AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO UTILIZANDO
ELETROCATALISADORES Pd/C-Sb₂O₅.SnO₂, PdAu/C-Sb₂O₅.SnO₂, PdIr/C-Sb₂O₅.SnO₂ E
PdAuIr/C-Sb₂O₅.SnO₂ PREPARADOS VIA REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO**

JÚLIO NANDENHA

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

**Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

**São Paulo
2016**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO UTILIZANDO
ELETROCATALISADORES Pd/C-Sb₂O₅.SnO₂, PdAu/C-Sb₂O₅.SnO₂,
PdIr/C-Sb₂O₅.SnO₂ E PdAuIr/C-Sb₂O₅.SnO₂ PREPARADOS VIA REDUÇÃO POR
BOROHIDRETO DE SÓDIO**

JÚLIO NANDENHA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

Dedico este trabalho

*Aos meus pais Samna Nandenha
(in memorian) e Bidissa Na Bioia, ao
meu tio e pai Senhor Augusto
Nandenha e a sua esposa mãe
Tchunnha Na N'Tchama pelo amor,
carinho, apoio, confiança e incentivo*

*À Irmã Maura Moreira pela ajuda
indispensável, amizade, atenção,
carinho, confiança, conselhos e
incentivo*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, responsável por toda a minha dedicação, compreensão e sabedoria, pela saúde, por ter me proporcionado a oportunidade de estudar, de realizar e concluir este trabalho no IPEN/CNEN-USP.

Agradeço ao Governo Brasileiro e ao Governo da Guiné-Bissau pela cooperação.

Agradeço ao Prof. Dr. Almir Oliveira Neto pela orientação, confiança, atenção, pela garantia dos meios necessários para a realização deste trabalho, pelos ensinamentos, pelas discussões dos resultados e pela palavra amiga nas horas difíceis.

Agradeço à Universidade de São Paulo – USP, pela oportunidade dada e ajuda indispensável.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, pela infraestrutura e a oportunidade dada para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Dr. Fábio Coral Fonseca, pelo empenho em manter a infraestrutura do CCCH para a realização deste trabalho.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – (CAPES), pela bolsa de doutorado concedida.

Agradeço aos João Coutinho Ferreira do CCCH/IPEN e Nildemar Aparecido Messias do CCTM/IPEN, pelas análises de EDX e MET realizadas.

Agradeço à secretária Joana Ramos Raymundo, pela atenção, paciência, presteza e competência e, aos meus colegas, professores e amigos do CCCH pela amizade, convivência e paciência.

Agradeço aos colegas de laboratório de células PEM: Dr^a. Michele Brandalise e Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Sousa, pela paciência e ajuda com a preparação de síntese dos eletrocatalisadores e os experimentos e, aos Dr. Marcelo Marques Tusi e Júlio César Martins da Silva, pela leitura do texto, amizade e ajuda indispensável.

Agradeço à Dr^a. Elenildes Dantas, pela leitura do texto, amizade, atenção, paciência, ajuda e pela palavra amiga.

Agradeço à minha madrinha Dr^a. Cristina Mandau Ocuni Cá, pela amizade, carinho, atenção, ajuda indispensável, conselhos, incentivo e pela leitura do texto.

Agradeço à assistente social da COSEAS/USP, Prof^a. Neusa Maria Franzoi, pela confiança, apoio, atenção e paciência.

Agradeço aos meus pais Samna Nandenha (*In Memoriam*) e Bidissa Na Bioia, ao meu tio e pai Senhor Augusto Nandenha e a sua esposa mãe Tchunnha Na N'Tchama, pelo amor, carinho, apoio, incentivo, dedicação constante em todos os momentos da minha vida, por compreender o valor da educação, por terem feito de suas vidas as realizações de seus filhos, por terem me ensinado a ser honesto, viver com dignidade e respeitar o próximo.

Agradeço ao Dom José Camnate Na Bissign, Padre José Henrique, Irmã Maura Moreira, Padre Ermanno Battisti (*In Memoriam*), Lissa Na Faiõe, Fernando Biaia Nandenha e a sua

esposa Filomena dos Santos Costa, Diogo Nandenha, Francisco Sambé “Quinhin”, João Lona Tchedna, Gabriel Nancon, Nuno Nancon, Santos Nanfad, Prof. Carlos Mendes, Gaspar Pana, Malam Cassamá, Djalma Arlindo Marinho Pereira, Rosenite Alves de Oliveira, Fadi Abillama, Mons. Agnelo Dantas Barreto, pela ajuda, amizade, amor fraterno, atenção, compreensão e incentivo.

Agradeço a todos os meus colegas e amigos da Guiné-Bissau, brasileiros e de outros países estrangeiros, especialmente, Domingos Quiante, Jadério Adriano Correia Fonseca, Lindijane Audynne Targino da Silva, João Alexandre Mendes Teixeira, David Silva Baptista, Claudina Viegas, Augusta Henriqueta Lopes, Elizangela Mendes Delgado, Dabana Namone, Helmer Dinis Sequeira, Edésio Eduim da Silva, Frank Funny, Adroaldo Lazouriano Moreira Borges, Rudy Crisafuli, Jamil Mahmoud Said Ayoub, Bruno Ribeiro de Matos, Roberta Alvarenga Isidoro, Jesuino Albino, Mutar Cassamá, Saliu Soares Cassamá, Ansumane Sambú “Sambú”, Mamadou Dieng, Evelísio João Gomes, Amindo Gomes, Viriato Lopes Nhanca, e a todos aqueles que não mencionei, pela amizade, convivência fraternal, confiança, compreensão e paciência.

*“Tudo acontece na hora certa. Tudo acontece,
exatamente quando deve acontecer.”*

Albert Einstein

ESTUDO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO UTILIZANDO ELETROCATALISADORES Pd/C-Sb₂O₅·SnO₂, PdAu/C-Sb₂O₅·SnO₂, PdIr/C-Sb₂O₅·SnO₂ E PdAuIr/C-Sb₂O₅·SnO₂ PREPARADOS VIA REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO

JÚLIO NANDENHA

RESUMO

Os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50), PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) foram preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio. Esses eletrocatalisadores foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), enquanto que as atividades eletrocatalíticas para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meios ácido e alcalino foram investigadas por voltametria cíclica, cronoamperometria e experimentos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) em meios ácido e alcalino a 100 °C e 60 °C, respectivamente. Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO mostraram a presença de fase de estrutura cúbica de Pd (cfc), ligas de Pd-Au, Pd-Ir e Pd-Au-Ir, fases de carbono e SnO₂. As micrografias eletrônicas de transmissão indicaram que as nanopartículas foram bem distribuídas sobre o suporte C-ATO e apresentaram alguns aglomerados. Os estudos eletroquímicos para oxidação de ácido fórmico foram realizados utilizando a técnica de camada fina porosa. Todos os eletrocatalisadores preparados foram testados em células a combustível unitárias alimentadas diretamente por ácido fórmico. Nos estudos comparativos entre os melhores eletrocatalisadores, o eletrocatalisador PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) em meios ácido e alcalino apresentou uma atividade eletrocatalítica superior para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em temperatura ambiente em comparação com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO e os outros eletrocatalisadores binários e ternários preparados. Os experimentos em uma DFAFC unitária ácida e alcalina, também, indicaram que o eletrocatalisador PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) apresentou melhor desempenho para oxidação eletroquímica do ácido fórmico a 100 °C (meio ácido) e a 60 °C (meio alcalino), respectivamente, em comparação com os demais eletrocatalisadores sintetizados. Esses resultados indicaram que a adição de Au e Ir ao Pd favorece a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, esse efeito pode ser atribuído ao mecanismo bifuncional (a presença de ATO (Sb₂O₅·SnO₂), óxidos de Au e Ir) associados ao efeito eletrônico (ligas de Pd-Au-Ir (cfc)).

Palavras-chave: Eletrocatalisadores, processo de redução por borohidreto de sódio, DFAFC e oxidação eletroquímica do ácido fórmico

**ELECTRO-OXIDATION STUDY OF FORMIC ACID USING
Pd/C-Sb₂O₅·SnO₂, PdAu/C-Sb₂O₅·SnO₂, PdIr/C-Sb₂O₅·SnO₂ AND
PdAuIr/C-Sb₂O₅·SnO₂ ELECTROCATALYSTS PREPARED BY SODIUM
BOROHYDRIDE REDUCTION**

JÚLIO NANDENHA

ABSTRACT

Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50), PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) and PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) electrocatalysts were prepared by sodium borohydride reduction method. These electrocatalysts were characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and the electrocatalytic activity toward formic acid electrochemical oxidation in acid and alkaline media was investigated by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and experiments on direct formic acid fuel cell (DFAFC) at 100 °C and 60 °C, respectively. X-ray diffractograms of PdAu/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO and PdAuIr/C-15%ATO electrocatalysts showed the presence of Pd (fcc) phase, Pd-Au, Pd-Ir and Pd-Au-Ir alloys, carbon and SnO₂ phases. TEM micrographs indicated that the nanoparticles were well distributed on the C-ATO support and showed some agglomerates. The electrochemical studies for the formic acid oxidation were performed using a thin porous coating technique. All the electrocatalysts prepared were tested in single fuel cells directly fed with acid formic. The PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) electrocatalyst in acid and alkaline media showed the higher electrocatalytic activity for acid formic electro-oxidation at room temperature compared to the Pd/C-15%ATO and others binary and ternary electrocatalysts prepared. The experiments in an acid and alkaline single DFAFC also showed that PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) electrocatalyst exhibited higher performance for formic acid oxidation at 100 °C and 60 °C, respectively, in comparison with the others electrocatalysts synthesized. These results indicated that the addition of Au and Ir to Pd promote the formic acid electrochemical oxidation, which could be attributed to the bifunctional mechanism (the presence of ATO (Sb₂O₅·SnO₂), Au and Ir oxides species) associated to the electronic effect (Pd-Au-Ir alloys (fcc)).

Keywords: Electrocatalysts; sodium borohydride reduction process; DFAFC; formic acid electro-oxidation

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	7
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	8
3.2	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA DE TROCA PROTÔNICA (PEMFC).....	10
3.3	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÁCIDO FÓRMICO DIRETO (DFAFCs)	13
3.3.1	Mecanismo da reação de oxidação eletroquímica do ácido fórmico (HCOOH)	18
3.4	ELETROCATALISADORES PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ÁCIDAS E ALCALINAS	20
3.4.1	Eletrocatalisadores Pd/C	20
3.4.2	Eletrocatalisadores PdAu/C.....	21
3.4.3	Eletrocatalisadores PdIr/C.....	22
3.5	SUPORTES	23
3.5.1	Carbono (C).....	23
3.5.2	Óxido de estanho (SnO ₂)	24
3.5.3	ATO (Sb ₂ O ₅ .SnO ₂) - <i>Antimony-doped tin oxide</i> ou óxido de estanho dopado com antimônio	24
3.6	MEMBRANA DE NAFION [®] (DuPont).....	25
3.6.1	Fenômenos de transporte de Nafion [®]	27
3.7	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES	29
3.7.1	Método de ácido fórmico	29
3.7.2	Método de impregnação	30
3.7.3	Método de redução por borohidreto de sódio	32

3.7.4	Método de Bönemann.....	33
3.7.5	Método de deposição espontânea.....	34
3.7.6	Método de redução por álcool.....	36
3.7.7	Método Sol-Gel.....	37
3.7.8	Método de precursores poliméricos	38
3.8	ÁCIDO FÓRMICO (HCOOH).....	39
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	42
4.1	MATERIAIS.....	42
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES	42
4.3	SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO (NaBH ₄)	43
4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES	45
4.4.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)	46
4.4.2	Difração de raios X (DRX)	46
4.4.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	47
4.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES E AVALIAÇÃO DE SUAS ATIVIDADES ELETROCATALÍTICAS PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO	48
4.6	CONFECÇÃO DE MEAs	51
4.6.1	Tratamento das membranas <i>Nafion</i> [®]	51
4.6.2	Conjunto eletrodos-membrana (MEAs)	53
4.7	EXPERIMENTOS DE OBTENÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL UNITÁRIAS.....	54
4.7.1	Experimentos em células a combustível unitárias	54
4.7.2	Curvas de polarização em células a combustível (meio ácido)	55
4.7.3	Curvas de polarização em células a combustível (meio alcalino)	57

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 59

5.1 ESTUDO DOS ELETROCATALISADORES Au/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO, PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO 59

5.1.1 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados 59

5.1.2 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio ácido 67

5.1.3 Avaliação de atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO preparados, em meio ácido..... 70

5.1.4 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio alcalino..... 75

5.1.5 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO preparados, em meio alcalino 76

5.1.6 Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio ácido..... 80

5.1.7 Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio alcalino 84

5.2 ESTUDO DOS ELETROCATALISADORES Pd/C, Pd/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO, PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO 88

5.2.1 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados 88

5.2.2	Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio ácido.....	95
5.2.3	Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO preparados, em meio ácido	97
5.2.4	Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio alcalino.....	101
5.2.5	Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO preparados, em meio alcalino	103
5.2.6	Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio ácido.....	107
5.2.7	Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio alcalino	111
5.3	ESTUDO DOS ELETROCATALISADORES Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO, PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO	116
5.3.1	Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) sintetizados	116
5.3.2	Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio ácido	123
5.3.3	Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO preparados, em meio ácido.....	124

5.3.4	Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio alcalino	128
5.3.5	Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO preparados, em meio alcalino	130
5.3.6	Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio ácido.....	134
5.3.7	Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio alcalino	138
5.4	ESTUDO COMPARATIVO DOS ELETROCATALISADORES Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50), PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO, PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO	142
6	CONCLUSÕES.....	145
7	TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS.....	147
8	TRABALHOS FUTUROS	149
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	150

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Principais tipos de células a combustível: células a combustível alcalina (AFC), células a combustível de membrana polimérica de troca protônica (PEMFC), células a combustível de ácido fosfórico (PAFC), células a combustível de carbonato fundido (MCFC) e células a combustível de óxido sólido (SOFC) [60].	9
FIGURA 2: Esquema de funcionamento das células a combustível ácida (H_2) [61, 65].	11
FIGURA 3: Células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC - Direct Formic Acid Fuel Cell) [74].	14
FIGURA 4: Esquema de curva característica (E versus i) de polarização de uma célula a combustível [17, 76].	16
FIGURA 5: Estrutura de Nafion [®] [62, 123].	26
FIGURA 6: Fenômenos de transporte de espécies em membrana Nafion [®] [121].	28
FIGURA 7: Método de redução por borohidreto de sódio: (a) mistura de H_2O e C_3H_7OH , (b) adição de sais precursores: $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ e $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ou $IrCl_3 \cdot H_2O$ sob agitação, (c) adição de carbono (Vulcan XC72) + ATO ($Sb_2O_5 \cdot SnO_2$), (d) agitação ultrassônica da mistura por 10 min., (e) adição da solução $NaBH_4 + NaOH$ 0,01 mol L^{-1} sob agitação por 30 min., (f) filtração a vácuo, (g) secagem do material na estufa a 70 °C durante 2 horas e (h) eletrocatalisador obtido.	44
FIGURA 8: Diagrama de blocos do método de preparação de eletrocatalisadores via redução por borohidreto de sódio [108].	45
FIGURA 9: Esquema simplificado da célula eletroquímica [170], utilizada nos experimentos de oxidação eletroquímica do ácido fórmico ($HCOOH$).	49
FIGURA 10: Potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG-01, Brasil) acoplado ao computador, utilizado para os estudos eletroquímicos de voltametria cíclica e cronoamperometria.	50
FIGURA 11: Diagrama esquemático de tratamento das membranas Nafion [®] 117 [171].	52
FIGURA 12: MEAs: (a) MEA entre as molduras de teflon, (b) Conjunto eletrodos-membrana (MEA).	54

FIGURA 13: Estação do CCCH fabricado pela Electrocell® para os estudos em uma célula a combustível de baixa temperatura alimentada diretamente por ácido fórmico.	56
FIGURA 14: Estação do CCCH fabricado pela Electrocell® para os estudos em uma “célula a combustível de baixa temperatura” acoplado a um Potenciostato/galvanostato (Autolab-modelo PGSTAT302N) alimentada diretamente por ácido fórmico.	57
FIGURA 15: Espectros de distribuição dos elementos constituintes dos eletrocatalisadores obtidos por MEV: (a) PdAu/C-15%ATO (90:10), (b) PdAu/C-15%ATO (70:30) e (c) PdAu/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio..	60
FIGURA 16: Difrátogramas de raios X de ATO utilizado como suporte e dos eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio. @ face de Carbono (C); # faces de ATO (Sb ₂ O ₅ .SnO ₂); \$ faces de ouro (Au).	62
FIGURA 17: Micrografias obtidas por MET e histogramas da distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores: (a) Pd/C e (b) Pd/C-15%ATO sintetizados.	64
FIGURA 18: Micrografias obtidas por MET e histogramas de distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores: (a) PdAu/C-15%ATO (90:10), (b) PdAu/C-15%ATO (70:30) e (c) PdAu/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio..	66
FIGURA 19: Voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, obtidos em temperatura ambiente, em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	68
FIGURA 20: Voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, obtidos em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + HCOOH 1 mol L ⁻¹ , sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	71

FIGURA 21: Curvas de corrente versus tempo, para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, em um potencial de 0,5 V, em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + HCOOH 1 mol L^{-1} sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50), sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, por 30 minutos.....	72
FIGURA 22: Valores finais de corrente, em 0,5 V, após 30 min., para oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio ácido sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em temperatura ambiente.....	74
FIGURA 23: Curvas de voltametria cíclica da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, em solução de KOH 6 mol L^{-1} , a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em temperatura ambiente.....	75
FIGURA 24: Voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) em solução de KOH 6 mol L^{-1} + HCOOH 1,5 mol L^{-1} , a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em temperatura ambiente.....	77
FIGURA 25: Curvas de corrente versus tempo, para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, em um potencial de -0,3 V, em solução de KOH 6 mol L^{-1} + HCOOH 1,5 mol L^{-1} sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, por 30 minutos.	79
FIGURA 26: Valores finais de corrente, em -0,3 V, após 30 min., para oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, em temperatura ambiente.....	80

FIGURA 27: Curvas de polarização: (a ₁) potencial versus densidade de corrente, (a ₂) densidade de potência versus densidade de corrente, de uma DFAFC de 5 cm ² , operando a 100 °C, utilizando os eletrocatalisadores anódicos Pt/C, Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) e, eletrocatalisador catódico Pt/C BASF, fluxo de combustível (HCCOH 8 mol L ⁻¹): 1 mL min ⁻¹ , vazão de gás (O ₂): 500 mL min ⁻¹ sob pressão absoluta de 200 kPa.	81
FIGURA 28: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm ² , a 100 °C.....	83
FIGURA 29: Curvas de polarização: (b ₁) potencial versus densidade de corrente, (b ₂) densidade de potência versus densidade de corrente, de uma DFAFC de 5 cm ² , operando a 60 °C, utilizando eletrocatalisadores anódicos Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50). Foram utilizadas cargas de: (1 mg _(Pd) cm ⁻² , 20% em massa de metal no ânodo e 1 mg _(Pt) cm ⁻² (comercial), 20% em massa de metal no cátodo) com membrana Nafion [®] 117, fluxo de 0,5 mL min ⁻¹ do combustível (HCOOH 1,5 mol L ⁻¹ em KOH 6 mol L ⁻¹) e vazão mássica de 200 mL min ⁻¹ de O ₂	85
FIGURA 30: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm ² , a 60 °C.....	87
FIGURA 31: Espectros de distribuição dos elementos constituintes dos eletrocatalisadores obtidos por MEV: (a) PdIr/C-15%ATO (90:10), (b) PdIr/C-15%ATO (70:30) e (c) PdIr/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio....	89
FIGURA 32: Difrátogramas de raios X de ATO utilizado como suporte e dos eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio. @ face de carbono (C); # faces de ATO (Sb ₂ O ₅ .SnO ₂); & faces de irídio (Ir).....	91

FIGURA 33: Micrografias obtidas por MET e histogramas dos eletrocatalisadores: (a) PdIr/C-15% $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (90:10), (b) PdIr/C-15% $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (70:30) e (c) PdIr/C-15% $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (50:50), com distribuição de nanopartículas e tamanho médio de nanopartículas.	93
FIGURA 34: Voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50), em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	96
FIGURA 35: Voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50), em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + HCOOH 1 mol L^{-1} , sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em temperatura ambiente.....	98
FIGURA 36: Curvas de corrente versus tempo, para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em potencial de 0,5 V, em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + HCOOH 1 mol L^{-1} , sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50), sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, por 30 minutos... ..	99
FIGURA 37: Valores finais de corrente, em 0,5 V, após 30 min., para oxidação do ácido fórmico em meio ácido sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15% $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em temperatura ambiente.....	100
FIGURA 38: Curvas de voltametria cíclica da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, em solução de KOH 6 mol L^{-1} , a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em temperatura ambiente.....	102

FIGURA 39: Voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50), em solução de KOH 6 mol L ⁻¹ + HCOOH 1,5 mol L ⁻¹ , em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	103
FIGURA 40: Curvas de corrente versus tempo, para a oxidação electroquímica do ácido fórmico em um potencial de -0,3 V, em solução de KOH 6 mol L ⁻¹ + HCOOH 1,5 mol L ⁻¹ sobre os electrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (electrodo de trabalho), em temperatura ambiente, por 30 minutos.....	105
FIGURA 41: Valores finais de corrente, em -0,3 V, após 30 min., para oxidação do ácido fórmico em meio alcalino sobre os electrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, em temperatura ambiente.....	106
FIGURA 42: Curvas de polarização: (c ₁) potencial versus densidade de corrente, (c ₂) densidade de potência versus densidade de corrente, de uma DFAFC de 5 cm ² , operando a 100 °C, utilizando os electrocatalisadores anódicos: Pt/C, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) e, electrocatalisador catódico: Pt/C BASF, fluxo de combustível (HCCOH 8 mol L ⁻¹): 1 mL min ⁻¹ e vazão de gás (O ₂): 500 mL min ⁻¹ sob pressão absoluta de 200 kPa.....	108
FIGURA 43: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos electrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm ² , a 100 °C.....	110

FIGURA 44: Curvas de polarização: (d ₁) potencial versus densidade de corrente, (d ₂) densidade de potência versus densidade de corrente, de uma DFAFC de 5 cm ² , operando a 60 °C, utilizando os eletrocatalisadores anódicos Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50). Foram utilizadas cargas de: (1 mg _(Pd) cm ⁻² , 20% em massa de metal no ânodo e 1 mg _(Pt) cm ⁻² (comercial), 20% em massa de metal no cátodo) com membrana Nafion [®] 117, fluxo de 0,5 mL min ⁻¹ do combustível (HCOOH 1,5 mol L ⁻¹ em KOH 6 mol L ⁻¹), vazão mássica de 200 mL min ⁻¹ de O ₂	112
FIGURA 45: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm ² , a 60 °C.....	114
FIGURA 46: Micrografias obtidas por MEV e os seus espectros de distribuição dos elementos constituintes dos eletrocatalisadores: (a) PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5), (b) PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e (c) PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.....	117
FIGURA 47: Difractogramas de raios X de ATO utilizado como suporte e dos eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio. @ face de Carbono (C); # faces de ATO (Sb ₂ O ₅ ·SnO ₂).	119
FIGURA 48: Micrografias obtidas por MET e seus histogramas de distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores: (a) PdAuIr/C-15%15%ATO (90:5:5), (b) PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e (c) PdAuIr/C-15%15%ATO (50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.....	121
FIGURA 49: Voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, obtidos em temperatura ambiente, em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	123

FIGURA 50: Voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio obtidos em temperatura ambiente, em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + HCOOH 1 mol L^{-1} , sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	125
FIGURA 51: Curvas de corrente versus tempo, para a oxidação electroquímica do ácido fórmico em um potencial de 0,5 V, em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + HCOOH 1 mol L^{-1} , sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5), sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , durante 30 minutos.	126
FIGURA 52: Valores finais de corrente, em 0,5 V, após 30 min., para oxidação do ácido fórmico em meio ácido sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em temperatura ambiente. ...	127
FIGURA 53: Curvas de voltametria cíclica da oxidação electroquímica do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5), em solução de KOH 6 mol L^{-1} , a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em temperatura ambiente.	129
FIGURA 54: Curvas de voltametria cíclica da oxidação do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5), em solução de KOH 6 mol L^{-1} + HCOOH 1,5 mol L^{-1} , sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em temperatura ambiente.	130

FIGURA 55: Curvas de corrente vs tempo, para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, em um potencial de -0,3 V, em solução de KOH 6 mol L⁻¹ + HCOOH 1,5 mol L⁻¹, sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, durante 30 minutos. ... 133

FIGURA 56: Valores finais de corrente, em -0,3 V após 30 min., para oxidação de ácido fórmico em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados, em temperatura ambiente. 134

FIGURA 57: Curvas de polarização: (e₁) potencial versus densidade de corrente, (e₂) densidade de potência versus densidade de corrente de uma DFAFC de 5 cm², operando a 100 °C, utilizando os eletrocatalisadores anódicos Pt/C, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5). Foram utilizadas cargas de: (1 mg_(Pd) cm⁻², 20% em massa de metal no ânodo e 1 mg_(Pt) cm⁻² (comercial), 20% em massa de metal no cátodo) com membrana Nafion[®] 117, fluxo de 1 mL min⁻¹ do combustível (HCOOH) com concentração de 8 mol L⁻¹, vazão mássica de 500 mL min⁻¹ de O₂ com uma pressão de 200 kPa. 135

FIGURA 58: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm², a 100 °C. 137

FIGURA 59: Curvas de polarização: (f₁) potencial versus densidade de corrente, (f₂) densidade de potência versus densidade de corrente, de uma DFAFC de 5 cm², operando a 60 °C, utilizando os eletrocatalisadores anódicos Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5), PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) e, catódicos Pt/C BASF, fluxo de combustível (KOH 6 mol L⁻¹ + HCCOH 1,5 mol L⁻¹): 0,5 mL min⁻¹, vazão de gás (O₂): 200 mL min⁻¹139

FIGURA 60: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm², a 60 °C. 141

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Razões atômicas nominais e razões atômicas obtidas por EDX dos eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10), PdAu/C-15%ATO (70:30) e PdAu/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.....	61
TABELA 2: Tamanhos médios de cristalitos dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C-15%ATO, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.	63
TABELA 3: Tamanhos médios de nanopartículas obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e seus histogramas de distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados e, seus desvios padrão.....	67
TABELA 4: Resultados dos potenciais e densidades de corrente da oxidação do ácido fórmico, obtidos por voltametria cíclica sobre os eletrocatalisadores Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em solução de KOH 6 mol L ⁻¹ na presença de HCOOH 1,5 mol L ⁻¹	78
TABELA 5: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) utilizando-se os eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) em meio ácido.	82
TABELA 6: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) usando os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) em meio alcalino.	86
TABELA 7: Razões atômicas nominais e razões atômicas obtidas por EDX dos eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.....	90

TABELA 8: Tamanhos médios de cristalitos dos eletrocatalisadores Pd/C, Ir/C-15%ATO, Pd/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.	92
TABELA 9: Tamanhos médios de nanopartículas obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e seus histogramas de distribuição de nanopartículas dos eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados e, seus desvios padrão.....	94
TABELA 10: Resultados dos potenciais e densidades de corrente da oxidação do ácido fórmico, obtidos por voltametria cíclica sobre os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em solução de KOH 6 mol L ⁻¹ na presença de HCOOH 1,5 mol L ⁻¹	104
TABELA 11: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) utilizando os eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) em meio ácido.....	109
TABELA 12: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) utilizando-se os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) em meio alcalino.....	113
TABELA 13: Razões atômica nominais e razões atômicas obtidas por EDX dos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5), PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.	118
TABELA 14: Tamanhos médios de cristalitos dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pd/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.....	120
TABELA 15: Tamanhos médios de nanopartículas obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e seus histogramas de distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio e, seus desvios padrão.....	122

TABELA 16: Resultados dos potenciais e densidades de corrente da oxidação do ácido fórmico, obtidos por voltametria cíclica sobre os eletrocatalisadores Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em solução de KOH 6 mol L ⁻¹ na presença e HCOOH 1,5 mol L ⁻¹	131
TABELA 17: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) utilizando os eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) em meio ácido.	136
TABELA 18: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) utilizando os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) em meio alcalino.....	140
TABELA 19: Comparação de resultados da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores binários: PdAu/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO e, ternários: PdAuIr/C-15%ATO (em destaque) com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO, obtidos a partir dos experimentos de voltametria cíclica, cronoamperometria e em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC).	143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

USP – Universidade de São Paulo

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – (IPEN-CNEN/SP)

CCCH – Centro de Células a Combustível e Hidrogênio

AFC – “*Alkaline Fuel Cell*” (Células a Combustível Alcalina)

DFAFC – “*Direct Formic Acid Fuel Cell*” (Células a Combustível de Ácido Fórmico Direto)

DAFC – “*Direct Alcohol Fuel Cell*” (Células a Combustível a Álcool Direto)

DEFC – “*Direct Ethanol Fuel Cell*” (Células a Combustível a Etanol Direto)

DMFC – “*Direct Methanol Fuel Cell*” (Células a Combustível a Metanol Direto)

MCFC – “*Molten Carbonate Fuel Cell*” (Células a Combustível de Carbonato Fundido)

PAFC – “*Phosphoric Acid Fuel Cell*” (Células a Combustível de Ácido Fosfórico)

PEMFC – “*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*” (Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons)

SOFC – “*Solid Oxide Fuel Cell*” (Células a Combustível de Óxido Sólido)

DFFC – “*Direct Formate Fuel Cell*” (Células a Combustível de Formiato direto)

EDG – Eletrodo de Difusão Gasosa

NHE – Eletrodo Normal de Hidrogênio

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

ERH – Eletrodo de Referência de Hidrogênio

GDL – “*Gas Diffusion Layer*” (Camada Difusora de Gás)

CL – “*Catalyst Layer*” (Camada Catalítica)

P. A. – Pureza Analítica

MEA – “*Membrane Electrode Assembly*” (Conjunto Eletrodos-Membrana)

PE – Peso Equivalente

PTFE – Politetrafluoretileno

THF – Tetrahidrofurano

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

DRX – Difração de Raios-X

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

CNT – Nanotubo de Carbono

MWCNT – Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas

NaBH₄ – Borohidreto de sódio

ATO (Sb₂O₅.SnO₂) – “*Antimony-doped tin oxide*” (Óxido de estanho dopado com antimônio)

ITO (In₂O₃.SnO₂) – “*Indium-doped tin oxide*” (Óxido de estanho dopado com índio)

1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda mundial de energia e as preocupações ambientais têm estimulado o interesse na pesquisa sobre fontes de energia com alta eficiência de conversão energética e baixas emissões de poluentes. A tecnologia de células a combustível é um dos campos de energias renováveis mais estudados devido a sua principal propriedade, como dispositivo que produz energia relativamente “limpa” e alta densidade de potência.

Entre os vários tipos de células a combustível, podemos destacar as células a combustível de membrana polimérica de troca protônica (PEMFCs), células a combustível de metanol direto (DMFCs) e células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFCs) que têm sido sugeridas para aplicações automotivas, estacionárias e em eletrônicos portáteis [1-3].

As células a combustível de membrana polimérica de troca protônica (PEMFC) alimentadas com ácido fórmico (HCOOH) como combustível, ou seja, células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) são dispositivos geradores de energia viável para dispositivos eletrônicos portáteis [4-7]. O problema que ainda precisa ser resolvido é o eletrocatalisador anódico, que é essencial para evitar o envenenamento por monóxido de carbono (CO_{ads}).

O monóxido de carbono (CO_{ads}) é formado quando as moléculas de HCOOH são adsorvidas na superfície do eletrocatalisador, posteriormente, essas moléculas se decompõem por desidratação em vez de desidrogenação [4]. Embora, a utilização de um combustível que contenha átomo de carbono gere a formação de dióxido de carbono (CO_2) no processo de oxidação, a produção de energia é considerada neutra em carbono somente se o combustível for produzido a partir de fontes renováveis.

Nesse caso, é importante ressaltar que existem outros combustíveis que são considerados apropriados por possuírem átomos de hidrogênio e átomos isentos de carbono em suas composições, tais como amônia (NH_3) e hidrazina (H_4N_2). No entanto, esses combustíveis têm a desvantagem por terem alta toxidez [8-10].

O combustível mais apropriado para ser utilizado nas células a combustível do tipo membrana de troca protônica é o hidrogênio (H_2) puro, no entanto, o mesmo apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura, o que dificulta o seu uso diretamente

como combustível [5, 11-20]. A PEMFC alimentada por H_2 é limitada pelo elevado custo de produção de hidrogênio. O hidrogênio é um combustível inflamável, apresenta dificuldades de transporte e da sua utilização e, apresenta baixa densidade de energia em fase gasosa [5]. Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam um líquido diretamente como combustível vêm despertando bastante interesse, porque apresentam vantagens, como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo por meio da reforma de hidrocarbonetos [21].

Dentre os combustíveis utilizados nas DMFCs, o metanol líquido tem apresentado uma densidade de energia (aproximadamente, 4.900 Wh L^{-1}), mas a sua taxa de oxidação eletrocatalítica é muito baixa em relação à de H_2 . A permeabilidade de metanol em membranas *Nafion*[®] permite apenas concentrações baixas (geralmente, $1 - 2 \text{ mol L}^{-1}$) para ser alimentada em uma DMFC [5, 22, 23]. Excedendo esse limite leva a uma alta taxa de permeabilidade através da membrana polimérica (cruzamento do combustível (*crossover*)), o que reduz, simultaneamente, a utilização dele e diminui o desempenho da célula. Além disso, a toxicidade do metanol, geralmente, na fase de vapor, continua sendo um problema para a comercialização de tecnologia de DMFC [20].

