



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

RAYANA MARCELA IZIDORO DA SILVA SANTOS

PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
PALÁDIO ANCORADAS EM CARBONO

Guaratinguetá

2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

RAYANA MARCELA IZIDORO DA SILVA SANTOS

**PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
PALÁDIO ANCORADAS EM CARBONO**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Ciapina
Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Guaratinguetá

2016

S237
P

Santos, Rayana Marcela Izidoro da Silva

Propriedades eletrocatalíticas de nanopartículas de paládio ancoradas em carbono / Rayana Marcela Izidoro da Silva Santos – Guaratinguetá, 2016.

72 f : il.

Bibliografia: f. 63-67

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Ciapina

Coorientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

1. Nanopartículas 2. Paládio 3. Eletrocatalise. I. Título

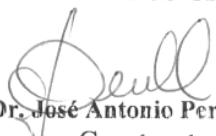
CDU 620.1 (043)

RAYANA MARCELA IZIDORO DA SILVA SANTOS

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. EDUARDO GONÇALVES CIAPINA
UNESP/FEG


Prof. Dr. SYDNEI FERREIRA DOS SANTOS
UFABC


Profa. Dra. HELOISA ANDREA ACCIARI
UNESP/FEG



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Guaratinguetá



ATESTADO DE APROVAÇÃO - DEFESA

Atestamos que **RAYANA MARCELA IZIDORO DA SILVA SANTOS**, RA nº: 180410-1, RG nº 49.108.698-2, expedido pela SSP/SP, defendeu, no dia 02/08/2016, a dissertação intitulada **Propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas de nanopartículas de paládio apresentando diferentes tamanhos de cristalito ancoradas em carbono**, junto ao Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA, Curso de Mestrado Acadêmico, tendo sido 'APROVADA'.

Atestamos ainda que a obtenção do título dependerá de homologação pelo Órgão Colegiado competente.

Guaratinguetá, 02 de agosto de 2016


Renata Pereira da Rocha Barbosa
Supervisora Técnica da Seção
STPG/FEG - UNESP

RAYANA MARCELA IZIDORO DA SILVA SANTOS

FILIAÇÃO

ALFREDO DOS SANTOS NETO
CLEIBE IZIDORO DA SILVA SANTOS

2014/2015

CURSO DE GRADUAÇÃO
Tecnologia Mecânica: Processos de
Soldagem- Faculdade de Tecnologia de
Pindamonhangaba

2014/2016

Curso de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Cleibe (in memoriam)
e Alfredo, e minha irmã Nayara pelo apoio,
incentivo e valores. Não há nenhuma palavra
bonita que possa expressar minha gratidão.

Agradecimentos

A realização desta dissertação não me teria sido possível se não fosse o apoio de várias pessoas que se mostraram presentes enquanto esta foi elaborada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Ciapina por esta oportunidade bem interessante para fazer uma pesquisa numa área bem diferente da minha formação, e por quem cultivo grande admiração e respeito, a quem dedicou grande parte do seu tempo orientando de maneira atenciosa, competente, paciente e determinada em todas as etapas do trabalho.

Ao meu co-orientador Roberto Zenhei Nakazato, por todo apoio e auxílio que foi de fundamental importância para a realização deste projeto.

Ao professor Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein, pelo auxílio no experimento de Difração de Raios-X.

Aos alunos de iniciação científica, Leandro e Mônica que contribuíram para a realização deste projeto.

Aos Funcionários Departamento de Física e Química da Unesp por todo suporte na execução prática deste projeto.

A todos os meus professores que tiveram papel fundamental na minha formação ao longo da minha vida. Agradeço principalmente à professora Dra. Ana Beatriz Ramos Moreira de Abrahão, que muito contribuiu para minha formação e me orientou em minha iniciação científica durante minha graduação nos cursos de Processos Metalúrgicos e Mecânica nos Processos de Soldagem.

Aos meus pais Alfredo e Cleibe (in memoriam), e a minha irmã Nayara, por todo apoio e carinho. E aos demais familiares, que sempre me apoiaram ao longo das decisões tomadas durante a minha vida.

A todos os meus amigos que de alguma forma me incentivaram, contribuindo assim para a execução e conclusão deste trabalho.

Agradeço à CAPES pela bolsa de Mestrado, CNPq, CAPES and PROPe/UNESP pelo suporte financeiro durante esta pesquisa.

E a todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste projeto.

Agradeço a Deus por me permitir o dom da vida e nascer e conviver perto de pessoas muito especiais e queridas, pela saúde mental e física.

Epígrafe

I believe that water will one day be employed as fuel, that hydrogen and oxygen which constitute it, used singly or together, will furnish an inexhaustible source of heat and light, of an intensity of which coal is not capable. I believe, then, that when the deposits of coal are exhausted we shall heat and warm ourselves with water.
Water will be the coal of the future.

.

Júles Verne

SANTOS, R.M.I.S. **Propriedades eletrocatalíticas de nanopartículas de paládio ancoradas em carbono**. 2016.72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

Resumo

Nanoestruturas de (Pd) paládio tem atraído crescente interesse devido às suas propriedades eletrocatalíticas, em especial frente às importantes reações relacionadas às células a combustível, como a oxidação de ácido fórmico/formiato. Neste trabalho de dissertação de mestrado foi investigado o efeito do tamanho de cristalito de nanopartículas de paládio suportadas em carbono de alta área superficial (Pd/C) no comportamento eletroquímico em meio alcalino (KOH 0,1 mol L⁻¹) e na oxidação de ácido fórmico/formiato (0,5 mol L⁻¹). As nanopartículas foram preparadas por redução química em meio aquoso do precursor de paládio (PdCl₂) por borohidreto de sódio em solução contendo concentrações variadas de íons citrato, visando obter partículas com tamanhos distintos. Os eletrocatalisadores de Pd/C foram caracterizados por difratometria de Raios-X, que permitiu o cálculo do tamanho médio do cristalito. A caracterização eletroquímica foi realizada em meio alcalino (KOH 0,1 mol L⁻¹) por meio da voltametria cíclica. Os resultados evidenciaram interessantes aspectos da adsorção de OH⁻ para a formação de PdO, em especial maior tendência para a formação de PdO em cristalitos menores. O estudo da eletro-oxidação de ácido fórmico/formiato foi realizado pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. A atividade eletrocatalítica obtida a potencial constante revelou-se dependente do tamanho dos cristalitos, apresentando uma curva do tipo “vulcão”, com um máximo de atividade para cristalito com 7,5 nm.

