,6 vezes maior que a apresentada pelo eletrocatalisador Pt/C no potencial de 0,5 V, potencial esse, de interesse tecnológico para aplicação em células a combustível ácidas. Já para os estudos em meio alcalino os eletrocatalisadores PtBi/C só apresentam valores de correntes maiores que os eletrocatalisador Pt/C em potenciais a partir de -0,25 V, ligeiramente acima do valor, -0,30 V, potencial de interesse tecnológico para aplicação em células a combustível alcalinas.

A figura 17 ilustra os resultados da cronoamperometria (corrente x tempo) que utilizou a mesma base de montagem realizada para os resultados de voltametria cíclica. Estes experimentos foram realizados na presença de ácido fórmico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, tempo de 1800 segundos, a 25° C , onde no meio ácido foi utilizado $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 no potencial 0,5 V, enquanto que, para o meio alcalino $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH no potencial -0,3 V.

As cronoamperometrias dos eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C nas composições 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 em meio ácido, fig.17(a), apresentaram uma acentuada queda da corrente inicial nos primeiros minutos devido ao acúmulo de intermediários tóxicos, com um certo grau de decaimento da corrente ao longo do tempo restante, principalmente nas composições PtBi/C, mas, mesmo assim, caracteriza uma boa estabilidade. Confirmando os resultados dos experimentos com a voltametria cíclica, a composição PtBi/C (90:10) em meio ácido ganha destaque de desempenho na

cronoamperometria. A corrente proporcionada pela PtBi/C (90:10) foi 4,6 maior que a observada pelo composto Pt/C, sob o potencial de 0,5 V e a maior entre outras composições PtBi/C. As demais composições de PtBi/C, tiveram, também, melhor desempenho que o eletrocatalisador Pt/C indicando que a atividade e estabilidade da Pt pode ser significativamente melhorado com a presença de Bi onde o efeito eletrônico e o mecanismo bifuncional proporcionado pelo mesmo podem ser as razões para essa melhoria. É de relevância observar, também, que maiores quantidades de bismuto não proporcionam melhorias proporcionais de desempenho, confirmando que o mesmo, em excesso, ocupa os sítios de platina, não permitindo a adsorção do ácido fórmico nos sítios de platina.

As cronoamperometrias dos eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, em meio alcalino, fig. 17(b), não apresentaram queda inicial da corrente e mantiveram uma estabilidade melhor que as apresentadas pelo meio ácido, porém, em torno do potencial de interesse tecnológico para funcionamento de uma célula a combustível em meio alcalino (-0,3 V), os eletrocatalisadores apresentaram valores de correntes inferiores aos apresentados em meio ácido. No meio alcalino o melhor desempenho foi observado para o composto Pt/C, onde a corrente foi 1,3 vezes maior que o segundo melhor eletrocatalisador, ou seja, PtBi/C (90:10) no potencial de -0,3 V. Este resultado confirmou o que foi observado nos voltamogramas cíclicos, ou seja, a adição de bismuto não favorece a reação de oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio alcalino, no entanto este resultado nos dá indícios de que um estudo quanto a otimização da concentração de KOH/ácido fórmico ainda precisam ser realizados para que se possa observar melhores desempenhos.

Figura 17. Cronoamperometria (corrente x tempo) na presença de ácido fórmico 1,0 mol.L⁻¹, tempo de 1800 segundos, a 25° C, para os electrocatalisadores Pt/C e PtBi/C em meio ácido H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ no potencial 0,5 V **(a)** e meio alcalino KOH 1,0 mol.L⁻¹ no potencial -0,3 V **(b)**.

5.4.2 Eletrocatalisadores Pd/C e Pd Bi/C

Os resultados das voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores Pd/C, PdBi/C em meio ácido ($0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) e meio alcalino ($1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH}$) na condição de branco (isento do ácido fórmico) estão ilustradas na fig.18.