O etanol tem uma densidade de energia de 8.030 Wh L^{-1} muito mais elevada em comparação ao ácido fórmico. Mas o etanol apresenta uma cinética da reação lenta, ou seja, há formação de ácido acético e acetaldeído como produtos principais. Portanto, a reação se processa de modo incompleta gerando de 2 a 4 elétrons do total de 12 elétrons [24].

Recentemente, os eletrocatalisadores empregados no desenvolvimento da tecnologia de DFAFC mostraram uma atividade superior a de DMFCs e, em alguns casos, apresentaram desempenhos que se aproximam daqueles obtidos em células a combustível de membrana polimérica de troca protônica (PEMFC) alimentadas por H_2 [23].

As células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFCs) têm várias vantagens em comparação com as células a combustível de metanol direto (DMFCs), tais como o alto desempenho, baixa permeabilidade do ácido fórmico (*crossover*) em membrana polimérica (*Nafion*[®]) e a segurança inerente no uso do ácido fórmico em células a combustível (DFAFC) [25]. A desvantagem de células a combustível (DFAFC) reside no baixo volume de densidade de energia volumétrica do ácido fórmico. Essa desvantagem, no entanto, pode ser compensada

por meio da utilização de uma elevada concentração (aproximadamente, 20 mol L^{-1}) do ácido fórmico [25, 26].

Nesse caso, o uso do ácido fórmico como combustível é de extrema importância e interesse, pois este combustível é líquido em temperatura ambiente, atóxico, apresenta um potencial de circuito aberto teórico de 1,45 V, além de mostrar um menor efeito de “*crossover*” na membrana de *Nafion*[®], quando comparado ao metanol e ao etanol [27, 28, 29], permitindo o uso de soluções desse combustível altamente concentradas (aproximadamente, 20 mol L^{-1}) [30, 31] e membranas mais finas em DFAFCs.

As DFAFCs, também, têm uma força eletromotriz (*fem*) teórica mais elevada, tal como calculado a partir da energia livre de *Gibbs* do que células a combustível de membrana polimérica de troca protônica (PEMFCs), alimentada com hidrogênio ou células a combustível de metanol direto (DMFCs) [5, 20, 32]. Explicaram que, estas características intrínsecas de ácido fórmico permitem operação de células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFCs) a uma densidade de potência de aproximadamente 3 a 6 vezes maior do que a de DMFCs em temperatura ambiente.

A principal desvantagem de ácido fórmico puro como um combustível, é que a sua densidade volumétrica de energia é de apenas de 2.104 Wh L^{-1} , consideravelmente, mais baixa do que a de metanol puro e em comparação com a densidade de energia de etanol [24, 27]. No entanto, essa desvantagem pode ser compensada pela utilização de uma elevada concentração de ácido fórmico. Assim, para muitos sistemas, especialmente, menores sistemas de energia, as vantagens de DFAFC podem superar as de seu concorrente básico, por exemplo, células a combustível de líquido direto, a DMFC [5, 24, 27, 33].

O uso de ácido fórmico, também, pode ser considerado mais interessante do que o uso direto do etanol em células a combustível, pois o ácido fórmico é um combustível primário e de estrutura menos complexa do que o etanol. Devido a esse comportamento, a oxidação eletroquímica do ácido fórmico se processa de forma mais efetiva, de modo que ela pode ocorrer diretamente sem a formação de intermediários fortemente adsorvidos, ou seja, não passa pela formação de CO_{ads} dependendo do tipo de eletrocatalisador empregado [34].

Zhu et al. [27] explicaram que, a alta taxa de permeabilidade de combustível através da membrana polimérica (*crossover*) é limitada quando se utiliza ácido fórmico como

combustível devido a repulsão anódica entre os grupos sulfônicos de *Nafion*[®] e os ânions de formiato dissociados parcialmente a partir do ácido fórmico. Além disso, o ácido fórmico é um eletrólito forte e, portanto, esperava-se facilitar o transporte eletrônico e de prótons no interior do compartimento anódico das células a combustível. A oxidação eletroquímica do ácido fórmico ocorre por uma via dupla de reação, reduzindo a percentagem relativa de envenenamento de superfície do metal por intermediários (CO) adsorvidos durante a reação de oxidação [27].

A platina (Pt) é o eletrocatalisador ideal mais utilizado nas células a combustível de membrana polimérica de troca protônica (PEMFC). A cinética da reação de redução de oxigênio, que é a reação do cátodo de uma célula a combustível é lenta sobre a platina (Pt). Além disso, os sítios ativos da Pt são desativados por intermediários da reação e por impurezas de combustível ou oxidante e, reduz o seu desempenho, o que limita a sua aplicação em células a combustível [1, 24].

Particularmente, em alguns tipos de células PEMFCs, a platina (Pt) não é a melhor escolha. Por exemplo, em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC), a oxidação eletroquímica de ácido fórmico é muito lenta devido a desativação por envenenamento do sítio ativo da Pt pelo CO como intermediário adsorvido durante o processo de semirreação, tanto no meio ácido como no meio alcalino. O envenenamento da superfície de eletrocatalisador de Pt pelo CO_{ads}, principalmente, em meio alcalino, também, limita suas aplicações em células a combustível de etanol direto (DEFC) [24].

Os esforços consideráveis foram feitos para mostrar o desempenho das células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFCs) e para entender o mecanismo de oxidação eletroquímica do ácido fórmico. Uma proposta recente tem sido os eletrodos de paládio (Pd), os quais têm apresentado atividades eletrocatalíticas superiores às da platina (Pt), durante o processo de oxidação eletroquímica do ácido fórmico [25].

O eletrocatalisador de Pd altamente ativo para a oxidação eletroquímica do combustível no ânodo é um dos principais requisitos para a aplicação prática de uma célula a combustível de líquido direto, por exemplo, células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) [35]. O paládio possui menor custo e, também, é mais abundante na crosta terrestre quando comparado aos outros metais preciosos, apresenta atividade eletrocatalítica desejável

para oxidação eletroquímica direta das pequenas moléculas orgânicas, tais como ácido fórmico, etanol e metanol e, possui uma ampla variedade de aplicações [35-37].

Ha et al. [38, 39] e Jung et al. [40] mostraram que, um ânodo à base de Pd é altamente ativo para oxidação eletroquímica do ácido fórmico e que as células unitárias com eletrocatalisadores de Pd apresentaram uma densidade de potência máxima de 240 mW cm^{-2} em 600 mA cm^{-2} de densidade de corrente. Desde então, os eletrocatalisadores de Pd bimetálicos suportados em carbono, tais como PdIr/C, PdSn/C e PdCo/C, têm sido relatados na literatura [31, 40-42].

Mikolajczuk et al. [43] estudaram o efeito de promoção do Au em eletrocatalisadores Pd/MWCNTs (nanotubos de carbono de paredes múltiplas). O eletrocatalisador PdAu/MWCNTs foi mais ativo na reação de oxidação eletroquímica do ácido fórmico do que o eletrocatalisador Pd/MWCNTs e o eletrocatalisador comercial (20% em massa) PtRu/C (*Vulcan*) [43, 44].

Chen et al. [45] relataram a atividade eletrocatalítica e desempenho das células a combustível utilizando os eletrocatalisadores Pd/MWCNTs e PdAu/MWCNTs após a calcinação e redução, por intermédio das técnicas de voltametria cíclica e curvas de polarização. Segundo esses autores, a voltametria cíclica indicou que os eletrocatalisadores Pd/MWCNTs sofreram uma desativação rápida causando a dissolução de Pd, ao passo que, para os eletrocatalisadores PdAu/MWCNTs a dissolução foi consideravelmente mais lenta.

Neto et al. [46] explicaram que, a atividade eletrocatalítica e a estabilidade de eletrocatalisador Pd para a reação de oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino precisa ser melhorada. Por conseguinte, a fim de melhorar as atividades eletrocatalíticas e as estabilidades dos eletrocatalisadores de Pd para a reação de oxidação eletroquímica de um combustível líquido, alguns eletrocatalisadores binários tais como PdAu/C, PdSn/C, PdRu/C, PdIr/C têm sido propostos [46-48].

A adição de Ir ao Pd melhora, significativamente, a reação de oxidação eletroquímica de etanol em meio alcalino. O início do potencial de oxidação sobre os eletrocatalisadores PdIr/C ocorreu em potenciais muito menos positivo para a reação de oxidação de etanol em meio alcalino em comparação com o de eletrocatalisador Pd/C [46, 49].

Levando-se em consideração os estudos presentes na literatura [50-58] seria bastante interessante a preparação de eletrocatalisadores binários e ternários, tomando como base os sistemas do tipo PdAu/C-ATO, PdIr/C-ATO e PdAuIr/C-ATO. Não há estudos na literatura que levem em consideração a otimização das composições desses eletrocatalisadores e nem informações quanto às operações desses eletrocatalisadores em células a combustível alimentadas diretamente por ácido fórmico. No entanto, estudos ainda são necessários para otimizar as composições e as atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores acima referidos para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em células a combustível, em meios ácido e alcalino.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consistiu na preparação de eletrocatalisadores binários e ternários tomando como base os sistemas Pd/C-ATO, PdAu/C-ATO, PdIr/C-ATO e PdAuIr/C-ATO em diferentes composições atômicas pelo método de redução via borohidreto de sódio, e verificação de viabilidade de aplicação em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química das ligações de um combustível em energia elétrica [11, 50-53].

O estudo sobre as células a combustível iniciou-se com William Robert Grove em 1839. Não foi muito bem sucedido inicialmente porque a eletricidade não era muito conhecida. O primeiro sucesso foi de Francis Bacon em 1932 (sistema de células a combustível alcalina com eletrodos porosos). Na década de 1950, as células a combustível foram utilizadas no programa espacial Apollo [18]. A razão para o uso espacial foi por ser a melhor escolha, pois as baterias nucleares são muito perigosas, e as solares são demasiadas volumosas e muito pesadas.

As células a combustível foram utilizadas no Apollo, em aeronaves espaciais Gemini em 1960 como uma fonte de potência auxiliar e, nos ônibus espaciais. Em 1967, a General Motors desenvolveu um *Electrovan* com uma lotação de seis passageiros, mas apenas para uso na propriedade da empresa devido a razões de segurança [18].

As aplicações de células a combustível incluem a produção de baixa energia para dispositivos móveis (por exemplo, substituição de baterias, sistemas de propulsão de veículos e unidades de potência auxiliares, geração de energia elétrica para eletrotração (automóveis, 70 kW e ônibus 250 kW)); geração de energia elétrica portátil (telefones celulares e *laptops*) e saída de alta potência para uso estacionário, por exemplo, aquecimento residencial e energia distribuída, e geração de energia elétrica de potências moderadas (alguns kW e centenas de kW) [50, 51, 54].

Atualmente, as células a combustível podem ser classificadas em células de baixa e alta temperatura e, conseqüentemente, segundo o tipo de eletrólito que utilizam [59]. As primeiras (as de baixa temperatura de operação) incluem células a combustível alcalina (AFC – *Alkaline Fuel Cell*), células a combustível de membrana polimérica de troca protônica (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), células a combustível de ácido fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*) e células a combustível alimentadas diretamente por um

líquido: células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC – *Direct Formic Acid Fuel Cell*), células a combustível de etanol direto (DEFC – *Direct Ethanol Fuel Cell*) e células a combustível de metanol direto (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*), são operadas na faixa de temperatura de 60 a 200 °C. As células de alta temperatura de operação, tais como células a combustível de carbonato fundido (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*) e células a combustível de óxido sólido (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*), são operadas tipicamente entre 650 e 1000 °C [59, 60].

Na FIG. 1 são apresentados os íons transportados por cada tipo de célula, segundo seu eletrólito específico.

FIGURA 1: Principais tipos de células a combustível: células a combustível alcalina (AFC), células a combustível de membrana polimérica de troca protônica (PEMFC), células a combustível de ácido fosfórico (PAFC), células a combustível de carbonato fundido (MCFC) e células de combustível de óxido sólido (SOFC) [60].

Dentre os vários tipos de células a combustível existentes destaca-se a PEMFC, por operar a baixa temperatura ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerando uma alta densidade de potência ($600\text{ a }700\text{ mW cm}^{-2}$) e elevada eficiência, menor relação massa-volume, eletrólito sólido hidratado (pseudo-sólido), flexibilidade de operação (fácil “liga e desliga”), alta estabilidade química e longevidade de cerca de 60.000 horas, quando se utiliza o hidrogênio como combustível a uma temperatura de aproximadamente $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ [61, 62].

3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA DE TROCA PROTÔNICA (PEMFC)

A primeira aplicação de uma célula a combustível PEMFC foi em 1960 como uma fonte de potência auxiliar nos voos de aeronaves espaciais Gemini. Os avanços nessa tecnologia mantiveram-se estagnados até o fim dos anos 1980 quando o modelo fundamental sofreu reconfiguração significativa. Os novos métodos de fabricação que agora se tornaram convencionais, foram adotados e otimizados a um alto grau [62].

As células a combustível de membrana polimérica de troca protônica (PEMFC), incluindo as células a combustível de metanol direto (DMFC) e células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC), são promissoras nas temperaturas de $50 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma eficiência típica de $40 - 60\%$, portanto, são comercialmente viáveis [63].

Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para aplicações portátil e móvel é a do tipo membrana polimérica de troca protônica (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Um esquema simplificado de uma célula a combustível pode ser observado na FIG. 2.

FIGURA 2: Esquema de funcionamento das células a combustível ácida (H₂) [61, 65].

Essas células utilizam uma membrana polimérica de troca protônica como eletrólito e são constituídas por um ânodo, no qual o combustível é oxidado e por um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar, é reduzido. As células PEMFC mais eficientes oxidam o hidrogênio no compartimento anódico e reduzem o oxigênio no cátodo. Nessas células apenas água e calor são observados como produtos da reação [59]. As semirreações eletroquímicas envolvidas nas células PEMFC, quando hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) são utilizados como combustível e oxidante, respectivamente, são representadas pelas equações 1-3:

O hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante constituem a denominada célula ácida, a formação de água e produção de calor, além da liberação de elétrons livres, que geram trabalho elétrico. Nestas semirreações, os prótons produzidos na reação anódica são conduzidos pelo eletrólito até o cátodo, onde se ligam ao oxigênio e aos elétrons, formando água [59, 61, 65].

Todas as fontes de potência eletroquímica perdem potencial elétrico (voltagem) com o aumento da solicitação de carga. O potencial de equilíbrio (E^0) é de 1,23 V (vs EPH), potencial ideal de uma célula a combustível a temperatura ambiente (equação 3), porém, com as perdas existentes (irreversibilidades ou polarizações de operação), esse potencial diminui significativamente. Sob a solicitação de corrente, uma célula unitária pode fornecer 0,6 a 0,7 V, para densidades de corrente que variam segundo o tipo de célula a combustível (de 0,15 a 1,0 A cm⁻²) [66].

A eficiência teórica das células a combustível é dada pelo quociente entre a energia livre da reação ΔG_r e a entalpia da reação ΔH_r , apresentada na equação 4.

$$\eta_{M\acute{a}x(Te\acute{o}rica)} = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_r} \quad (4)$$

A eficiência teórica das células a combustível bem projetada pode atingir 83 a 85% de eficiência máxima (eficiência termodinâmica) de conversão de energia para o sistema a 25 °C quando se utilizam os combustíveis de reforma e, acima de 90% quando operados utilizando hidrogênio puro [66, 67]. Em condições práticas, a célula a combustível opera ao redor de 0,7 V, com uma eficiência de conversão de energia química em elétrica a 50% [66].

3.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÁCIDO FÓRMICO DIRETO (DFAFCs)

Nas décadas mais recentes, um número de fabricantes, incluindo as grandes montadoras e várias agências governamentais têm apoiado investigação em curso sobre o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível para uso em veículos e outras aplicações estacionárias e móveis. A energia gerada pelas células a combustível tem potencial para substituir, gradualmente, as fontes de energia tradicionais, desde microcélulas a combustível para serem utilizadas em telefones celulares às células a combustível de alta potência para aplicações em veículos e geração de energia estacionária [18].

Nos últimos anos, as células a combustível alimentadas diretamente com ácido fórmico (DFAFC – *Direct Formic Acid Fuel Cell*) têm mostrado melhores desempenhos do que as células a combustível alimentadas diretamente por metanol (DMFC - *Direct Methanol Fuel Cell*). Em algumas condições de operação, as DFAFCs também têm mostrado um desempenho semelhante às células a combustível alimentadas diretamente por hidrogênio. Em função desses resultados, o desenvolvimento dessas células tem sido o alvo de muitos grupos de pesquisa nos últimos anos. No entanto, muitos resultados foram obtidos em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, os quais não refletem as condições reais de operação. Portanto, ainda é necessário o estudo e o desenvolvimento de novos eletrodos de difusão gasosa para células a combustível alimentadas diretamente por ácido fórmico.

Recentemente, as células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFCs) vêm atraindo grande atenção como fonte de energia alternativa para dispositivos portáteis. Os eletrocatalisadores à base de Pt e à base de Pd têm sido os principais materiais utilizados como eletrodos anódicos para a oxidação eletroquímica de ácido fórmico [2, 30, 68-72]. A característica mais atraente do Pd é a sua alta atividade eletrocatalítica frente à oxidação eletroquímica do ácido fórmico, que gera densidade de potência muito mais elevada do que a densidade de potência da Pt [73]. No entanto, a desvantagem do uso do Pd é que ele sofre uma grande perda de atividade ao longo de um período de horas sob condições de operação das células DFAFCs [5, 69, 73], que tem sido um obstáculo significativo para a sua aplicação comercial.

A utilização do ácido fórmico como o combustível para uma célula a combustível PEM foi relatada pela primeira vez em 1996 [5], a investigação sobre o mecanismo de oxidação eletroquímica do ácido fórmico tem uma história muito mais longa [2, 5]. Assim, como acontece com todas as células a combustível à base de membrana de polímero, as células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFCs), também, utilizam o ar no cátodo.

O esquema de célula do tipo DFAFC (*Direct Formic Acid Fuel Cell*) é apresentado na FIG. 3. Essa célula possui a mesma construção de uma célula PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), mas utiliza o ácido fórmico como combustível que é oxidado diretamente no ânodo (FIG. 3). Portanto, o ácido fórmico pode ser alimentado na forma líquida. Nessa célula ocorre a adsorção e desidrogenação do ácido fórmico na superfície do eletrocatalisador.

PEM: Proton Exchange Membrane (Membrana de Troca Protônica)

CL: Catalyst Layer (Camada Catalítica)

DL: Diffusion Layer (Camada Difusora)

BP: Bipolar Plate (Placa Bipolar)

FIGURA 3: Células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC - *Direct Formic Acid Fuel Cell*) [74].

A membrana de troca protônica (PEM - *Proton Exchange Membrane*), também chamada de membrana polieletrólito, funciona como separador para evitar a mistura dos reagentes (H_2 e O_2), também, transporta prótons do ânodo para o cátodo. A camada catalítica (CL - *Catalyst Layer*) é constituída por nanocatalisadores de paládio ou de platina suportados em carbono (*Vulcan XC72* ou *Vulcan XC72R*), ou de ligas de paládio (Pd/C) e de platina (Pt/C) e, o ligante (geralmente, *Nafion*[®]) que funciona também como eletrólito para ampliar o limite de formação da tripla-fase eletroquímica.

A camada difusora (DL - *Diffusion Layer*), também, denominada de camada de difusão gasosa (GDL - *Gas Diffusion Layer*), é constituída por tecido de carbono ou papel de carbono PTFE-hidrofobizada, através do qual o reagente transportado de camada catalítica e o produto (H_2O) fluem para fora (no cátodo). A placa bipolar (BP - *Bipolar Plate*) é composta por placa de carbono impermeável ao gás ou placa de metal revestido com camada protetora [74]. O campo de fluxo situa-se entre a placa bipolar e camada difusora e, é composto por canais entalhados na superfície da placa bipolar.

Quando as células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFCs) estão em operação, o combustível líquido (ácido fórmico) é eletroquimicamente oxidado no ânodo, os íons produzidos são transportados através da membrana de troca protônica (PEM) até o cátodo; o oxigênio é reduzido eletroquimicamente no cátodo e associado aos prótons para formar H_2O . O transporte de elétrons através do circuito externo forma um circuito fechado e a energia elétrica é gerada [74].

A redução de oxigênio, por meio de uma reação de 4 elétrons no cátodo, é normalmente facilitada por um eletrocatalisador à base de platina (Pt). No ânodo, a oxidação eletroquímica direta do ácido fórmico libera 2 elétrons por molécula. As reações anódica, catódica e global de uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) são descritos nas equações 5, 6 e 7, respectivamente [5, 75]:

As células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFCs) possuem um alto potencial de circuito aberto teórico de 1,45 V em comparação com 1,23 V de células a combustível de membrana polimérica de troca protônica (PEMFCs) alimentadas com hidrogênio (H_2) e 1,19 V de células a combustível de metanol direto (DMFCs), em temperatura ambiente [5, 24].

Nos experimentos de obtenção das curvas de polarização são determinados parâmetros, tais como, a composição, taxa de fluxo, temperatura e umidade relativa dos gases reagentes no desempenho da célula [76].

Geralmente, o desempenho de uma célula a combustível é dado em função das suas curvas de polarização. A curva apresenta uma queda de potencial da célula, a partir do potencial de circuito aberto (E^0), com o potencial (E) em função da densidade de corrente (i) [61].

A curva de polarização ideal de uma célula a combustível unitária apresenta três regiões (sobrepotenciais) principais: ativação, queda ôhmica e transferência de massa (concentração) [76], que são apresentadas na FIG. 4.

FIGURA 4: Esquema de curva característica (E versus i) de polarização de uma célula a combustível [17, 76].

Na região de polarização por ativação - η_A (baixa densidade de corrente), o potencial de célula cai drasticamente e a causa dessa perda é devido à cinética lenta de reação de redução de oxigênio [67, 76]. Um eletrocatalisador incorporado à estrutura do eletrodo desempenha um papel fundamental no aumento das velocidades das reações e, conseqüentemente, na minimização dos sobrepotenciais por ativação.

Na região de polarização por queda ôhmica - η_R (densidade de corrente intermediária), a perda de potencial causada pela resistência ôhmica torna-se significativa e resulta, principalmente, da resistência ao fluxo de íons no eletrólito e resistência ao fluxo de elétrons através de eletrodo [76]. Nessa região, o potencial da célula decresce quase linearmente com o aumento da densidade de corrente, enquanto o sobrepotencial por ativação atinge um valor relativamente constante [67].

Na prática, para manter a polarização por queda ôhmica pequena, os eletrodos são confeccionados para possuírem alta condutividade eletrônica (em geral, emprega-se grafite impregnado com um catalisador). Por outro lado, o compartimento do eletrólito que separa os eletrodos é colocado de forma a manter uma distância mínima entre eles [61, 66].

Na região de polarização por transferência de massa - η_C (concentração - alta densidade de corrente), o efeito de transporte de massa ocorre devido ao limite de transporte do gás reagente através da estrutura de poros das camadas difusoras de gases (GDLs - *Gas Diffusion Layers*) e camadas catalíticas (CLs - *Catalyst Layers*) e, queda drástica do desempenho da célula [77]. Isso ocorre por causa do consumo rápido do gás reagente por meio da reação eletródica responsável pelo fornecimento dos elétrons durante a operação do sistema, problema causado por baixa solubilidade dos gases. Na prática, os eletrodos devem possuir elevada área interfacial e serem porosos para garantir o acesso fácil e contínuo dos reagentes gasosos [66].

Frequentemente, as curvas de polarização são convertidas em gráficos de densidade de potência (p) *versus* densidade de corrente (i) por meio da multiplicação do potencial (E) pela densidade de corrente (i) em cada ponto da curva [76, 78].

3.3.1 Mecanismo da reação de oxidação eletroquímica do ácido fórmico (HCOOH)

A via de reação mais desejável para células DFAFCs é por meio da reação de desidrogenação de ácido fórmico, a qual não se forma CO como um intermediário adsorvido da reação de oxidação, mas ocorre oxidação direta a CO₂ [24, 27]. Geralmente, a oxidação eletroquímica do ácido fórmico na superfície de Pd ou de Pt ocorre principalmente por dois mecanismos [28, 29, 68, 79]. No primeiro mecanismo ocorre a oxidação direta do ácido fórmico a CO₂ (equação 8), enquanto, no segundo mecanismo “via indireta”, forma-se o intermediário (monóxido de carbono), equações 9, 10, 11.

O primeiro mecanismo “via direta (desidrogenação)” envolve a oxidação direta de ácido fórmico para dióxido de carbono:

(Me = Pd, Pt e outros metais)

O segundo mecanismo “via indireta” ocorre quando o monóxido de carbono adsorve sobre uma superfície do metal:

Niquirilo et al. [68] relataram que, o eletrodo de Pt promove o mecanismo indireto (via indireta) da oxidação eletroquímica de ácido fórmico, na qual a baixa atividade da Pt ocorre devido ao rápido envenenamento da sua superfície por adsorção de CO formado (equações 9-11). O eletrodo de Pd promove mecanismo direto (via direta) da oxidação eletroquímica do ácido fórmico (equação 8), proporcionando a alta atividade de Pd [68, 73].

Para Yu et al. [73], a alta atividade de Pd é devido ao domínio da via direta e a ausência de CO adsorvido na sua superfície [73]. Embora, a razão para a desativação lenta do Pd durante a oxidação de ácido fórmico ainda seja desconhecida, parece ser geralmente aceito que isto não é devido a CO adsorvido. No entanto, o Formiato, bissulfato, hidróxido e outros ânions têm sido propostos como possíveis intermediários adsorvidos [73].

Jung et al. [40] relataram que, na maioria dos casos, os eletrocatalisadores à base de Pd se desativam com o tempo de operação em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC), causando deterioração crítica do desempenho. O desempenho pode ser recuperado para os níveis prévios por meio da aplicação de um potencial anódico (1,0 *versus* um eletrodo de referência de hidrogênio dinâmico) para o ânodo [40, 80]. Essas observações sugerem que a desativação dos eletrocatalisadores à base de Pd utilizados em células DFAFCs pode ser causada por envenenamento das suas superfícies pelos intermediários adsorvidos (CO_{ads}), mas o mecanismo de desativação ainda tende a ser esclarecido [40].

A substituição da platina por paládio é de extrema importância, pois o emprego dos eletrocatalisadores de platina em excesso pode resultar em produtos (células a combustível) com alto custo agregado causando um problema crítico de suas comercializações. Outro aspecto a ser considerado é a escassez desse metal, devido a sua menor abundância na natureza em relação ao paládio e a outros metais [24, 28]. A vantagem no uso do paládio pode ser constatada por meio do seu menor custo e da sua maior abundância na crosta terrestre, sendo que o mesmo não apresenta problemas de escassez até o presente momento.

Zhang et al. [81] explicaram que, a pouca durabilidade/estabilidade dos eletrocatalisadores Pd/C convencionais tornou-se um dos principais obstáculos para a comercialização da tecnologia de células DFAFCs. Embora, as razões para a pouca durabilidade dos eletrocatalisadores de Pd em células DFAFCs ainda não foram totalmente esclarecidas. Algumas possibilidades têm sido propostas: a agregação de nanopartículas de Pd, a dissolução rápida de Pd no suporte de carbono sob as condições de operação de células DFAFCs e, acúmulo de CO em concentrações relativamente elevadas de ácido fórmico [73, 81, 82]. Essas dificuldades justificam a necessidade de desenvolvimento dos eletrocatalisadores à base de Pd eficientes e altamente duráveis para aplicação em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFCs).

3.4 ELETROCATALISADORES PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ÁCIDAS E ALCALINAS

3.4.1 Eletrocatalisadores Pd/C

Os nanocatalisadores à base de Pd são considerados excelentes eletrocatalisadores para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em células DFAFCs, pois o ácido fórmico (HCOOH) pode ser oxidado diretamente a CO₂ de acordo com a equação (8) sem formação de intermediários (CO_{ads}) [32, 83, 84].

Para Nassr et al. [32], apesar de eletrocatalisador de Pd indicar resultados promissores para o uso em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC), a detecção de CO acumulado na superfície dos eletrocatalisadores após várias horas de operação tem sido observada [32, 73, 85-87]. Os átomos carbono têm sido investigados como suporte para os eletrocatalisadores utilizados para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico [88, 89]. No entanto, os eletrocatalisadores de Pd suportados em diferentes átomos de carbono têm sido investigados como eletrocatalisadores promissores para a oxidação do ácido fórmico [32, 88, 90]. Verificou-se que a atividade eletrocatalítica de nanopartículas de Pd depende do suporte e as suas propriedades, portanto, outros suportes alternativos podem ser desenvolvidos [91, 92].

O Paládio (Pd) é altamente ativo para certas reações e apresenta alta resistência ao envenenamento por intermediários (CO_{ads}) adsorvidos na sua superfície, tornando-o um bom candidato para aplicação em células a combustível de líquido direto [93]. Entretanto, a eficiência catalítica dos eletrocatalisadores à base de Pd, crucialmente, depende do seu tamanho, da morfologia e da distribuição das nanopartículas de Pd no suporte [93-96].

Vários estudos têm sido relatados sobre o tamanho e efeitos de dispersão das nanopartículas de paládio na oxidação eletroquímica do ácido fórmico [35, 36]. O eletrocatalisador Pd/C, também, tem apresentado uma maior atividade eletrocatalítica em comparação com o de Pt/C quando empregado nos estudos em meio alcalino para a oxidação eletroquímica do etanol [55].

Os desempenhos das células a combustível dependem do tamanho e dispersão das nanopartículas e, da limpeza de superfície dos eletrocatalisadores [35, 97, 98]. Geralmente, as

nanopartículas devem ser produzidas tão pequenas quanto possível, com a finalidade de aumentar a área superficial do eletrocatalisador. No entanto, as nanopartículas metálicas pequenas possuem energia superficial elevada, o que geralmente resulta em agregação diminuindo a área real ativa do eletrocatalisador [99].

Wang et al. [35] explicaram que, a agregação das nanopartículas de metal pode ser evitada pelo uso de tensioativos que são adsorvidos sobre nanopartículas de superfície. Infelizmente, as moléculas de tensioativos podem limitar severamente as propriedades eletrocatalíticas, porque elas são difíceis de ser completamente removidas devido as suas fortes interações com metal [100].

Nos últimos anos, o eletrocatalisador de paládio tem se mostrado mais ativo para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, justificando o seu emprego nos estudos em células a combustível de membrana polimérica de troca protônica (PEMFC), ou seja, células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC). No entanto, o paládio sofre desativação em longos tempos de operação e, esse comportamento faz com que novos eletrocatalisadores binários e ternários sejam desenvolvidos para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico [55].

3.4.2 Eletrocatalisadores PdAu/C

O eletrocatalisador de Pd não só apresenta alta atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, mas também supera o efeito de envenenamento por CO [101]. No entanto, uma das desvantagens de Pd como eletrocatalisador anódico é a sua instabilidade. Portanto, para melhorar ainda mais a atividade eletrocatalítica e estabilidade de eletrocatalisadores Pd/C para oxidação eletroquímica de combustível líquido, vários eletrocatalisadores à base de liga de Pd, tal como PdAu/C, têm sido investigados e desenvolvidos com sucesso [101-104].

Entre os vários elementos dopantes, o ouro (Au) é o elemento muito atraente para os eletrocatalisadores binários à base de Pd, provavelmente, porque o Au apresenta a possibilidade de estabilizar o Pd metálico subjacente suprimindo a dissolução do Pd em condições altamente oxidantes [102, 105]. Além disso, verificou-se que a utilização dos eletrocatalisadores bimetálicos (PdAu/C) em vez de eletrocatalisador Pd/C monometálico,

geralmente, promoveu uma alteração significativa na atividade eletroquímica para a oxidação das moléculas de combustível [102].

É sabido que, as atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores bimetálicos para oxidação eletroquímica das moléculas de um combustível são fortemente dependentes das estruturas dos eletrocatalisadores, tais como os componentes, tamanhos de nanopartículas, forma morfológica e percentagem de liga [102, 106]. Enquanto isso, as investigações recentes indicaram que as estruturas das nanopartículas de PdAu dependem muito dos métodos de preparação.

A disposição dos metais que constituem as nanopartículas bimetálicas tem uma forte influência sobre a atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores. Portanto, é muito importante encontrar a relação entre os tipos de estruturas e as propriedades eletrocatalíticas de nanopartículas de PdAu.

Zhang et al. [102] explicaram que, os eletrocatalisadores PdAu/C com alta ou baixa percentagem de liga foram preparados por corredução de Pd e sais precursores de Au em soluções aquosas, com ou sem tetrahidrofurano (THF), respectivamente. Eles observaram o grau de liga de nanopartículas de PdAu nos eletrocatalisadores PdAu/C, obviamente, isso afeta os desempenhos eletrocatalíticos de eletrocatalisadores PdAu/C para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico.

Chiou et al. [107] mostraram que, o eletrocatalisador de Au (10% em massa)/[Pd/MWCNTs (1:9)] apresentou atividade catalítica mais elevada e melhor estabilidade do que o eletrocatalisador de Pd/MWCNTs na oxidação eletroquímica do ácido fórmico durante as experiências de voltametria cíclica. Esses autores mostraram ainda que, o Au melhora, consideravelmente, o desempenho dos eletrocatalisadores à base de Pd na reação eletroquímica e que os materiais PdAu/MWCNTs híbridos poderiam ter um potencial para ser utilizado em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFCs).

3.4.3 Eletrocatalisadores PdIr/C

A atividade eletrocatalítica e durabilidade dos eletrocatalisadores de Pd ainda precisam ser substancialmente melhoradas, conseqüentemente, a adição de cocatalisadores ao paládio é ainda necessária [108-110].