Palavras chaves: Eletrocatalisadores, paládio, nanopartículas, ácido fórmico

SANTOS, R.E.I.S. **Electrocatalytic properties of carbon-supported palladium nanoparticles**. 2016. 72 f. Dissertation (Masters in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

Abstract

Palladium (Pd) nanostructures have attracted increased interest due to their electrocatalytic properties, in particular towards important Fuel Cells- related reactions, such as formic acid/formate oxidation. In this work, the effect of the crystallite size of carbon-supported palladium nanoparticles on their electrochemical properties and electrocatalytic activity for the oxidation of formic acid/formate was studied. The nanoparticles were prepared by chemical reduction in aqueous medium of palladium chloride (PdCl_2) precursor with sodium borohydride in solution containing varying concentrations of citrate ions in order to obtain particles with different sizes. All Pd/C electrocatalysts were characterized by X-ray diffractometry, from which the crystallite size was determined. Electrochemical characterization was carried out in alkaline medium by cyclic voltammetry. The results pointed out interesting aspects of the adsorption of the OH ion for the formation of PdO, especially a higher affinity for OH adsorption for small crystallites than large ones. The oxidation of formic acid/formate was investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The electrochemical activity at constant potential exhibited a volcano-like dependency with the crystallite size, with a maximum catalytic activity for particles presenting crystallite sizes of 7.5 nm.

Keywords: Electrocatalysts, palladium, nanoparticles, formic acid

Lista de ilustrações

Figura 1. Aplicações das células a combustível.....	19
Figura 2. Esquema simplificado de uma célula a combustível ácida alimentada com H_2/O_2	19
Figura 3. Espécies ativas de diferentes tipos de células a combustível	21
Figura 4. Funcionamento de uma célula combustível operando com ácido fórmico	24
Figura 5. Ilustração do CO adsorvido nos sítios ativos da platina	25
Figura 6. Eletrooxidação do ácido fórmico (HCOOH) em sítios ativos do Pd. A reação ocorre a partir da desidrogenação direta para formar CO_2	26
Figura 7. Mecanismo de desativação de catalisadores de paládio para a reação de oxidação de ácido fórmico. Este mecanismo envolve as espécies adsorvidas carboxi (COOH) _{ads} , na superfície de paládio.	28
Figura 8. Uma representação esquemática de uma célula a combustível líquido direto alcalina operando com formiato/ O_2	31
Figura 9. Ilustração de algumas formas encontradas dos Nanocristais CFC de paládio delimitados por planos diferentes.	36
Figura 10. Densidade de corrente máxima na eletrooxidação HCOOH sobre poliedros de Pd por {111} e {100} com facetas em diferentes proporções.....	37
Figura 11. Esquema mostrando a síntese das nanopartículas de paládio	40
Figura 12. Diagrama apresentando as etapas para a síntese de Pd/C	42
Figura 13. Diagrama mostrando a interferência construtiva de raio-X	43
Figura 14. Célula eletroquímica utilizada A) vista superior e B) lateral direita.....	45
Figura 15. Eletrocatalisador de Pd/C depositado no carbono vítreo	45
Figura 16. Voltamograma cíclico do Pd em KOH 1 mol L ⁻¹ . As diferentes regiões de potencial correspondem aos diferentes processos eletródicos indicados.	47
Figura 17. Programação de um potencial imposto ao eletrodo de trabalho na cronoamperometria.....	48
Figura 18. Difratoograma de Raios-X dos eletrocatalisadores Pd/C preparado com diferentes concentrações de citrato de sódio no meio racional.	50
Figura 19. Voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores de Pd/C apresentando diferentes tamanhos de cristalitos, na presença de KOH 0,1M a uma velocidade de varredura de 20mVs ⁻¹	53
Figura 20. Comportamento da carga de formação de PdO calculada a partir de potenciais de -0,3 V para os materiais de Pd/C apresentando diferentes tamanhos de cristalito. ...	55
Figura 21. Grau de recobrimento detectável de PdO ($E > -0,3V$) para as amostras contendo diferentes tamanhos de cristalito.....	56
Figura 22. Variação da Θ_{PdO} (detectável) e do Θ_{PdO} (estimado até -0,3 V) em função do tamanho de cristalito.....	57
Figura 23. Variação do potencial de pico de redução de PdO em função do tamanho do cristalito.	58
Figura 24. Perfil voltamétrico das amostras de Pd/C frente à oxidação do ácido fórmico 0,5 mol L ⁻¹ em KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹	60
Figura 25. Curvas de corrente em função do tempo para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico 0,5 mol L ⁻¹ em presença de KOH 0,1 mol L ⁻¹ nos eletrocatalisadores de Pd/C.	61
Figura 26. Densidade de corrente em estado pseudo-estacionário obtida durante a oxidação de formato a -0,4 V em função do tamanho de cristalito.	62

Lista de Tabelas

Tabela 1. Lista contendo o nome dos reagentes utilizados bem como a sua procedência e grau de pureza.....	40
Tabela 2.Tamanho do cristalito dos eletrocatalisadores de Pd/C.	51

Lista de abreviaturas e símbolos

PEMFC	Célula a combustível de membrana de intercâmbio de prótons
AFC	Célula combustível alcalina
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
DMFC	Célula a combustível de metanol direto
DFAFC,	Célula a combustível ácido fórmico direto
DFFC	A célula a combustível de formiato direto
RRO	Reação de redução do oxigênio
PdO	Óxido de paládio
HCOOH	Ácido fórmico
HCOO ⁻	Ânion formiato
FAO	Oxidação do ácido fórmico
Pd	Paládio
Pt	Platina
Au	Ouro
Fe	Ferro
Co	Cobalto
Ni	Níquel
Cu	Cobre
H	Hidrogênio
O	Oxigênio
OH	Íon hidroxila
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
KOH	Hidróxido de Potássio
KCl	Cloreto de Potássio
Abs	Absorvido
Ads	Adsorvido
XC-72R	Carbono Vulcan
PdCl ₂	Cloreto de paládio
NaBH ₄	Borohidreto de sódio

Pd/C	Catalisador de paládio suportado em carbono
nm	Nanômetro
μC	Microcoulomb
cm^2	Centímetro quadrado
V	Volt
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
DRX	Difratometria de Raios- X
VC	Voltametria cíclica
S_{EAS}	Área superficial eletroquimicamente ativa
CA	Cronoamperometria
Q_{Co}	Carga para reduzir uma monocamada de PdO
Q_1	Carga para redução do óxido de paládio determinada experimentalmente
T	Tamanho do cristalito
K	Constante de formar cristalito
Λ	Comprimento de onda de Raio-X
FWHM	Largura a meia altura (do inglês <i>Full Width at half maximum</i>)
E/V	Potencial em Volt
Ag/AgCl	Eletrodo de referência Prata/Cloreto de prata
E_i	Potencial inicial
E_f	Potencial final
A	Ampère
$\text{j}/\mu\text{A cm}^{-2}$	Densidade de corrente em microampere por centímetro quadrado
NPs	Nanopartículas