As voltametrias cíclicas do eletrocatalisador Pd/C na condição de branco, ausência de ácido fórmico, tanto para o meio ácido, como alcalino apresentam comportamento similar as apresentadas pelo eletrocatalisador Pt/C com as regiões do hidrogênio, dupla camada elétrica e oxigênio bem definidas. Para as composições PdBi/C, também, foi observados o bloqueio dos sítios ativos do Pd pela presença do bismuto e suas espécies na região de adsorção/dessorção do hidrogênio, sendo esse efeito mais pronunciado com o aumento de teor de bismuto na composição do eletrocatalisador. A contribuição para a corrente elétrica, em função da oxidação do bismuto na região da dupla camada elétrica e na região do oxigênio, tanto em meio ácido, como alcalino para os eletrocatalisadores PdBi/C (50:50), (60:40), (70:30) são semelhantes ao comportamento dos eletrocatalisadores PtBi/C nas mesmas razões atômicas.

Figura 18. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pd/C e PdBi/C, na condição em branco, em meio ácido H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ **(a)** e meio alcalino KOH 1,0 mol.L⁻¹ **(b)**, velocidade de varredura 10 mV.s⁻¹.

A figura 19 ilustra as voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores Pd/C e PdBi/C, na presença de ácido fórmico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em meio ácido $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e meio alcalino $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH utilizando a mesma base de montagem.

Os registros da voltametria cíclica, em meio ácido, fig.19(a), para os eletrocatalisadores Pd/C e PdBi/C nas razões atômicas 90:10 e 80:20 mostraram valores de correntes maiores em toda a faixa de potencial aplicado, quando comparadas às voltametrias em branco, confirmando o ganho com a oxidação eletroquímica do ácido fórmico adicionado e as demais composições PdBi/C nas razões 70:30, 60:40 e 50:50, no entanto, não tiveram relevância, pois, com uma maior quantidade de Bi presente, indica possível efeito de recobrimento do Bi sobre os sítios ativos do Pd, inibindo a adsorção do ácido fórmico, diminuindo a oxidação eletroquímica do mesmo e, conseqüentemente, este processo resulta na menor atividade observada.

. O melhor desempenho, no potencial de interesse tecnológico (0,5V), ficou com a composição PdBi/C (90:10) ficando muito próximo a composição Pd/C, seguida da composição Pd Bi/C (80:20) e as demais composições não tiveram desempenhos relevantes, conforme já colocado .

O valor da corrente para o potencial de interesse tecnológico no funcionamento de uma célula a combustível em meio ácido, 0,5 V, na composição (90:10), fig.19(a), foi de $24 \text{ mA.g}^{-1}\text{Pd}$ contra $22 \text{ mA.g}^{-1}\text{Pd}$ gerado pelo eletrocatalisador Pd/C (isento de bismuto), um ganho não expressivo, mas pode indicar a atuação do mecanismo bifuncional e/ ou efeito eletrônico.[20, 46, 48] inibindo a adsorção do pouco CO produzido pela menor ocorrência do mecanismo indireto (eq.6) que manifesta nos sítios ativos do Pd.

O eletrocatalisador PdBi/C (80:20) vem logo após, estando abaixo e próximo ao Pd/C indicando o início do efeito de recobrimento do Bi e os demais, PdBi/C nas razões atômicas (70:30), (60:40) e (50:50) estão próximos ao desempenho dos resultados da voltametria em branco, confirmando um efeito maior de bloqueio nos sítios do paládio pelo bismuto metálico e suas espécies.

Os registros da voltametria cíclica, em meio alcalino, fig.19(b), para o eletrocatalisador Pd/C (isento de bismuto) mostrou valores de correntes acima em toda a faixa de potencial aplicado, quando comparados aos registros das

voltametrias em branco, confirmando o ganho com a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, mas para a composição PdBi/C (90:10) a melhoria ocorreu, não de forma expressiva, somente para altos valores de potencial, acima do potencial de interesse tecnológico (-0,3V) e os ganhos de corrente foram irrelevantes para as composições PdBi/C nas razões atômicas (80:20, (70:30), (60:40) e (50:50) em toda a faixa de potencial aplicado. Portanto estes resultados nos mostram que estudos adicionais quanto a otimização da concentração de ácido fórmico/KOH e KOH podem ser realizados afim de verificar e confirmar a atividade destes materiais em meio alcalino, ou seja, se são realmente inativos.