Para melhorar ainda mais a atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores Pd/C, os eletrocatalisadores metálicos binários à base de Pd têm sido investigados. Foi demonstrado que as ligas dos eletrocatalisadores Pd-M (M = Au, Ir, Rh, Co e Ni) [111-114] têm um melhor desempenho em comparação com o eletrocatalisador de Pd unitário [31, 115].

O mecanismo do aumento no desempenho eletrocatalítico dos eletrocatalisadores metálicos binários à base de Pd não é muito claro [31]. Considerando-se os eletrocatalisadores binários de Pd, tem sido sugerido que o segundo metal (Ir) pode aumentar a capacidade de adsorção do oxigênio ativo e, em seguida, a taxa de oxidação eletroquímica do ácido fórmico pode impedir a formação de CO fortemente adsorvido [31, 108].

Wang et al. [31] mostraram que, a atividade eletrocatalítica de eletrocatalisador PdIr/C utilizado para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico foi melhor do que a de eletrocatalisador Pd/C, embora o irídio (Ir) não tem atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico. Esses autores concluíram que, o Ir pode promover a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em Pd por meio da via direta, porque Ir pode diminuir a força de adsorção de CO em Pd. O uso de irídio (Ir) é interessante para células a combustível de líquido direto, uma vez que o óxido de irídio mostra uma excelente resistência à corrosão em meio ácido, boa condutividade elétrica e alta atividade eletrocatalítica para a evolução de oxigênio.

3.5 SUPORTES

3.5.1 Carbono (C)

As nanopartículas de carbono são frequentemente utilizadas como suportes dos eletrocatalisadores por causa de sua estabilidade relativa no meio ácido e no meio alcalino, alta área superficial específica e boa condutividade elétrica. O material carbono tem uma grande influência sobre as propriedades dos eletrocatalisadores de metais nobres suportados, tais como tamanho das nanopartículas dos metais, forma morfológica, distribuição de tamanho, percentagem de liga, estabilidade e dispersão [116].

Por outro lado, carbono utilizado como suporte pode, também, ajudar no desempenho dos eletrocatalisadores em células a combustível, tais como no transporte de massa,

condutividade eletrônica na camada eletrocatalítica, área eletroquímica ativa e estabilidade de nanopartículas metálicas durante a operação. As propriedades de um carbono como suporte, tais como: área de superfície específica, a porosidade, a forma morfológica, os grupos funcionais superficiais, condutividade eletrônica, a resistência à corrosão, devem ser de baixa seletividade, a fim de fazer um eletrocatalisador ativo [116].

O carbono, na forma de negro de fumo (*Carbon Black - Vulcan XC72*), é uma escolha comum para suportar nanopartículas dos eletrocatalisadores para o uso em células a combustível devido à sua elevada área superficial, alta condutividade elétrica e estruturas porosas. Contudo, por ser um material inerte, não favorece as atividades eletrocatalíticas, servindo como um suporte mecânico [54, 65].

O contato entre as nanopartículas metálicas e micelas de *Nafion*[®] na camada eletrocatalítica de MEA é também afetada por tamanho de poros de nanopartículas de carbono suporte e a sua distribuição. As nanopartículas metálicas que residem nos poros de carbono abaixo de 40 nm de diâmetro, não têm acesso aos ionômeros de *Nafion*[®] e não contribuem na atividade eletrocatalítica. A utilização de eletrocatalisador de metal é determinada por uma área eletroquímica ativa acessível do que a área de superfície específica do carbono [116].

3.5.2 Óxido de estanho (SnO₂)

Um complemento ao carbono tem sido a utilização de um óxido ativo como suporte. Nesse caso, o SnO₂ (óxido de estanho), conhecido como cassiterita, tem sido proposto como um bom candidato para material de suporte por causa de suas propriedades químicas, ou seja, ele adsorve espécies OH_{ads} em potenciais baixos em, aproximadamente 0,25 V, promovendo a oxidação eletroquímica de CO adsorvido sobre os sítios ativos da Pt ou do Pd e, de álcoois de baixo peso molecular, tais como metanol e etanol, além de induzir o efeito eletrônico com eletrocatalisadores de Pt e de Pd [54, 110, 117].

3.5.3 ATO (Sb₂O₅.SnO₂) - *Antimony-doped tin oxide* ou óxido de estanho dopado com antimônio

Atualmente, tem sido proposta a adição de ATO (Sb₂O₅.SnO₂) - *Antimony-doped tin oxide* (óxido de estanho dopado com antimônio) aos sistemas binários e ternários. Esses têm

por finalidade melhorar a dispersão e distribuição das nanopartículas no suporte preparado; além de proporcionar uma maior estabilidade desses eletrocatalisadores em estudos para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico. ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$) é transparente em toda a região do visível, enquanto reflete a luz no infravermelho. Essas características permitem que o ATO seja usado como eletrodos transparentes, espelhos de aquecimento e um dispositivo de armazenamento de energia. O ATO é bom catalisador para a oxidação de olefinas e vem sendo usado nos últimos anos como material de ânodo para baterias de íon-lítio [54].

A introdução do elemento Sb (antimônio) à estrutura do retículo cristalino do óxido de estanho (ATO), também, aumenta consideravelmente a condutividade eletrônica, o que torna o material utilizado em um excelente agente condutor, bem como aumenta a estabilidade mecânica do ânodo e melhora, também, o desempenho eletroquímico [54].

Os trabalhos utilizando ATO, ou outros óxidos mistos de estanho, como, por exemplo, o ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$) – *Indium-doped tin oxide* (óxido de estanho dopado com índio), como suporte de metais para a síntese de eletrocatalisadores, são relativamente utilizados em estudos recentes para a oxidação eletroquímica de álcoois [54, 57], além de estes materiais ainda não terem sido relatados para o estudo da oxidação eletroquímica do ácido fórmico.

A atividade eletrocatalítica dos metais nobres para a oxidação de um álcool específico ou ácido fórmico depende grandemente de muitos fatores, como, por exemplo, do tamanho de nanopartícula e da dispersão desses metais no suporte, das propriedades dos materiais utilizados como suporte e dos métodos de síntese propostos na literatura.

ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$) apresenta uma série de características que o faz ser interessante para estudos eletrocatalíticos devido ao aumento da condutividade elétrica em comparação com outros óxidos [108, 117]. A presença de óxidos (ATO), também, pode ser benéfica para a oxidação eletroquímica de alguns intermediários (CO) adsorvidos sobre paládio (mecanismo bifuncional) [118, 119].

3.6 MEMBRANA DE NAFION[®] (DuPont)

Em 1970, a *DuPont* desenvolveu um ácido perfluorossulfônico chamado *Nafion*[®], que não só apresentaram um aumento duplo na condutividade específica da membrana, mas

também aumentou o tempo de vida por quatro vezes na escala de magnitude ($10^4 - 10^5$ h). Isso se tornou um padrão para PEMFC e permanece assim até hoje. As companhias *Dow Chemical* e a *Asahi Chemical* sintetizaram membranas avançadas de ácido perfluorosulfônico com cadeias laterais mais curtas e uma maior proporção de grupos CF_2 para SO_3H [62].

Nafion[®] é o principal tipo de membrana comercialmente disponível para as tecnologias PEMFC e DMFC [23, 120]. Para alcançar uma elevada eficiência, a membrana *Nafion*[®] deve possuir as seguintes propriedades desejadas para a sua aplicação em células a combustível [121]:

- Alta condutividade de prótons para fornecer altas correntes com o mínimo de perdas resistivas e possuir a condutividade eletrônica nula;
- Estabilidade e resistência mecânica adequada;
- Estabilidade química e eletroquímica sob condições de operação;
- Controle de umidade em células a combustível;
- Custo de produção compatível com a aplicação desejada;
- A membrana deve possuir baixo *crossover*, por exemplo, a transferência de hidrogênio ou combustível líquido do ânodo para o cátodo a fim de aumentar a eficiência de corrente.

A membrana de *Nafion*[®] é relativamente durável (longevidade insuperável: > 60.000 horas na célula PEMFC) [121, 122] e tem uma alta condutividade iônica e estabilidade química. A estrutura de *Nafion*[®] é apresentada na FIG. 5.

FIGURA 5: Estrutura de *Nafion*[®] [62, 123].

O politetrafluoretileno hidrofóbico (PTFE) de cadeia principal de *Nafion*[®] fornece estabilidade térmica e química, enquanto, as cadeias laterais perfluoradas com terminação de ácido sulfônico hidrofílico (-SO₃H) fornecem os canais de condução de prótons. Os prótons migram por meio da fase hidrofílica do ânodo para o cátodo com uma condutividade relativamente alta de 90 - 120 mS cm⁻¹ a 80 °C em um intervalo de humidade relativa de 34 - 100% [62].

A membrana *Nafion*[®] 117 é um copolímero de ácido sulfônico (tetrafluoretileno-perfluoro-3,6-dioxa-octeno-4-metil-7) sintetizado pela copolimerização de tetrafluoretileno (TFE) e um derivado de um perfluoro (éter vinil de alquila) com fluoreto de ácido sulfônico por meio de uma química complexa [124].

As excelentes propriedades de *Nafion*[®] decorrem a partir de incorporação de grupos éter perfluorovinil terminados com grupos de ácido sulfônico para uma cadeia principal de tetrafluoretileno. Esse tipo de estrutura molecular de membrana *Nafion*[®] leva a uma separação de fase hidrofílica/hidrofóbica para as fases de *cluster* iônico embutidas em uma matriz de perfluorocarbono [124]. Isso produz as suas características microestruturais e de transporte para serem comovidas pelo teor de água.

Segundo Nasef et al. [124], já que a cinética de um polímero quelante não transmite apenas a disponibilidade de grupos quelantes funcionais, mas também a sua acessibilidade por contra-íons sem uma dificuldade estérica, que é grandemente determinada pelas características de matrizes poliméricos, a cinética de adsorção rápida de metais em *Nafion*[®] 117 pode ser atribuída a natureza fortemente ácida e hidrofílica da membrana, causada pela presença de grupos de ácido sulfônico com hidratação das suas esferas, que são responsáveis pela interação com os íons de metal por atração eletrostática.

3.6.1 Fenômenos de transporte de *Nafion*[®]

O nível de hidratação é um parâmetro crítico em membrana *Nafion*[®] que tem de ser conservado, a fim de manter o seu desempenho em temperaturas acima de 100 °C. Na presença de água, prótons, bem como os grupos de ácido sulfônico estão na forma solvatada e, isto facilita muito o mecanismo de transporte de prótons [121].

Para compreender o transporte de água em membranas de ácido perfluorosulfônico, Smitha et al. [121] efetuaram os estudos de modelagem quantitativos e qualitativos para a otimização da composição da membrana e, também, das condições de operação, obtendo-se assim uma maior eficiência e densidades de potência.

Em termos de modelos microscópicos, muitos são baseados em mecânica estatística, dinâmica molecular e fenômenos macroscópicos aplicados à estrutura microscópica da membrana. Esses modelos fornecem uma compreensão fundamental dos processos como a difusão e condução na membrana em uma escala microscópica, incluindo o efeito de pequenas perturbações, tais como a não homogeneidade dos poros e campos elétricos no transporte, bem como a introdução de efeitos estruturais de pequena escala. Os fenômenos de transporte de *Nafion*[®] são apresentados na FIG. 6.

FIGURA 6: Fenômenos de transporte de espécies em membrana *Nafion*[®] [121].

Este modelo foi denominado como modelo de "rede de *cluster*". Quando a membrana for seca, um *cluster* médio tem um raio de cerca de 1,8 nm e contém, aproximadamente, 26 grupos de SO₃ distribuídos na superfície interna dos poros. No estado de aumento de espessura (inchado) o aumento do diâmetro a cerca de 4 nm e o número de grupos SO₃ fixos sobe para, aproximadamente, 70 grupos. Sob essas condições, cada poro é preenchido com cerca de 1.000 moléculas de água e os canais de conexão têm um diâmetro e um comprimento de, aproximadamente, 1 nm [121].

3.7 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES

Os pesquisadores têm procurado não só sínteses dos eletrocatalisadores com diferentes composições químicas, mas também as novas rotas de preparação [125]. A utilização de diferentes metodologias para as sínteses de nanopartículas de metais suportados em carbono com alta área superficial ou outros suportes condutores que desempenham um papel crucial no desenvolvimento da tecnologia das células a combustível [126-128].

Muitos grupos de pesquisa têm descrito que as atividades desses materiais são altamente dependentes das suas composições, a forma morfológica e tamanho de nanopartículas [125, 129]. Portanto, vários métodos para a síntese dos eletrocatalisadores nanoestruturados têm sido desenvolvidos, com o objetivo de se obter materiais com uma distribuição metálica homogênea, tamanho de nanopartículas pequeno e, alta atividade eletrocatalítica [127, 130].

As sínteses dos eletrocatalisadores foram investigadas amplamente e são bem conhecidas, no entanto, os diferentes métodos da síntese levam a um comportamento diferente dos eletrocatalisadores [131]. Nesse contexto, muitos trabalhos têm sido feitos para correlacionar os comportamentos eletroquímicos dos eletrocatalisadores. Diferentes métodos foram selecionados para sintetizar os eletrocatalisadores, os quais são descritos a seguir:

3.7.1 Método de ácido fórmico

O método de ácido fórmico foi desenvolvido no Instituto de Química de São Carlos-USP (Grupo de Eletroquímica) com a finalidade de preparar eletrocatalisadores de platina dispersa suportados em carbono (Pt/C) para estudos em células a combustível do tipo PEMFC [132].

O método de ácido fórmico consiste na preparação de eletrocatalisadores via redução química, visando alta atividade eletrocatalítica e quantidade reduzida de metal nobre. Foi demonstrado que os eletrocatalisadores Pt/C preparados pelo método de ácido fórmico apresentaram alta atividade eletrocatalítica, tanto para a reação de oxidação de hidrogênio no ânodo, quanto para a reação de redução de oxigênio no cátodo. Posteriormente, esse método

foi adaptado para preparação de ligas de platina com certos metais de transição visando aplicações na oxidação eletroquímica de metanol e de etanol [132].

Os eletrocatalisadores à base de platina dispersos e suportados em carbono (Pt/C) para uso em células a combustível PEMFC foram obtidos pela redução de ácido fórmico [133]. Nessa metodologia, os eletrocatalisadores são produzidos por meio de adição de carbono de elevada área superficial (*Vulcan XC72*, *Cabot*) a uma solução de ácido fórmico, utilizado como agente redutor. A mistura resultante é aquecida a 80 °C, seguido pela adição de alíquotas de uma solução contendo os sais de platina (Pt) e de outros metais (cocatalisadores) ao recipiente de reação. Após a redução completa de metal (Pt), o eletrocatalisador é filtrado, seco e triturado.

Almeida et al. [125] sintetizaram os eletrocatalisadores Pt₇₅Sn₂₅/C com tamanho de nanopartículas de 4,5 nm e composições experimentais próximos dos nominais pelo método de ácido fórmico. No entanto, essas nanopartículas utilizadas como eletrocatalisadores anódicos apresentaram baixa densidade de potência de 20 mW cm⁻² perante a oxidação do etanol.

Antolini et al. [134] estudaram como a adição de rutênio afeta os eletrocatalisadores PtSn/C. Novamente, as desejadas composições eletrocatalíticas e pequenas nanopartículas (3,5 nm) homogêneas distribuídas no suporte de carbono foram obtidas, mas a densidade de potência foi relativamente baixa (28 mW cm⁻²) durante a oxidação do etanol em célula a combustível de etanol direto (DEFC).

3.7.2 Método de impregnação

O método de impregnação é uma técnica comumente mais utilizada para preparação de eletrocatalisadores metálicos [135-137]. Esse método é simples e direto para preparação dos eletrocatalisadores. O método de impregnação inclui uma etapa de impregnação, seguido por uma etapa de redução.

Durante a etapa de impregnação, os precursores metálicos, por exemplo: Pt, Ru, Pd, Au e Ir, são misturados com carbono (negro de fumo (*Carbon black*)) de elevada área superficial em uma solução aquosa para formar uma mistura homogênea. Como suporte do

eletrocatalisador, o carbono desempenha uma função importante em termos de penetração e umidificação dos precursores e, também, pode limitar o crescimento de nanopartículas.

A etapa de redução química pode ser realizada pela redução em fase líquida utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$, N_2H_4 ou ácido fórmico (HCOOH) como agentes redutor, ou a redução em fase gasosa utilizando um vapor de hidrogênio fluindo como um agente redutor sob uma alta temperatura [116, 135].

Liu et al. [116] prepararam os eletrocatalisadores PtRu/C pelo método de impregnação. Observaram que, durante o processo de impregnação, diversos fatores podem afetar a composição, a forma morfológica e a dispersão de eletrocatalisador PtRu/C, resultando na variação de atividade eletrocatalítica. A porosidade do suporte de negro de fumo (*Carbon black*) pode efetivamente controlar o tamanho das nanopartículas e a dispersão do eletrocatalisador.

Geralmente, os sais de cloreto de metais (por exemplo, H_2PtCl_6 e RuCl_3) são comumente utilizados como precursores no processo de impregnação-redução devido a suas disponibilidades. No entanto, argumentou-se que os sais de cloreto de metais podem reduzir o grau de dispersão, atividade eletrocatalítica e estabilidade de eletrocatalisador PtRu/C [116].

Para reduzir o envenenamento por íons cloreto, alguns trabalhos dedicaram na abordagem de um método de impregnação isenta de cloreto. Um processo alternativo foi sugerido utilizando sais de sulfitos de metais (por exemplo, $\text{Na}_6\text{Pt}(\text{SO}_3)_4$, $\text{Na}_6\text{Ru}(\text{SO}_3)_4$) como precursores, os quais podem ser preparados a partir dos sais de cloreto de metais [116, 138].

Essas rotas de Cl-livres foram validadas e podem promover elevados estados de dispersão dos eletrocatalisadores PtRu/C e, teve uma melhor atividade eletrocatalítica em comparação com a rota de Cl-convencional. Porque a composição de metal é pré-controlada, essa via é vantajosa para a preparação dos eletrocatalisadores PtRu/C homogêneos e estequiométricas com uma distribuição de tamanhos estreita. No entanto, a síntese desses precursores é muito complicada e utiliza muitos compostos orgânicos que podem limitar a sua aplicação [116].

A principal desvantagem do método de impregnação é a dificuldade em controlar o tamanho e distribuição das nanopartículas. No entanto, um eletrocatalisador PtRu/C altamente

disperso ainda pode ser obtido controlando cuidadosamente as condições adequadas de preparação.

3.7.3 Método de redução por borohidreto de sódio

Dentre os vários métodos aplicados na preparação dos eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível, desta-se o método de redução por borohidreto de sódio por ser um método comum e simples para a preparação de nanopartículas metálicas. Esse método é particularmente adequado para produzir nanopartículas pequenas e uniformes. Desta forma, esse método foi escolhido para ser utilizado neste trabalho para preparação dos eletrocatalisadores propostos.

SU et al. [139] utilizaram o método de redução por borohidreto de sódio para sintetizar nanopartículas de PdAu suportadas em carbono (*Vulcan XC72R, Cabot, Corp., USA*) para aplicação em células a combustível de álcool direto (DAFC). O processo de síntese dos precursores metálicos PdCl₂ e HAuCl₄ foi realizado em temperatura ambiente pela reação química utilizando borohidreto de sódio (NaBH₄) em uma solução de água deionizada contendo HCl e sal de ácido cítrico.

Deivaraj e Lee [136] fizeram um estudo comparativo das nanopartículas de PtRu suportadas em carbono para aplicações em células a combustível de metano direto (DMFC) utilizando o método de redução por borohidreto de sódio. Esses autores realizaram uma correção dos precursores metálicos H₂PtCl₆ e RuCl₃ por NaBH₄ em uma solução aquosa em temperatura ambiente. Devido à simplicidade desse método de preparação de nanopartículas, mesmo em temperatura ambiente produz nanopartículas pequenas. A reação de redução pode ser resumida pelas equações 12 e 13:

Existem também relatos sugerindo que a redução de sais de níquel e cobalto por borohidreto de sódio (NaBH₄) podem levar, predominantemente, à formação de boretos de

metais em vez de nanopartículas metálicas, no qual podem afetar adversamente o desempenho dos eletrocatalisadores [140].

Yovanovich et al. [141] sintetizaram os eletrocatalisadores PtBi com diferentes razões atômicas suportados em carbono (*Vulcan XC72*) pela redução por borohidreto de sódio e foram testados em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) para oxidação eletroquímica de ácido fórmico. Utilizaram $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ como metais precursores em uma mistura de solução de água/2-propanol (50:50, v/v). Esses autores observaram que, os tamanhos das nanopartículas preparadas pelo método de redução por borohidreto de sódio foram pequenos e concluíram que, com o aumento de teor de Bi em eletrocatalisadores PtBi/C não resultou em aumento significativo de tamanhos de nanopartículas [141].

3.7.4 Método de Bönnemann

O método de Bönnemann, também conhecido como método coloidal, pode ser utilizado para a obtenção de eletrocatalisadores mistos ou sistemas de eletrocatalisadores, ternários e quaternários, sobre carbono ativo e carbono ativo grafitizado.

Para obter os nanocristais, um coloide estável deve ser preparado numa atmosfera inerte e seco [131]. As quantidades adequadas de sais de cloreto de metais foram dissolvidas em tetraidrofurano (THF) anidro ($[H_2O] < 0,005\%$) com uma quantidade adequada de brometo de tetraoctilamônio [$N(oct)_4Br$].

O agente redutor foi preparado pela dissolução de brometo de tetraoctilamônio [$N(oct)_4Br$] em THF, com adição de uma solução de trietilidrobórato de potássio [$KHBr(et)_3$]. Após agitação, forma-se um agente redutor forte (uma solução de trietilidrobórato de tetraoctilamônio [$N(oct)_4HBr(et)_3$]), de acordo com a equação 14:

Para reduzir os íons metálicos, 1,5 vezes a quantidade estequiométrica de agente redutor [$N(oct)_4HBr(et)_3$] foi utilizada. Esta foi adicionada em uma solução de sais dos metais

a 40 °C sob agitação. No processo de redução pode ser observado escurecimento da solução e geração de hidrogênio, como apresentado na equação 15:

A adsorção de íons $[N(oct)_4]^+$ na superfície metálica, agitada em temperatura ambiente, forma o coloide estável com um tamanho médio de nanopartículas de 1,5 a 3 nm. Todas as etapas são realizadas sob uma atmosfera inerte e seca [131]. Após a síntese do coloide estável, uma suspensão de negro de fumo (*carbono black* - *Vulcan XC72* ou *Vulcan XC72R*) em THF foi preparada e a solução coloidal foi adicionada gota a gota. A etapa final da preparação do eletrocatalisador consiste de filtração, seguida por lavagem múltipla em THF e etanol.

3.7.5 Método de deposição espontânea

O processo de deposição espontânea procede quando uma superfície de metal nobre puro estiver em contato com o cátion de uma solução de metal nobre [142]. As espécies formadas por quimissorção podem facilmente ser reduzida para ligas dos metais ou óxidos dos metais [143]. A deposição pode ser concluída sem a aplicação de potencial externo ou adição de qualquer agente redutor e, não é necessário uma atenção especial durante os procedimentos [144].

Chang et al. [142] realizaram estudo sobre os eletrocatalisadores PtRu/CNT. Nesse estudo, o Ru foi depositado espontaneamente em nanotubo de carbono (CNT) e, o produto foi utilizado como um substrato para a deposição de platina (Pt). Os eletrocatalisadores PtRu/CNT foram obtidos em nanotamanho e, Pt apresenta uma elevada área superficial que foi revelado por outros metais, o que ajudará o combustível gás a entrar em contato facilmente com a Pt na aplicação em células a combustível.

Esse método foi, também, recentemente relatado por Adžić et al. [145] para ajudar a diminuir a quantidade de platina utilizada para sintetizar o eletrocatalisador PtRu. De acordo com os autores, apenas um quarto de uma monocamada de platina em nanocristais de rutênio resulta em um eletrocatalisador com alta atividade e tolerância ao envenenamento de CO nos

sítios ativos de platina pela oxidação de H₂/CO, em comparação com os eletrocatalisadores comerciais de ligas de PtRu.

Para obter um eletrocatalisador com 20% de rutênio (Ru), o suporte de carbono (*Vulcan XC72R*) foi impregnado em uma solução de RuCl₃.1,5H₂O (*Aldrich*) com água/etanol (1:1 v/v) e seco a 343 K por 4 horas. Os sólidos obtidos foram secos desde temperatura ambiente a 673 K em 1 K min⁻¹ num fluxo de atmosfera de argônio. Ao atingir a temperatura, o gás hidrogênio foi introduzido e a amostra foi mantida a temperatura de 673 K por 2 horas [145].

A amostra foi então arrefecida à temperatura ambiente sob o fluxo de hidrogênio e, em seguida, imersa numa solução aquosa de H₂PtCl₆ (0,01 mol L⁻¹), realizada numa atmosfera de argônio. A mistura sólida (eletrocatalisador) ainda úmida foi agitada durante 15 minutos, filtrada, lavada minuciosamente com água e seca a 343 K por 3 horas [131]. A deposição pode ser atribuída a uma reação química com o hidrogênio adsorvido ou a um mecanismo envolvendo a formação de espécies M-OH na superfície (equações 16 e 17).

A atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores de Pt:Ru, obtidos pela deposição espontânea, foi determinada a partir de experimentos utilizando o eletrodo rotativo de camada fina porosa. Na oxidação de H₂ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C, a atividade foi cerca de três vezes maior, considerando-se a densidade de corrente por massa de platina, quando comparada ao eletrocatalisador comercial E-TEK (liga Pt:Ru) [145].

Quando a oxidação de H₂ é realizada na presença de 100 ppm de CO os eletrocatalisadores obtidos por deposição espontânea apresentaram uma perda de atividade de 15% após 1 hora, enquanto que a perda no eletrocatalisador da E-TEK foi maior que 50%. Esta significativa tolerância ao CO, mostrada em temperatura ambiente, pode ser intensificada na operação da célula a combustível a aproximadamente 80 °C [145].

A alta tolerância ao CO foi atribuída à combinação de efeitos eletrônicos e de mecanismo bifuncional [132, 145]. Como consequência das propriedades eletrônicas

modificadas da monocamada de platina sobre o rutênio, espera-se que a ligação de CO com a platina e o rutênio seja mais fraca quando comparada a dos metais em fases puras. O mecanismo bifuncional é frequentemente citado na literatura para materiais Pt:Ru, devido a formação de espécies RuOH a baixos potenciais, facilitando a oxidação do CO [145].

3.7.6 Método de redução por álcool

O método de redução por álcool foi desenvolvido por Toshima e Yonezawa [146], para preparar dispersões coloidais de nanopartículas apresentando tamanho e distribuição bem uniformes. Nesse método, o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das correspondentes nanopartículas metálicas. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas (equação 18) [132].

O método de redução por álcool, também conhecido como o método de poliol, com vista à obtenção de dispersões coloidais de nanopartículas com o tamanho uniforme de nanopartículas e distribuição homogênea. Nesse método, o refluxo de uma solução de álcool, geralmente de etilenoglicol, contendo o íon metálico e um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas desejadas (que apresentam alta atividade eletrocatalítica) [146].

O álcool atua simultaneamente como solvente e agente redutor [125, 147]. Esse método apresenta algumas vantagens, tais como: uma boa reprodutibilidade, distribuição satisfatória e, tamanho de partícula pequeno. Além disso, o método de redução por álcool pode ser facilmente modificado por meio da adição de outros reagentes, tais como estabilizantes estéricos ou eletrostáticos, permitindo assim um melhor controle de tamanho das nanopartículas e distribuição no suporte de carbono.

Neto et al. [148] investigaram uma série de eletrocatalisadores PtRu/C, PtSn/C e PtSnRu/C preparados pelo método de redução por álcool utilizando uma solução de

água/etilenoglicol. Os tamanhos de nanopartículas na faixa de 2,7 nm foram obtidos para a composição de PtSn/C, que apresentou a atividade eletrocatalítica próximo de $8 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$.

Spinacé et al. [149] sintetizaram as nanopartículas de PtRu suportados em carbono submetidas em uma solução de água/2-propanol contendo os íons Pt (IV) e Ru (III) e, o suporte de carbono para irradiação- γ . Após 6 horas de irradiação (dose total de 3 kGy) todos os íons de Pt (IV) e Ru (III) foram reduzidos e depositados no suporte de carbono.

No entanto, os eletrocatalisadores PtRu/C obtidos apresentaram desempenhos inferiores comparados com o eletrocatalisador PtRu/C E-TEK (comercial), que foi considerado como referência para oxidação eletroquímica do metanol [132]. Esses desempenhos inferiores foram atribuídos, principalmente, devido ao fato de que as nanopartículas de PtRu obtidos têm as suas superfícies enriquecidas com átomos de Ru.

Por outro lado, os eletrocatalisadores PtRu/C, com desempenhos superiores em relação aos eletrocatalisadores PtRu/C E-TEK (comercial) foram preparados adicionando-os em uma solução de água/etilenoglicol, contendo os íons metálicos e o suporte de carbono para irradiação- γ , no entanto, o tempo necessário para reduzir os íons metálicos foi aumentada e nem todos os íons de Ru (III) foram reduzidos, mesmo se uma dose total de 48 kGy fosse aplicada [149].

Silva et al. [150] prepararam os eletrocatalisadores PtRu/C para oxidação eletroquímica de metanol. Os eletrocatalisadores PtRu/C foram sintetizados em meio de reação de água/etilenoglicol, utilizando feixe de elétrons para irradiação, que permite uma alta dose (kGy) dentro de alguns minutos. Os eletrocatalisadores PtRu/C obtidos foram testados em células a combustível para oxidação eletroquímica de metanol.

3.7.7 Método Sol-Gel

O método sol-gel é uma alternativa atraente para produzir os eletrocatalisadores com as suas características necessárias, e foi mencionado como uma forma eficiente para sintetizar eletrocatalisadores muito ativos para o processo de oxidação de metanol [151, 152].

O método sol-gel envolve a preparação de uma solução contendo alcóxidos de metais ou acetilacetatos como precursores em uma mistura de álcool/ácido acético. Nesse processo os acetilacetatos atuam como catalisadores para iniciar hidrólise promovida por água

residual. O início da hidrólise gera um sol que contém oligômeros produzidos pela condensação dos precursores. Um tratamento térmico subsequente acelera e completa o processo de condensação de cadeia tridimensional que leva ao óxido de metal desejado com a eliminação dos resíduos orgânicos [151]. Desse modo, o método sol-gel é adequado para preparar óxidos de metais puros e homogêneos com alta área superficial [152]. Além disso, o método sol-gel permite a produção de materiais com composições complexas em uma via muito simples e direta.

3.7.8 Método de precursores poliméricos

No método de precursores poliméricos, os sais metálicos são dissolvidos numa mistura de etileno glicol e ácido cítrico, produzindo uma rede de poliéster contendo íons metálicos dispersos de forma homogênea. As soluções poliméricas são aplicadas ao suporte, e o produto final, geralmente, um óxido de metal, é obtido por calcinação em temperatura adequada (400 °C) [153].

O procedimento experimental é extremamente simples e os precursores metálicos utilizados não são sensíveis à água, como é o caso com o método sol-gel tradicional, onde alcóxidos metálicos são utilizados como precursores. Outras vantagens desse método incluem o controle fácil de diversas variáveis que podem levar a materiais com diferentes percentagens de liga ou mesmo para a fase de segregação do produto final. O método de precursores poliméricos tem sido utilizado com sucesso para preparar materiais nanoestruturados para oxidações de metanol e etanol [153, 154].

De Souza et al. [155] sintetizaram o eletrocatalisador Pt₃Sn (20% de carga metálica) suportado em carbono *Vulcan XC-72* usando um método modificado de precursores poliméricos. Os autores observaram que, o eletrocatalisador Pt₃Sn/C sintetizado foi bem distribuído no suporte de carbono, com tamanho de nanopartículas entre 2 - 4 nm. Salientaram ainda que, 100% das nanopartículas apresentaram tamanho menor que 10 nm. O eletrocatalisador Pt₃Sn/C obtido foi testado em células a combustível para oxidação eletroquímica de etanol, e apresentou a atividade eletrocatalítica superior em comparação com o material comercial PtSn/C E-TEK [155].

Silva et al. [48], prepararam o eletrocatalisador PtSn/C com uma razão mássica de 3:1 e 20% de carga metálica suportado em carbono *Vulcan XC-72R*, pelo método de precursores poliméricos. Os autores observaram que, o tamanho médio de nanopartículas do eletrocatalisador PtSn/C foi de 5,1 nm. Sugeriram que, 100% das nanopartículas apresentaram tamanho menor que 10 nm. Esses autores indicaram que, os resultados obtidos por MET estiveram também em concordância com tamanho médio de cristalitos calculado a partir de dados de DRX [48, 49, 155].

3.8 ÁCIDO FÓRMICO (HCOOH)

O ácido fórmico (ácido metanoico) é um líquido incolor, sofre menos efeitos da passagem através da membrana polimérica de troca protônica (*crossover*) e verificou-se a presença de uma taxa mais elevada para oxidação eletroquímica em comparação com o metanol [38, 101].

Como um combustível líquido, o ácido fórmico tem vantagens em relação ao metanol, uma vez que é relativamente menos tóxico e apresenta menor fluxo de *crossover* através da membrana polimérica de troca protônica devido a sua repulsão por grupos terminais de membrana e, portanto, a utilização das concentrações mais elevadas do ácido fórmico é possível [32].

O ácido fórmico é considerado, também, como um eletrólito forte e, portanto, espera-se facilitar o transporte de prótons dentro do compartimento anódico das células a combustível [32, 39]. Uma grande vantagem do ácido fórmico como combustível é que ele pode ser produzido a partir de resíduos do meio ambiente, por meio de processos de conversão de biomassa [156, 157]. O ácido fórmico é um dos produtos químicos importantes obtidos pela decomposição de açúcares, por exemplo, glicose ($C_6H_{12}O_6$) e ácido glucônico ($C_6H_{12}O_7$) [158, 159].