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1.	Células a combustível	16
1.2.	Células a combustível de ácido fórmico/Formiato	21
1.3.	Paládio suportado em carbono	30
1.4.	Efeito do tamanho das nanopartículas de paládio na oxidação do ácido fórmico	32
1.5.	Efeitos da morfologia do Pd na oxidação do ácido fórmico	33
1.6.	Considerações sobre a temática principal da presente dissertação de mestrado.....	35
1.7.	OBJETIVO	37
2.	EXPERIMENTAL	38
2.1.	Reagentes e soluções	38
2.2.	Síntese de nanopartículas de paládio suportadas em carbono	38
2.3.	Caracterização Estrutural dos eletrocatalisadores.....	41
2.3.1.	Difratometria de Raio-X	41
2.4.	Caracterização Eletroquímica	42
2.4.1	Voltametria Cíclica em eletrólito de suporte	42
2.4.2	Cronoamperometria	46
2.5.	Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})	47
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
3.1.	Caracterização estrutural dos eletrocatalisadores.....	48
3.1.1	Difratometria de Raio-X	48
3.2.	Caracterização eletroquímica	50
3.2.1.	Voltametria Cíclica em eletrólito de suporte	50
3.2.2.	Formação do óxido de paládio.....	52
3.2.3.	Comportamento do potencial de redução de PdO em função do tamanho do cristalito.	55
3.2.4.	Oxidação do ácido fórmico/formiato em condições potenciodinâmicas.....	57
3.2.5.	Cronoamperometria	59
4.	CONCLUSÕES	62
	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	63

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
APÊNDICE A	69
APÊNDICE B.....	70

1. INTRODUÇÃO

1.1.Células a combustível

As fontes energéticas são extremamente importantes no cotidiano dos seres humanos, pois originam eletricidade e combustíveis que movimentam as indústrias e os meios de transportes, que viabilizam as atividades comerciais e domésticas. A maior parte de toda energia consumida no mundo provém de petróleo, carvão e gás natural. Essas fontes, porém, são consideradas não renováveis, finitas e com perspectivas de esgotamento no futuro, além de resultarem em grandes impactos ambientais com consequências nas alterações climáticas (MOMIRLAN; VEZIROGLU, 2005, OLIVEIRA et al 2008).

Até hoje, as necessidades de energia foram supridas pela queima de combustíveis fósseis, o que aumentou a poluição atmosférica e as emissões de gases de efeito estufa, especialmente o CO₂. Em função disso, a busca por uma fonte de conversão mais eficiente na geração de energia, partindo de fontes alternativas e renováveis tem sido intensificada nos últimos anos (DU et al., 2010, WANG et al., 2011).

As células a combustível constituem uma classe atrativa de dispositivos de conversão de energia renovável e sustentável para a classe de energia convencional como o petróleo que possui reservas finitas. Uma célula a combustível é intrinsicamente eficiente em termos energéticos, não poluente, silenciosa e com um amplo espectro de aplicações no mercado de energia.

A célula a combustível é amplamente reconhecida como um dispositivo eletroquímico que converte, continuamente e diretamente, a energia química do combustível fornecido externamente em eletricidade, produzindo água e calor como subproduto (ANTOLINI, 2007, JIAO; Li 2011, ZAMEL; LI 2011) . Essas células apresentam um grande potencial de aplicação para tração automotiva, além de outras aplicações portáteis e estacionárias, como ilustrado na Figura 1 (PEIGHAMBARDOUST et al., 2010).

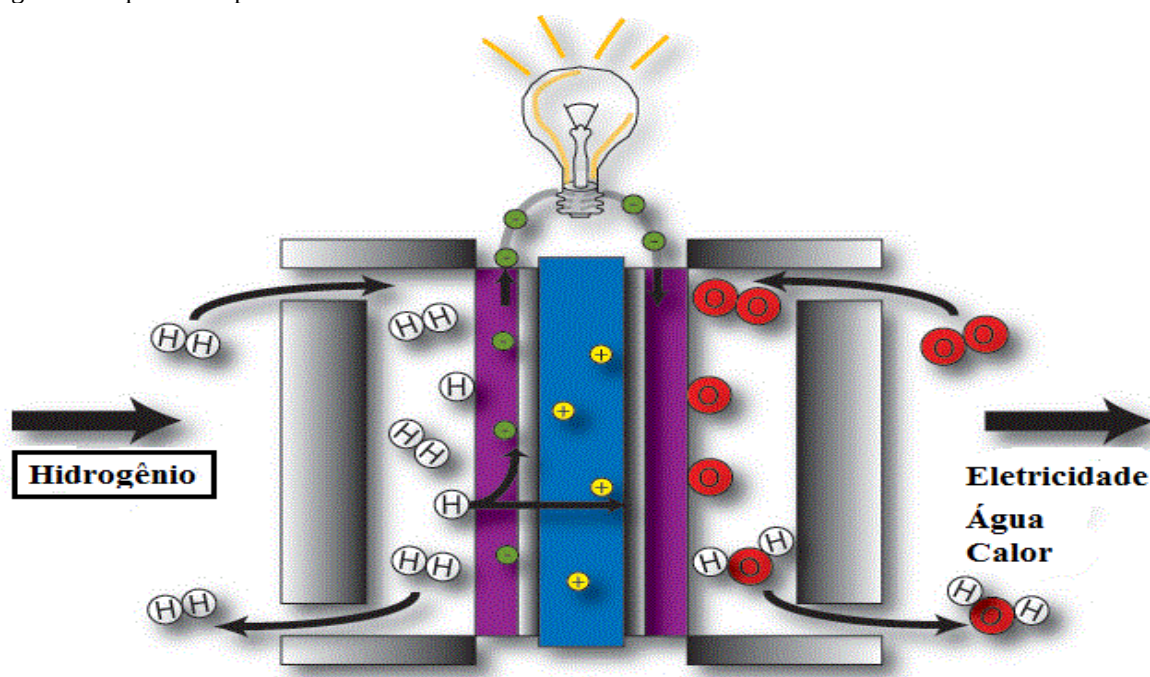
Figura 1. Aplicações da células a combustível.



Fonte: (EDWARDS et al., 2008)

As células a combustível são compostas por dois eletrodos (ânodo e cátodo) e estes são separados entre si por um eletrólito. Estes três componentes constituem uma célula a combustível unitária. A reação na célula é uma reação de combustão, na qual, o combustível é oxidado continuamente no ânodo produzindo prótons e elétrons. Os elétrons obtidos na oxidação do combustível são transferidos (realizando trabalho elétrico) ao cátodo enquanto o oxigênio, usualmente do ar, é reduzido e ao final há produção de água. O eletrólito tem a função de transportar os prótons do ânodo para o cátodo para que se feche o circuito elétrico (KIRUBARAN et al., 2009, MEKHILEF et al., 2012). O esquema de uma célula a combustível unitária ácida está ilustrado na Figura 2.