Outra observação relevante a considerar é que as correntes apresentadas pelo eletrocatalisador Pd/C nas voltametrias cíclicas quando comparadas aos eletrocatalisadores de platina (Pt/C) apresentaram valores menores, principalmente nos potenciais de interesse tecnológico para operação de células a combustível. Isso leva a reforçar a necessidade de estudos adicionais para obter melhores resultados com a utilização do paládio/bismuto, uma vez que o paládio possui maior abundância na natureza do que a platina e propicia a oxidação do ácido fórmico, em sua maior parte, pelo caminho da desidrogenação (mecanismo indireto).

Figura 19. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pd/C e PdBi/C, nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, na presença de ácido fórmico 1,0 mol.L⁻¹ em meio ácido H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ (a) e meio alcalino KOH 1,0 mol.L⁻¹ (b), velocidade de varredura 10 mV.s⁻¹.

As cronoamperometrias dos eletrocatalisadores Pd/C, PdBi/C, em meio ácido, fig. 20(a), apresentaram uma acentuada queda da corrente inicial nos primeiros minutos devido ao acúmulo de intermediários tóxicos, com um certo grau de decaimento da corrente ao longo do tempo restante, principalmente nas composições PdBi/C, nas razões atômicas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, mas mesmo assim caracteriza uma boa estabilidade. Confirmando os resultados dos experimentos com a voltametria cíclica, a composição PdBi/C (90:10), em meio ácido, ganha destaque de desempenho na cronoamperometria considerando que foi mais ativo do que o Pd/C e demais composições de PdBi/C e o desempenho do eletrocatalisador Pd/C foi superior as demais formulações de PdBi/C confirmando que maiores teores de bismuto não favorecem a reação de oxidação do ácido fórmico nessas condições de ensaio. É importante salientar que a corrente do PdBi/C (90:10) foi 1,1 vezes maior que a observada pela composição Pd/C, sob o potencial de 0,5 V, indicando que a presença de paládio com baixos recobrimentos de bismuto pode ser uma alternativa a platina, tendo em vista que este catalisador, paládio, apresenta maior abundância na natureza que a platina.

Nos resultados das cronoamperometrias dos eletrocatalisadores Pd/C, PdBi/C, em meio alcalino são ilustradas fig. 20(b), o melhor desempenho foi para o eletrocatalisador Pd/C, sob o potencial de -0,3 V, muito acima dos demais eletrocatalisadores PdBi/C, confirmando junto aos voltamogramas o possível bloqueio dos sítios de paládio pelo bismuto metálico e suas espécies.

Figura 20. Cronoamperometria (corrente x tempo) na presença de ácido fórmico 1,0 mol L⁻¹, tempo de 1800 segundos, a 25° C, para os electrocatalisadores Pd/C e PdBi/C em meio ácido 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ no potencial 0,5 V e meio alcalino 1,0 mol.L⁻¹ KOH no potencial -0,3 V.

6 CONCLUSÕES

A utilização do método de redução via borohidreto de sódio adição rápida mostrou-se eficiente no processo de produção dos eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, Pd/C, PdBi/C apresentando boa dispersão no suporte de carbono, no entanto alguns aglomerados também estão presentes.

A microscopia eletrônica de transmissão revelou, em seus registros, que o aumento da quantidade porcentual do bismuto nas razões atômicas não induziu a um aumento do tamanho da partícula.