O ácido fórmico (HCOOH) é amplamente utilizado nas tecnologias de alimentos e nas indústrias química, têxtil, agrícola, farmacêutica, de couro e de borracha. Atualmente, o ácido fórmico tem sido proposto como composto adequado para obtenção de hidrogênio [117, 160]. O ácido fórmico é produzido na atmosfera durante a oxidação fotoquímica de

compostos orgânicos biogênicos e antropogênicos voláteis. O ácido fórmico, também, é emitido diretamente a partir de vegetação de uma forma dependente da luz e da temperatura, embora, o fluxo seja bidirecional, de modo que o efeito líquido pode ser emitido ou adsorvido em função da concentração ambiental [161].

Outras fontes de produção de ácido fórmico incluem a queima de biomassa e biocombustível (etanol), os solos, a agricultura e combustão de combustível fóssil. Fontes heterogêneas, também têm sido propostas. Por exemplo, ácido fórmico pode ser rapidamente produzido em nuvem de água a partir da reação de formaldeído hidratado com $\text{OH}_{(\text{aq})}$ [161]. O ácido fórmico pode ser obtido pela transformação de biomassa, utilizando o processo de craqueamento térmico ou oxidação de periodato (IO_4), contudo, esses processos não são atrativos em termos econômicos e ambientais [158, 162].

A produção direta de pequenas moléculas orgânicas a partir de dióxido de carbono (CO_2) é ainda um longo caminho de viabilidade, e produção de larga escala é uma perspectiva desafiadora. Entre as menores moléculas orgânicas, ácido fórmico (HCOOH) produzido por um processo de redução de CO_2 apresenta melhor rendimento do que outros produtos orgânicos, tais como metanol (CH_3OH), etileno (C_2H_4) ou metano (CH_4). Essa é a característica de energia necessária e o uso significativo de HCOOH em várias áreas e, como combustível para células a combustível [163].

O principal mecanismo para a redução eletroquímica de CO_2 no cátodo é dado pelas equações 19, 20, 21, 22 e 23:

A semirreação global da formação de HCOOH por CO₂ está resumida na equação 24:

A atividade eletrocatalítica na conversão de CO₂ gasoso para HCOOH pode ser descrita em termos de rendimento de produto e a eficiência faradáica [163, 164]. Melhorar a eficiência da conversão resultará em ambas as escalas do sistema e a estabilização de emissão de gás carbônico (CO₂) [163]. Yan *et al.* [165], obtiveram um rendimento extra de 87% de HCOOH a 300 °C.

No Brasil, a fonte de produção de ácido fórmico é a queima de biocombustível (etanol), onde o etanol é produzido em larga escala. O etanol é um combustível líquido, de fácil armazenamento e transporte, adicionalmente, existe uma estabelecida infraestrutura para a produção, armazenamento e distribuição em todo o território brasileiro [61]. Portanto, a utilização de ácido fórmico como combustível para experimento em células DFAFCs é de extrema importância e interesse. Além disso, o etanol possui outras características importantes, como ser pouco tóxico, ser biocombustível, portanto, renovável. O etanol brasileiro, produzido a partir da cana-de-açúcar, é um dos biocombustíveis mais produtivos do mundo atualmente [61]. Esses são motivos para a utilização do ácido fórmico como combustível, alimentado diretamente em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC).

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

- Eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) e de prata (Ag/AgCl);
- Eletrodo de trabalho;
- Contraeletrodo de platina;
- Tecido de carbono teflonado (*EC-CCl-060T (ElectroChem)*);
- Membrana *Nafion*[®] 117 (PTFE (*DuPont*));

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

- Nitrato de paládio dihidratado ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*)), P.A = 40%;
- Ácido áurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*)), P.A $\geq$ 49%;
- Cloreto de irídio hidratado ($\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*)), P.A $\geq$ 99,9%;
- Carbono (negro de fumo - *Vulcan XC72 (Cabot)*);
- ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$) - *Antimony-doped tin oxide* (óxido de estanho dopado com antimônio (*Aldrich*)), P.A = 99,5%;
- Borohidreto de sódio (NaBH_4 (*Organics*)), P.A = 98%;
- Hidróxido de sódio (NaOH (*Merk*)), P.A = 99,998%;
- Hidróxido de potássio (KOH (*Sigma-Aldrich*)), P.A $\geq$ 85%;
- 2-propanol (álcool isopropílico - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (*Merk*)), P.A = 99,9%;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 (*Merk*)), P.A = 95-97%;
- Ácido fórmico (HCOOH (*Sigma-Aldrich*)), P.A $\geq$ 98%;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 (*Isofar*)), P.A = 30%
- Solução de *Teflon*[®] 6% (v/v) - politetrafluoretileno (PTFE (*DuPont Brasil*));
- Solução de *Nafion*[®] (*DE-520 (DuPont)*), 5 wt.%.

4.3 SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO (NaBH_4)

Os eletrocatalisadores Pd/C-ATO, PdAu/C-ATO (90:10, 70:30, 50:50), PdIr/C-ATO (90:10, 70:30, 50:50) e PdAuIr/C-ATO (90:5:5, 70:20:10, 50:45:5), todos com 20% em massa de carga metálica nominal, foram preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio [108, 166], sendo ATO = $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$. Para essas sínteses foram utilizados os sais de paládio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*)), de ouro ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*)) e de irídio ($\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*)) como precursores dos metais. Nesse método uma mistura física de 85% de carbono de alta área superficial (negro de fumo - *Vulcan XC72* (*Cabot*)) e 15% de ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$) - *Antimony-doped tin oxide* (óxido de estanho dopado com antimônio (*Aldrich*)) utilizada como suporte, foi dissolvida em uma mistura contendo uma solução de água/2-propanol (50:50 v/v) e sais precursores. A mistura resultante foi submetida ao tratamento ultrassônico por 10 minutos. Depois dessa etapa, adicionou-se uma solução de borohidreto de sódio (NaBH_4 (agente redutor) + NaOH 0,01 mol L^{-1} (agente estabilizante) à mistura resultante em um béquer) sob agitação mecânica por 30 minutos em temperatura ambiente [46, 166]. Finalmente, a mistura foi filtrada a vácuo e a parte sólida (eletrocatalisador) obtida foi lavada com água deionizada (ultrapura) e seca na estufa a 70 °C por 2 horas.

As etapas do processo de síntese dos eletrocatalisadores pelo método de redução por borohidreto de sódio são apresentadas na FIG. 7 e 8.

FIGURA 7: Método de redução por borohidreto de sódio: (a) mistura de H_2O e $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, (b) adição de sais precursores: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sob agitação, (c) adição de carbono (*Vulcan XC72*) + ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$), (d) agitação ultrassônica da mistura por 10 min., (e) adição da solução $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH}$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação por 30 min., (f) filtração a vácuo, (g) secagem do material na estufa a 70°C durante 2 horas e (h) eletrocatalisador obtido.

FIGURA 8: Diagrama de blocos do método de preparação de eletrocatalisadores via redução por borohidreto de sódio [108].

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES

Inicialmente, os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50), PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50) e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10, 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A EDX é uma técnica analítica semiquantitativa integrada ao microscópio eletrônico de varredura, utilizada para identificar composição elementar (análise elementar) ou caracterização química de uma amostra. Pela técnica de DRX, também, foi possível obter informações referente à estrutura cristalina do eletrocatalisador e por intermédio da equação de *Scherrer* foi possível determinar o tamanho médio do cristalito. Por MET foi possível por

intermédio das micrografias, determinar a distribuição e o tamanho médio de nanopartículas no eletrocatalisador.

4.4.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

As razões atômicas reais dos eletrocatalisadores PdAu, PdIr e PdAuIr suportados em C-ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, foram obtidas por EDX utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, modelo Philips XL30 com um feixe eletrônico de 20 keV equipado com microanalisador EDAX, modelo DX-4. As amostras dos eletrocatalisadores foram preparadas pela prensagem de uma fina camada do pó em uma tinta colante sobre um porta-amostra de bronze e introduzido no microscópio eletrônico de varredura.

Os dados foram coletados em cinco pontos distintos e aleatórios da amostra e o resultado final apresentado neste trabalho, corresponde a uma média desses pontos. Os dados obtidos pelas análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) permitiram a obtenção de uma análise de composição química do eletrocatalisador [167]. O resultado da análise por EDX é um espectro em forma de pico que indicam os níveis de energia do salto. A integração dos picos correspondentes ao elemento desejado indica a percentagem relativa do elemento presente na amostra [167].

4.4.2 Difração de raios X (DRX)

As análises dos difratogramas de raios X permitem a obtenção de informações sobre as estruturas cristalinas dos eletrocatalisadores, como a estimativa do tamanho médio do cristalito por intermédio da equação de *Scherrer* [168]. Essa técnica também fornece informações sobre a presença de ligas a partir da análise da posição dos picos nos difratogramas.

As medidas de difração de raios X foram obtidas em um difratômetro convencional da Rigaku (modelo MiniFlex II), utilizando-se uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os experimentos foram realizados em 2θ no intervalo de varredura de 20° a 90° com velocidade de varredura de $2^\circ (2\theta)/\text{min}$.

Para a realização desses experimentos uma pequena quantidade de pó do eletrocatalisador foi compactada em um suporte de vidro com auxílio de graxa de silicone que foi introduzido no difratômetro.

Para estimar o valor do tamanho médio de cristalitos dos eletrocatalisadores foi utilizada a equação de *Scherrer* (equação 25), utilizando o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura cúbica da face centrada (cfc) do paládio (Pd) e suas ligas, pois no intervalo de 2θ entre 20° a 45° , pode haver interferências de fases de carbono bem como de outros elementos químicos presentes na composição do eletrocatalisador [168].

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{(2\theta)} \cdot \cos(\theta)} \quad (25)$$

no qual, d é o diâmetro médio do cristalito em nanômetro; K é uma constante que depende da forma do cristalito, foi utilizado o valor de $K = 0,9$ admitindo-se cristalito esférico; λ é o comprimento de onda da radiação usada; β é a largura a meia altura do pico de reflexão referente ao plano (220) em radianos e θ é o ângulo de *Bragg*, em grau, para o ponto máximo do (220), ou seja, do pico analisado. Somente as fases cristalinas podem ser registradas, ou seja, as fases amorfas existentes não são detectadas no difratograma de raios X.

4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de micrografia eletrônica de transmissão são úteis para verificar a distribuição das nanopartículas metálicas no suporte de carbono, a forma morfológica e, também, verificar o tamanho das nanopartículas formadas. Para o estudo de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizado um microscópio eletrônico JEOL (modelo JEM-2100) operado em 200 kV.

Para a análise e obtenção da micrografia eletrônica de transmissão foi preparada uma suspensão de cada eletrocatalisador em álcool isopropílico, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultrassom. Posteriormente, uma alíquota foi depositada sobre uma grade de cobre de 0,3 cm de diâmetro com um filme de carbono. Ao todo, foram obtidas cinco

micrografias para cada amostra, para que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição de tamanho de nanopartículas [108, 166].

Os tamanhos médios de nanopartículas foram medidas digitalmente por contagem de aproximadamente 150 nanopartículas em diferentes regiões de cada amostra (utilizando o programa: *Image Tool Software*) para construção dos histogramas e o cálculo do tamanho médio de nanopartículas [169]. A microscopia de transmissão eletrônica é indispensável, já que os tamanhos de nanopartículas são fundamentais para a observação da atividade eletrocatalítica de um sistema de eletrocatalisador [167, 169].

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES E AVALIAÇÃO DE SUAS ATIVIDADES ELETROCATALÍTICAS PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO

Os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio (NaBH_4) foram caracterizados pela técnica de voltametria cíclica, com a finalidade de se obter os perfis voltamétricos dos diferentes sistemas de eletrocatalisadores preparados pela técnica de camada fina porosa (eletrodo de trabalho), permitindo assim a comparação do desempenho eletrocatalítico para os diferentes eletrocatalisadores sintetizados. E, cronoamperometria para obter informações em relação às atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores, além das estabilidades desses em função do tempo de operação.

Os perfis eletroquímicos e as atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50), PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50) e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10, 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio para a reação de oxidação eletroquímica do ácido fórmico (HCOOH 1 mol L^{-1} para meio ácido e HCOOH 1,5 mol L^{-1} para meio alcalino), foram avaliados por experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando-se uma célula eletroquímica, tendo como base a mesma montagem experimental de voltametria cíclica utilizada para caracterização dos eletrocatalisadores. Para efeito de comparação, os eletrocatalisadores Pd/C, Pt/C-15%ATO, também, foram avaliados eletroquimicamente.

Os estudos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de um compartimento, tendo o electrocatalisador como eletrodo de trabalho (área geométrica de $0,3 \text{ cm}^2$ com uma profundidade de $0,3 \text{ mm}$) preparado utilizando a técnica de camada fina porosa [169]. O eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e o eletrodo de Ag/AgCl (contendo, $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) foram utilizados como eletrodos de referência e uma placa de platina como contraeletrodo. O esquema de uma célula eletroquímica é ilustrado na FIG. 9.

FIGURA 9: Esquema simplificado da célula eletroquímica [170], utilizada nos experimentos de oxidação eletroquímica do ácido fórmico (HCOOH).

Os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram efetuados em temperatura ambiente, utilizando um potenciostato/galvanostato (Microquímica - modelo MQPG-01, Brasil) acoplado a um computador usando o *Software Microquímica* para interface, possuindo um disco anel rotatório de 1 cm de diâmetro, com área geométrica de plataforma de 2 cm^2 . O sistema de estudos eletroquímicos de voltametria cíclica e cronoamperometria é apresentado na FIG. 10.

FIGURA 10: Potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG-01, Brasil) acoplado ao computador, utilizado para os estudos eletroquímicos de voltametria cíclica e cronoamperometria.

A técnica de camada fina porosa consiste na preparação de uma pasta por meio da mistura de 20 mg de eletrocatalisador, 50 mL de água ultrapura e 3 gotas de uma dispersão de *Teflon*[®] 6% (v/v) - politetrafluoretileno (PTFE). A mistura resultante foi submetida à agitação ultrassônica por 10 minutos. Posteriormente, a mistura foi filtrada e a parte sólida ainda úmida foi transferida para a cavidade do eletrodo de trabalho (0,3 mm de profundidade), sendo então compactada de forma que a superfície fique homogênea [108, 119].

No meio ácido: os perfis eletroquímicos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma solução de 45 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}). Primeiramente, os experimentos de voltametria cíclica foram executados na ausência de ácido fórmico (HCOOH) em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com nitrogênio (a célula eletroquímica foi desoxigenada com nitrogênio gasoso (N_2)), [108]. As avaliações das atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico

(voltametria cíclica e cronoamperometria) foram realizadas em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo HCOOH 1 mol L^{-1} , e as curvas foram obtidas no intervalo de potencial de 0,05 a 0,8 V. As curvas cronoamperométricas foram registradas mediante a aplicação de um potencial de 500 mV sobre eletrocatalisador (eletrodo de trabalho) durante 30 minutos [108, 119].

No meio alcalino: os perfis dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma solução de 45 mL de hidróxido de potássio (KOH 6 mol L^{-1}). Os experimentos de voltametria cíclica foram executados na ausência de ácido fórmico (HCOOH) em solução de KOH 6 mol L^{-1} saturada com nitrogênio (a célula eletroquímica foi desoxigenada com nitrogênio gasoso (N_2)) [166]. As avaliações das atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico (voltametria cíclica e cronoamperometria) foram realizadas em uma solução de KOH 6 mol L^{-1} contendo HCOOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, e as curvas foram obtidas no intervalo de potencial de -0,8 a 0,3 V. As curvas cronoamperométricas foram registradas mediante a aplicação de um potencial de -300 mV sobre eletrocatalisador (eletrodo de trabalho) durante 30 minutos.

Para ambos os meios (ácido e alcalino), os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados com uma velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} , sob rotação de 1600 rpm de disco rotatório, em temperatura ambiente. Nesses experimentos, os valores de corrente (I) foram em *Ampères* (A) e normalizados pela quantidade de paládio, expressa em gramas ($\text{A g}_{\text{Pd}}^{-1}$). A quantidade de paládio foi calculada pelo produto entre massa do eletrocatalisador utilizada no eletrodo de trabalho e sua percentagem de paládio [149, 166].

4.6 CONFECÇÃO DE MEAs

4.6.1 Tratamento das membranas *Nafion*[®]

A membrana *Nafion*[®] 117 (*DuPont*) com uma espessura de 183 μm foi cortada na dimensão de aproximadamente $7 \times 7 \text{ cm}^2$.

Para utilização em meio ácido: primeiramente, as membranas foram lavadas com água ultrapura a 80°C por 1 hora. Posteriormente, as membranas foram tratadas quimicamente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2 3%) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 1 mol L^{-1}), respectivamente,

a 80 °Cm por 1 hora. No intervalo de cada tratamento, as membranas foram submetidas a 3 lavagens com água ultrapura a 80 °C por 1 hora cada lavagem [171]. Esse tratamento tem como finalidade a remoção de possíveis contaminantes orgânicos e inorgânicos das membranas *Nafion*[®]. O diagrama esquemático da sequência experimental de tratamento das membranas *Nafion*[®] é ilustrado na figura 11.

FIGURA 11: Diagrama esquemático de tratamento das membranas *Nafion*[®] 117 [171].

Para utilização em meio alcalino: depois de fazer tratamento idêntico ao do meio ácido, as membranas foram submersas em uma solução de KOH 6 mol L⁻¹, em temperatura ambiente por 24 horas e foram submetidas a 3 lavagens com água ultrapura a 80 °C por 1 hora cada lavagem.

Após os tratamentos, as membranas foram acondicionadas imersas em água ultrapura em um frasco de vidro com tampa e adequadamente limpo. No caso do uso em meio alcalino, posteriormente, as membranas *Nafion*[®] tratadas são submersas em uma solução de KOH 6 mol L⁻¹ por no mínimo 24 horas antes de serem utilizadas nos experimentos em células a combustível alcalina (realização de curvas de polarização).

4.6.2 Conjunto eletrodos-membrana (MEAs)

Para confecções dos MEAs, foi escolhido o tecido de carbono teflonado (EC-CC1-060T), tratado com tetrafluoretileno (PTFE - 35%) como camada difusora de gás (GDL - *Gas Diffusion Layer*).

A camada catalítica do ânodo foi preparada utilizando-se cargas de electrocatalisadores Pd/C, Pt/C, Pd/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50), PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50) e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10, 50:45:5), (todos com 20% em massa de carga metálica nominal) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio mantendo uma carga total de $1\text{ mg}_{(Pd)}\text{ cm}^{-2}$ [108].

Na camada catalítica do cátodo foi utilizado uma carga de $1\text{ mg}_{(Pt)}\text{ cm}^{-2}$ do electrocatalisador comercial (Pt/C BASF). Foram utilizados $1,1\text{ mg cm}^{-2}$ de solução de *Nafion*[®] 5%, para as confecções do ânodo e do cátodo [171]. As camadas catalíticas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono teflonado pela técnica de pintura por pincel até a transferência total da carga catalítica. Após a pintura, os eletrodos foram colocados na estufa a 70 °C por 2 horas para secagem.

Os MEAs com área geométrica de eletrodo de 5 cm² foram preparados por prensagem a quente numa prensa hidráulica (*Marconi* - MA 098), a temperatura de 125 °C a uma pressão de 225 kgf cm⁻² por 2 minutos. Conjunto eletrodos-membrana (MEA) é apresentado na FIG. 12.

FIGURA 12: MEAs: (a) MEA entre as molduras de *teflon*, (b) Conjunto eletrodos-membrana (MEA).

O processo de prensagem tem por finalidade melhorar o contato elétrico entre a membrana e a camada catalítica. O MEA foi prensado entre duas molduras de fibra de vidro vazadas (espaçadores), uma de cada lado do MEA, deixando exposta a camada catalítica. Essas molduras têm as funções de evitar o vazamento dos gases e amenizar a pressão na camada catalítica [172].

4.7 EXPERIMENTOS DE OBTENÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL UNITÁRIAS

4.7.1 Experimentos em células a combustível unitárias

Para experimentos em células a combustível unitárias são necessários eletrólitos comerciais (membranas *Nafion*[®]), eletrocatalisadores preparados em laboratório e eletrocatalisadores comerciais, utilizados nas confecções dos eletrodos de difusão gasosa (EDG) - eletrodo de tecido de carbono teflonado, e a montagem dos conjuntos eletrodos-membrana (MEA - *Membrane Electrode Assemblies*).

A avaliação de desempenho de uma célula a combustível, geralmente, se realiza pelo estudo de sua curva de polarização, que relaciona o potencial da célula, e densidade de potência da célula com a densidade de corrente [76].

Os experimentos de obtenção das curvas de polarização em células a combustível foram realizados em uma célula unitária (*Electrocell*[®] - *Fuel Cell Energy*), com duas placas de grafite contendo dois orifícios em cada placa, sendo que um deles permite a entrada do gás e o outro é responsável pela saída do excesso de gás que não reagiu.

Os gases passam por câmaras de umidificação, onde são aquecidos e saturados com vapor de água, em seguida, são distribuídos uniformemente pelos eletrodos através de canais em forma de serpentina, pontuais, presentes entre os dois orifícios das placas de grafite. Essas placas, ainda, contêm orifícios para a entrada de um termopar e um conjunto de resistências que permitem o controle de temperatura [119].

Os Experimentos em células a combustível foram realizados em um painel confeccionado pelo Grupo *Electrocell*[®] “Laboratório de Centro de células a Combustível e Hidrogênio - CCCH (IPEN - CNEN / SP)”.

As células a combustível podem ser alimentadas com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo, e podem ter sua montagem modificada para operar com ácido fórmico ou etanol, etilenoglicol e metanol e, outros combustíveis líquidos.

4.7.2 Curvas de polarização em células a combustível (meio ácido)

Para a realização de curvas de polarização em células a combustível ácidas, o hidrogênio é umidificado e introduzido na célula, por um sistema de umidificação apropriado, instalado na entrada do ânodo (processo de ativação de célula) e, quando se usa ácido fórmico, o umidificador é desconectado no ânodo da célula e conecta-se a mangueira do combustível líquido [119].

A célula é conectada à carga dinâmica, que recebe a corrente elétrica produzida pela mesma. As curvas de polarização foram obtidas para a avaliação do desempenho eletrocatalítico dos eletrocatalisadores estudados, conforme a montagem experimental apresentada na FIG. 13.

FIGURA 13: Estação do CCCH fabricado pela *Electrocell*[®] para os estudos em uma célula a combustível de baixa temperatura alimentada diretamente por ácido fórmico.

Os experimentos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) foram realizados em uma célula unitária com uma área geométrica de 5 cm^2 , utilizando os eletrocatalisadores Pd/C, Pt/C, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50), PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50) e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10, 50:45:5) como ânodo e Pt/C comercial (BASF) como cátodo.

Os eletrodos preparados contêm $1 \text{ mg}_{(\text{Pd})} \text{ cm}^{-2}$ no ânodo e $1 \text{ mg}_{(\text{Pt})} \text{ cm}^{-2}$ no cátodo. A temperatura de operação da célula a combustível foi ajustada para 100°C e 85°C para umidificador de oxigênio, uma solução de HCOOH 8 mol L^{-1} foi alimentada no ânodo com um fluxo de 1 mL min^{-1} e o fluxo de oxigênio alimentado no cátodo foi de 500 mL min^{-1} sob pressão de 2 bar, enquanto que, o ânodo foi mantido a pressão atmosférica [119].

4.7.3 Curvas de polarização em células a combustível (meio alcalino)

Para a realização de curvas de polarização em células a combustível alcalinas, o hidróxido de potássio (KOH) com a presença de ácido fórmico, utilizado como combustível líquido é alimentado diretamente no ânodo da célula. A célula é conectada ao *Autolab*, que recebe a corrente elétrica produzida pelo mesmo, de acordo com a montagem experimental apresentada na FIG. 14.

FIGURA 14: Estação do CCCH fabricado pela *Electrocell*[®] para os estudos em uma “célula a combustível de baixa temperatura” acoplado a um Potenciostato/galvanostato (Autolab-modelo PGSTAT302N) alimentada diretamente por ácido fórmico.

Os experimentos de células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) foram, também, realizados em uma célula unitária com uma área geométrica de 5 cm^2 [119], utilizando os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50), PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30,

50:50) e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10, 50:45:5) como ânodo e Pt/C comercial (BASF) como cátodo.

Os eletrodos preparados contêm $1\text{ mg}_{(Pd)}\text{ cm}^{-2}$ no ânodo e $1\text{ mg}_{(Pt)}\text{ cm}^{-2}$ no cátodo.

A temperatura de operação da célula a combustível foi ajustada para 60 °C e 85 °C para umidificador de oxigênio, uma solução de HCOOH 1,5 mol L⁻¹ em KOH 6 mol L⁻¹ foi alimentada no ânodo com um fluxo de 0,5 mL min⁻¹ e o fluxo de oxigênio alimentado no cátodo foi de 200 mL min⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, todos os eletrocatalisadores utilizados neste trabalho: Pd/C, Pt/C, Pd/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (razão atômica nominal de Pd:Au (90:10, 70:30, 50:50), PdIr/C-15%ATO (razão atômica nominal de Pd:Ir (90:10, 70:30, 50:50) e PdAuIr/C-15%ATO (razão atômica nominal de Pd:Au:Ir (90:5:5, 70:20:10, 50:45:5) com 20% em massa de carga metálica nominal em cada eletrocatalisador, foram preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, utilizando solução de NaBH₄ (agente redutor) + NaOH 0,01 mol L⁻¹ (agente estabilizante) e uma mistura de carbono de alta área superficial (*Vulcan XC72*) + ATO (Sb₂O₅,SnO₂) - *Antimony-doped tin oxide* (óxido de estanho dopado com antimônio) como suporte.

5.1 ESTUDO DOS ELETROCATALISADORES Au/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO, PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO

5.1.1 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados

As análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas para obtenção de razões atômicas reais dos metais de diferentes composições dos eletrocatalisadores binários PdAu/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO, e ternários PdAuIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio. O procedimento adotado consistiu em selecionar cinco pontos em diferentes regiões das superfícies dos eletrocatalisadores e a determinação da composição em cada região para obtenção de um valor médio [173].

Os espectros dos eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO preparados, são apresentados na FIG. 15. Nos espectros obtidos pela análise por EDX para os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, pode-se observar os picos relativos à presença de paládio e de ouro.

(a) PdAu/C-15%ATO (90:10)

(b) PdAu/C-15%ATO (70:30)

(c) PdAu/C-15%ATO (50:50)

FIGURA 15: Espectros de distribuição dos elementos constituintes dos eletrocatalisadores obtidos por MEV: (a) PdAu/C-15%ATO (90:10), (b) PdAu/C-15%ATO (70:30) e (c) PdAu/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

Em todos os experimentos realizados por EDX, as respostas de carbono (C) e de elementos constituintes de ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_5.\text{SnO}_2$) utilizados como suportes foram omitidas, devido aos seus sinais muito intensos, se comparados com os de metais Pd, Au e Ir [174], dificultando as identificações das respostas (proporções atômicas) de metais dos eletrocatalisadores propostos (PdAu, PdIr e PdAuIr). Os resultados das razões atômicas nominais e razões atômicas obtidas por EDX para os eletrocatalisadores sintetizados são apresentados na TAB. 1.

TABELA 1: Razões atômicas nominais e razões atômicas obtidas por EDX dos eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10), PdAu/C-15%ATO (70:30) e PdAu/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Au)	Razão atômica EDX (Pd:Au)
PdAu/C-15%ATO	90:10	89:11
PdAu/C-15%ATO	70:30	72:28
PdAu/C-15%ATO	50:50	55:45

Para os eletrocatalisadores binários PdAu/C-15%ATO sintetizados, as análises por EDX revelaram que as razões atômicas (Pd:Au) obtidas foram similares as razões atômicas nominais, respeitando-se as limitações da técnica de EDX (TAB. 1), portanto, esses resultados indicaram que o método de redução por borohidreto de sódio é eficiente para produção dos eletrocatalisadores propostos.

Os difratogramas de raios X de ATO e dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, são apresentados na FIG. 16.

Todos os eletrocatalisadores sintetizados apresentaram um pico largo centrado em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, associado ao plano (002) do material suporte de carbono (*Vulcan XC72*) e picos em aproximadamente $2\theta = 27^\circ, 34^\circ, 38^\circ, 52^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 65^\circ$ e 66° , respectivamente, associados aos planos (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112) e (301), os quais são características de fase de óxido de estanho (SnO_2) - cassiterita, que foi associado com ATO utilizado como suporte.

FIGURA 16: Difrátogramas de raios X de ATO utilizado como suporte e dos eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio. @ face de Carbono (C); # faces de ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$); \$ faces de ouro (Au).

Os eletrocatalisadores Pd/C e Pd/C-15%ATO também apresentaram cinco picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 68° , 82° e 87° associados, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) de estrutura cúbica de face centrada (cfc) de Pd e suas ligas [118, 175].

Todos os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados, também, apresentaram um deslocamento para ângulos menores do pico associado ao plano (220) da face de Pd_{cfc} com o aumento do teor de ouro (Au) comparados ao do eletrocatalisador Pd/C-15%ATO, portanto, esses resultados indicaram a formação de liga entre Pd e Au, confirmando também a inserção de uma parte de Au na estrutura cristalina do Pd.

Para os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10) e PdAu/C-15%ATO (70:30) foram, também, observados uma segregação de fases de estrutura cúbica de face centrada (cfc) ricas em Pd e Au em, aproximadamente $2\theta = 38^\circ$ e 40° , respectivamente. Esse resultado foi também observado em outros trabalhos presentes na literatura que relataram a síntese dos eletrocatalisadores contendo ouro [107, 166, 118]. Os resultados de tamanhos médios de cristalitos calculados a partir de difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores sintetizados são apresentados na TAB. 2.

TABELA 2: Tamanhos médios de cristalitos dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C-15%ATO, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Au)	Razão atômica EDX (Pd:Au)	Tamanho de cristalito (nm) (220)
Pd/C	-----	-----	5
Au/C-15%ATO	-----	-----	16
Pd/C-15%ATO	-----	-----	5
PdAu/C-15%ATO	90:10	89:11	5
PdAu/C-15%ATO	70:30	72:28	4
PdAu/C-15%ATO	50:50	55:45	5

Os tamanhos médios de cristalitos dos eletrocatalisadores (TAB. 2) foram calculados pela equação de *Scherrer* [168], levando-se em consideração o pico (220) do plano de reflexão de *Bragg* da estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) de Pd (JCPDF#89-4897) e suas ligas e, apresentaram tamanhos de cristalito de 4 a 16 nm.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e os histogramas de distribuição de tamanhos de nanopartículas construídos por intermédio das

micrografias obtidas para os eletrocatalisadores Pd/C e Pd/C-15%ATO estão apresentados na FIG. 17.

FIGURA 17: Micrografias obtidas por MET e histogramas da distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores: **(a)** Pd/C e **(b)** Pd/C-15%ATO sintetizados.

A imagem de distribuição do eletrocatalisador Pd/C (FIG. 17a) obtida por microscopia eletrônica de transmissão revelou que as nanopartículas foram razoavelmente dispersas no suporte de carbono e a imagem do eletrocatalisador Pd/C-15%ATO (FIG. 17b), também,

revelou uma boa distribuição de nanopartículas metálicas no suporte de C-ATO, e a presença de alguns aglomerados foi observada.

Para o eletrocatalisador Pd/C, as nanopartículas de paládio dispersas no suporte carbono apresentaram um tamanho médio de nanopartículas de 6,5 nm com desvio padrão de 1,45 nm, ao passo que o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO exibiu tamanho médio de nanopartículas igual a 6,4 nm com desvio padrão de 1,09 nm.

Na FIG. 18 são ilustrados as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e histogramas de distribuição das nanopartículas para os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30: e 50:50).

Para todos os eletrocatalisadores binários (PdAu/C-15%ATO sintetizados, as imagens de distribuição obtidas por microscopia eletrônica de transmissão revelaram que as nanopartículas metálicas foram razoavelmente distribuídas no suporte de C-ATO e alguns aglomerados foram observados (FIG.18).

Os tamanhos médios de nanopartículas dos eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) foram de 6,6 nm, 6,7 nm e 7,4 nm, respectivamente (TAB. 3). O aumento de teor de ouro em eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO resulta em um aumento de tamanhos de nanopartículas, confirmando o que foi observado nos resultados de difração de raios X. Esse comportamento também foi observado por Brandalise e colaboradores [166].

(a)

(b)

(c)

FIGURA 18: Micrografias obtidas por MET e histogramas de distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores: (a) PdAu/C-15%ATO (90:10), (b) PdAu/C-15%ATO (70:30) e (c) PdAu/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

Na TAB. 3 são apresentados os valores de tamanho de nanopartículas obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e seus histogramas de distribuição das nanopartículas metálicas para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio e, seus desvios padrão.

TABELA 3: Tamanhos médios de nanopartículas obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e seus histogramas de distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados e, seus desvios padrão.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Au)	Razão atômica EDX (Pd:Au)	Tamanho de nanopartícula (nm)	Desvio padrão (nm)
PdAu/C-15%ATO	90:10	89:11	6,6	1,12
PdAu/C-15%ATO	70:30	72:28	6,7	1,06
PdAu/C-15%ATO	50:50	55:45	7,4	1,22

Os desvios padrão dos eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados, foram de 1,12 nm, 1,06 nm e 1,22 nm, respectivamente (TAB. 3). Brandalise et al. [166] e Zhu et al. [176] explicaram que, o Au é mais nobre que Pd, de forma que o Au se reduz primeiro e o Pd cresce epitaxialmente na superfície de semente do Au em vez de formar um novo núcleo.