Figura 2. Esquema simplificado de uma célula a combustível ácida alimentada com H_2/O_2

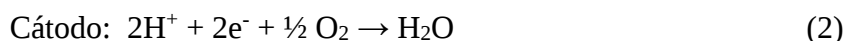


Fonte: (BARRETA,2009)

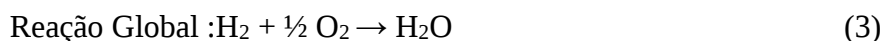
O hidrogênio é oxidado no eletrodo de difusão gasosa (ânodo) com o auxílio de um catalisador, o qual produz prótons e elétrons, segundo a reação 1:



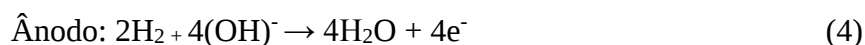
Os elétrons formados no ânodo geram trabalho elétrico ao serem direcionados por um circuito externo, até o cátodo, onde se combinam com os prótons que permearam pelo eletrólito resultando na redução do oxigênio, produzindo H_2O , o único produto liberado para o ambiente (Reação 2).



A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser apresentada da seguinte forma:



As reações acima ocorrem somente quando o eletrólito é ácido. Se o eletrólito for alcalino, ocorrem com as reações (4), (5) e (6).



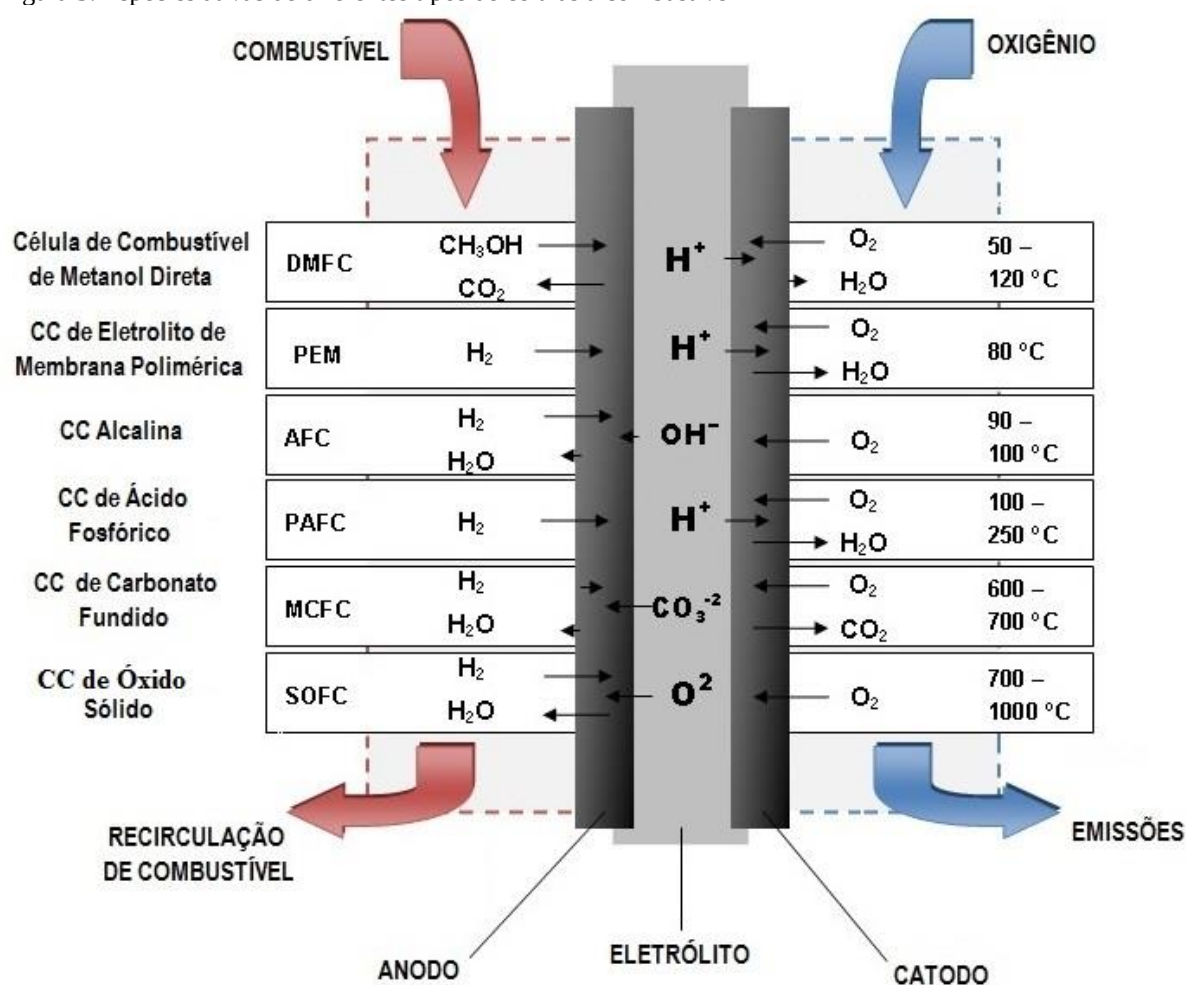
As células a combustível são classificadas de acordo com a escolha do eletrólito e combustíveis utilizados, sendo que a temperatura de operação está intrinsecamente relacionada ao modo de funcionamento do dispositivo. Dependendo da temperatura de operação as células a combustível podem ser classificadas em duas categorias: de baixa ($< 200^\circ\text{C}$) e de alta temperatura ($> 200^\circ\text{C}$). Atualmente há seis diferentes tipos principais de células de combustível disponíveis (KIRUBAKARAN et al., 2009, MEKHILET et al., 2012).

- Membrana de intercâmbio de prótons (PEMFC- *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)

- Alcalina (AFC- *Alkaline Fuel Cell*)
- Ácido fosfórico (PAFC- *Phosphoric Acid Fuel Cell*)
- Carbonato fundido (MCFC- *Molten Carbonate Fuel Cell*)
- Óxido sólido (SOFC- *Solid Oxide Fuel Cell*)
- Célula a combustível de metanol direto (DMFC- *Direct Methanol Fuel Cell*)

A Figura 3 apresenta os combustíveis utilizados, a temperatura de operação e os produtos gerados durante o funcionamento dos diferentes tipos de células a combustível.