Os ensaios da difração de raios-X identificou os principais planos cristalinos referente a estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e do paládio e constatou que não houve variação do parâmetro de rede para a composição Pt/C e as razões atômicas PtBi/C (90:10), PtBi/C (80:20), PtBi (70:30), PtBi/C (60:40), PtBi/C (50:50) o que leva a concluir que não houve formação de liga metálica entre a platina e o bismuto, já para o paládio revelou uma variação do parâmetro crescente na rede cristalina proporcional as quantidades de bismuto nas razões atômicas PdBi/C (90:10), PdBi/C (80:20), PdBi/C (70:30), PdBi/C (60:40), PdBi/C (50:50) identificando a formação de uma liga metálica entre o paládio e o bismuto.

As voltametrias cíclicas em branco dos eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, Pd/C, PdBi/C permitiu identificar a contribuição do bismuto, na corrente elétrica, em função de sua oxidação, com formação de espécies oxigenadas importantes para a oxidação do CO_{ads} e, também, seu efeito de ocupação dos sítios ativos do paládio e platina que impedem os processos de adsorção/dessorção mostrando que esse efeito torna-se expressivo proporcionalmente com o aumento de sua quantidade (Bi) nas razões atômicas.

O melhor desempenho na oxidação eletroquímica do ácido fórmico nesse trabalho foi para o eletrocatalisador PtBi/C (90:10), em meio ácido, apresentando um valor de aproximadamente $27,0 \text{ A.g}^{-1}_{\text{Pt}}$ (sentido anódico) no potencial de interesse tecnológico, 0,5V, para a operação de uma célula a combustível em meio ácido. O bismuto, nessa razão molar, foi significativo para promover essa melhoria quando comparado ao eletrocatalisador Pt/C. A corrente obtida no potencial de 0,5 V pelo PtBi/C (90:10) foi 4,6 vezes maior

que a obtida pelo Pt/C no mesmo potencial e as razões podem estar relacionada aos mecanismo bifuncional, efeito eletrônico que o Bi proporciona e ao baixo recobrimento dos sítios ativos Pt pelo mesmo.

As voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores de paládio, em meio ácido, não confirmaram melhorias expressivas com a presença do bismuto, na condição de co-catalisador. Apenas o eletrocatalisador PdBi/C (90:10) obteve um desempenho melhor ($24,0 \text{ A.g}^{-1}$), 1,1 vezes maior que o melhor segundo resultado, o eletrocatalisador Pd/C, e essa pouca melhoria pode ser atribuída aos efeitos bifuncional e eletrônico proporcionado pelo Bi sobre as reações de oxidação eletroquímica do ácido fórmico via indireta que ocorrem em menor número nas superfícies do Pd. A composição PdBi/C (80:20) é um resultado abaixo e próximo ao Pd/C com sinais do início do efeito de recobrimento do Bi sobre os sítios ativos do Pd e, a medida que a quantidade de Bi aumenta nas demais composições, esse efeito torna a atividade catalítica dos mesmos praticamente irrelevantes.

Em meio alcalino, o composto Pt/C teve o melhor desempenho ($7,5 \text{ A.g}^{-1}$) em relação aos demais compostos PtBi/C, no potencial de interesse tecnológico 0,3 V para operação de uma célula a combustível em meio alcalino e ficou abaixo do melhor resultado, o composto Pd/C ($16,5 \text{ A.g}^{-1}$), indicando que o Bi não apresentou relevância numa melhor atividade catalítica em meio alcalino nessas condições de concentrações.

Esse trabalho permitiu exercitar uma comparação entre dois catalisadores muito em evidência nas pesquisas, platina e o paládio, utilizando o bismuto como co-catalisador em razões atômicas comuns, no mesmo processo de síntese, método de redução via borohidreto de sódio adição rápida, em meio ácido e alcalino para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, portanto os resultados em meio alcalino solicitam desenvolver melhor estudos a fim de se obter como meta a otimização das concentrações de ácido fórmico e da solução de KOH.