Chiou et al. [107] mostraram que, nanopartículas de PdAu/MWCNTs são maiores do que as de Pd/MWCNTs (MWCNTs - Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas), em que o aumento de teor de Au em eletrocatalisador PdAu/MWCNTs leva a um aumento de tamanhos de nanopartículas tornando-os mais aglomerados com tamanhos médios de nanopartículas de aproximadamente 10 - 30 nm.

5.1.2 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio ácido

Na FIG. 19 são apresentados os voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO Pd/C,

Pd/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50) sintetizados, obtidos em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

FIGURA 19: Voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, obtidos em temperatura ambiente, em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10) e PdAu/C-15%ATO (70:30) sintetizados, utilizados para a oxidação do ácido fórmico, apresentaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio bem definida (com picos na faixa de 0,05 a 0,4 V vs ERH). O voltamograma do eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (50:50) apresentou uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio suprimida e, também, apresentou um deslocamento da posição do pico (região anódica) para potenciais menos positivos em comparação com os outros eletrocatalisadores

sintetizados indicando cobertura parcial de superfície de paládio por ouro ou seus óxidos formados (FIG.19).

Os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10) e PdAu/C-15%ATO (70:30) sintetizados, também, apresentaram um deslocamento das posições dos picos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio para potenciais menos positivos em comparação com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO, indicando uma pequena modificação eletrônica de átomos de paládio pelos átomos vizinhos de ouro [177].

Para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (70:30) e PdAu/C-15%ATO (50:50), foi observado um alargamento na região de dupla camada elétrica (na faixa de potencial de 0,3 a 0,8 V *vs* ERH) em comparação com os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO (90:10), indicando uma maior formação de óxidos de Pd quando consideramos a varredura positiva, também conhecida como varredura anódica ou direta (a parte superior do voltamograma cíclico). No entanto, esse efeito é mais pronunciado em eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (50:50), possivelmente, devido à existência de uma maior quantidade de espécies oxigenadas adsorvidas (OH_{ads}) relacionadas ao elevado teor de Au presente nesse eletrocatalisador (FIG. 19).

Esse resultado revelou a ocorrência do mecanismo bifuncional, ou efeito eletrônico, no qual a presença de Au no eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (50:50) pode levar ao enfraquecimento da ligação Pd-CO, facilitando o processo de oxidação do ácido fórmico e melhorando a atividade eletrocatalítica desse eletrocatalisador. O pico catódico, em torno de 0,55 V *vs* ERH, é atribuído à redução de óxido de paládio durante varredura negativa, também conhecida como varredura catódica ou inversa (a parte inferior do voltamograma cíclico).

O aumento de capacitância poderia ser, também, explicado pelo decréscimo de potencial de Pd que é normalmente 0,6 V *vs* ERH (ou 0,43 V *vs* Ag/AgCl) como relatado por Yang e colaboradores [178], no qual esse processo está relacionado à presença de Au que é um metal mais nobre do que Pd, no qual o ouro pode fornecer espécies oxigenadas (O e OH) em potenciais menos positivos, tal como foi descrito por Germain e colaboradores [179]. Esse efeito foi mais pronunciado no eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (50:50) devido ao alto teor

de Au ou à presença de óxidos (por exemplo, Au_2O_3) no qual a capacitância aumenta com o aumento de teor de Au ou com a presença de óxidos.

5.1.3 Avaliação de atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO preparados, em meio ácido

Os voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50) sintetizados, obtidos em temperatura ambiente, em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na presença de HCOOH 1 mol L^{-1} , são ilustrados na FIG. 20.

O eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (70:30) apresentou os valores mais elevados de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico em toda variação de potencial estudada em comparação com os outros eletrocatalisadores sintetizados. No entanto, os eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO (90:10) apresentaram atividades eletrocatalíticas similares em toda variação de potencial, enquanto que, o eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (50:50) apresentou menor valor de corrente da oxidação do ácido fórmico em comparação aos eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO (90:10) nos potenciais acima de 0,4 V vs ERH (FIG. 20).

A alta atividade eletrocatalítica observada para o eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (70:30) na oxidação eletroquímica do ácido fórmico pode ser causada pela mudança de via de reação, ou seja, devido ao efeito de configuração eletrônica no qual o Au doa elétrons para a banda-d de Pd [107], ou pela remoção efetiva de CO_{ads} formado por via de desidrogenação, ou seja, mecanismo bifuncional “via direta”.

FIGURA 20: Voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + HCOOH 1 mol L^{-1} , sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os electrocatalisadores Pd/C e Pt/C-15%ATO (FIG. 20), apresentaram valores de corrente da oxidação electroquímica do ácido fórmico similares, e o electrocatalisador Au/C-15%ATO apresentou-se totalmente inativo em comparação aos demais electrocatalisadores. Os elevados valores de corrente para o electrocatalisador PdAu/C-15%ATO (70:30) poderiam ser, também, associados ao efeito eletrónico devido à proximidade de átomos de Pd e Au na superfície do suporte de C-ATO.

Chiou et al. [107] também mostraram que, o electrocatalisador Au(10 wt%)/[Pd/MWCNTs (1:9)] apresentou atividade electrocatalítica superior e melhor estabilidade do que o electrocatalisador Pd/MWCNTs na oxidação electroquímica do ácido fórmico. Esses autores concluíram que, o Au melhora consideravelmente as

atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores à base de Pd levando em conta a reação eletroquímica, pois o eletrocatalisador Au(10 wt%)/[Pd/MWCNTs (1:9)] converte CO para CO₂.

Na FIG. 21 são apresentadas as curvas de corrente em relação ao tempo obtidas por cronoamperometria para a oxidação eletroquímica de ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em temperatura ambiente, num potencial de 0,5 V por 30 minutos.

FIGURA 21: Curvas de corrente *versus* tempo, para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, em um potencial de 0,5 V, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + HCOOH 1 mol L⁻¹ sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50), sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, por 30 minutos.

Os valores de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico utilizando o eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (70:30) foram superiores em relação às obtidas para os eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10) e PdAu/C-15%ATO (50:50) em concordância com os experimentos de voltametria cíclica. A modificação eletrônica de Pd pode ser as possíveis razões para a maior atividade eletrocatalítica, com a proximidade de átomo de Pd a de Au na superfície do suporte de C-ATO (mecanismo bifuncional) [180].

No processo de oxidação eletroquímica do ácido fórmico, todos os eletrocatalisadores apresentaram um decaimento de corrente pronunciado nos primeiros 2 minutos de operação no potencial de 0,5 V, provavelmente, devido à acumulação de intermediários adsorvidos, por exemplo, monóxido de carbono (CO_{ads}). Os valores de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico utilizando-se o PdAu/C-15%ATO (50:50) decaíram lentamente ao longo do tempo de operação e foi menor em comparação com o de PdAu/C-15%ATO (FIG. 21), possivelmente, devido a um recobrimento considerável dos sítios ativos de paládio pelo ouro, desfavorecendo a adsorção e a desidrogenação do ácido fórmico.

Os valores finais de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico, em 0,5 V, em temperatura ambiente, utilizando os eletrocatalisadores preparados, apresentaram a seguinte ordem: PdAu/C-15%ATO (70:30) > PdAu/C-15%ATO (90:10) > Pd/C-15%ATO > Pd/C > Pt/C-15%ATO > PdAu/C-15%ATO (50:50) > Au/C-15%ATO (FIG. 21 e 22).

FIGURA 22: Valores finais de corrente, em 0,5 V, após 30 min., para oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio ácido sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em temperatura ambiente.

A atividade eletrocatalítica de PdAu/C-15%ATO (70:30) foi 1,7 vezes maior do que a de Pd/C-15%ATO, indicando que a atividade eletrocatalítica e a estabilidade de Pd pode estar significativamente melhorada devido à copresença de Au (FIG. 22). As respostas foram normalizadas por grama de paládio, considerando que a adsorção e desidrogenação do ácido fórmico ocorreram somente em paládio ou sítios ativos de paládio em temperatura ambiente. No caso dos eletrocatalisadores sem Pd, tais como, Au/C-15%ATO e Pt/C-15%ATO, as normalizações são realizadas por gramas de Au ou de Pt, respectivamente.

5.1.4 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio alcalino

Na FIG. 23 são ilustradas as curvas de voltametria cíclica da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, em solução de KOH 6 mol L⁻¹ saturada com nitrogênio (N₂), a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

FIGURA 23: Curvas de voltametria cíclica da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, em solução de KOH 6 mol L⁻¹, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em temperatura ambiente.

Para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50), (FIG. 23) apresentaram uma região de

adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definida (na faixa de -0,8 a -0,4 V *vs* Ag/AgCl), indicando uma pequena modificação eletrônica de átomos de paládio pelos átomos vizinhos de Au [177].

Para os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (70:30) e PdAu/C-15%ATO (50:50), foi observado um alargamento na região de dupla camada elétrica (na faixa de potencial de -0,5 a 0,3 V *vs* Ag/AgCl) em comparação com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO e os demais eletrocatalisadores utilizados. Esse efeito é mais pronunciado em eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (50:50), possivelmente, devido à existência de uma maior quantidade de espécies oxigenadas adsorvidas relacionadas ao elevado teor de Au presente nesse eletrocatalisador (FIG. 23). O pico catódico, em torno de -0,4 V *vs* Ag/AgCl, é atribuído à redução de paládio ou óxidos de paládio durante varredura negativa. Durante o experimento, a solução foi saturada com nitrogênio gasoso (N₂) para remover gás de oxigênio dissolvido.

5.1.5 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO preparados, em meio alcalino

Na FIG. 24 são apresentadas as atividades da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio. Os voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) foram obtidos em solução de KOH 6 mol L⁻¹ na presença de HCOOH 1,5 mol L⁻¹ saturada com N₂, a oxidação eletroquímica do ácido fórmico começou no início do potencial de varredura em -0,8 V *vs* Ag/AgCl com um pico anódico observado em, aproximadamente, -0,18 V *vs* Ag/AgCl.

Dentre todos os eletrocatalisadores sintetizados, a densidade de corrente da oxidação do ácido fórmico usando o eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (50:50) (177,11 A g_{Me}⁻¹) foi superior em comparação com os outros eletrocatalisadores. As densidades de corrente dos eletrocatalisadores binários PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) foram, também, significativamente superiores em comparação com a de Pd/C-15%ATO, sugerindo os efeitos das ligas de Au (FIG. 24).

FIGURA 24: Voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) em solução de KOH 6 mol L⁻¹ + HCOOH 1,5 mol L⁻¹, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em temperatura ambiente.

Os valores de densidade de corrente da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores à base de Pd aumentam à medida que o teor de Au sobre Pd é aumentado em proporção (Pd:Au (90:10, 70:30 e 50:50)). Nesse caso, a função de Au pode ser atribuída ao efeito de enfraquecimento da interação de ligação entre as espécies adsorvidas (CO_{ads}) e paládio (Pd).

Os dois picos característicos dos eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO (90:10) na região catódica refletem a etapa de desidrogenação do ácido fórmico e oxidação de CO_{ads} (FIG. 24).

Na região catódica observou-se um processo de oxidação eletroquímica do ácido fórmico entre -0,25 a -0,55 V vs Ag/AgCl, no qual os aumentos de picos de corrente agudos são vistos na FIG. 24, e os seus respectivos valores são apresentados na TAB. 4.

TABELA 4: Resultados dos potenciais e densidades de corrente da oxidação do ácido fórmico, obtidos por voltametria cíclica sobre os eletrocatalisadores Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em solução de KOH 6 mol L⁻¹ na presença de HCOOH 1,5 mol L⁻¹.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Au)	Razão atômica EDX (Pd:Au)	Potencial (V vs Ag/AgCl)	Densidade de corrente (A g_{Me}⁻¹)
Pt/C-15%ATO	-----	-----	-0,41	38,34
Pd/C	-----	-----	-0,40	54,09
Pd/C-15%ATO	-----	-----	-0,33	65,54
PdAu/C-15%ATO	90:10	89:11	-0,32	70,80
PdAu/C-15%ATO	70:30	72:28	-0,29	105,89
PdAu/C-15%ATO	50:50	55:45	-0,28	177,11

Esses eletrocatalisadores apresentaram os aumentos de picos de corrente agudos em seus respectivos potenciais (TAB. 4), possivelmente, por existir algumas espécies adsorvidas que não foram oxidadas totalmente no processo de oxidação eletroquímica do ácido fórmico na região anódica do voltamograma, por consequência, ocorreu o processo de oxidação dessas espécies concomitantemente com a redução dos óxidos produzidos.

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados para observarmos estabilidades e atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, os quais são ilustrados na FIG. 25.

FIGURA 25: Curvas de corrente *versus* tempo, para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, em um potencial de -0,3 V, em solução de KOH 6 mol L⁻¹ + HCOOH 1,5 mol L⁻¹ sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, por 30 minutos.

Os valores de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico do eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (50:50) mesmo apresentando um ligeiro decaimento ao longo do tempo de operação, foram superiores em comparação com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO e os outros eletrocatalisadores sintetizados. O eletrocatalisador Au/C-15%ATO apresentou-se inativo. Os valores finais de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico, obtidos num potencial de -0,3 V, durante 30 minutos, em temperatura ambiente, utilizando os eletrocatalisadores preparados, apresentaram a seguinte ordem: PdAu/C-15%ATO (50:50) > PdAu/C-15%ATO (70:30) > PdAu/C-15%ATO (90:10) > Pd/C-15%ATO > Pd/C > Pt/C-15%ATO > Au/C-15%ATO [FIG. 25 e 26].

FIGURA 26: Valores finais de corrente, em -0,3 V, após 30 min., para oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, em temperatura ambiente.

Todos os eletrocatalisadores PdAu/C-15% $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (90:10, 70:30 e 50:50) apresentaram as atividades eletrocatalíticas superiores em relação ao eletrocatalisador Pd/C-15%ATO para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio alcalino, em concordância com os experimentos de voltametria cíclica.

5.1.6 Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio ácido

Na FIG. 27 é apresentado o desempenho eletroquímico de uma célula a combustível unitária alimentada diretamente com ácido fórmico (DFAFC) utilizando os eletrocatalisadores Pt/C, Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, como ânodo.

FIGURA 27: Curvas de polarização: (**a₁**) potencial *versus* densidade de corrente, (**a₂**) densidade de potência *versus* densidade de corrente, de uma DFAFC de 5 cm², operando a 100 °C, utilizando os electrocatalisadores anódicos Pt/C, Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) e, electrocatalisador catódico Pt/C BASF, fluxo de combustível (HCCOH 8 mol L⁻¹): 1 mL min⁻¹, vazão de gás (O₂): 500 mL min⁻¹ sob pressão absoluta de 200 kPa.

Todos os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) apresentaram potencial de circuito aberto de 803, 768 e 759 mV, respectivamente, sendo que o eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (90:10) (803 mV) foi superior em comparação com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO (786 mV). Os valores de potencial de circuito aberto dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO e Pd/C foram de 644, 702 e 831 mV, respectivamente, (FIG. 27a₁ e TAB. 5).

TABELA 5: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) utilizando-se os eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) em meio ácido.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Au)	Potencial de circuito aberto E_{ocv} (mV)	Densidade de potência Máxima ($mW\ cm^{-2}$)
Pt/C	-----	644	30,39
Pt/C-15%ATO	-----	702	35,31
Pd/C	-----	831	50,50
Pd/C-15%ATO	-----	786	56,36
PdAu/C-15%ATO	90:10	803	61,50
PdAu/C-15%ATO	70:30	768	52,45
PdAu/C-15%ATO	50:50	759	43,38

O eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (90:10) apresentou valores superiores de densidade de potência máxima da oxidação do ácido fórmico ($61,50\ mW\ cm^{-2}$ em $0,15\ A\ cm^{-2}$) em comparação com os eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO ($56,36\ mW\ cm^{-2}$ em $0,16\ A\ cm^{-2}$), PdAu/C-15%ATO (70:30) ($52,45\ mW\ cm^{-2}$ em $0,17\ A\ cm^{-2}$), PdAu/C-15%ATO (50:50) ($43,38\ mW\ cm^{-2}$ em $0,18\ A\ cm^{-2}$), como observado na FIG. 27a₂, TAB. 5 e FIG. 28.

As experiências em DFAFC unitária a 100 °C também revelaram que a adição de Au em eletrocatalisador Pd/C-15%ATO pode promover a atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica de ácido fórmico (FIG. 28).

FIGURA 28: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos electrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm², a 100 °C.

Os electrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO e Pd/C, também, foram utilizados para a comparação com electrocatalisador Pd/C-15%ATO (56,36 mW cm⁻² em 0,16 A cm⁻²) que apresenta valor superior de densidade de potência máxima em comparação com os electrocatalisadores Pt/C (30,39 mW cm⁻² em 0,14 A cm⁻²), Pt/C-15%ATO (35,31 mW cm⁻² em 0,17 A cm⁻²) e Pd/C (50,50 mW cm⁻² em 0,11 A cm⁻²), indicando que a utilização de Pd suportado em C-ATO para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico é mais apropriada (TAB. 5 e FIG. 28). A presença de ATO pode aumentar a formação de espécies oxigenadas, as quais promovem a oxidação de monóxido de carbono ou intermediário adsorvido sobre a superfície de paládio. O electrocatalisador Au/C-15%ATO foi inativo (FIG. 27a₂).

Choi et al. [181] mostraram que, uma liga de Pt-Au preparado pelo método de redução por borohidreto de sódio, utilizado como electrocatalisador no ânodo para célula DFAFC teve um alto desempenho em comparação com Pt/C e PtRu/C. Esses autores concluíram que, a

oxidação eletroquímica do ácido fórmico em um eletrocatalisador Pt-Au ocorre principalmente por meio de via direta, ou seja, sem formação significativa de CO adsorvido, enquanto que, Chiou et al. [107] têm mostrado que, o desempenho de uma célula DFAFC utilizando o eletrocatalisador PdAu/MWCNTs foi superior do que o de Pd/MWCNTs, no entanto, PdAu/MWCNTs desativa devido à formação de impurezas provenientes de ácido fórmico. Esses autores concluíram que, o desempenho do eletrocatalisador Pd-Au para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico depende fortemente do método de preparação.

A alta atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO (90:10) preparado pelo processo de redução por borohidreto de sódio pode ser atribuído à sinergia entre os constituintes dos eletrocatalisadores (Pd, Au, SnO₂ associado ao ATO), assim, a presença de ATO poderia aumentar a formação de quimissorção de espécies oxigenadas que promove a oxidação de monóxido de carbono adsorvido e/ou espécies intermediárias adsorvidas sobre a superfície de Pd. O aumento de oxidação eletroquímica do ácido fórmico em PdAu/C-15%ATO (90:10) pode ser causado pela remoção efetiva de CO_{ads} formado na via de desidrogenação (mecanismo bifuncional “via direta”), ou pelo efeito eletrônico do Au doando elétrons para a banda-d de Pd [107].

5.1.7 Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio alcalino

As curvas de polarização obtidas em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm², operando a 60 °C, utilizando os eletrocatalisadores anódicos Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAu/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio são ilustradas na FIG. 29.

Todos os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) apresentaram um valor de potencial de circuito aberto igual a, aproximadamente 1394 mV, superior em comparação com o de eletrocatalisador Pd/C-15%ATO (1360 mV). Os valores de potencial de circuito aberto dos eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO e Pd/C foram de 546, 1147 e 1376 mV, respectivamente (FIG. 29b₁ e TAB. 6).

FIGURA 29: Curvas de polarização: (**b₁**) potencial *versus* densidade de corrente, (**b₂**) densidade de potência *versus* densidade de corrente, de uma DFAFC de 5 cm², operando a 60 °C, utilizando electrocatalisadores anódicos Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50). Foram utilizadas cargas de: (1 mg_(Pd) cm⁻², 20% em massa de metal no ânodo e 1 mg_(Pt) cm⁻² (comercial), 20% em massa de metal no cátodo) com membrana *Nafion*[®] 117, fluxo de 0,5 mL min⁻¹ do combustível (HCOOH 1,5 mol L⁻¹ em KOH 6 mol L⁻¹), vazão mássica de 200 mL min⁻¹ de O₂.

Os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10) e PdAu/C-15%ATO (70:30) apresentaram valores de densidade de potência máxima da oxidação do ácido fórmico de 24,15 mW cm⁻² em 34 mA cm⁻² e 23,09 mW cm⁻² em 37 mA cm⁻², respectivamente, superiores em comparação com os outros eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO ≈ PdAu/C-15%ATO (50:50) (21,21 mW cm⁻² em 29 mA cm⁻² e 33 mA cm⁻², respectivamente) e Pd/C (19,17 mW cm⁻² em 27 mA cm⁻²), como observado na FIG. 29b₂, TAB. 6 e FIG. 30.

As experiências em DFAFC unitária a 60 °C revelaram que adição de teor de Au em eletrocatalisador Pd/C-15%ATO promoveu a atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica de ácido fórmico em meio alcalino, em concordância com os experimentos eletroquímicos.

TABELA 6: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) usando os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) em meio alcalino.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Au)	Potencial de circuito aberto E_{ocv} (mV)	Densidade de Potência máxima (mW cm⁻²)
Au/C-15%ATO	-----	546	2,22
Pt/C-15%ATO	-----	1147	15,13
Pd/C	-----	1376	19,17
Pd/C-15%ATO	-----	1360	21,21
PdAu/C-15%ATO	90:10	1394	24,15
PdAu/C-15%ATO	70:30	1394	23,09
PdAu/C-15%ATO	50:50	1394	21,21

O eletrocatalisador Pt/C-15%ATO foi usado para comparação com os eletrocatalisadores Pd/C e Pd/C-15%ATO, e apresentou uma densidade de potência máxima da oxidação do ácido fórmico de 15,13 mW cm⁻² em 31 mA cm⁻² (FIG. 29b₂ e 30), indicando que o eletrocatalisador de paládio (Pd) puro e combinação de eletrocatalisador de paládio com C-ATO para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, também, foram mais adequados do que a platina pura combinado com C-ATO.

FIGURA 30: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm², a 60 °C.

O valor de densidade de potência da oxidação do ácido fórmico sobre o electrocatalisador Au/C-15%ATO foi de 2,22 mW cm⁻² em 6 mA cm⁻² (FIG. 29b₂ e 30). Isso indica que, o electrocatalisador Au/C-15%ATO não é ideal para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, mas é viável para oxidação de CO_{ads} a CO₂, liberando a superfície de paládio para novas adsorções. Observou-se que a presença de ATO e de óxidos de ouro podem aumentar a formação de quimissorção de espécies oxigenadas que promovem a oxidação de monóxido de carbono adsorvido e/ou espécies intermediárias adsorvidas sobre a superfície de Pd em meio alcalino (FIG. 29).

Observando todas as etapas de experimentos realizados, concluiu-se que os electrocatalisadores binários PdAu/C-15%ATO com diferentes razões atômicas, apresentaram-se razoavelmente distribuídos no suporte de C-ATO utilizado, e os tamanhos das

nanopartículas dos eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, foram de 6,6 nm, 6,7 nm e 7,4 nm, respectivamente. Os estudos eletroquímicos e os experimentos em células DFAFC indicaram que, os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10) e PdAu/C-15%ATO (70:30) apresentaram desempenhos superiores para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em comparação com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO, tanto em meio ácido, quanto em meio alcalino.

Os eletrocatalisadores binários preparados revelaram que o método via redução por borohidreto de sódio é eficiente para sintetizar os eletrocatalisadores binários propostos. Dessa forma, a utilização desse método de produção dos eletrocatalisadores mostrou-se promissora, sendo assim, nos estudos dos eletrocatalisadores binários PdIr suportados em C-ATO para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em células DFAFCs, o mencionado método foi utilizado.

5.2 ESTUDO DOS ELETROCATALISADORES Pd/C, Pd/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO, PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO

5.2.1 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados

Na FIG. 31 são ilustrados os espectros dos eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio. Nos espectros obtidos pela análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) para os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, pode-se observar os picos relativos ao paládio e ao irídio.

(a) PdIr/C-15%ATO (90:10)

(b) PdIr/C-15%ATO (70:30)

(c) PdIr/C-15%ATO (50:50)

FIGURA 31: Espectros de distribuição dos elementos constituintes dos eletrocatalisadores obtidos por MEV: (a) PdIr/C-15%ATO (90:10), (b) PdIr/C-15%ATO (70:30) e (c) PdIr/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

Os resultados das razões atômicas nominais e razões atômicas obtidas por EDX para os eletrocatalisadores sintetizados são apresentados na TAB. 7.

TABELA 7: Razões atômicas nominais e razões atômicas obtidas por EDX dos eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Ir)	Razão atômica EDX (Pd:Ir)
PdIr/C-15%ATO	90:10	91:9
PdIr/C-15%ATO	70:30	75:25
PdIr/C-15%ATO	50:50	64:36

Para os eletrocatalisadores binários PdIr/C-15%ATO (90:10) e PdIr/C-15%ATO (70:30) sintetizados, as análises por EDX indicaram que as razões atômicas (Pd:Ir) obtidas foram similares às razões atômicas nominais, respeitando-se as limitações da técnica de EDX, no entanto, esse resultado revelou que o método de redução por borohidreto de sódio é eficiente para produção dos eletrocatalisadores propostos. O eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (50:50) apresentou uma razão atômica (Pd:Ir) obtida por EDX diferente da sua razão atômica nominal, possivelmente, devido à cobertura dos átomos de Pd pelos átomos de Ir ou a sobreposição das intensidades das bandas de Pd e de Ir obtidas por EDX (TAB. 7).

Na FIG. 32 são ilustrados os difratogramas de raios X de ATO e dos eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio. Todos os difratogramas dos eletrocatalisadores sintetizados, apresentaram um pico largo em, aproximadamente, $2\theta = 25^\circ$, associado ao plano (002) do suporte de carbono (*Vulcan XC72*) e quatro picos de difração em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° , associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, característica da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de Pd (JCPDF#89-4897) ou ligas de Pd (FIG. 32).

Os difratogramas de raios X, também, apresentaram picos de difração em, aproximadamente, $2\theta = 27^\circ, 34^\circ, 38^\circ, 52^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 65^\circ$ e 66° , associados aos planos (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112) e (301), respectivamente, picos

característicos de fase de óxido de estanho (SnO_2) - cassiterita, que foi associado ao ATO utilizado como suporte [54, 119].

FIGURA 32: Difrátogramas de raios X de ATO utilizado como suporte e dos eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio. @ face de carbono (C); # faces de ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$); & faces de irídio (Ir).

Para todos os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO sintetizados não foram observados picos relativos à face de irídio, no entanto, a presença de óxidos de Ir em pequenas

quantidades ou a presença de estruturas amorfas não podem ser descartadas. O eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (50:50) apresentou um deslocamento para ângulos maiores do pico associado ao plano (220) da face de Pd_{cfc} em relação ao eletrocatalisador de Pd/C-15%ATO, indicando a inserção de Ir na estrutura cristalina de Pd, esse efeito é mais nítido no pico associado ao plano (111) da face de Pd_{cfc}. Além disso, verificou-se que os picos dos cristalitos de Pd nos eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO são maiores e mais nítidos do que os de PdIr/C-15%ATO (50:50) e, conseqüentemente, o tamanho médio e cristalinidade de PdIr/C-15%ATO (50:50) são menores do que os de Pd/C-15%ATO, portanto, a presença de Ir pode impedir a agregação das nanopartículas como observado por Wang e colaboradores [31].

Os resultados de tamanhos médios de cristalitos calculados a partir de difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores sintetizados são apresentados na TAB. 8.

TABELA 8: Tamanhos médios de cristalitos dos eletrocatalisadores Pd/C, Ir/C-15%ATO, Pd/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Ir)	Razão atômica EDX (Pd:Ir)	Tamanho de cristalito (nm) (220)
Pd/C	----	----	5
Ir/C-15%ATO	----	----	18
Pd/C-15%ATO	----	----	5
PdIr/C-15%ATO	90:10	91:9	5
PdIr/C-15%ATO	70:30	75:25	9
PdIr/C-15%ATO	50:50	64:36	≤ 2

Os tamanhos médios de cristalitos dos eletrocatalisadores (TAB. 8) foram calculados pela equação de *Scherrer* [182], levando em consideração o pico (220) do plano de reflexão de *Bragg* da estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) de Pd e suas ligas e, apresentaram tamanhos de cristalitos de 2 a 18 nm.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e os histogramas das distribuições de tamanhos de nanopartículas dos eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) são apresentados na FIG. 33.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 33: Micrografias obtidas por MET e histogramas dos eletrocatalisadores: (a) PdIr/C-15% $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (90:10), (b) PdIr/C-15% $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (70:30) e (c) PdIr/C-15% $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (50:50), com distribuição de nanopartículas e tamanho médio de nanopartículas.

Para os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10) e PdIr/C-15%ATO (70:30) sintetizados, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão revelaram que, as nanopartículas foram razoavelmente dispersas no suporte de C-ATO e alguns aglomerados foram observados. O eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (50:50), também, apresentou nanopartículas bem dispersas no suporte e sem aglomeração.

Os tamanhos médios de nanopartículas dos eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, são apresentados na TAB. 9.

TABELA 9: Tamanhos médios de nanopartículas obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e seus histogramas de distribuição de nanopartículas dos eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados e, seus desvios padrão.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Ir)	Razão atômica EDX (Pd:Ir)	Tamanho de nanopartícula (nm)	Desvio padrão (nm)
PdIr/C-15%ATO	90:10	91:9	7,3	1,42
PdIr/C-15%ATO	70:30	75:25	7,6	1,14
PdIr/C-15%ATO	50:50	64:36	5,4	1,36

Os tamanhos médios de nanopartículas dos eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) foram de 7,3 nm, 7,6 nm e 5,4 nm, respectivamente, (TAB. 9). A adição de 50% de Ir ao Pd/C-15%ATO resultou em uma diminuição de tamanho médio de nanopartículas indicando que a maior concentração de Ir pode prevenir a aglomeração das nanopartículas no eletrocatalisador. Esse resultado está em conformidade com o estudo de difração de raios X. Os desvios padrão desses eletrocatalisadores: PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) sintetizados, foram de 1,42 nm, 1,14 nm e 1,36 nm, respectivamente.

Segundo Marinšek et al. [183], as atividades eletrocatalíticas de eletrocatalisadores à base de Pd dependem do tamanho de nanopartículas, forma morfológica e distribuição de tamanho de nanopartículas metálicas, no qual as nanopartículas menores de Pd aumentam as

atividades eletrocatalíticas para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico. Sobre o benefício de efeitos de tamanho de nanopartícula, foram observados que as nanopartículas de Pd na faixa de 5 - 7 nm favorecem a oxidação eletroquímica do ácido fórmico [96, 183].

5.2.2 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio ácido

Os voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) preparados pelo método de borohidreto de sódio, em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , são apresentados na FIG. 34.

Os voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico utilizando os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) apresentaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definida (0,05 - 0,4 V *vs* ERH) em comparação com os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO (90:10), (FIG. 34). As densidades de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre todos os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO na região de dupla camada elétrica (entre 0,35 e 0,6 V *vs* ERH) foram superiores do que as de Pd/C-15%ATO, esse comportamento é característico dos eletrocatalisadores binários [182].

Dentre todos os eletrocatalisadores sintetizados para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, o eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (50:50) apresentou um alargamento maior na região da dupla camada elétrica (corrente de carga e descarga) em comparação com os demais eletrocatalisadores, esse comportamento pode ser atribuído ao menor tamanho médio das nanopartículas de metais e à maior área de superfície.

FIGURA 34: Voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50), em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico usando os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) indicaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio suprimidas em comparação com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO indicando uma cobertura parcial de sítios ativos de Pd pelo Ir (FIG. 34).

Os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50), também, apresentaram os deslocamentos das posições dos picos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio em comparação com os outros eletrocatalisadores preparados, provavelmente, esse deslocamento é uma indicação da modificação eletrônica de átomos de Pd pelos átomos vizinhos de Ir [183].

Para os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO (50:50), os processos de oxidação eletroquímica do ácido fórmico que aparecem (na faixa de 0,45 a 0,8 V *vs* ERH), podem ser atribuídos à formação de camadas de irídio ou de óxidos de irídio na superfície desses eletrocatalisadores. Os picos anódicos em, aproximadamente 0,7 V *vs* ERH e os picos catódicos, em torno de 0,55 V *vs* ERH, provavelmente, são atribuídos à oxidação e redução de irídio ou óxidos de irídio durante varreduras positiva e negativa, respectivamente.

A presença de um processo de oxidação do ácido fórmico em potencial de 0,7 V *vs* ERH tem sido relatada como espécies de óxidos de irídio, de modo que Juodkakis e colaboradores [184] têm comprovado a existência de camadas de óxidos metálicos reversíveis para metais nobres, no qual esses metais podem ser oxidados anodicamente na faixa de potencial antes da evolução de O₂.

5.2.3 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO preparados, em meio ácido

Na FIG. 35 são apresentados os voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica do ácido fórmico (HCOOH 1 mol L⁻¹), em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), em temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados. O eletrocatalisador binário PdIr/C-15%5ATO (90:10) apresentou valores superiores de corrente da oxidação do ácido fórmico em toda a faixa de potencial em comparação com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO.

O eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (70:30) apresentou uma atividade eletrocatalítica superior em potencial de 0,05 a 0,45 V *vs* ERH, enquanto que, o eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (50:50) apresentou valores superiores de corrente da oxidação do ácido fórmico em comparação com os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10) e PdIr/C-15%ATO (70:30) para potenciais acima de 0,45 V *vs* ERH. A alta atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (50:50) pode ser atribuída ao menor tamanho médio de nanopartículas em comparação com os outros eletrocatalisadores sintetizados (FIG. 35).