Figura 3. Espécies ativas de diferentes tipos de células a combustível



Fonte:(LEWANDOWSKI, 2015)

As células a combustível de baixa temperatura constituem hoje um dos principais temas de pesquisa no âmbito das energias alternativas, destacando-se por serem um sistema de conversão de energia promissor devido a sua alta eficiência energética em baixa temperatura de operação, pelo seu caráter ambiental, e emissão zero de poluentes

(LAMERNEI; DICKS, 2003, LIM et al., 2010). Tais dispositivos, geralmente concebidos em torno de uma membrana de eletrólito polimérico de intercâmbio de prótons, são capazes de serem usados para uma grande variedade de aplicações (ANTOLINI, 2007).

As células alcalinas e as PEM, por funcionarem em temperaturas baixas ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) precisam de metais nobres (como a platina) para realizar tanto a oxidação do hidrogênio, como a redução do oxigênio com densidades de correntes adequadas.

A célula combustível alcalina foi um dos primeiros sistemas de células a combustível modernas desenvolvidas na década de 60, empregada na missão Apollo da NASA (KIRUBARAN et al., 2009, LIN et al., 2006, VERMA; BASU, 2007). Seu projeto foi baseado nos trabalhos de Francis Bacon realizados na década de 30 (ANDÚJAR; SEGURA, 2009). A AFC utiliza um eletrólito de hidróxido de potássio (KOH) e opera em aproximadamente a 100°C , com 60-70% de eficiência elétrica (ANDÚJAR; SEGURA, 2009, BIDAULT et al., 2009, KIRUBARAN et al., 2009). Esta célula também utiliza baixa quantidade de catalisador e, assim, custos reduzidos, tem um início de operação rápida e simples, possui baixo peso, volume e baixa taxa de corrosão.

Entretanto, as células alcalinas apresentam como desvantagens uma vida útil relativamente curta, uma vez que são extremamente intolerantes ao CO_2 . Isto limita tanto o tipo de combustível quanto do oxidante. O oxigênio deve ser puro ou livre de CO_2 e o combustível deve ser hidrogênio puro.

As células a combustível do tipo PEM utilizam um eletrólito sólido (Nafion[®] por exemplo que é um polímero condutor de prótons) para permear íons entre dois eletrodos porosos (KIRUBARAN et al., 2009). A temperatura de funcionamento desta célula é de 60° a 100°C (MEKHILEF et al., 2012). De acordo com Kiburakaran; Jain; Nema (2009) a célula a combustível do tipo PEM tem maior densidade de potência, início rápido, podendo ser utilizadas em aplicações estacionárias e portáteis (MEKHILET et al., 2012, WANG et al. 2011). Suas características são similares às da célula alcalina, com a vantagem de não exigirem combustível livre de CO_2 e a desvantagem de requererem metais nobres nos eletrodos. O ânodo da PEM pode ser alimentado por hidrogênio gasoso ou soluções de álcoois, enquanto o cátodo é alimentado com o oxigênio do ar.

As principais vantagens da célula a combustível PEM para as demais células de acordo com Andújar; Segura (2009) e Kirubaran *et al.* (2009) são:

- A manufatura da célula é relativamente simples,
- Não há existência de líquidos corrosivos livres no interior da célula,

- Os problemas de corrosão dos materiais que compõem o sistema são mínimos,
- São tolerantes a CO₂, portanto, podem ser utilizadas sob o ar atmosférico,
- Podem funcionar a baixa pressão (1 ou 2 bar), o que aumenta a segurança,
- São compactas e robustas.
- Possuem uma concepção mecânica simples.

Entretanto, as células que operam à base de eletrólito polimérico apresentam algumas desvantagens quando comparadas àquelas que exibem maiores temperaturas de operação:

- São muito sensíveis a impurezas;
- Não toleram mais do que 50 ppm de CO e têm uma baixa tolerância para partículas de enxofre.
- A utilização do metal nobre platina eleva o custo do sistema.

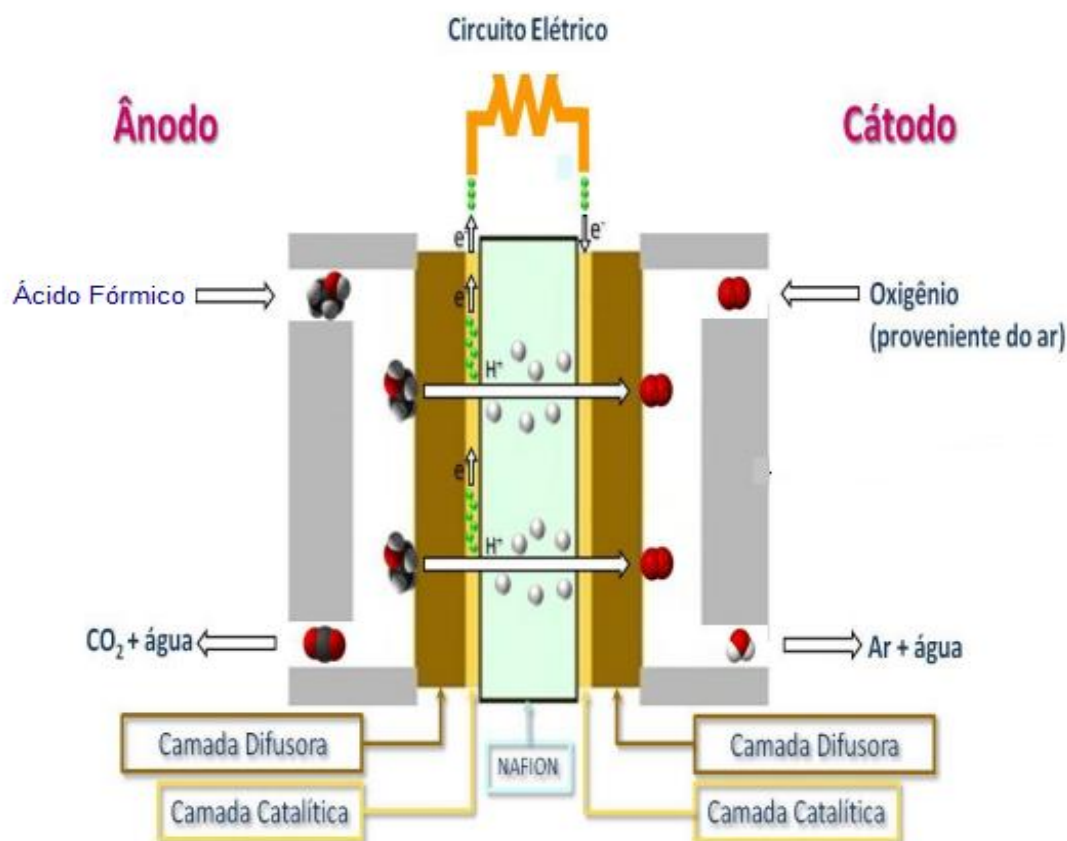
1.2.Células a combustível de ácido fórmico/ formiato

A célula a combustível que opera com ácido fórmico direto (DFAFC, do inglês “*Direct formic acid fuel cell*”) pertence à família das células a combustível de líquido direto e, nos últimos anos têm recebido considerável atenção, pois são dispositivos promissores para a conversão de energia de forma altamente eficiente (ASLAM et al., 2012, FENG et al., 2012, RICE et al., 2003, ZHOU; LEE, 2007, YU; PICKUP, 2008). Ao contrário da PEM em que o hidrogênio é usado como combustível na oxidação do ânodo, as células a combustíveis líquido direto são alimentadas diretamente no ânodo com combustíveis líquidos como o ácido fórmico, metanol e o etanol.