TRABALHOS PUBLICADOS

Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 4801 - 4811

**International Journal of
ELECTROCHEMICAL
SCIENCE**
www.electrochemsci.org

PtBi/C Electrocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation in Acid and Alkaline Electrolyte

M. Yovanovich, R.M. Piasentin, J.M.S. Ayoub, J. Nandenha, E. H. Fontes, R.F.B. de Souza, G.S. Buzzo, J.C.M Silva, E.V. Spinacé, M.H.M.T Assumpção, A.O. Neto* and S.G. da Silva

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo, SP, Brazil

*E-mail: aolivei@ipen.br

Received: 2 February 2015 / Accepted: 28 March 2015 / Published: 28 April 2015

---

7 TRABALHOS FUTUROS

Realizar uma caracterização superficial mais detalhada pela técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) para melhor entendimento das interações do Bi com a Pt e o Pd suportados no carbono nas mesmas razões molares (100:0), (90:10), (80:20), (70:30), (60:40) e (50:50).

Um estudo mecanístico para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico por intermédio das técnicas de cromatografia, DEMS e infravermelho em situ.

Otimização e estudo da variação de concentração molar KOH/ácido fórmico, além da substituição do ácido fórmico por formiato de potássio, por ter uma característica menos agressiva.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bardi, U., *Limits to Growth*, in *International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences (Second Edition)*, J.D. Wright, Editor. 2015, Elsevier: Oxford. p. 138-143.
2. Choy, Y.K., *From stockholm to Rio+20: The ASEAN environmental paradox, environmental sustainability, and environmental ethics*. International Journal of Environmental Sustainability, 2015. **12**(1): p. 1-25.
3. *1.3. International conference on the changing atmosphere: Implications for global security. Toronto, Canada, 27-30 June 1988*. Cospas Information Bulletin, 1989. **1989**(114): p. 7-8.
4. Leggett, J.A., *International climate change: Negotiations side-by-side*, in *International Climate Change Negotiation and Investment*. 2012. p. 1-32.
5. Hare, F.K., *World conference on the changing atmosphere: Implications for security, held at the Toronto Convention Centre, Toronto, Ontario, Canada, during 27-30 June 1988*. Environmental Conservation, 1988. **15**(3): p. 282-283.
6. Wu, H.-W., *A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells*. Applied Energy, 2016. **165**: p. 81-106.
7. Sharaf, O.Z. and M.F. Orhan, *An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **32**(0): p. 810-853.
8. Dias, R.R., *Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu, PtSn, PtRh, PtRuRh e PtSnRh para oxidação direta de álcoois em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução por álcool*, in *Instituto Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN*. 2009, Universidade de São Paulo-USP: Catálogo USP.
9. Brandalise, M., et al., *PtRu/C and PtRuBi/C electrocatalysts prepared in two different ways by borohydride reduction for ethanol electro-oxidation*. International Journal of Electrochemical Science, 2010. **5**(1): p. 39-45.
10. Peighambaroust, S.J., S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(17): p. 9349-9384.
11. Malinowski, M., et al., *Electrochemical properties of PEM fuel cells based on Nafion-polybenzimidazole-imidazole hybrid membranes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(1): p. 833-840.
12. Zhang, C., et al., *Investigation of water transport and its effect on performance of high-temperature PEM fuel cells*. Electrochimica Acta, 2014. **149**(0): p. 271-277.
13. Waller, M.G., M.R. Walluk, and T.A. Trabold, *Performance of high temperature PEM fuel cell materials. Part 1: Effects of temperature, pressure and anode dilution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(4): p. 2944-2954.
14. Estevam V. Spinacé, A.O.N., Marcelo Linardi, *Electrocatalysis and Electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development*. Química Nova, 2005. **28**(6): p. 1066-1075.
15. Antolini, E. and E.R. Gonzalez, *Alkaline direct alcohol fuel cells*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(11): p. 3431-3450.
16. Lee, K.M., et al., *Alkaline fuel cell membranes from xylylene block ionenes*. Journal of Membrane Science, 2011. **383**(1-2): p. 254-261.