FIGURA 35: Voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50), em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + HCOOH 1 mol L^{-1} , sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em temperatura ambiente.

A introdução de teor de Ir no eletrocatalisador de Pd leva a um aumento da atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores binários (PdIr) comparado com o eletrocatalisador de Pd puro. Esse efeito pode, também, ser explicado pela ativação de interface de moléculas de água em potenciais menos positivos do que no eletrocatalisador de Pd puro devido à presença de sítios interfaciais para a adsorção de OH_{ads} . A presença de espécies OH_{ads} é necessária para a oxidação completa de intermediários adsorvidos (CO_{ads}) [182].

A oxidação eletroquímica do ácido fórmico em eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO, pode também ocorrer pela via direta, no qual o ácido fórmico é diretamente oxidado a CO₂.

Wang et al. [101] mostraram que, as atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores PdIr/C (70:30) e PdIr/C (50:50) para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico foram superiores em comparação aos eletrocatalisadores sintetizados.

As curvas obtidas por cronoamperometria (corrente *versus* tempo) para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50), em temperatura ambiente, em um potencial de 0,5 V, durante 30 minutos, são apresentadas na FIG. 36.

FIGURA 36: Curvas de corrente *versus* tempo, para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em potencial de 0,5 V, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + HCOOH 1 mol L⁻¹, sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50), sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, por 30 minutos.

Todos os eletrocatalisadores sintetizados apresentaram um decaimento de corrente da oxidação do ácido fórmico pronunciada nos primeiros 2 minutos devido à acumulação de intermediários adsorvidos. Os valores de corrente dos eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10) e PdIr/C-15%ATO (50:50) apresentaram um decaimento lento de corrente ao longo de tempo de operação, enquanto que, o eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (70:30) apresentou um declínio acentuado (FIG. 36), possivelmente, devido a um recobrimento considerável dos sítios ativos de paládio pelo íridio, desfavorecendo a adsorção e a desidrogenação do ácido fórmico.

Os valores de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico, em potencial de 0,5 V, em temperatura ambiente, utilizando os eletrocatalisadores preparados, apresentaram a seguinte ordem: PdIr/C-15%ATO (90:10) $\approx$ PdIr/C-15%ATO (50:50) > Pd/C-15%ATO > PdIr/C-15%ATO (70:30) > Pd/C > Pt/C-15%ATO > Ir/C-15%ATO, (FIG. 36 e 37).

FIGURA 37: Valores finais de corrente, em 0,5 V, após 30 min., para oxidação do ácido fórmico em meio ácido sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15% $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em temperatura ambiente.

As atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10) e PdIr/C-15%ATO (50:50) foram superiores do que a de Pd/C-15%ATO, esse fato pode ser visto nitidamente no gráfico de barras (FIG. 37), indicando que a atividade eletrocatalítica e estabilidade de Pd podem ser melhoradas devido à copresença de Ir. A modificação eletrônica de Pd poderia ser uma das possíveis razões para o aumento da atividade eletrocatalítica, com a proximidade de átomos de Pd e de Ir na superfície do suporte de C-ATO (mecanismo bifuncional).

5.2.4 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio alcalino

Na FIG. 38 são apresentadas as curvas de voltametria cíclica para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, obtidas sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, em solução de KOH 6 mol L⁻¹ saturada com nitrogênio, em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Os eletrocatalisadores binários PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) apresentaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definida (na faixa de -0,8 a -0,3 V *vs* Ag/AgCl) em comparação com os outros eletrocatalisadores preparados.

Para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) sintetizados, foram observados um alargamento na região de dupla camada elétrica (na faixa de potencial de -0,35 a 0,3 V *vs* Ag/AgCl) em comparação ao eletrocatalisador Pd/C-15%ATO e os demais eletrocatalisadores utilizados. Esse efeito, também, é mais pronunciado em eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (50:50), provavelmente, devido à existência de uma maior quantidade de espécies oxigenadas adsorvidas relacionadas ao elevado teor de Ir presente nesse eletrocatalisador (FIG. 38).

FIGURA 38: Curvas de voltametria cíclica da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, em solução de KOH 6 mol L⁻¹, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em temperatura ambiente.

Os picos catódicos dos eletrocatalisadores binários (FIG. 38) foram em torno de: PdIr/C-15%ATO (90:10) (-0,45 V vs Ag/AgCl), PdIr/C-15%ATO (70:30) (-0,5 V vs Ag/AgCl) e PdIr/C-15%ATO (50:50) (-0,55 V vs Ag/AgCl), no qual esses picos são atribuídos à redução de paládio ou óxidos de paládio durante varredura negativa. Todos os eletrocatalisadores binários utilizados para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico apresentaram os picos de redução catódica do paládio ou óxidos de paládio em potenciais mais negativos em relação aos eletrocatalisadores Pd/C e Pd/C-15%ATO (-0,43 V vs Ag/AgCl). Durante o experimento, a solução de KOH 6 mol L⁻¹ (branco) foi saturada com nitrogênio gasoso (N₂) para remover gás de oxigênio dissolvido.

5.2.5 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO preparados, em meio alcalino

As atividades eletrocatalíticas de oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio são observadas na FIG. 39. Os voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico utilizando os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50), foram obtidos em solução de KOH 6 mol L⁻¹ na presença de HCOOH 1,5 mol L⁻¹ saturado com N₂.

FIGURA 39: Voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50), em solução de KOH 6 mol L⁻¹ + HCOOH 1,5 mol L⁻¹, em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

A oxidação eletroquímica do ácido fórmico foi iniciada no potencial de varredura de -0,8 V vs Ag/AgCl com um pico anódico observado em, aproximadamente,

-0,3 V *vs* Ag/AgCl para o eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (50:50) e, em aproximadamente -0,2 V *vs* Ag/AgCl para os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10) e -0,25 V *vs* Ag/AgCl para o eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (70:30).

Na região catódica observou-se um processo de oxidação do ácido fórmico entre -0,27 a -0,65 V *vs* Ag/AgCl, no qual ocorre aumentos de picos de corrente agudos são vistos na FIG. 39, e os seus respectivos valores são apresentados na TAB. 10.

TABELA 10: Resultados dos potenciais e densidades de corrente da oxidação do ácido fórmico, obtidos por voltametria cíclica sobre os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em solução de KOH 6 mol L⁻¹ na presença de HCOOH 1,5 mol L⁻¹.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Ir)	Razão atômica EDX (Pd:Ir)	Potencial (V <i>vs</i> Ag/AgCl)	Densidade de corrente (A g _{Me} ⁻¹)
Pt/C-15%ATO	-----	-----	-0,41	38,34
Pd/C	-----	-----	-0,40	54,09
Pd/C-15%ATO	-----	-----	-0,33	65,54
PdIr/C-15%ATO	90:10	91:9	-0,35	75,49
PdIr/C-15%ATO	70:30	75:25	-0,35	84,52
PdIr/C-15%ATO	50:50	64:36	-0,39	111,62

Esses eletrocatalisadores apresentaram os aumentos de picos de corrente agudos em seus respectivos potenciais (TAB. 10), possivelmente, por existir algumas espécies adsorvidas que não foram oxidadas totalmente no processo de oxidação do ácido fórmico na região anódica dos voltamogramas, portanto, na região catódica ocorreu o processo de oxidação dessas espécies e a redução dos seus óxidos produzidos.

Dentre todos os eletrocatalisadores preparados, a densidade de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico usando o eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (50:50) (122 A) foi superior em comparação aos demais eletrocatalisadores. As densidades de corrente da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) foram, significativamente, superiores em comparação com a de Pd/C-15%ATO, sugerindo efeitos de promoção das ligas de Ir (FIG. 39).

Os valores de densidades de corrente da oxidação do ácido fórmico utilizando os eletrocatalisadores à base de Pd, também, aumentam à medida que o teor de Ir sobre Pd é aumentado em proporção (Pd:Ir (90:10, 70:30 e 50:50)), TAB. 10. Portanto, a presença de Ir pode auxiliar no enfraquecimento da ligação entre as espécies adsorvidas e os sítios catalíticos de Pd.

Na FIG. 40 são ilustrados os experimentos de cronoamperometria que foram realizados com a finalidade de observarmos as estabilidades e as atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

FIGURA 40: Curvas de corrente *versus* tempo, para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em um potencial de -0,3 V, em solução de KOH 6 mol L⁻¹ + HCOOH 1,5 mol L⁻¹ sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, por 30 minutos.

Para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio alcalino, todos os eletrocatalisadores binários PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) apresentaram atividades eletrocatalíticas superiores em relação ao eletrocatalisador Pd/C-15%ATO, em concordância com os experimentos de voltametria cíclica. Os valores de corrente da oxidação do ácido fórmico sobre PdIr/C-15%ATO (50:50) decaíram lentamente durante todo o tempo do processo de operação (FIG. 40).

O eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (70:30) apresentou os valores finais de corrente da oxidação do ácido fórmico superiores em relação aos demais eletrocatalisadores utilizados (FIG 41).

FIGURA 41: Valores finais de corrente, em -0,3 V, após 30 min., para oxidação do ácido fórmico em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) sintetizados, em temperatura ambiente.

Os valores de corrente da oxidação do ácido fórmico sobre o eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (50:50) mesmo apresentando um decaimento ao longo do tempo de

operação, foram superiores em comparação com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO, (FIG 40 e 41). No entanto, todos os eletrocatalisadores binários apresentaram os valores finais de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico superiores em relação aos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO e Pt/C-15%ATO. O eletrocatalisador Ir/C-15%ATO foi inativo.

Os valores finais de corrente da oxidação do ácido fórmico, num potencial de -0,3 V, durante 30 minutos, em temperatura ambiente, utilizando-se os eletrocatalisadores preparados, apresentaram a seguinte ordem: PdIr/C-15%ATO (70:30) > PdIr/C-15%ATO (90:10) $\approx$ PdIr/C-15%ATO (50:50) > Pd/C-15%ATO > Pd/C > Pt/C-15%ATO > Ir/C-15%ATO (FIG. 40 e 41).

5.2.6 Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio ácido

As curvas de polarização e de densidades de potência da oxidação do ácido fórmico obtidas em célula a combustível unitária alimentada diretamente com ácido fórmico (DFAFC), operando a 100 °C, utilizando os eletrocatalisadores Pt/C, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, como ânodo e Pt/C BASF como cátodo são apresentadas na FIG. 42.

Os potenciais de circuito aberto dos eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10) $\approx$ Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) sintetizados, foram de 786, 809 e 684 mV, respectivamente. Os valores de potencial de circuito aberto dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO e Pd/C foram de 644, 702 e 831 mV, respectivamente (FIG. 42c₁ e TAB. 11).

FIGURA 42: Curvas de polarização: (c₁) potencial *versus* densidade de corrente, (c₂) densidade de potência *versus* densidade de corrente, de uma DFAFC de 5 cm², operando a 100 °C, utilizando os eletrocatalisadores anódicos: Pt/C, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10), PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) e, eletrocatalisador catódico: Pt/C BASF, fluxo de combustível (HCCOH 8 mol L⁻¹): 1 mL min⁻¹ e vazão de gás (O₂): 500 mL min⁻¹ sob pressão absoluta de 200 kPa.

O eletrocatalisador Pd/C-15%ATO apresentou valor superior de densidade de potência máxima da oxidação do ácido fórmico ($56,36 \text{ mW cm}^{-2}$ em $0,16 \text{ A cm}^{-2}$) em comparação com os de eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10) ($49,34 \text{ mW cm}^{-2}$ em $0,12 \text{ A cm}^{-2}$), PdIr/C-15%ATO (70:30) ($43,25 \text{ mW cm}^{-2}$ em $0,11 \text{ A cm}^{-2}$) e PdIr/C-15%ATO (50:50) ($39,29 \text{ mW cm}^{-2}$ em $0,17 \text{ A cm}^{-2}$), observados na FIG. 42c₂, TAB. 11 e FIG. 43.

TABELA 11: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) utilizando os eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) em meio ácido.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Au)	Potencial de circuito aberto E_{ocv} (mV)	Densidade de Potência máxima (mW cm^{-2})
Pt/C	-----	644	30,39
Pt/C-15%ATO	-----	702	35,31
Pd/C	-----	831	50,50
Pd/C-15%ATO	-----	786	56,36
PdIr/C-15%ATO	90:10	786	49,34
PdIr/C-15%ATO	70:30	809	43,25
PdIr/C-15%ATO	50:50	684	39,29

As experiências em DFAFC unitária a 100°C , também revelaram que a adição de Ir em eletrocatalisador Pd/C-15%ATO não promoveu a atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio ácido (FIG. 43).

FIGURA 43: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos electrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm², a 100 °C.

Os electrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO e Pd/C, também, foram utilizados para a comparação com electrocatalisador Pd/C-15%ATO (56,36 mW cm⁻² em 0,16 A cm⁻²) que apresentou valor superior de densidade de potência máxima em comparação com os electrocatalisadores Pt/C (30,39 mW cm⁻² em 0,14 A cm⁻²), Pt/C-15%ATO (35,31 mW cm⁻² em 0,17 A cm⁻²) e Pd/C (50,50 mW cm⁻² em 0,11 A cm⁻²), respectivamente, indicando que a utilização de Pd e C-ATO para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico é mais apropriada (FIG. 42c₂ e 43). O electrocatalisador Ir/C-15%ATO foi inativo (FIG. 42c₂).

Kim et al. [185] mostraram que, um electrocatalisador binário (bimetálico) Pd-Ir com uma quantidade excessiva de Ir, tais como PdIr/C (70:30) e PdIr/C (50:50), diminui o desempenho da densidade de potência em comparação com o de electrocatalisador Pd/C.

5.2.7 Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio alcalino

Na FIG. 44 são ilustradas as curvas de polarização e de densidades de potência da oxidação do ácido fórmico obtidas em uma DFAFC de 5 cm², operando a 60 °C, utilizando os eletrocatalisadores anódicos Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

A partir de FIG. 44, foi possível observar que, os potenciais de circuito aberto de uma célula a combustível para todos os eletrocatalisadores sintetizados foram de: Ir/C-15%ATO (425 mV), Pt/C-15%ATO (1147 mV), Pd/C (1376 mV), Pd/C-15%ATO (1360 mV), PdIr/C-15%ATO (90:10) (1298 mV) e PdIr/C-15%ATO (70:30) $\approx$ PdIr/C-15%ATO (50:50) (1196 mV), respectivamente, (FIG. 44d₁ e TAB. 12).

O eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (90:10) apresentou valor de densidade de potência máxima da oxidação do ácido fórmico de 29,16 mW cm⁻² em 51 mA cm⁻², superior em comparação com os outros eletrocatalisadores, PdIr/C-15%ATO (70:30) (22,18 mW cm⁻² em 41 mA cm⁻²), Pd/C-15%ATO ((21,21 mW cm⁻² em 29 mA cm⁻²), Pd/C (19,17 mW cm⁻² em 27 mA cm⁻²) e PdIr/C-15%ATO (50:50) (18,13 mW cm⁻² em 34 mA cm⁻²), respectivamente, (FIG. 44d₂, TAB. 12 e FIG. 45).

FIGURA 44: Curvas de polarização: (**d₁**) potencial *versus* densidade de corrente, (**d₂**) densidade de potência *versus* densidade de corrente, de uma DFAFC de 5 cm², operando a 60 °C, utilizando os eletrocatalisadores anódicos Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50). Foram utilizadas cargas de: (1 mg_(Pd) cm⁻², 20% em massa de metal no ânodo e 1 mg_(Pt) cm⁻² (comercial), 20% em massa de metal no cátodo) com membrana Nafion[®] 117, fluxo de 0,5 mL min⁻¹ do combustível (HCOOH 1,5 mol L⁻¹ em KOH 6 mol L⁻¹), vazão mássica de 200 mL min⁻¹ de O₂.

Considerando os resultados obtidos, as experiências em DFAFC unitária a 60 °C, também, revelaram que a adição de teor de Ir em eletrocatalisador Pd/C-15%ATO promoveu a atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio alcalino, em concordância com os experimentos eletroquímicos.

TABELA 12: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) utilizando-se os eletrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) em meio alcalino.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Ir)	Potencial de circuito aberto E_{ocv} (mV)	Densidade de potência máxima ($mW\ cm^{-2}$)
Ir/C-15%ATO	-----	425	1,12
Pt/C-15%ATO	-----	1147	15,13
Pd/C	-----	1376	19,17
Pd/C-15%ATO	-----	1360	21,21
PdIr/C-15%ATO	90:10	1298	29,16
PdIr/C-15%ATO	70:30	1196	22,18
PdIr/C-15%ATO	50:50	1196	18,13

O eletrocatalisador Pt/C-15%ATO, também, foi utilizado para comparação com os eletrocatalisadores Pd/C e Pd/C-15%ATO, e apresentou um valor de densidade de potência máxima da oxidação do ácido fórmico de 15,13 $mW\ cm^{-2}$ em 31 $mA\ cm^{-2}$, (FIG. 44d₂ e 45). Esses resultados indicaram que o eletrocatalisador de paládio (Pd) puro e a combinação de eletrocatalisador de paládio com C-ATO para oxidação eletroquímica de ácido fórmico foram mais adequados do que a platina pura combinada com C-ATO. O valor de densidade de potência da oxidação do ácido fórmico sobre o eletrocatalisador Ir/C-15%ATO foi de 1,12 $mW\ cm^{-2}$ em 4 $mA\ cm^{-2}$ (FIG. 44d₂ e TAB. 12). Esse comportamento mostra que o eletrocatalisador Ir/C-15%ATO não é ideal para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, (FIG. 44 e 45).

FIGURA 45: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos electrocatalisadores Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm², a 60 °C.

Neto et al. [46] explicaram que, o melhor resultado obtido utilizando a composição binária PdIr/C comparado com os de Pd/C e Ir/C poderia estar associado ao efeito eletrônico gerado entre o Pd e o Ir. O efeito eletrônico poderia estar associado com o efeito gerado entre dois metais em contato estreito (liga), uma vez que, após o contato de dois metais de diferentes funções, a carga seria transportada de um metal para outro até que o nível Fermi de elétrons seja equilibrado na interface [46, 169, 186]. Segundo esses autores, as mudanças no estado eletrônico de Pd quando ligado com o Ir pode causar enfraquecimento da força de ligação de metal-CO_{ads} levando a uma diminuição do envenenamento na superfície do electrocatalisador.

De Souza et al. [187], investigaram o mecanismo bifuncional para oxidação eletroquímica do etanol sobre o electrocatalisador PtSnCe/C. Para esses autores, esse mecanismo pode ser explicado pela ativação das moléculas interfaciais de água com menores potenciais. Essa discussão poderia ser empregada para PdIr, ou seja, a adsorção de OH⁻

ocorreriam, preferencialmente, nos sítios de Ir, facilitando a oxidação dos intermediários adsorvidos na superfície do Pd. A presença de espécies OH^- em grande quantidade é necessária para a oxidação completa das espécies intermediárias adsorvidas, tal como CO_{ads} [187].

Concluindo, no estudo da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores binários PdIr/C-15%ATO em meios ácido e alcalino, os voltamogramas cíclicos e cronoamperogramas indicaram que os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) apresentaram atividades eletrocatalíticas superiores em comparação ao eletrocatalisador Pd/C-15%ATO), revelando a eficiência do processo de redução via borohidreto de sódio. As altas atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (70:30) e PdIr/C-15%ATO (50:50) podem ser explicadas pela maior quantidade de óxidos produzidos na superfície dos eletrocatalisadores (mecanismo bifuncional).

Nos experimentos em células DFAFCs, em meio ácido, todos os eletrocatalisadores binários PdIr/C-15%ATO sintetizados, para a oxidação do ácido fórmico, apresentaram desempenhos inferiores em relação ao eletrocatalisador Pd/C-15%ATO. No meio alcalino, os eletrocatalisadores PdIr/C-15%ATO (90:10) e PdIr/C-15%ATO (70:30), apresentaram desempenhos superiores em comparação com os demais eletrocatalisadores.

Os resultados obtidos para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meios ácido e alcalino, indicaram que, novas formulações ainda precisariam ser desenvolvidas para a obtenção de eletrocatalisadores ternários mais ativos que os binários tomando como base PdAu. A adição de irídio (Ir) como um terceiro metal ao sistema PdAu parece ser uma proposta bastante interessante para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, visto que a presença de Ir em menor quantidade tem indicado um aumento na atividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores de Pd para o estudo da oxidação eletroquímica do ácido fórmico [188].

5.3 ESTUDO DOS ELETROCATALISADORES Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO, PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO

5.3.1 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) sintetizados

Os espectros dos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio são ilustrados na FIG. 46. As imagens obtidas por MEV indicaram que os elementos constituintes dos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO sintetizados, estão bem distribuídos no suporte de C-ATO e de forma homogênea. Nos espectros obtidos pela análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) para os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) sintetizados, pode-se observar os picos relativos ao paládio, ao ouro e ao irídio.

(a) PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5)

(b) PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10)

(c) PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5)

● Pd; ● Au; ● Ir

FIGURA 46: Micrografias obtidas por MEV e os seus espectros de distribuição dos elementos constituintes dos eletrocatalisadores: (a) PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5), (b) PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e (c) PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

Os resultados das razões atômicas nominais e razões atômicas obtidas por EDX para os eletrocatalisadores sintetizados são apresentados na TAB. 13.

TABELA 13: Razões atômica nominais e razões atômicas obtidas por EDX dos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5), PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Au:Ir)	Razão atômica EDX (Pd:Au:Ir)
PdAuIr/C-15%ATO	90:5:5	94:3:3
PdAuIr/C-15%ATO	70:20:10	68:25:7
PdAuIr/C-15%ATO	50:45:5	59:38:3

Para os eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C-15%ATO sintetizados, as análises por EDX indicaram que as razões atômicas (Pd:Au:Ir) obtidas foram similares às razões atômicas nominais, respeitando-se as limitações da técnica de EDX (TAB. 13). Esses resultados revelaram que o método de redução por borohidreto de sódio foi eficiente para produção dos eletrocatalisadores propostos.

Na FIG. 47 são ilustrados os difratogramas de raios X de ATO utilizado como suporte e dos eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5). Todos os eletrocatalisadores sintetizados apresentaram um pico largo centrado em, aproximadamente, $2\theta = 25^\circ$, associado ao plano (002) do material suporte de carbono (*Vulcan XC72*) e quatro picos de difração em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° , associados, respectivamente, aos planos (111), (200), (220) e (311), característica de estrutura cúbica de face centrada (cfc) de paládio ou ligas de paládio [175]. Para todos os eletrocatalisadores foram observados picos de difração em, aproximadamente, $2\theta = 27^\circ$, 34° , 38° , 52° , 55° , 62° , 65° e 66° , associados, respectivamente, aos planos (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112) e (301), picos característicos de fase de óxido de estanho (SnO_2) - cassiterita, que foi associado ao ATO utilizado como suporte [54, 119].

FIGURA 47: Difratomogramas de raios X de ATO utilizado como suporte e dos eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio. @ face de Carbono (C); # faces de ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$).

Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5), apresentaram um deslocamento para ângulos menores do pico associado ao plano (220) de estrutura cúbica da face centrada de Pd_{fcc} com o aumento de teor de ouro (Au) comparados aos dos eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO e Pd/C, indicando a inserção do teor de Au na estrutura cristalina de paládio e a formação de liga entre Pd, Au e Ir

(FIG. 47). Esse efeito é mais nítido no pico de difração associado ao plano (200) de estrutura cúbica da face centrada de Pd. Os resultados de tamanhos médios de cristalitos calculados a partir de difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores sintetizados são apresentados na TAB. 14.

TABELA 14: Tamanhos médios de cristalitos dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pd/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal Pd: Au: Ir)	Razão atômica EDX (Pd: Au: Ir)	Tamanho de cristalito (nm) (220)
Pd/C	-----	-----	5
Au/C-15%ATO	-----	-----	16
Ir/C-15%ATO	-----	-----	18
Pd/C-15%ATO	-----	-----	5
PdAuIr/C-15%ATO	90:5:5	94:3:3	6
PdAuIr/C-15%ATO	70:20:10	68:25:7	6
PdAuIr/C-15%ATO	50:45:5	59:38:3	≤ 2

Os tamanhos médios de cristalitos dos eletrocatalisadores (TAB. 14), foram calculados pela equação de *Scherrer* [182], levando em consideração o pico (220) do plano de reflexão de *Bragg* da estrutura cristalina cúbica de face centra (cfc) de Pd e suas ligas. O eletrocatalisador PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) apresentou tamanho médio de cristalitos menor que 2 nm, possivelmente, as espécies de óxido de ouro (Au_2O_3) ou de óxido de irídio (Ir_2O_3) estão presentes na forma amorfa em sua composição, e os demais eletrocatalisadores apresentaram tamanhos de cristalitos de 5 a 18 nm.

Na FIG. 48 são ilustrados as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e histogramas de distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5).

(a)

(b)

(c)

FIGURA 48: Micrografias obtidas por MET e seus histogramas de distribuição das partículas dos eletrocatalisadores: (a) PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5), (b) PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e (c) PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

Para todos os eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C-15%ATO sintetizados, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão indicaram que as nanopartículas foram razoavelmente dispersas no suporte de C-ATO e alguns aglomerados foram observados. Também, foi observado uma distribuição monomodal e tamanho de nanopartículas relativamente grande. Na TAB. 15 são apresentados os valores de tamanho de nanopartículas obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e seus histogramas de distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores sintetizados e, seus desvios padrão.

TABELA 15: Tamanhos médios de nanopartículas obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e seus histogramas de distribuição das nanopartículas dos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio e, seus desvios padrão.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd: Au: Ir)	Razão atômica (EDX) (Pd: Au: Ir)	Tamanho de nanopartícula (nm)	Desvio padrão (nm)
PdAuIr/C-15%ATO	90:5:5	94:3:3	7,4	1,4
PdAuIr/C-15%ATO	70:20:10	68:25:7	8,3	1,8
PdAuIr/C-15%ATO	50:45:5	59:38:3	8,5	1,6

Os tamanhos médios de nanopartículas dos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) foram de 7,4 nm, 8,3 nm e 8,5 nm, respectivamente. Esses resultados indicaram que o aumento do teor de Au em eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO resulta em um aumento do tamanho médio de nanopartículas que está em concordância com a observação de Brandalise e colaboradores [166] que, aparentemente, observaram um aumento proporcional do tamanho médio de nanopartículas com o aumento do teor de Au em eletrocatalisadores PdAuIr/C, mostrando que Pd cresce epitaxialmente na superfície da semente do Au em vez de formar um novo núcleo [166, 176]. Os desvios padrão dos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) sintetizados, foram de 1,4 nm, 1,8 nm e 1,6 nm, respectivamente (TAB 15).

5.3.2 Caracterização eletroquímica dos electrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio ácido

Na FIG. 49 são apresentados os voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

FIGURA 49: Voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, obtidos em temperatura ambiente, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) sintetizados, utilizados no processo de oxidação do ácido fórmico, apresentaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio bem definida (com picos na faixa de 0,05 a 0,4 V vs ERH) que é característica

desses eletrocatalisadores em meio ácido. Os eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C-15%ATO apresentaram um deslocamento das posições dos picos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio para potenciais menos positivos em comparação ao eletrocatalisador Pd/C-15%ATO, indicando uma pequena modificação eletrônica de átomos de paládio pelos átomos vizinhos de Au e de Ir [177].

No processo de oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) foi observado um alargamento na região de dupla camada elétrica (na faixa de potencial de 0,3 a 0,65 V vs ERH) em comparação com os outros eletrocatalisadores preparados.

O aumento da região da dupla camada elétrica, também, pode ser explicado pela presença de Au ou de Ir que fornecem espécies oxigenadas (OH ou O) em potenciais menos positivos [179]. No entanto, esse efeito é mais nítido em eletrocatalisador PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5), provavelmente, devido à existência de uma maior quantidade de espécies oxigenadas, relacionadas ao teor de Au ou de Ir presentes nesse eletrocatalisador, esse comportamento pode favorecer o processo de mecanismo bifuncional ou efeito eletrônico (FIG. 49). Para o eletrocatalisador Ir/C-15%ATO, o processo de oxidação do ácido fórmico que aparece na região anódica (na faixa de 0,55 a 0,8 V vs ERH), pode ser atribuído à formação de camada de irídio ou camada de óxidos de irídio na superfície desse eletrocatalisador.

5.3.3 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO preparados, em meio ácido

Os voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO realizados em temperatura ambiente, na presença de HCOOH 1 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ são apresentados na FIG. 50. No processo de oxidação do ácido fórmico, todos os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) sintetizados, apresentaram valores elevados de corrente em toda a faixa de potencial quando comparado ao eletrocatalisador Pd/C-15%ATO. O eletrocatalisador

PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) apresentou atividade eletrocatalítica superior em comparação com os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) e PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) em toda a variação de potencial (FIG. 50).

FIGURA 50: Voltamogramas cíclicos da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio obtidos em temperatura ambiente, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + HCOOH 1 mol L^{-1} , sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os eletrocatalisadores Pd/C e Pt/C-15%ATO apresentaram valores de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico similares, e o eletrocatalisador Au/C-15%ATO apresentou-se totalmente inativo em relação aos demais eletrocatalisadores. Os elevados valores de corrente da oxidação do ácido fórmico (HCOOH) para os eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C-15%ATO poderiam ser associados ao efeito eletrônico devido à proximidade entre os átomos de Pd, Au e Ir na superfície do suporte de C-ATO. A oxidação

eletroquímica do ácido fórmico em electrocatalisadores ternários (PdAuIr/C-15%ATO) pode, também, ter ocorrido por via directa em que o ácido fórmico é oxidado directamente ao CO_2 . É sabido que Au, Ir e ATO reagem com H_2O e fornecem espécies (OH) para oxidar os intermediários (CO_{ads}) formados na oxidação electroquímica do ácido fórmico nos sítios ativos do Pd e, consequentemente, facilita desidrogenação do ácido fórmico (FIG. 50) [169].

As curvas obtidas por cronoamperometria para a oxidação electroquímica do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em temperatura ambiente, num potencial de 0,5 V, por 30 minutos, são ilustradas na FIG. 51.

FIGURA 51: Curvas de corrente *versus* tempo, para a oxidação electroquímica do ácido fórmico em um potencial de 0,5 V, em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + HCOOH 1 mol L^{-1} , sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5), sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , durante 30 minutos.

Pode ser visto em todas as curvas de corrente *vs* tempo, uma queda de corrente inicial da oxidação do ácido fórmico nos primeiros minutos seguida por um decaimento lento, provavelmente, devido à acumulação de intermediários adsorvidos. Todos os eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C-15%ATO apresentaram atividades eletrocatalíticas superiores do que a do eletrocatalisador Pd/C-15%ATO e em relação aos demais eletrocatalisadores, confirmando que atividade eletrocatalítica e estabilidade podem ser melhoradas devido à copresença de Au e de Ir. Os valores de corrente da oxidação do ácido fórmico utilizando o eletrocatalisador PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5), mesmo apresentando um decaimento lento ao longo de tempo, foram superiores em comparação aos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) e PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10), em concordância com os resultados dos experimentos de voltametria cíclica (FIG. 51 e 52).

FIGURA 52: Valores finais de corrente, em 0,5 V, após 30 min., para oxidação do ácido fórmico em meio ácido sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em temperatura ambiente.

Os valores finais de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico num potencial de 0,5 V, em temperatura ambiente, utilizando os eletrocatalizadores propostos, apresentaram a seguinte ordem: PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) > PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) > PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) > Pd/C-15%ATO > Pd/C > Pt/C-15%ATO > Ir/C-15%ATO > Au/C-15%ATO (FIG. 51 e 52).

A modificação eletrônica de Pd pode ser a possível razão para alta atividade eletrocatalítica, como a proximidade entre os átomos de Au e Pd ou de Ir e Pd na superfície de suporte de C-ATO. No entanto, as altas atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C-15%ATO poderiam também ser atribuídas ao sinergismo entre os constituintes desses eletrocatalisadores.

5.3.4 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para oxidação do ácido fórmico em meio alcalino

Na FIG. 53 são ilustradas as curvas de voltametria cíclica da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO, em solução de KOH 6 mol L⁻¹ saturada com nitrogênio, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados, apresentaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definida (na faixa de -0,8 a -0,4 V vs Ag/AgCl), indicando uma pequena modificação eletrônica de átomos de paládio pelos átomos vizinhos de Au e de Ir [177].

Para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico utilizando os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5), foi observado um alargamento na região de dupla camada elétrica (na faixa de potencial de -0,5 a 0,3 V vs Ag/AgCl) em comparação com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO e os outros eletrocatalisadores preparados. No entanto, esse efeito é mais pronunciado no eletrocatalisador PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5), possivelmente, devido à existência de uma maior quantidade de espécies oxigenadas adsorvidas (OH_{ads}) relacionadas ao elevado teor de Au presente nesse eletrocatalisador (FIG. 53).

FIGURA 53: Curvas de voltametria cíclica da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Au/C-15% ATO, Ir/C-15% ATO, Pt/C-15% ATO, Pd/C, Pd/C-15% ATO, PdAuIr/C-15% ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5), em solução de KOH 6 mol L⁻¹, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em temperatura ambiente.

O pico catódico, em torno de -0,45 V vs Ag/AgCl, é atribuído à redução de paládio ou óxidos de paládio durante varredura negativa. Em geral, os eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C-15% ATO, também, apresentaram um alargamento na região de dupla camada elétrica (na faixa de -0,4 a 0,0 V vs Ag/AgCl) em comparação com o eletrocatalisador Pd/C-15% ATO, esse aumento de valores de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores ternários pode ser atribuído à formação de espécies oxigenadas (FIG. 53). Durante o experimento, a solução foi saturada com nitrogênio gasoso (N₂) para remover gás de oxigênio dissolvido.