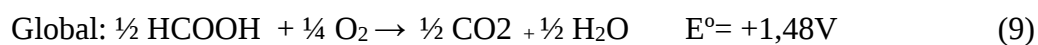
Nas DFAFCs, o combustível de entrada é o ácido fórmico (HCOOH) que é alimentado diretamente no ânodo (Figura 4). O ácido fórmico tem se mostrado um combustível promissor para as células a combustível de membrana polimérica, é um combustível líquido não inflamável a temperatura ambiente, com potencial de circuito aberto teórico alto (WU et al., 2015, YAO et al., 2015). O ácido fórmico oferece as vantagens de uma menor permeabilidade através da membrana polimérica, o chamado *crossover*, no que resulta uma maior eficiência de operação (20 a 40%) e a densidade de potência que a célula trabalha também é muito baixa (17 mW/cm²) (KIRUBAKARAN;

JAIN; NEMA, 2009, YU; MANTHIRAM, 2015). Portanto, é considerado particularmente apropriado para dispositivos portáteis (WU et al., 2015, YAO et al., 2015).

Figura 4. Funcionamento de uma célula combustível operando com ácido fórmico

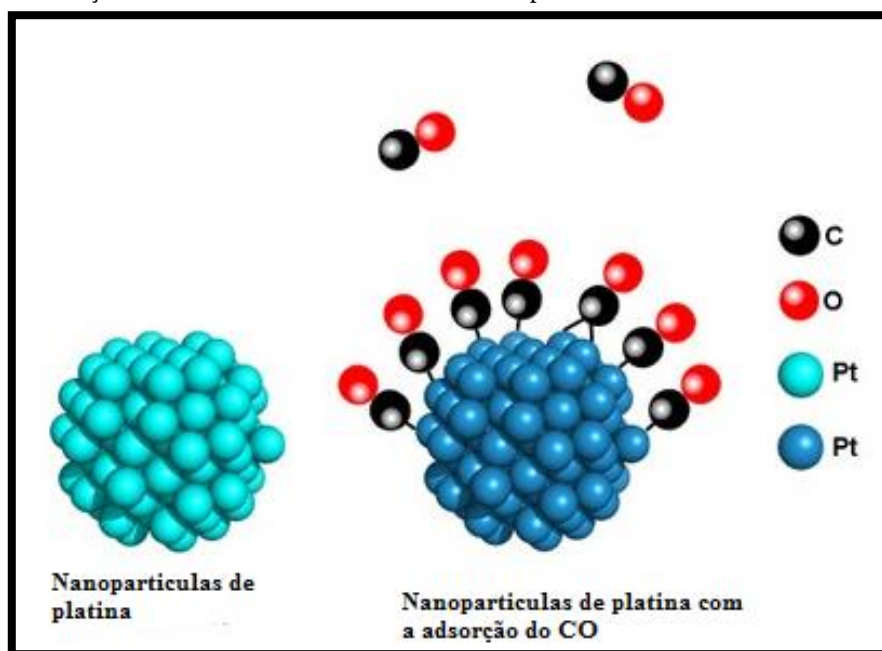


A célula a combustível baseia-se na oxidação do ácido fórmico gerando elétrons para o circuito elétrico, e produzindo dióxido de carbono e água, e seu potencial padrão em circuito aberto é de 1,48 V. As semi-reações são descritas pelas equações 7 a 9 (REES; COMPTON, 2011):



Os processos eletroquímicos envolvidos nas células a combustível que trabalham a baixas temperaturas exigem a utilização de catalisadores baseados em metais nobres. Devido as suas excelentes propriedades eletrocatalíticas, a platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores para a eletro-oxidação de moléculas orgânicas e inorgânicas por ser um metal nobre e apresentar uma excelente estabilidade. No entanto sabe-se que a platina pura é envenenada por intermediários ativos, principalmente por monóxido de carbono (CO). Estas espécies são fortemente adsorvidas bloqueando os sítios ativos da platina para a oxidação de novas moléculas de ácido fórmico como visto pela Figura 5. Assim, sobrepotenciais mais elevados são necessários para a remoção dessas espécies.

Figura 5. Ilustração do CO adsorvido nos sítios ativos da platina



Fonte: (MENG, 2015)

Nanopartículas de paládio podem ser catalisadores alternativos no que diz respeito à platina em baixa temperatura. O paládio (Pd) ocupa um lugar especial entre os metais de transição que são comumente usados como catalisadores heterogêneos (MAHATA; VISHWANATHAN, 2000), com propriedades semelhantes às da platina no mesmo grupo na tabela periódica (10), mesma estrutura cristalina (Cúbica de Face Centradas, CFC), tamanho atômico similar e, por estas razões pode vir a ser um substituto adequado à Pt para as células a combustível (ANTOLINI; GONZALEZ, 2009; WANG et al., 2015).

O paládio é um eletrocatalisador que apresenta uma elevada atividade catalítica em meio alcalino em um amplo espectro de aplicações, por exemplo, frente às reações de hidrogenação/desidrogenação. Nos últimos anos, o paládio tem sido considerado como um dos metais mais ativos para reação de redução de oxigênio (RRO) em meio alcalino, podendo apresentar uma atividade catalítica semelhante à da Pt. Além disso, o paládio possui algumas vantagens em relação ao seu custo, à sua reserva relativamente abundante na terra entre vários metais preciosos (YANG et al., 2011, YI et al., 2011) Além disso, as ligas de Pd com metais não nobres (Fe, Co, Ni, Cu, etc) são uma abordagem eficaz para aumentar a atividade catalítica, e assim reduzir o custo do catalisador (YANG et al., 2011).

Esforços consideráveis têm sido destinados ao desenvolvimento de eletrocatalisadores altamente ativos para a oxidação do ácido fórmico (XU et al., 2014). Nanoestruturas de paládio (Pd) têm recebido uma crescente atenção da comunidade científica nos últimos anos devido às suas propriedades catalíticas e eletrocatalíticas, devido a sua alta performance na eletrooxidação do ácido fórmico e agora são considerados como bons candidatos para eletrocatalise em DFAFCs (FENG et al., 2012, YU; PICKUP, 2008).