17. Yu, X. and P.G. Pickup, *Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC)*. Journal of Power Sources, 2008. **182**(1): p. 124-132.
18. Piasentin, R.M., et al., *Electro-oxidation of Ethanol on PtPdSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts prepared by borohydride reduction*. International Journal of Electrochemical Science, 2013. **8**(1): p. 435-445.
19. Zhu, F., et al., *High activity of carbon nanotubes supported binary and ternary Pd-based catalysts for methanol, ethanol and formic acid electro-oxidation*. Journal of Power Sources, 2013. **242**: p. 610-620.
20. Brandalise, M., et al., *Electro-oxidation of ethanol using PtRuBi/C electrocatalyst prepared by borohydride reduction*. Ionics, 2009. **15**(6): p. 743-747.
21. Huang, Y., J. Cai, and Y. Guo, *A high-efficiency microwave approach to synthesis of Bi-modified Pt nanoparticle catalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **129**: p. 549-555.
22. Sommer, E.M., et al., *Alkaline membrane fuel cell (AMFC) modeling and experimental validation*. Journal of Power Sources, 2012. **213**(0): p. 16-30.
23. Alesker, M., et al., *Palladium/nickel bifunctional electrocatalyst for hydrogen oxidation reaction in alkaline membrane fuel cell*. Journal of Power Sources, 2016. **304**: p. 332-339.
24. Leng, Y., et al., *Alkaline membrane fuel cells with in-situ cross-linked ionomers*. Electrochimica Acta, 2015. **152**: p. 93-100.
25. Demarconnay, L., et al., *Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007. **601**(1-2): p. 169-180.
26. Carmo, M., et al., *Development and electrochemical studies of membrane electrode assemblies for polymer electrolyte alkaline fuel cells using FAA membrane and ionomer*. Journal of Power Sources, 2013. **230**(0): p. 169-175.
27. Wang, X., et al., *Pd/C nanocatalyst with high turnover frequency for hydrogen generation from the formic acid-formate mixtures*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(2): p. 837-843.
28. Bauskar, A.S. and C.A. Rice, *Spontaneously Bi decorated carbon supported Pd nanoparticles for formic acid electro-oxidation*. Electrochimica Acta, 2013. **107**(0): p. 562-568.
29. Hu, S., et al., *Carbon supported Pd-based bimetallic and trimetallic catalyst for formic acid electrochemical oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **180**: p. 758-765.
30. Simões, M., S. Baranton, and C. Coutanceau, *Influence of bismuth on the structure and activity of Pt and Pd nanocatalysts for the direct electrooxidation of NaBH₄*. Electrochimica Acta, 2010. **56**(1): p. 580-591.
31. Buzzo, G.S., *Avaliação eletroquímica e morfológica de catalisadores baseados em Pt e Pb para aplicação como ânodos na oxidação de ácido fórmico*, in *Ciência e Tecnologia-Química*. 2013, Universidade Federal do ABC: São Paulo. p. 108.
32. Neto, A.O., et al., *Anodic oxidation of formic acid on PdAuIr/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts prepared by borohydride reduction*. Ruanliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014. **42**(7): p. 851-857.
33. Rhee, Y.-W., S.Y. Ha, and R.I. Masel, *Crossover of formic acid through Nafion® membranes*. Journal of Power Sources, 2003. **117**(1-2): p. 35-38.