5.3.5 Avaliação da atividade electrocatalítica para oxidação electroquímica do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO preparados, em meio alcalino

Na FIG. 54 são apresentadas as atividades electrocatalíticas da oxidação electroquímica do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio.

FIGURA 54: Curvas de voltametria cíclica da oxidação do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5), em solução de KOH 6 mol L⁻¹ + HCOOH 1,5 mol L⁻¹, sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em temperatura ambiente.

As voltametrias cíclicas da oxidação electroquímica do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5), em solução de KOH 6 mol L⁻¹ + HCOOH 1,5 mol L⁻¹ saturada com N₂, indicaram que a oxidação electroquímica do ácido

fórmico foi iniciada no potencial de varredura de -0,8 V *vs* Ag/AgCl com um pico anódico observado em, aproximadamente, -0,2 V *vs* Ag/AgCl.

Na região catódica observou-se um processo de oxidação do ácido fórmico entre -0,20 a -0,55 V *vs* Ag/AgCl, no qual se pode ver aumentos dos picos de corrente agudos (FIG. 54), e os seus respectivos valores são apresentados na TAB. 16.

TABELA 16: Resultados dos potenciais e densidades de corrente da oxidação do ácido fórmico, obtidos por voltametria cíclica sobre os eletrocatalisadores Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, em solução de KOH 6 mol L⁻¹ na presença de HCOOH 1,5 mol L⁻¹.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd:Au:Ir)	Razão atômica EDX (Pd:Au:Ir)	Potencial (V <i>vs</i> Ag/AgCl)	Densidade de corrente (A g _{Me} ⁻¹)
Pt/C-15%ATO	----	----	-0,41	38,34
Pd/C	----	----	-0,40	54,09
Pd/C-15%ATO	----	----	-0,33	65,54
PdAuIr/C-15%ATO	90:5:5	94:3:3	-0,33	75,03
PdAuIr/C-15%ATO	70:20:10	68:25:7	-0,31	108,50
PdAuIr/C-15%ATO	50:45:5	59:38:3	-0,30	142,45

Esses aumentos de picos de corrente agudos (FIG. 54) ocorreram, possivelmente, por existir algumas espécies intermediárias adsorvidas (CO_{ads}) que não foram oxidadas totalmente no processo de oxidação eletroquímica do ácido fórmico na região anódica do voltamograma, portanto, na região catódica ocorreu o processo de oxidação dessas espécies e a redução dos seus óxidos produzidos durante a varredura negativa. Os dois picos característicos dos eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e PdAuIr/C-15%ATO (50:5:5) na região catódica refletem a etapa de desidrogenação do ácido fórmico e de oxidação de CO_{ads}.

Dentre todos os eletrocatalisadores sintetizados (FIG. 54 e TAB. 16), a densidade de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico utilizando o eletrocatalisador PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) (142,45 A) foi substancialmente superior em comparação

com os outros eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) (108,50 A); PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) (75,03 A); Pd/C (54,09 A); Pd/C-15%ATO (65,54 A) e (Pt/C-15%ATO (38,34 A). As densidades de corrente da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) foram, também, significativamente superiores em comparação com a de Pd/C-15%ATO, sugerindo efeitos de promoção das ligas de Au e Ir.

Os eletrocatalisadores Pd/C e Pd/C-15%ATO apresentaram valores semelhantes de densidades de corrente da oxidação do ácido fórmico, enquanto que, os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO e Ir/C-15%ATO apresentaram-se inativos (FIG. 54). Os valores de densidades de corrente da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores à base de Pd aumentam à medida que o teor de Au sobre PdIr é aumentado em proporção (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5).

As funções de Au e de Ir poderiam ser atribuídas ao efeito de enfraquecimento da interação de ligação entre as espécies adsorvidas e o Pd. Os resultados de voltametria cíclica da oxidação eletroquímica do ácido fórmico foram normalizados por gramas de paládio, considerando que adsorção e desidrogenação do ácido fórmico ocorrem somente nos sítios de paládio ou platina em temperatura ambiente. No caso dos eletrocatalisadores sem estes metais (Pd e Pt), tais como, Au/C-15%ATO e Ir/C-15%ATO, as normalizações foram realizadas por gramas de Au ou de Ir, respectivamente.

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados para observarmos estabilidades e atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de borohidreto de sódio, os quais são apresentados na FIG. 55. Todos os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5), apresentaram atividades eletrocatalíticas superiores em relação ao eletrocatalisador Pd/C-15%ATO para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio alcalino, em concordância com os resultados dos experimentos de voltametria cíclica.

FIGURA 55: Curvas de corrente *vs* tempo, para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, em um potencial de -0,3 V, em solução de KOH 6 mol L⁻¹ + HCOOH 1,5 mol L⁻¹, sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, sob rotação de 1600 rpm de disco anelar (eletrodo de trabalho), em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, durante 30 minutos.

Os valores de corrente da oxidação do ácido fórmico sobre o eletrocatalisador PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) foram superiores em comparação com os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) e PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10). Os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO e Ir/C-15%ATO apresentaram valores de corrente da oxidação do ácido fórmico semelhantes (FIG. 56).

FIGURA 56: Valores finais de corrente, em -0,3 V após 30 min., para oxidação de ácido fórmico em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados, em temperatura ambiente.

Os valores finais de corrente da oxidação eletroquímica do ácido fórmico em -0,3 V vs Ag/AgCl durante 30 minutos, em temperatura ambiente, utilizando os eletrocatalisadores sintetizados, apresentaram a seguinte ordem: PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) > PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) > PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) > Pd/C-15%ATO ≈ Pd/C > Pt/C-15%ATO > Au/C-15%ATO ≈ Ir/C-15%ATO (FIG. 55 e 56).

5.3.6 Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio ácido

Na FIG. 57 é apresentado o desempenho de uma célula a combustível unitária alimentada diretamente com ácido fórmico (DFAFC) utilizando os eletrocatalisadores Pt/C, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5), como ânodo.

FIGURA 57: Curvas de polarização: (e₁) potencial *versus* densidade de corrente, (e₂) densidade de potência *versus* densidade de corrente de uma DFAFC de 5 cm², operando a 100 °C, utilizando os eletrocatalisadores anódicos Pt/C, Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5). Foram utilizadas cargas de: (1 mg_(Pd) cm⁻², 20% em massa de metal no ânodo e 1 mg_(Pt) cm⁻² (comercial), 20% em massa de metal no cátodo) com membrana *Nafion*[®] 117, fluxo de 1 mL min⁻¹ do combustível (HCOOH) com concentração de 8 mol L⁻¹, vazão mássica de 500 mL min⁻¹ de O₂ com uma pressão de 200 kPa.

Todos os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) apresentaram os potenciais de circuito aberto de 810, 833 e 842 mV, respectivamente, superiores em comparação com o de eletrocatalisador Pd/C-15%ATO (786 mV). Os valores de potencial de circuito aberto dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, e Pd/C foram de 644, 702 e 831 mV, respectivamente (FIG. 57e₁ e TAB. 17).

O eletrocatalisador PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) apresentou valor de densidade de potência máxima da oxidação do ácido fórmico de 94,50 mW cm⁻² em 0,21 A cm⁻², superior em comparação com os outros eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) (67,58 mW cm⁻² em 0,16 A cm⁻²), PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) (63,40 mW cm⁻² em 0,14 A cm⁻²), Pd/C-15%ATO (56,36 mW cm⁻² em 0,16 A cm⁻²) e Pd/C (50,50 mW cm⁻² em 0,11 A cm⁻²), respectivamente (FIG. 57e₂, TAB. 17 e FIG. 58).

TABELA 17: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) utilizando os eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) em meio ácido.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd: Au: Ir)	Potencial de circuito aberto E _{ocv} (mV)	Densidade de Potência máxima (mW cm ⁻²)
Pt/C	-----	644	30,39
Pt/C-15%ATO	-----	702	35,31
Pd/C	-----	831	50,50
Pd/C-15%ATO	-----	786	56,36
PtAuIr/C-15%ATO	90:5:5	810	94,50
PdAuIr/C-15%ATO	70:20:10	833	67,58
PdAuIr/C-15%ATO	50:45:5	842	63,40

As experiências em DFAFC unitária a 100 °C, revelaram que adição de Ir como um terceiro metal ao eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO promoveu a atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio ácido, em concordância com os experimentos eletroquímicos.

Os eletrocatalisadores Pt/C e Pt/C-15%ATO foram também utilizados para comparação e apresentaram densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico de 30,39 mW cm² em 0,14 A cm⁻² e 35,31 mW cm⁻² em 0,17 A cm⁻², respectivamente, inferiores em comparação com as de Pd/C e Pd/C-15%ATO, indicando que o eletrocatalisador de paládio puro ou a combinação de eletrocatalisador de paládio com C-ATO (Pd/C-15%ATO) para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico foram mais adequados do que os eletrocatalisadores Pt/C e Pt/C-15%ATO (FIG. 57e₂ e TAB. 17).

As altas atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) e PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) podem ser atribuídas à sinergia entre os constituintes dos eletrocatalisadores (Pd, Au, Ir e ATO), FIG. 58.

FIGURA 58: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm², a 100 °C.

A presença de ATO, óxidos de ouro e de irídio podem, também, aumentar a formação de espécies oxigenadas que promovem a oxidação de monóxido de carbono (CO) adsorvido

e/ou espécies intermediárias adsorvidas sobre a superfície de Pd. No entanto, o efeito eletrônico de doação de elétrons para a banda-d de paládio, também, poderia ser considerado (FIG. 58) [107, 189]. Os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO e Ir/C-15%ATO, também, foram inativos (FIG. 57).

5.3.7 Experimentos em células a combustível unitárias alimentadas com ácido fórmico (HCOOH), em meio alcalino

As curvas de polarização obtidas em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm², operando a 60 °C, utilizando os eletrocatalisadores anódicos Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio são ilustradas na FIG. 59.

Todos os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) apresentaram potenciais de circuito aberto de 1334, 1345 e 1354 mV, respectivamente, inferiores em comparação com o de eletrocatalisador Pd/C-15%ATO (1360 mV). Os valores de potencial de circuito aberto dos eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO e Pd/C foram de 546, 425, 1147 e 1376 mV, respectivamente (FIG. 59f₁).

Os eletrocatalisadores Pd/C e Pd/C-15%ATO apresentaram os valores de potencial de circuito aberto superiores em comparação aos demais eletrocatalisadores, mas tiveram uma queda drástica, provavelmente, devido à desativação por envenenamento dos intermediários adsorvidos nas superfícies desses eletrocatalisadores (FIG. 59f₁ e TAB. 18).

FIGURA 59: Curvas de polarização: (f_1) potencial *versus* densidade de corrente, (f_2) densidade de potência *versus* densidade de corrente, de uma DFAFC de 5 cm^2 , operando a 60°C , utilizando os eletrocatalisadores anódicos Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5), PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) e PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) e, catódicos Pt/C BASF, fluxo de combustível ($\text{KOH } 6 \text{ mol L}^{-1} + \text{HCCOH } 1,5 \text{ mol L}^{-1}$): $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, vazão de gás (O_2): 200 mL min^{-1} .

O eletrocatalisador PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) apresentou valor de densidade de potência máxima da oxidação do ácido fórmico de 30,14 mW cm⁻² em 55 mA cm⁻², superior em comparação aos outros eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (70:20:10) (26,22 mW cm⁻² em 47 mA cm⁻²), PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) (24,14 mW cm⁻² em 44 mA cm⁻²), Pd/C-15%ATO (21,21 mW cm⁻² em 29 mA cm⁻²) e Pd/C (19,17 mW cm⁻² em 27 mA cm⁻²), respectivamente, (FIG. 59f₂, TAB. 18 e FIG. 60).

TABELA 18: Valores de potencial de circuito aberto e densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, obtidos em uma célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) utilizando os eletrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) em meio alcalino.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pd: Au: Ir)	Potencial de circuito aberto E _{ocv} (mV)	Densidade de potência máxima (mW cm ⁻²)
Au/C-15%ATO	-----	546	2,22
Ir/C-15%ATO	-----	425	1,12
Pt/C-15%ATO	-----	1147	15,13
Pd/C	-----	1376	19,17
Pd/C-15%ATO	-----	1360	21,21
PdAuIr/C-15%ATO	90:5:5	1334	30,14
PdAuIr/C-15%ATO	70:20:10	1345	26,22
PdAuIr/C-15%ATO	50:45:5	1354	24,14

As experiências em DFAFC unitária a 60 °C, também, revelaram que adição de Ir como um terceiro metal ao eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO, também, promoveu a atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio alcalino, em concordância com os experimentos eletroquímicos. No entanto, o eletrocatalisador Pt/C-15%ATO foi usado para comparação com os eletrocatalisadores Pd/C e Pd/C-15%ATO, e apresentou uma densidade de potência máxima de 15,13 mW cm² em 31 mA cm⁻², indicando que o eletrocatalisador de paládio (Pd) puro e, combinação de eletrocatalisador de paládio com C-ATO para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico foram mais adequados do que a platina pura combinada com C-ATO, (FIG. 59f₂ e 60).

FIGURA 60: Picos de densidades de potência máxima de desempenhos dos electrocatalisadores Au/C-15%ATO, Ir/C-15%ATO, Pt/C-15%ATO, Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) obtidos em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC) de 5 cm², a 60 °C.

Os valores de densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico sobre os electrocatalisadores Au/C-15%ATO e Ir/C-15%ATO foram de 2,22 mW em 6 mA cm⁻² e 1,12 mW em 4 mA cm⁻², respectivamente (FIG. 59f₂). Isso indica que esses electrocatalisadores não são ideais para oxidação eletroquímica do ácido fórmico, mas são viáveis para oxidação de CO_{ads} a CO₂, liberando a superfície de paládio para novas adsorções. Observou-se que a presença de ATO, óxidos de ouro e de irídio podem aumentar a formação de espécies oxigenadas que promovem a oxidação de monóxido de carbono adsorvido e/ou espécies intermediárias adsorvidas sobre a superfície de Pd em meio alcalino (FIG. 59 e 60).

No estudo para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meios ácido e alcalino, sobre os electrocatalisadores ternários PdAuIr/C-15%ATO sintetizados, com razões atômicas diferentes, avaliados eletroquimicamente e testados em células DFAFCs, concluíram-se que, todos os electrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (95:5:5, 70:20:10 e 50:45:05) preparados, apresentaram as atividades electrocatalíticas superiores em comparação ao electrocatalisador

Pd/C-15%ATO. Os aumentos das atividades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C-15%ATO poderiam ser atribuídos aos efeitos dos óxidos de ouro e de irídio na superfície de paládio, que podem fornecer espécies oxigenadas para promover a oxidação de CO adsorvidos sobre os sítios ativos de paládio.

Analizando todos os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados em meios ácido e alcalino, faz-se necessário a comparação de voltamogramas cíclicos, cronoamperogramas e densidades de potência máxima de curvas de polarização da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO sintetizados.

5.4 ESTUDO COMPARATIVO DOS ELETROCATALISADORES Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50), PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30 e 50:50) e PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO, PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÁCIDO FÓRMICO

A comparação de voltamogramas cíclicos, cronoamperometrias e densidades de potência máxima de curvas de polarização da oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50), PdIr/C-15%ATO (90:10, 70:30, 50:50), PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5, 70:20:10 e 50:45:5) obtidos em meios ácido e alcalino, é apresentada na TAB. 19. Para essa comparação, foram destacados os eletrocatalisadores binários (PdAu/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO) e ternários (PdAuIr/C-15%ATO) que apresentaram altas atividades eletrocatalíticas e melhores desempenhos durante os processos experimentais (voltametria cíclica, cronoamperometria e experimento em célula a combustível unitária) para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico.

Nos experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria realizados tanto em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na presença de HCOOH 1 mol L^{-1}) quanto em meio alcalino (KOH 6 mol L^{-1} na presença de HCOOH 1,5 mol L^{-1}) em temperatura ambiente, os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (50:45:5) apresentaram atividades eletrocatalíticas

superiores em comparação aos demais eletrocatalisadores preparados, indicando que a copresença de Au e/ou de Ir no eletrocatalisador Pd/C-15%ATO, promoveu as atividades eletrocatalíticas para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico. Os eletrocatalisadores binários PdAu/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO (destacados) apresentaram atividades eletrocatalíticas superiores em comparação ao eletrocatalisador Pd/C-15%ATO (TAB. 19).

TABELA 19: Comparação de resultados da oxidação do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores binários: PdAu/C-15%ATO e PdIr/C-15%ATO e, ternários: PdAuIr/C-15%ATO (em destaque) com o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO, obtidos a partir dos experimentos de voltametria cíclica, cronoamperometria e em células a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC).

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal	Voltametria cíclica ($A g_{Me}^{-1}$)		Cronoamperometria ($A g_{Me}^{-1}$)		Densidade de potência máxima ($mW cm^{-2}$)	
		meio ácido	meio alcalino	meio ácido	meio alcalino	meio ácido	meio alcalino
Pd/C	----	48,31	54,09	24,36	39,47	50,50	19,17
Pd/C-15%ATO	----	67,59	65,54	36,40	45,75	56,36	21,21
PdAu/C-15%ATO	90:10	67,59	70,80	37,31	51,68	61,50	24,15
PdAu/C-15%ATO	70:30	118,83	105,89	63,22	69,70	52,45	23,09
PdAu/C-15%ATO	50:50	48,80	117,11	17,31	110,41	43,38	21,21
PdIr/C-15%ATO	90:10	78,01	75,49	41,26	55,05	49,34	29,16
PdIr/C-15%ATO	70:30	67,59	84,52	32,29	62,31	43,25	22,18
PdIr/C-15%ATO	50:50	104,48	111,62	40,32	55,27	39,29	18,13
PdAuIr/C-15%ATO	90:5:5	77,64	75,03	43,47	57,82	94,50	30,14
PdAuIr/C-15%ATO	70:20:10	107,76	108,50	56,38	88,73	67,58	26,22
PdAuIr/C-15%ATO	50:45:5	180,88	142,45	83,47	120,56	63,40	24,14

Os experimentos de cronoamperometria para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio em temperatura ambiente, foram realizados em um potencial de 0,5 V (meio ácido) e em potencial de -0,3 V (meio alcalino), a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, por 30 minutos.

Nos experimentos de curvas de polarização obtidas em células a combustível unitária (DFAFC) em meio ácido (HCOOH 8 mol L⁻¹) a 100 °C, a célula DFAFC utilizando o

eletoctatlisador PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) ($94,50 \text{ mW cm}^{-2}$) apresentou desempenho superior em relação aos demais eletrocatalisadores (TAB. 19), indicando também que adição de Ir como um terceiro metal ao eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO promoveu as atividades eletrocatalíticas para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, possivelmente, devido a uma combinação de área ativa e a presença de espécies oxigenadas. O desempenho da célula DFAFC utilizando o eletrocatalisador Pd/C-15%ATO ($56,36 \text{ mW cm}^{-2}$) foi superior em comparação com o eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (90:10) ($49,34 \text{ mW cm}^{-2}$), indicando que a adição de Ir no eletrocatalisador Pd/C-15%ATO não promoveu a atividade para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em meio ácido, provavelmente, devido a sua espessura no qual não ocorreu o processo de ativação completa da superfície de paládio.

Nos experimentos em células DFAFC (curvas de polarização) em meio alcalino (KOH 6 mol L^{-1} contendo $\text{HCOOH } 1,5 \text{ mol L}^{-1}$) a 60°C , os eletrocatalisadores PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) ($30,14 \text{ mW cm}^{-2}$) e PdIr/C-15%ATO (90:10) ($29,16 \text{ mW cm}^{-2}$) utilizados em célula DFAFC, apresentaram valores de densidades de potência máxima da oxidação do ácido fórmico, aproximadamente iguais e, superiores em comparação com os eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10) ($24,15 \text{ mW cm}^{-2}$) e Pd/C-15%ATO ($21,21 \text{ mW cm}^{-2}$) (TAB. 10), indicando que a adição de irídio (Ir) em eletrocatalisador Pd/C-15%ATO, ou seja, em eletrocatalisador PdAu/C-15%ATO, mesmo em pequenas proporções, pode promover as atividades eletrocatalíticas para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, provavelmente, devido a uma combinação da presença de óxidos superficiais com mudanças estruturais causadas pela dissolução do irídio.

Os eletrocatalisadores Pd/C, também, foram utilizados em células DFAFCs para comparação. No entanto, os eletrocatalisadores Pd/C-15%ATO apresentaram valores superiores de densidade de potência máxima em comparação com os eletrocatalisadores Pd/C em todos os experimentos realizados (TAB. 19), isso indica que a utilização de Pd e C-ATO para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico é mais adequada, visto que a presença de ATO pode melhorar a formação de quimissorção das espécies oxigenadas, que promovem a oxidação de monóxido de carbono (CO) ou intermediários adsorvidos na superfície de paládio (Pd).

6 CONCLUSÕES

A redução por borohidreto de sódio mostrou-se processo eficiente para produzir os seguintes eletrocatalisadores: Pd/C, Pd/C-15%ATO, PdAu/C-15%ATO, PdIr/C-15%ATO e PdAuIr/C-15%ATO para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico, em meios ácido e alcalino. Em todos os eletrocatalisadores sintetizados, exceto o eletrocatalisador PdIr/C-15%ATO (50:50), observou-se razões atômicas obtidas por EDX similares aos valores nominais. Os eletrocatalisadores binários e ternários apresentaram a presença das ligas, segregação de fase da estrutura cristalina cúbica de face centrada rica em Pd e Au e, fase de óxido de estanho (SnO_2) associado com ATO.

Os experimentos eletroquímicos e em células DFAFCs utilizando eletrocatalisadores PdAu/C-15%ATO (90:10 e 70:30) apresentaram atividades eletrocatalíticas superiores para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em relação ao Pd/C-15%ATO. A alta atividade eletrocatalítica de PdAu/C-15%ATO (70:30) pode ser atribuída à sinergia entre os constituintes desse eletrocatalisador (Pd, Au e ATO).

Os voltamogramas cíclicos e cronoamperometrias indicaram que PdIr/C-15%ATO (50:50) apresentou atividade eletrocatalítica superior para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico em comparação com os demais PdIr/C-15%ATO sintetizados. Sua alta atividade eletrocatalítica pode ser explicada pela maior quantidade de óxidos produzidos na sua superfície (mecanismo bifuncional) e pela mudança da sua estrutura cristalina (efeito eletrônico) originada pela dissolução de irídio (Ir).

No estudo eletroquímico para a oxidação do ácido fórmico, PdAuIr/C-15%ATO (50:45:05) apresentou a melhor atividade eletrocatalítica em comparação aos demais eletrocatalisadores sintetizados, tanto em meio ácido, quanto em meio alcalino, possivelmente, devido à paridade de sítios ativos, devendo-se considerar também o efeito eletrônico devido à formação de liga. O aumento do desempenho dos eletrocatalisadores ternários pode ser atribuído aos efeitos dos óxidos de Au e de Ir nos sítios do paládio, que podem fornecer espécies oxigenadas e, assim, promover a oxidação de CO ou de intermediários adsorvidos sobre os sítios ativos do paládio.

Os experimentos em células a combustível unitária (curvas de polarização obtidas em DFAFCs) indicaram que o PdAuIr/C-15%ATO (90:5:5) apresentou um desempenho de densidade de potência máxima da oxidação do ácido fórmico ($94,50 \text{ mW cm}^{-2}$ em meio ácido e $30,14 \text{ mW cm}^{-2}$ em meio alcalino) superior em comparação aos demais eletrocatalisadores sintetizados, possivelmente, devido a uma combinação de área ativa e a presença de espécies oxigenadas, ou seja, devido a uma combinação da presença de óxidos superficiais com mudanças estruturais causadas pela dissolução do irídio. Nesses experimentos em células DFAFCs, comprovou-se que adição de Au e/ou Ir em Pd/C-15%ATO promoveu a atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica de ácido fórmico, indicando o efeito benéfico desses dois elementos nos eletrocatalisadores sintetizados.

7 TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 9171 - 9179

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

Electro-Oxidation of Formic Acid on PdIr/C-Sb₂O₅·SnO₂ Electrocatalysts Prepared by Borohydride Reduction

*J. Nandenha, R.F.B. De Souza, M.H.M.T. Assumpção, E.V. Spinacé, A.O. Neto**

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: 22 April 2013 / Accepted: 7 June 2013 / Published: 1 July 2013

Ionics (2013) 19:1207–1213
DOI 10.1007/s11581-013-0955-5

SHORT COMMUNICATION

Preparation of PdAu/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction process for direct formic acid fuel cell

**J. Nandenha • R. F. B. De Souza • M. H. M. T. Assumpção •
E. V. Spinacé • A. O. Neto**

Received: 27 March 2013 / Revised: 17 June 2013 / Accepted: 29 June 2013 / Published online: 24 July 2013
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

第 42 卷 第 7 期
2014 年 7 月

燃 料 化 学 学 报
Journal of Fuel Chemistry and Technology

Vol. 42 No. 7
Jul. 2014

文章编号: 0253-2409(2014)07-0851-07

Anodic oxidation of formic acid on PdAuIr/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts prepared by borohydride reduction

A. O. Neto, J. Nandenha, R. F. B. De Souza,
G. S. Buzzo, J. C. M. Silva, E. V. Spinacé, M. H. M. T. Assumpção
(Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN-CNEN/SP, Cidade Universitária, São Paulo 05508-900, Brazil)

ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

In situ spectroscopy studies of ethanol oxidation reaction using a single fuel cell/ATR-FTIR setup

A.O. Neto, J. Nandenha, M.H.M.T. Assumpção, M. Linardi, E.V. Spinacé, R.F.B. de Souza*

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

Journal of Power Sources 253 (2014) 392–396

ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Power Sources

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpowsour

Short communication

The effect of ethanol concentration on the direct ethanol fuel cell performance and products distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy

M.H.M.T. Assumpção, J. Nandenha, G.S. Buzzo, J.C.M. Silva, E.V. Spinacé, A.O. Neto, R.F.B. De Souza*

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

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

8 TRABALHOS FUTUROS

Desenvolvimento dos eletrocatalisadores de Pd e de Pt associados com outros metais, tais como Au, Ir, Ni e Rh, no qual esses materiais serão suportados em carbono de alta área superficial ou misturas físicas de carbono com TiO_2 , Sb_2O_5 . SnO_2 (ATO) ou In_2O_3 . SnO_2 (ITO) para aplicação em células a combustível de formiato direto (DFFC - *Direct Formate Fuel Cell*).

Estudos de oxidação eletroquímica do ácido fórmico sobre os eletrocatalisadores PdAu/C, PdIr/C e PdAuIr/C, ou seja, PdAu/C-ATO, PdIr/C-ATO e PdAuIr/C-ATO utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) acoplado no acessório de reflectância total atenuada (ATR PIKE MIRACLE) ou espectroscopia de massa eletroquímica diferencial (DEMS) para identificar os produtos solúveis formados no processo de semirreação eletroquímica do ácido fórmico.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZHAO, H.; YU, C.; YOU, H.; YANG, S.; GUO, Y.; DING, B.; SONG, X. A Green Chemical Approach for Preparation of Pt_xCu_y Nanoparticles with a Concave Surface in Molten Salt for Methanol and Formic Acid Oxidation Reactions. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, p. 4780-4789, 2012.
- [2] FELIU, J. M.; HERRERO, M. Handbook of Fuel Cell. Chichester, *Wiley & Sons, Ltd.*, 2003.
- [3] GASTEIGER, H. A.; GARCHE, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2008, p.t. 8.
- [4] OBRADOVIĆ, M. D.; GOJKOVIĆ, S. Lj. HCOOH Oxidation on Thin Pd Layers on Au: Self-poisoning by the Subsequent Reaction of the Reaction Product. *Electrochimica Acta*, v. 88, p. 384-389, 2013.
- [5] YU, X.; PICKUP, P. G. Recent Advances in Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFC). *Journal of Power Sources*, v. 182, p. 124-132, 2008.
- [6] KIM, H. S.; MORGAN, R. D.; GURAU, B.; MASEL, R. I. A Miniature Direct Formic Acid Fuel Cell Battery. *Journal of Power Sources*, v. 188, p. 118-121, 2009.
- [7] ORTIZ-ORTEGA, E.; CARRERA-CERRITOS, R.; ARJONA, N.; GUERRA-BALCÁZAR, M.; CUEVAS-MUÑIZ, F. M.; ARRIAGA, L. G.; LEDESMA-GARCÍA. Pd nanostructures with high tolerance to CO poisoning in the formic acid electrooxidation reaction. *Procedia Chemistry*, v. 12, p. 9-18, 2014.
- [8] SEROV, A.; KWAK, C. Direct Hydrazine Fuel Cell: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, p. 1-9, 2010.
- [9] LAN, R.; TAO, S. Direct Ammonia Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 13, p. B83-B86, 2010.
- [10] REES, N. V.; COMPTON, R. G. Carbon-free Energy: a Review of Ammonia- and Hydrazine-based Electrochemical Fuel Cells. *Energy Environmental Science*, v. 4, p. 1255-1260, 2011.
- [11] SHLAPBACH, L.; ZUETTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, v. 414, p. 353-358, 2001.

- [12] LAMY, C.; LIMA, A.; LeRHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal Power Sources*, v. 105, p. 283-296, 2002.
- [13] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- [14] VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. *Journal Applied Electrochemistry*, v. 34, p. 439-446, 2004.
- [15] SOUZA, J. P. I.; RABELO, F. J. B.; de MORAES, I. R.; NART, F. C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 420, p. 17-20, 1997.
- [16] VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications. New York, **Wiley**, 2003, v.1.
- [17] WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, v. 104, p. 4245-4269, 2004.
- [18] CHAN, C. C. The State of the Art of Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles. *Proceedings of the IEEE*, v. 95, p. 704-718, 2007.
- [19] VON HELMOLT, R.; EBERLE, U. Fuel cell vehicles: Status 2007. *Journal of Power Sources*, v. 165, p. 833-843, 2007.
- [20] DEMIRCI, U. B. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. *Journal of Power Sources*, v. 169, p. 239-246, 2007.
- [21] KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nature Materials*, v. 8, p. 325-330, 2009.
- [22] SONG, S. Q.; MARAGOU, V.; TSIAKARAS, P. How Far Are Direct Alcohol Fuel Cells From Our Energy Future? *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, v. 4, p. 203-209, 2007.
- [23] NEBURCHILOV, V.; MARTIN, J.; WANG, H.; ZHANG, J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 169, p. 221-238, 2007.
- [24] MENG, H.; ZENG, D.; XIE, F. Recent Development of Pd-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Catalysts*, v. 5, n. 3, p. 1221-1274, 2015.

- [25] PARK, I.-S.; LEE, K.-S.; YOO, S. J.; CHO, Y.-H.; SUNG, Y.-E. Electrocatalytic properties of Pd clusters on Au nanoparticles in formic acid electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 4339-4345, 2010.
- [26] FENG, Y.-Y.; YIN, Q.-Y.; LU, G.-P.; YANG, H.-F.; ZHU, X.; KONG, D.-S.; YOU, J.-M. Enhanced catalytic performance of Pd catalyst for formic acid electrooxidation in ionic liquid aqueous solution. *Journal of Power Sources*, v. 272, p. 606-613, 2014.
- [27] ZHU, Y.; HA, S. Y.; MASEL, R. I. High power density direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 130, p. 8-14, 2004.
- [28] CHEN, Y. X.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. Kinetics and Mechanism of the Electrooxidation of Formic Acid-Spectroelectrochemical Studies in a Flow Cell. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, p. 981-985, 2006.
- [29] MIKOŁAJCZUK, A.; BORODZINSKI, A.; KEDZIERZAWSKI, P.; STOBINSKI, L.; MIERZWA, B.; DZIURA, R. Deactivation of carbon supported palladium catalyst in direct formic acid fuel cell. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 8211-8214, 2011.
- [30] BUZZO, G. S.; NIQUIRILO, R. V.; SUFFREDINI, H. B. Active Pt-PbO_x/C Anodes to Promote the Formic Acid Oxidation in Presence of Sulfuric Acid. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 21, p. 185-190, 2010.
- [31] WANG, X.; TANG, Y.; GAO, Y.; LU, T. Carbon-supported Pd-Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 175, p. 784-788, 2008.
- [32] NASSR, A. B. A. A.; QUETSCHKEA, A.; KOSLOWSKI, E.; BRON, M. Electrocatalytic oxidation of formic acid on Pd/MWCNTs nanocatalysts prepared by the polyol method. *Electrochimica Acta*, v. 102, p. 202-211, 2013.
- [33] ZHU, Y. M.; KHAN, Z.; MASEL, R. I. The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 139, p. 15-20, 2005.
- [34] RICE, C.; HA, S.; MASEL, R. I.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; BERNARD, T. Direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 111, p. 83-89, 2002.
- [35] WANG, Q.; LIAO, Y.; ZHANG, H.; LI, J.; ZHAO, W.; CHEN, S. One-pot synthesis of carbon-supported monodisperse palladium nanoparticles as excellent electrocatalyst for ethanol and formic acid oxidation. *Journal of Power Sources*, v. 292, p. 72-77, 2015.
- [36] WANG, Q.; WANG, Y.; GUO, P.; LI, Q.; DING, R.; WANG, B.; LI, H.; LIU, J.; ZHAO, X. S. Formic Acid-Assisted Synthesis of Palladium Nanocrystals and Their Electrocatalytic Properties. *Langmuir*, v. 30, p. 440-446, 2014.