Aceita-se que a eletrooxidação do ácido fórmico (HCOOH) ocorre por dois mecanismos (I) via direta e (II) por um mecanismo envolvendo um intermediário ativo. A oxidação do ácido fórmico em sítios ativos do Pd ocorre a partir da desidrogenação direta para formar CO₂ Equação 10, sem a formação de monóxido de carbono na superfície do catalisador como apresentado pela Figura 6.

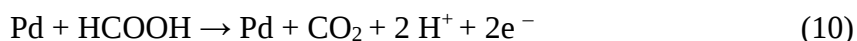
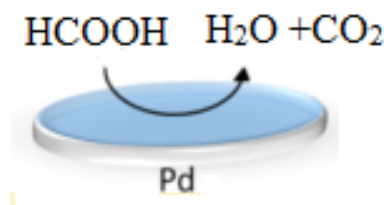
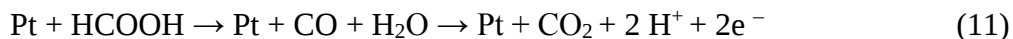


Figura 6. Eletrooxidação do ácido fórmico (HCOOH) em sítios ativos do Pd. A reação ocorre a partir da desidrogenação direta para formar CO₂



A oxidação do ácido fórmico sobre catalisadores de platina prossegue à oxidação indireta envolvendo uma quantidade significativa de CO sobre a superfície do catalisador, o que normalmente bloqueia as reações dos sítios ativos (equação 11) como apresentado pela Figura 5.



O Pd tem uma propensão para quebrar apenas as ligações O-H da molécula HCOOH, enquanto a Pt tem uma propensão para quebrar o C-O ou ligação C-H (em baixo sobrepotencial) e ligação O-H (com alto sobrepotencial) (MENG; ZENG; XIE, 2015; REES; COMPTON, 2011). Consequentemente, a oxidação ácido fórmico em superfícies de Pd procede exclusivamente através do passo de reação de desidrogenação, ao passo que, em superfícies da Pt a via desidrogenação é predominante em potenciais baixos (JIANG et al., 2014, MENG et al., 2015, SANTIAGO et al., 2003). A adsorção de espécies intermediárias na superfície do catalisador também e especialmente, é fator de envenenamento do mesmo, causando a desativação de sítios ativos nas nanopartículas de platina para a oxidação de novas moléculas de ácido fórmico (BAIK et al., 2011), que diminui enormemente a atividade catalítica (JIANG et al., 2014, MENG et al., 2015, RICE et al., 2003, ZHU et al., 2004).

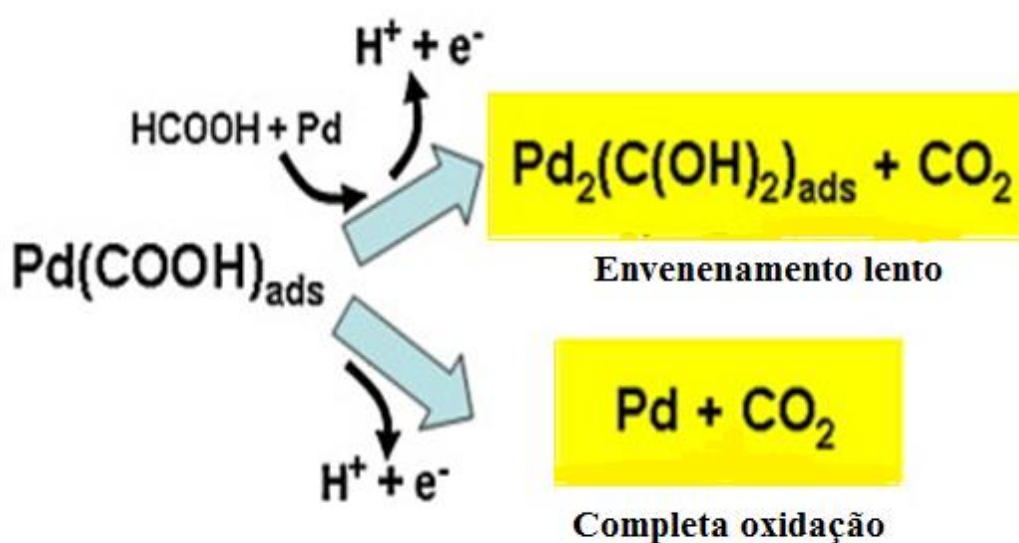
Estas espécies intermediárias poderiam ser principalmente o CO, o qual interage fortemente com os sítios ativos na superfície do eletrodo e requer um potencial elevado para a oxidação a CO₂. Este sobrepotencial pode ser tão elevado a ponto de inviabilizar DFAFCs como fonte de energia elétrica para aplicações tecnológicas (MENG; ZENG; XIE, 2015).

No caso de superfícies de platina, o envenenamento por CO é devido à desidrogenação do ácido fórmico em pelo menos dois ou mais átomos de Pt contíguos impedindo a via de oxidação direta de desidrogenação de ácido fórmico em sobrepotenciais mais baixos (MENG et al., 2015; SANTIAGO et al., 2003, ZHU et al., 2004). Em contraste, a decomposição do ácido fórmico sobre um catalisador de Pd procede principalmente numa via de desidrogenação (RICE et al., 2003).

Catalisadores de Pd puros mostram uma elevada atividade eletroquímica para a oxidação do ácido fórmico, entretanto eles se desativam lentamente devido à um grupo carboxílico que é adsorvido no átomo de Pd. Em vez do paládio ser completamente

oxidado em CO_2 , estas espécies carboxi adsorvidas reagem com outras moléculas de ácido fórmico e produzem novos intermediários ($\text{C}(\text{OH})_2$). Este novo intermediário é fortemente adsorvido em dois átomos de Pd adjacentes e atua como veneno. Se a cobertura da superfície dos eletrocatalisadores aumenta, esses intermediários acabam bloqueando os sítios ativos do paládio. consequentemente COOH atua como um veneno intermediário (HU; SCUDIERO; HA, 2012, MENG; ZENG; XIE, 2015).A Figura 7 apresenta um mecanismo de desativação do paládio.

Figura 7.Mecanismo de desativação de catalisadores de paládio para a reação de oxidação de ácido fórmico. Este mecanismo envolve as espécies adsorvidas carboxi (COOH)_{ads}, na superfície de paládio.



Fonte: (HU; SCUDIERO; HA, 2012)

No entanto, devido ao Pd se dissolver em soluções ácidas e ser adsorvível às espécies intermediárias, a longo prazo tornou-se um obstáculo significativo para a sua aplicação no desenvolvimento DFAFCs a menos que o catalisador possa ser regenerado.