34. Nandenha, J., et al., *Preparation of PdAu/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction process for direct formic acid fuel cell*. Ionics, 2013. **19**(9): p. 1207-1213.
35. Muiuane, V.P., et al., *Production of formic acid from biomass-based compounds using a filter press type electrolyzer*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(4): p. 1237-1244.
36. Wang, Y., et al., *Effect of carbonic anhydrase on enzymatic conversion of CO₂ to formic acid and optimization of reaction conditions*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2015. **116**(0): p. 89-94.
37. Fletcher, C., Y. Jiang, and R. Amal, *Production of formic acid from CO₂ reduction by means of potassium borohydride at ambient conditions*. Chemical Engineering Science, 2015. **137**: p. 301-307.
38. Sáez, A., et al., *Bismuth-modified carbon supported Pt nanoparticles as electrocatalysts for direct formic acid fuel cells*. Electrochimica Acta, 2012. **63**(0): p. 105-111.
39. Rejal, S.Z., M.S. Masdar, and S.K. Kamarudin, *A parametric study of the direct formic acid fuel cell (DFAFC) performance and fuel crossover*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(19): p. 10267-10274.
40. Wang, X., J.-M. Hu, and I.M. Hsing, *Electrochemical investigation of formic acid electro-oxidation and its crossover through a Nafion® membrane*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **562**(1): p. 73-80.
41. Tsujiguchi, T., et al., *Water transport characteristics of the passive direct formic acid fuel cell*. Journal of Power Sources, 2014. **250**(0): p. 266-273.
42. Kang, Y., et al., *Highly active Pt 3Pb and core-shell Pt 3Pb-Pt electrocatalysts for formic acid oxidation*. ACS Nano, 2012. **6**(3): p. 2818-2825.
43. Modibane, K.D., et al., *Poisoning-tolerant metal hydride materials and their application for hydrogen separation from CO₂/CO containing gas mixtures*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(23): p. 9800-9810.
44. Postole, G. and A. Auroux, *The poisoning level of Pt/C catalysts used in PEM fuel cells by the hydrogen feed gas impurities: The bonding strength*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(11): p. 6817-6825.
45. Ting, C.-C., et al., *The size effect of titania-supported Pt nanoparticles on the electrocatalytic activity towards methanol oxidation reaction primarily via the bifunctional mechanism*. Journal of Power Sources, 2015. **280**(0): p. 166-172.
46. Ehteshami, S.M.M. and S.H. Chan, *A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Electrochimica Acta, 2013. **93**(0): p. 334-345.
47. Lima, F.H.B. and E.R. Gonzalez, *Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(6): p. 2963-2971.
48. Lopes, P.P. and E.A. Ticianelli, *Study of the effect of thermal treatments of PtRu/C catalysts on the hydrogen oxidation reaction in the presence of CO*. Quimica Nova, 2007. **30**(5): p. 1256-1260.
49. Zhou, C., et al., *Promoting role of bismuth on carbon nanotube supported platinum catalysts in aqueous phase aerobic oxidation of benzyl alcohol*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 118-126.
50. Zhang, B.-W., et al., *PtBi intermetallic and PtBi intermetallic with the Bi-rich surface supported on porous graphitic carbon towards HCOOH electro-oxidation*. Electrochimica Acta, 2015. **162**: p. 254-262.