- [37] TIAN, N.; ZHOU, Z.-Y.; YU, N.-F.; WANG, L.-Y.; SUN, S.-G. Direct Electrodeposition of Tetrahedral Pd Nanocrystals with High-Index Facets and High Catalytic Activity for Ethanol Electrooxidation. *American Chemical Society*, v. 132, p. 7580-7581, 2010.
- [38] HA, S.; DUNBAR, Z.; MASEL, R. I. Characterization of a high performing passive direct formic acid fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 158, p. 129-136, 2006.
- [39] HA, S.; LARSEN, R.; ZHU, Y.; MASEL, R. I. Direct Formic Acid Fuel Cells with 600 mA cm^{-2} at 0.4 V and 22 °C. *Fuel Cells*, v. 4, p. 337-343, 2004.
- [40] JUNG, W. S.; HAN, J.; YOON, S. P.; NAM, S. W.; LIM, T.-H.; HONG, S.-A. Performance degradation of direct formic acid fuel cell incorporating a Pd anode catalyst. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 4573-4578, 2011.
- [41] LIU, Z.; ZHANG, X. Carbon-supported PdSn nanoparticles as catalysts for formic acid oxidation. *Electrochemistry Communications*, v. 11, p. 1667-1670, 2009.
- [42] WANG, X.; XIA, Y. Electrocatalytic performance of PdCo/C catalyst for formic acid oxidation. *Electrochemistry Communications*, v. 10, p. 1644-1646, 2008.
- [43] MIKOŁAJCZUK, A.; BORODZINSKI, A.; STOBINSKI, L.; KEDZIERZAWSKI, P.; LESIAK, B.; KÖVÉR, L.; TÓTH, J.; LIN, H.-M. Study of Pd-Au/MWCNTs formic acid electrooxidation catalysts. *Physica Status Solidi B*, v. 247, p. 2717-2721, 2010.
- [44] CHEN, C. H.; LIOU, W. J.; LIN, H. M.; WU, S. H.; BORODZINSKI, A.; STOBINSKI, L.; KEDZIERZAWSKI, P. Palladium and Palladium Gold Catalysts Supported on MWCNTs for Electrooxidation of Formic Acid. *Fuel Cells*, v. 10, p. 227-233, 2010.
- [45] CHEN, C.-H.; LIOU, W.-J.; LIN, H.-M.; WU, S.-H.; MIKOŁAJCZUK, A.; STOBINSKI, L.; BORODZINSKI, A.; KEDZIERZAWSKI, P.; KURZYSZDŁOWSKI, K. Carbon nanotube-supported bimetallic palladium-gold electrocatalysts for electro-oxidation of formic acid. *Physica Status Solidi A*, v. 207, p. 1160-1165, 2010.
- [46] NETO, A. O.; SILVA, S. G.; BUZZO, G. S.; De SOUZA, R. F. B.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SPINACÉ, E. V.; SILVA, J. C. M. Ethanol electrooxidation on PdIr/C electrocatalysts in alkaline media: electrochemical and fuel cell studies. *Ionics*, v. 21, p. 487-495, 2015.
- [47] BEYHAN, S.; UOSAKI, K.; FELIU, J. M.; HERRERO, E. Electrochemical and in situ FTIR studies of ethanol adsorption and oxidation on gold single crystal electrodes in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 707, p. 89-94, 2013.

- [48] SILVA, J. C. M.; PARREIRA, L. S.; De SOUZA, R. F. B.; CALEGARO, M. L.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C. PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 110, p. 141-147, 2011.
- [49] SILVA, C. M.; SOUZA, R. F. B.; ROMANO, M. A.; D’VILLA-SILVA, M.; CALEGARO, M. L.; HAMMER, P.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C. PtSnIr/C Anode Electrocatalysts: Promoting Effect in Direct Ethanol Fuel Cells. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, p. 1146-1153, 2012.
- [50] ZHOU, W. J.; ZHOU, B.; LI, W. Z.; ZHOU, Z. H.; SONG, S. Q.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *Journal of Power Sources*, v. 126, p. 16-22, 2004.
- [51] SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA, A. N.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Métodos de Preparação de Nanopartículas Metálicas Suportadas em Carbono de Alta Área Superficial, como Eletrocatalisadores em Células a Combustível com Membrana Trocadora de Protons. *Química Nova*, v. 27, p. 648-654, 2004.
- [52] ZHOU, W. J.; LI, W. Z.; SONG, S. Q.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; POULIANITIS, K.; KONTOU, S.; TSIKARAS, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 131, p. 217-223, 2004.
- [53] ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170, p. 1-12, 2007.
- [54] LEE, K.-S.; PARK, I.-S.; CHO, Y.-H.; JUNG, D.-S.; JUNG, N.; PARK, H.-Y.; SUNG, Y.-E. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. *Journal of Catalysis*, v. 258, p. 143-152, 2008.
- [55] ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, p. 273-285, 2003.
- [56] LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUNTECEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3901-3908, 2004.
- [57] CHU, D.; WANG, J.; WANG, S.; ZHA, L.; HE, J.; HOU, Y.; YAN, Y.; LIN, H.; TIAN, Z. High activity of Pd-In₂O₃/CNTs electrocatalyst for electro-oxidation of ethanol. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 955-958, 2009.
- [58] BIANCHINI, C.; SHEN, P. K. Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 4183-4206, 2009.

- [59] COUTURE, G.; ALAAEDDENE, A.; BOSCHET, F.; AMEDURI, B. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. *Progress in Polymer Science*, v. 36, p. 1521-1557, 2011.
- [60] STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, v. 414, p. 345-352, 2001. *Progress in Polymer Science*, vol. 36, p. 1521-1557, 2011.
- [61] LINARDI, M. Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível. 1.ed. São Paulo, SP: *Artliber Editora*, 2010.
- [62] COSTAMAGNA, P., SRINIVASAN, S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects. *Journal of Power Sources*, v. 102, p. 242-252, 2001.
- [63] REES, N. V.; COMPTON, R. G. Sustainable energy: a review of formic acid electrochemical fuel cells. *The Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 15, p. 2095-2100, 2011.
- [64] WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, v. 88, p. 981-1007, 2011.
- [65] WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*, v. 23, p. 538-546, 2000.
- [66] TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: Princípios a Aplicações. 2.ed. São Paulo, SP: *Editora da USP*, 2005.
- [67] BARBIR, F. PEM Fuel Cell: Theory and Practice. *Academic Press is an imprint of Elsevier*. 2nd Edition, 2013.
- [68] NIQUIRILO, R. V.; NETO-TEIXEIRA, E.; BUZZO, G. S.; SUFFREDINI, H. B. S. Formic Acid Oxidation at Pd, Pt and PbO_x-based Catalysts and Calculation of their Approximate Electrochemical Active Areas. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 5, p. 344-354, 2010.
- [69] YU, X.; PICKUP, P. G. PdBi/C and PtPb/C Bimetallic Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells. *International Journal of Green Energy*, v. 6, p. 571-582, 2009.
- [70] JEONG, K.-J.; MIESSE, C. M.; CHOI, J.-H.; LEE, J.; HAN, J.; YOON, S. P.; NAM, S. W.; LIM, T.-H.; LEE, T. G. Fuel crossover in direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 168, p. 119-125, 2007.

- [71] MATSUMOTO, F.; ROYCHOWDHURY, C.; DiSALVO, F. J.; ABRUÑA, E. D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic PtPb nanoparticles prepared by borohydride reduction toward formic acid oxidation. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 155, p. B148-B154, 2008.
- [72] KANG, S.; LEE, J.; LEE, J. K.; CHUNG, S-Y.; TAK, Y. Influence of Bi modification of Pt anode catalyst in direct formic acid fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 7270-7274, 2006.
- [73] YU, X.; PICKUP, P. G. Mechanistic study of the deactivation of carbon supported Pd during formic acid oxidation. *Electrochemistry Communications*, v. 11, p. 2012-2014, 2009.
- [74] SHAO, Y.; YIN, G.; WANG, Z.; GAO, Y. Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges. *Journal of Power Sources*, v. 167, p. 235-242, 2007.
- [75] SOLOVEICHIK, G. L. Liquid fuel cells. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 5, p. 1399-1418, 2014.
- [76] WU, J.; YUAN, X. Z.; WANG, H.; BLANCO, M.; MARTIN, J. J.; ZHANG, J. Diagnostic Tools in PEM Fuel Cell Research: Part I Electrochemical Techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 1735-1746, 2008.
- [77] JU, H.; WANG, C-Y. Experimental Validation of a PEM Fuel Cell Model by Current Distribution Data. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 151, p. A1954-A1960, 2004.
- [78] HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, v. 51, p. 5981-6000, 2003.
- [79] LI, H.; SUN, G.; JIANG, Q.; ZHU, M.; SUN, S.; XIN, Q. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation. *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 1410-1415, 2007.
- [80] JUNG, W. S.; HAN, J.; HA, S. Analysis of palladium-based anode electrode using electrochemical impedance spectra in direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 173, p. 53-59, 2007.
- [81] ZHANG, Y.; WANG, Q.; YE, W-c.; LI, J-j.; WANG, C-m. Pd micro-nanoparticles electrodeposited on graphene/polyimide membrane for electrocatalytic oxidation of formic acid. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, v. 25, p. 2986-2993, 2015.
- [82] YU, X. W.; PICKUP, P. G. Deactivation/reactivation of a Pd/C catalyst in a direct formic acid fuel cell (DFAFC): Use of array membrane electrode assemblies [J]. *Journal of Power Sources*, v. 187, p. 493-499, 2009.

- [83] HA, S.; LARSEN, R.; MASEL, R. I. Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 144, p. 28-34, 2005.
- [84] ANTOLINI, E. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy & Environmental Science*, v. 2, p. 915-931, 2009.
- [85] MORGAN, R. D.; HAAN, J. L.; MASEL, R. I. Effects of Nafion loading in anode catalyst inks on the miniature direct formic acid fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 6405-6410, 2010.
- [86] HAAN, J. L.; STAFFORD, K. M.; MORGAN, R. D.; MASEL, R. I. Performance of the direct formic acid fuel cell with electrochemically modified palladium-antimony anode catalyst. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 2477-2481, 2010.
- [87] REN, M.; KANG, Y.; HE, W.; ZOU, Z.; XUE, X.; AKINS, D. L.; YANG, H.; FENG, S. Origin of performance degradation of palladium-based direct formic acid fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104, p. 49-53, 2011.
- [88] YANG, J.; TIAN, C.; WANG, L.; FU, H. An effective strategy for small-sized and highly-dispersed palladium nanoparticles supported on graphene with excellent performance for formic acid oxidation. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 3384-3390, 2011.
- [89] LIANG, Y.; ZHU, M.; MA, J.; TANG, Y.; CHEN, Y.; LU, T. Highly dispersed carbon-supported Pd nanoparticles catalyst synthesized by novel precipitation-reduction method for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*, vol. 56, p. 4696-4702, 2011.
- [90] WANG, Z.-B.; YUAN, G.-H.; ZHOU, K.; CHU, Y.-Y.; CHEN, M. Effect of pH value and temperatures on performances of Pd/C catalysts prepared by modified polyol process for formic acid electrooxidation. *Fuel Cells*, v. 11, p. 309-315, 2011.
- [91] MAIYALAGAN, T.; NASSR, A. B. A.; ALAJE, T. O.; BRON, M.; SCOTT, K. Three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (CMK-8) as highly efficient stable Pd electrocatalyst support for formic acid oxidation. *Journal of Power Sources*, v. 211, p. 147-153, 2012.
- [92] CELORRIO, V.; MONTES De OCA, M. G.; PLANA, D.; MOLINER, R.; FERMÍN, D. J.; LÁZARO, M. J. Electrochemical performance of Pd and Au-Pd core-shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 7152-7160, 2012.
- [93] HU, G.; NITZEA, F.; BARZEGAR, H. R.; SHARIFI, T.; MIKOŁAJCZUK, A.; TAI, C.-W.; BORODZINSKI, A.; VÅGBERG, T. Palladium nanocrystals supported on helical carbon nanofibers for highly efficient electro-oxidation of formic acid, methanol and ethanol in alkaline electrolytes. *Journal of Power Sources*, v. 209, p. 236-242, 2012.

- [94] KAISER, J.; SIMONOV, P. A.; ZAIKOVSKII, V. I.; HARTNIG, C.; JORISSEN, L.; SAVINOVA, E. R. Influence of carbon support on the performance of platinum based oxygen reduction catalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, p. 1429-1437, 2007.
- [95] ZHOU, W. P.; LEWERA, A.; LARSEN, R.; MASEL, R. I.; BAGUS, P. S.; WIECKOWSKI, A. Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 13393-13398, 2006.
- [96] ZHOU, W. J.; LEE, J. Y. Particle Size Effects in Pd-Catalyzed Electrooxidation of Formic Acid. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 3789-3793, 2008.
- [97] PADMAVATHI, R.; SANGEETHA, D. Synthesis and characterization of electrospun carbon nanofiber supported Pt catalyst for fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 112, p. 1-13, 2013.
- [98] LI, W.; ZHAO, X.; MANTHIRAM, A. Room-temperature synthesis of Pd/C cathode catalysts with superior performance for direct methanol fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, p. 3468-3476, 2014.
- [99] ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, p. 7852-7872, 2005.
- [100] LI, D.; WANG, C.; TRIPKOVIC, D.; SUN, S.; MARKOVIC, N. M.; STAMENKOVIC, V. R. Surfactant Removal for Colloidal Nanoparticles from Solution Synthesis: The Effect on Catalytic Performance. *ACS Catalysis*, v. 2, p. 1358-1362, 2012.
- [101] WANG, R.; LIAO, S.; JI, S. High performance Pd-based catalysts for oxidation of formic acid. *Journal of Power Sources*, v. 180, p. 205-208, 2008.
- [102] ZHANG, G.; WANG, Y.; WANG, X. W.; CHEN, Y.; ZHOU, Y.; TANG, Y.; LU, L.; BAO, J.; LU, T. Preparation of Pd-Au/C catalysts with different alloying degree and their electrocatalytic performance for formic acid oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 102, p. 614-619, 2011.
- [103] NGUYEN, S. T.; LAW, H. M.; NGUYEN, H. T.; KRISTIAN, N.; WANG, S.; CHAN, S. H.; WANG, X. Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electro-oxidation in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, p. 507-515, 2009.
- [104] ZHANG, S. X.; QING, M.; ZHANG, H.; TIAN, Y. N. Electrocatalytic oxidation of formic acid on functional MWCNTs supported nanostructured Pd-Au catalyst. *Electrochemistry Communication*, v. 11, p. 2249-2252, 2009.

- [105] ZHANG, J.; SASAKI, K.; SUTTER, E.; ADZIC, R. R. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters. *Science*, v. 315, p. 220-222, 2007.
- [106] CHEN, Y.; ZHANG, G.; MA, J.; ZHOU, Y.; TANG, Y.; LU, T. Electro-oxidation of methanol at the different carbon materials supported Pt nano-particles. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 35, p. 10109-10117, 2010.
- [107] CHIOU, Y.-J.; CHEN, K.-Y.; LIN, H.-M.; LIOU, W.-J.; LIOU, H.-W.; WU, S.-H.; MIKOLAJCZUK, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MALOLEPSZY, A.; STOBINSKI, L.; BORODZINSKI, A.; KEDZIERZAWSKI, P.; KURZYDLOWSKI, K.; CHIEN, S.-H.; CHEN, W.-C. Electrocatalytic properties of hybrid palladium-gold/multi-walled carbon nanotube materials in fuel cell applications. *Physica Status Solidi A*, v. 208, p. 1778-1782, 2011.
- [108] NANDENHA, J.; DE SOUZA, R. F. B.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O. Electro-Oxidation of Formic Acid on PdIr/C-Sb₂O₅.SnO₂ Electrocatalysts Prepared by Borohydride Reduction. *International Journal Electrochemical Science*, v. 8, p. 9171-9179, 2013.
- [109] BAUSKAR, A. S.; RICE, C. A. Spontaneously Bi decorated carbon supported Pt nanoparticles for formic acid electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 93, p. 152-157, 2013.
- [110] AN, H.; CUI, H.; ZHOU, D.; TAO, D.; LI, B.; ZHAI, J.; LI, Q. Synthesis and performance of Pd/SnO₂-TiO₂/MWCNT catalysts for direct formic acid fuel cell application. *Electrochimica Acta*, v. 92, p. 176-182, 2013.
- [111] CHEN, L. Y.; CHEN, N.; HOU, Y.; WANG, Z. C.; LV, S. H.; FUJITA, T.; JIANG, J. H.; HIRATA, A.; CHEN, M. W. Geometrically controlled nanoporous PdAu bimetallic catalysts with tunable Pd/Au ratio for direct ethanol fuel cells. *ACS Catalysis*, v. 3, p. 1220-1230, 2013.
- [112] BAI, Z.; YANG, L.; ZHANG, J.; LI, L.; LV, J.; HU, C.; ZHOU, J. Solvothermal synthesis and characterization of Pd-Rh alloy hollow nanosphere catalysts for formic acid oxidation. *Catalysis Communication*, v. 11, p. 919-922, 2010.
- [113] ZHANG, L.; WAN, L.; MA, Y.; CHEN, Y.; ZHOU, Y.; TANG, Y.; LU, T. Crystalline palladium-cobalt alloy nanoassemblies with enhanced activity and stability for the formic acid oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 138, p. 229-235, 2013.
- [114] LI, R.; WEI, Z.; HUANG, T.; YU, A. Ultrasonic-assisted synthesis of Pd-Ni alloy catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 6860-6865, 2011.

- [115] CHEN, J.; LI, Y.; LIU, S.; WANG, G.; TIAN, J.; TIANG, C.; ZHU, S.; WANG, R. Remarkable activity of PdIr nanoparticles supported on the surface of carbon nanotubes pretreated via a sonochemical process for formic acid electro-oxidation. *Applied Surface Science*, v. 287, p. 457-460, 2013.
- [116] LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D. P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 155, p. 95-110, 2006.
- [117] FABBRI, E.; RABIS, A.; KOTZ, R.; SCHMIDT, T. J. Pt nanoparticles supported on Sb-doped SnO₂ porous structures: developments and issues. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, p. 13672-13681, 2014.
- [118] FENG, L.; YAO, S.; ZHAO, X.; YAN, L.; LIU, C.; XING, W. Electrocatalytic properties of Pd/C catalyst for formic acid electrooxidation promoted by europium oxide. *Journal of Power Sources*, v. 197, p. 38-43, 2012.
- [119] NETO, A. O.; BRANDALISE, M.; DIAS, R. R.; AYOUB, J. M. S.; SILVA, A. C.; PENTEADO, J. C.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. The performance of Pt nanoparticles supported on ATO, on carbon and on physical mixtures of ATO and carbon for ethanol electro-oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 9177-9181, 2010.
- [120] HOGARTH, M. P.; RALPH, T. R. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. *Platinum Metals Review*, v. 46, p. 146-164, 2002.
- [121] SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review. *Journal of Membrane Science*, v. 259, p. 10-26, 2005.
- [122] ROZIÈRE, J.; JONES, D. J. Non-Fluorinated Polymer Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Annual Review Materials Research*, v. 33, p. 503-555, 2003.
- [123] REEVE, R. W. Update On Status Of Direct Methanol Fuel Cells. *ETSU F/03/00232/REP, DTI/Pub URN 02/592*, 2002.
- [124] NASEF, M. M.; YAHAYA, A. H. Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions on Nafion 117 membrane. *Desalination*, v. 249, p. 677-681, 2009.
- [125] ALMEIDA, T. S.; PALMA, L. M.; LEONELLO, P. H.; MORAIS, C.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. *Journal of Power Sources*, v. 215, p. 53-62, 2012.
- [126] BONESI, A.; GARAVENTA, G.; TRIACA, W. E.; CASTRO LUNA, A. M. Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 3499-3501, 2008.

- [127] LIM, D.-H.; CHOI, D.-H.; LEE, W.-D.; LEE, H.-I. A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, p. 484-493, 2009.
- [128] SPINACÉ, E. V.; FARIAS, L. A.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process. *Materials Letters*, v. 62, p. 2099-2102, 2008.
- [129] NORES-PONDAL, F. J.; VILELLA, I. M. J.; TROIANI, H.; GRANADA, M.; DE MIGUEL, S. R.; SCELZA, O. A.; CORTI, H. R. Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 8193-8203, 2009.
- [130] VIDAL-IGLESIAS, F. J.; AL-AKL, A.; WATSON, D. J.; ATTARD, G. A. A new method for the preparation of PtPd alloy single crystal surfaces. *Electrochemistry Communications*, v. 8, p. 1147-1150, 2006.
- [131] FRANCO, E. G.; NETO, A. O. SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; MARTZ, N.; MAZUREK, M.; FUESS, H. Synthesis and Characterization of PtRu/C Catalysts Obtained by Colloidal and Deposition Methods for Fuel Cell Applications. *Materials Research*, v. 8, p. 117-120, 2005.
- [132] SPINACÉ, E. V.; NETO, O. A.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta temperatura superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*, v. 27, p. 648-654, 2004.
- [133] ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONÇALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO₂ and (PtSnPd)alloy/SnO₂ catalysts with a fixed Pt/SnO₂ atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics. *Journal of Power Sources*, v. 193, p. 555-561, 2009.
- [134] ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONÇALEZ, E. R. Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts. *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 398-404, 2007.
- [135] SINGH, R. N.; AWASTHI, R.; SHARMA, C.S. Review: An Overview of Recent Development of Platinum Based Cathode Materials for Direct Methanol Fuel Cells. *International Journal Electrochemical Science*, v. 9, p. 5607-5639, 2014.
- [136] DEIVARAJ, T. C.; LEE, J. Y. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications - a comparative study. *Journal of Power Sources*, v. 142, p. 43-49, 2005.

- [137] GUO, J. W.; ZHAO, T. S.; PRABHURAM, J.; CHEN, R.; WONG, C. W. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 754-763, 2005.
- [138] FRIEDRICH, K. A.; GEYZERS, K. P.; DICKINSON, A. J.; STIMMING, U. Fundamental aspects in electrocatalysis: from the reactivity of single-crystals to fuel cell electrocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 524-525, p. 261-272, 2002.
- [139] SU, Y.-Z.; ZHANG, M.-Z.; LIU, X.-B.; LI, Z.-Y.; ZHU, X.-C.; XU, C.-W.; JIANG, S. P. Development of Au Promoted Pd/C Electrocatalysts for Methanol, Ethanol and Isopropanol Oxidation in Alkaline Medium. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, p. 4158-4170, 2012.
- [140] LEGRAND, J.; TALEB, A.; GOTA, S.; GUITTET, M.-J. PETIT, C. Synthesis and XPS Characterization of Nickel Boride Nanoparticles. *Langmuir*, v. 18, p. 4131-4137, 2002.
- [141] YOVANOVICH, M.; PIASENTIN, R. M.; AYOUB, J. M. S.; NANDENHA, J.; FONTES, E. H.; DE SOUZA, R. F. B.; BUZZO, G. S.; SILVA, J. C. M.; SPINACÉ, E. V.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T; NETO, A. O.; DA SILVA, S. G. PtBi/C Electrocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation in Acid and Alkaline Electrolyte. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 10, p. 4801-4811, 2015.
- [142] CHANG, W.-C.; NGUYEN, M. T. Investigations of a platinum-ruthenium/carbon nanotube catalyst formed by a two-step spontaneous deposition method. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 5811-5816, 2011.
- [143] CASELLA, I. G.; CONTURSI, M. Rhodium-modified gold polycrystalline surface as anode material in alkaline medium: An electrochemical and XPS investigation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 606, p. 24-32, 2007.
- [144] CAO, D.; BERGENS, S. H. An organometallic deposition of ruthenium adatoms on platinum that self poisons at a specific surface composition. A direct methanol fuel cell using a platinum/ruthenium adatom anode catalyst. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 533, p. 91-100, 2002.
- [145] BRANKOVIC, S. R.; McBRENN, J.; ADŽIĆ, R. R. Spontaneous deposition of Pt on the Ru(0001) surface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 503, p. 99-104, 2001.
- [146] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, v. 22, p. 1179-1201, 1998.
- [147] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALES, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, p. 106-115, 2007.

- [148] NETO, A. O.; VERJULIO-SILVA, R. W. R.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Preparation of PtRu/C Electrocatalysts Using Citric Acid as Reducing Agent and OH⁻ ions as Stabilizing Agent for Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC). *International Journal Electrochemical Science*, v. 4, p. 954-961, 2009.
- [149] SPINACÉ, E. V.; SILVA, D. F.; CRUZ, V. A.; NETO, A. O.; MACHADO, L. D. B.; PINO, E. S.; LINARDI, M. Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C utilizando radiação- γ para aplicação como ânodo na oxidação direta de metanol em células a combustível. *Anais of the International Nuclear Atlantic Conference - INAC. [CD-ROM]*. Santos, 2005.
- [150] SILVA, D. F.; NETO, A. O.; PINO, E. S.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. PtRu/C Electrocatalysts Prepared Using Electron Beam Irradiation. *Materials Research*, v. 10, p. 367-370, 2007.
- [151] CALEGARO, M. L.; SUFFREDINI, H. B.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method. *Journal of Power Sources*, v. 156, p. 300-305, 2006.
- [152] SUFFREDINI, H. B.; TRICOLI, V.; AVACA, L. A.; VATISTAS, N. V. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*, v. 6, p. 1025-1028, 2004.
- [153] De SOUZA, R. F. B.; FLAUSINO, A. E. A.; RASCIO, D. C.; OLIVEIRA, R. T. S.; TEIXEIRA-NETO, E.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, p. 516-523, 2009.
- [154] FREITAS, R. G.; SANTOS, M. C.; OLIVEIRA, R. T. S.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method. *Journal of Power Sources*, v. 158, p. 164-168, 2006.
- [155] De SOUZA, R. F. B.; PEREIRA, L. S.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; TEIXEIRA-NETO, E.; CALEGARO, M. L.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 1589-1593, 2010.
- [156] JIN, F.; ENOMOTO, H. Hydrothermal conversion of biomass into value added products: technology that mimics nature. *Bioresources*, v. 4, p. 704-713, 2009.
- [157] ALBERT, J.; WÖLFEL, R.; BÖSMANN, A.; WASSERSCHIED, P. Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators. *Energy & Environmental Science*, v. 5, p. 7956-7962, 2012.
- [158] MUIUANE, V. P.; FERREIRA, M.; BIGNET, P.; BETTENCOURT, A. P.; PARPOT, P. Production of formic acid from biomass-based compounds using a filter press type electrolyzer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, p. 1237-1244, 2013.

- [159] MORENO, T.; KOUZAKI, G.; SASAKI, M.; GOTO, M.; COCERO, M. J. Uncatalysed wet oxidation of D-glucose with hydrogen peroxide and its combination with hydrothermal electrolysis. *Carbohydrate Research*, v. 349, p. 33-38, 2012.
- [160] MAIHOM, T.; WANNAKAO, S.; BOEKFA, B.; LIMTRAKUL, J. Production of Formic Acid via Hydrogenation of CO₂ over a Copper-Alkoxide-Functionalized MOF: A Mechanistic Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, p. 17650-17658, 2013.
- [161] MILLET, D. B.; BAASANDORJ, M.; FARMER, D. K.; THORNTON, J. A.; BAUMANN, K.; BROPHY, P.; CHALIYAKUNNEL, S.; de GOUW, J. A.; DRAUS, M.; HU, L.; KOSS, A.; LEE, B. H.; LOPEZ-HILFIKER, F. D.; NEUMAN, J. A.; PAULOT, F.; PEISCHL, J.; POLLACK, I. B.; RYERSON, T. B.; WARNEKE, C.; WILLIAMS, B. J.; XU, J. A large and ubiquitous source of atmospheric formic acid. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 15, p. 6283-6304, 2015.
- [162] BULUSHEV, D. A.; ROSS, J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*, v. 171, p. 1-13, 2011.
- [163] LEE, S.; JU, H.; MACHUNDA, R.; UHM, S.; LEE, J. K.; LEE, H. J.; LEE, J. Sustainable production of formic acid by electrolytic reduction of gaseous carbon dioxide. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, p. 3029-3034, 2015.
- [164] WHIPPLE, D. T.; KENIS, P. J. A. Prospects of CO₂ Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 1, p. 3451-3458, 2010.
- [165] YAN, P.; JIN, F.; CAO, J.; WU, B.; ZHANG, G. Catalytic hydrothermal conversion of dissolved carbon dioxide into methane. *AIP Conference Proceedings*, v. 1251, p. 242-245, 2010.
- [166] BRANDALISE, M.; TUSI, M. M.; PIASENTIN, R. M.; DOS SANTOS, M. C.; SPINACÉ E. V.; NETO, A. O. Synthesis of PdAu/C and PdAuBi/C Electrocatalysts by borohydride reduction method for ethylene glycol electro-oxidation in alkaline medium. *International Journal Electrochemical Science*, v. 7, p. 9609-9621, 2012.
- [167] KIRKLAND, A. I.; HUTCHISON, J. L. Nanocharacterization. *1^a Ed. Cambridge: RSC Publishing*, 2007.
- [168] RADMILOVIC, V.; GASTEIGER H. A.; ROSS Jr, P. N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. *Journal of Catalysis*, v.154, p. 98-106, 1995.
- [169] SPINACÉ, E. V.; DIAS, R. R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Electro-oxidation of ethanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Ionics*, v. 16, p. 91-95, 2010.

- [170] OLIVEIRA NETO, A. Estudos eletroquímicos sobre eletrocatalisadores a base de platina dispersos em carbono de alta área superficial. 2001. Tese (Doutorado) - *Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo*, São Carlos.
- [171] PASSOS, R. P.; TICIANELLI, E. Effects of the Operational Conditions on the Membrane and Electrode Properties of a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 13, p. 483-489, 2002.
- [172] SANTIAGO, E. I.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; TICIANELLI, E. A. Mechanism of CO tolerance on Molybdenum-Based Electrocatalysts for PEMFC. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 151, p. A944-A949, 2004.
- [173] SALAZAR-BANDA G. R.; SUFFREDINI, H. B.; CALEGARO, M. L.; TANIMOTO, S. T.; AVACA, L. A. Sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium. *Journal of Power Sources*, v. 162, p. 9-20, 2006.
- [174] SUFFREDINI, H. B.; TRICOLI, V.; VATISTAS, N.; AVACA, L.A. Electro-oxidation of methanol and ethanol using a Pt-RuO₂/C composite prepared by the sol-gel technique and supported on boron-doped diamond. *Journal of Power Sources*, v. 158, p. 124-128, 2006.
- [175] PIASENTIN, R. M.; SPINACÉ, E. V.; TUSI, M. M.; NETO, A. O. Preparation of PdPtSn/C-ATO electrocatalysts by Borohydride Reduction for Ethanol Electro-Oxidation in Alkaline Medium. *International Journal Electrochemical Science*, v. 6, p. 2255-2263, 2011.
- [176] ZHU, L. D.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; LIANG, Z. X. Preparation and characterization of carbon-supported sub-monolayer palladium decorated gold nanoparticles for the electro-oxidation of ethanol in alkaline media. *Journal of Power Sources*, v. 187, p. 80-84, 2009.
- [177] OBRADOVIĆ, M. D.; ROGAN, J. R.; BABIĆ, B. M.; TRIPKOVIĆ, A. V.; GAUTAM, A. R. S.; RADMILOVIĆ, V. R.; GOJKOVIĆ, S. L.; Formic acid oxidation on Pt-Au nanoparticles: relation between the catalyst activity and the poisoning rate. *Journal of Power Sources*, v. 197, p. 72-79, 2012.
- [178] YANG, F.; CHENG, K.; WU, T.; ZHANG, Y.; YIN, J.; WANG, G.; CAO, D. Dendritic palladium decorated with gold by potential pulse electrodeposition: Enhanced electrocatalytic activity for H₂O₂ electroreduction and electrooxidation. *Electrochimica Acta*, v. 99, p. 54-61, 2013.
- [179] GERMAIN P. S.; PELL, W. G.; CONWAY, B. E. Evaluation and origins of the difference between double-layer capacitance behaviour at Au-metal and oxidized Au surfaces. *Electrochimica Acta*, vol. 49, p. 1775-1788, 2004.

- [180] FENG, Y. Y.; LIU, Z. H.; XU, Y.; WANG, P.; WANG, W. H.; KONG, D. S. Highly active PdAu alloy catalysts for ethanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*, v. 232, p. 99-105, 2013.
- [181] CHOI, J. H.; JEONG, K. J.; DONG, Y.; HAN, J.; LIM, T. H.; LEE, J. S.; SUNG, Y. E. Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 163, p.71-75, 2006.
- [182] RIBEIRO, J.; Dos ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; OLIVI, P.; de ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FIHLO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 6997-7006, 2007.
- [183] MARINŠEK, M.; ŠALA, M.; JANČAR, B. A study towards superior carbon nanotubes-supported Pd-based catalysts for formic acid electro-oxidation: Preparation, properties and characterisation. *Journal of Power Sources*, v. 235, p. 111-116, 2013.
- [184] JUODKAZIS, K.; JUODKAZYTĖ, J.; JUODIENĖ, T.; ŠUKIENĖ, V.; SAVICKAJA, I. Alternative view of anodic surface oxidation of noble metals. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 6159-6164, 2006.
- [185] KIM, K.; HAN, J.-I. Carbon-supported bimetallic Pd-Ir catalysts for alkaline sulfide oxidation in direct alkaline sulfide fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 45, p.533-539, 2015.
- [186] LIU, C.-W.; CHANG, Y.-W.; WEI, Y.-C.; WANG, K.-W. The effect of oxygen containing species on the catalytic activity of ethanol oxidation for PtRuSn/C catalysts. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 2574-2581, 2011.
- [187] De SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; SILVA, J. C. M.; SIMÕES, F. C.; CALEGARO, M. L.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C. PtSnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR “in-situ” studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 11519-11527, 2011.
- [188] SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; XU, J. B. Carbon-supported bimetallic PdIr catalysts for ethanol oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 9179-9184, 2010.
- [189] NANDENHA, J.; DE SOUZA, R. F. B.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O. Preparation of PdAu/C-ATO electrocatalysts by borohydride reduction process for direct formic acid fuel cell. *Ionics*, v. 19, p. 1207-1213, 2013.