51. Peng, B., et al., *Combined surface-enhanced infrared spectroscopy and first-principles study on electro-oxidation of formic acid at Sb-modified Pt electrodes*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(7): p. 3102-3107.
52. Coutanceau, C., et al., *Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(23): p. 6865-6880.
53. Silva, D.F., et al., *PtRu/C electrocatalysts prepared using γ -irradiation*. Journal of Power Sources, 2007. **170**(2): p. 303-307.
54. Delgado, J.A., et al., *Fischer-Tropsch Synthesis Catalysed by Small TiO₂ Supported Cobalt Nanoparticles Prepared by Sodium Borohydride Reduction*. Applied Catalysis A: General, 2015.
55. Silva, D.F., *Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C utilizando radiação gama para aplicação como ânodo na oxidação direta de metanol*. 2006, USP. p. 53.
56. Estevam V. Spinacé, A.O.N., Marcelo Linardi, *Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons*. Química Nova, 2004. **27**(4): p. 648-654.
57. Ayoub, J.M.S., *Preparação de eletrocatalisadores PtSb₂O₅.SnO₂ suportados em carbono e ATO pelo método da redução por álcool para oxidação eletroquímica do etanol*, in CCCH. 2013, USP: IPEN. p. 120.
58. Noh, J.-H. and R. Meijboom, *Synthesis and catalytic evaluation of dendrimer-templated and reverse microemulsion Pd and Pt nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol: The effect of size and synthetic methodologies*. Applied Catalysis A: General, 2015. **497**: p. 107-120.
59. Spinacé, E.V., et al. *Preparation of PtRu/C anode electrocatalysts using NaBH₄ as reducing agent and OH⁻ ions as stabilizing agent*. in ECS Transactions. 2007.
60. Hyun, M.-S., et al., *Effect of NaBH₄ concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method*. Catalysis Today, 2008. **132**(1-4): p. 138-145.
61. Chang, J., et al., *Bimetallic nanoparticles of copper and indium by borohydride reduction*. Thin Solid Films, 2011. **519**(7): p. 2176-2180.
62. Vencato, I., *Estruturas Cristalinas por difração de Raios-X*, Cad.Ens.Fís., Editor. 1988, UFSC: Dpto de Física. p. 168-171.
63. Cogo, L.C., *Estudo eletroquímico de partículas de Platina nucleadas sobre matrizes poliméricas automontadas* in IQSC. 2007, USP: USP-Instituto de Química de São Carlos. p. 55p.
64. Wu, J., et al., *Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(6): p. 1735-1746.
65. Borges, J., *Desenvolvimento de catalisadores nanoparticulados do tipo Pt-M₁-M₂ (M₁ e M₂ = Sn e Re) para aplicação em células a combustível direta de etanol*, in IQSC-Instituto de Química de São Carlos. 2008, Universidade de São Paulo: USP. p. 75.
66. Ferreira, R.d.Q., *Desenvolvimento e aplicação de um novo ensaio para determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de compostos modelo e de matrizes complexas*, in Instituto de Química de São Carlos. 2009, USP: USP. p. 155.
67. Skoog, D.A., et al., *Princípios de análise instrumental*. 2002: Bookman.

68. Castro, J.C.d., *Desempenho de eletrocatalisadores PtSnRh suportados em carbono-Sb₂O₅-SnO₂ para a oxidação eletroquímica do etanol preparados pelo método de redução por álcool*, in *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN*. 2013, Universidade de São Paulo-USP: USP. p. 86.
69. Neto, A.O., *Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool*. *Eclética Química*, 2006. **31**(n.1): p. 81-88.
70. Cai, J., Y. Huang, and Y. Guo, *Bi-modified Pd/C catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium*. *Electrochimica Acta*, 2013. **99**: p. 22-29.
71. Liang, D., et al., *Glycerol Oxidation with Oxygen over Bimetallic Pt-Bi Catalysts under Atmospheric Pressure*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011. **32**(11-12): p. 1831-1837.
72. Chen, C.C., C.L. Lin, and L.C. Chen, *A binary palladium-bismuth nanocatalyst with high activity and stability for alkaline glucose electrooxidation*. *Journal of Power Sources*, 2015. **287**: p. 323-333.
73. Tusi, M.M., et al., *The high activity of PtBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium*. *Electrochemistry Communications*, 2011. **13**(2): p. 143-146.
74. Yu, X. and P.G. Pickup, *Carbon supported PtBi catalysts for direct formic acid fuel cells*. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(11): p. 4037-4043.
75. Karski, S., *Activity and selectivity of Pd-Bi/SiO₂ catalysts in the light of mutual interaction between Pd and Bi*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006. **253**(1-2): p. 147-154.
76. Liu, R., et al., *One-pot synthesis of PdBi/reduced graphene oxide catalyst under microwave irradiation used for formic acid electrooxidation*. *Catalysis Communications*, 2014. **46**: p. 146-149.
77. Neto, A.O., et al., *PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(17): p. 10522-10526.
78. Sumodjo, P.T.-A., *Oxidação Eletrocatalítica do Etanol sobre Eletrodo de Platina Platinizada*, in *Instituto de Química de São Carlos*. 1985, Universidade de São Paulo: USP-IQSC. p. 180.