Diversos eletrocatalisadores à base de Pd com atividade catalítica e durabilidade estendida foram propostos para a oxidação do ácido fórmico, a maioria deles baseadas em modificações do paládio com algum outro metal.

Li et al. (2007) sintetizaram nanopartículas de paládio, sem o emprego de qualquer agente redutor para os eletrocatalisadores e os resultados obtidos mostraram o catalisador Pd/C com tamanhos menores do que as nanopartículas comerciais de paládio sobre suportes de carbono, e que a ausência do agente redutor evitou o envenenamento da

superfície ativa do paládio e aumentou a atividade catalítica na oxidação do ácido fórmico.

Zhou e Lee (2007) sintetizaram nanopartículas de PdAu do tipo casca-caroço (do inglês *Core-shell*) e o catalisador de Pd na FAO à temperatura ambiente aumentou a atividade catalítica e também aumentou a estabilidade do catalisador. A melhoria da atividade catalítica é atribuída à interação entre o Pd revestido com o núcleo de ouro.

Wu et al. (2015) preparou catalisadores de paládio e platina suportado em carbono formado de Pt/C, Pd/C e PdPt/C, utilizando um método eficiente de se preparar estruturas do tipo casca-caroço (*Core-shell*), já que o metal é reduzido primeiro, forma o centro e o segundo metal é depositado na superfície das nanopartículas formadas para formar a casca, com uma pequena quantidade de Pt no núcleo, verificou-se que o catalisador mostrou uma excelente atividade para a oxidação do ácido fórmico à temperatura ambiente, sendo 60% mais elevado que o catalisador Pd/C. O elevado desempenho foi atribuído à estrutura do núcleo original e ao efeito sinérgico da Pt e do Pd na interface do catalisador.

Baik et al. (2011) investigaram a degradação e a recuperação do paládio no desempenho da célula DFAFCs quando o paládio foi usado como ânodo e a platina como cátodo. Os resultados mostraram que o desempenho das DFAFCs diminuiu de forma constante, o que foi atribuído à desativação do paládio pela oxidação da superfície. O desempenho da célula melhorou, a um potencial elevado para a reativação da atividade catalítica do Pd, que foi posteriormente prejudicada pela ocorrências das reações redox Pd-OH Pd- O e Pd-O-Pd.

Zhu, Khan e Masel (2005) estudaram o comportamento do paládio como ânodo nas DFAFCS com diferentes concentrações de ácido fórmico de (3,0 a 15,0 mol L⁻¹) a 20 °C. As nanopartículas de paládio apresentaram um extraordinário desempenho no ânodo para catalisadores. As DFAFCs, operando com uma elevada concentração de ácido fórmico acumularam veneno catalítico sobre a superfície do catalisador durante o teste. Entretanto, o veneno catalítico foi removido quando aplicado um potencial ao ânodo, assim o desempenho da célula a combustível foi completamente recuperado.

Recentemente nanopartículas de PdAg foram encontradas como catalisadores eficientes na desidrogenação do ácido fórmico. YANG et al. (2015) sintetizaram nanopartículas de paládio e de Ag-Pd por co-redução de nitrato de prata e nitrato de paládio para a oxidação do ácido fórmico. As nanopartículas foram depositadas em grafeno e testadas quanto à sua desidrogenação catalítica a FAO à temperatura ambiente.

Foi constatado que os eletrocatalisadores de Ag-Pd apresentaram um aumento na atividade catalítica na oxidação do ácido fórmico. CHEN et al (2014) sintetizaram nanopartículas de Ag-Pd para a oxidação do ácido fórmico, e os resultados mostraram uma alta atividade catalítica e uma estabilidade a oxidação do ácido fórmico à temperatura ambiente.

No entanto, a tecnologia DFAFC com base na membrana de intercâmbio de prótons enfrenta vários desafios, como a lenta cinética da (ORR) em meio ácido e o potencial efeito corrosivo do ácido fórmico, o que requer cuidados especiais no transporte e armazenamento (JIANG; WIECKOWSK, 2012, YU; MANTHIRAM, 2015).

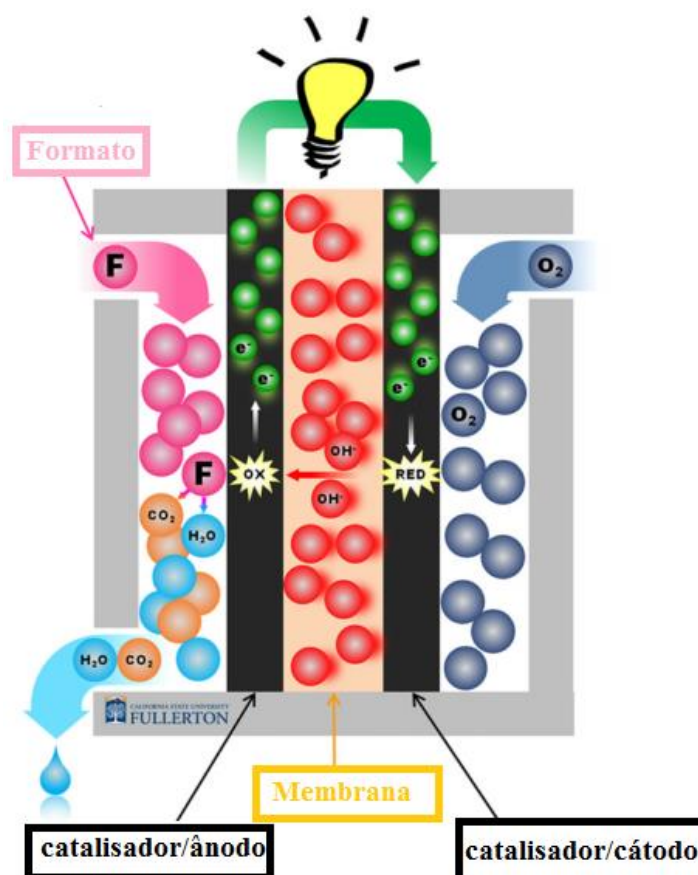
Nestas DFAFCs, catalisadores à base de platina e paládio foram investigados extensivamente. No entanto, a platina é um metal nobre caro e sua aplicação na célula aumenta o custo do sistema. Por isso, a busca por um metal nobre menos caro para catalisar a reação de oxidação do ácido fórmico se faz necessária. Por outro lado, o uso de eletrólitos alcalinos abre novas possibilidades. A primeira razão é a cinética rápida em meio alcalino tanto para oxidação do ácido fórmico e mais ainda para redução de oxigênio (ORR). A célula a combustível em meio alcalino não sofre muitos problemas de degradação devido ao meio menos corrosivo. Além disso, a maior vantagem de aplicação do meio alcalino na célula a combustível de ácido fórmico (DFAFCs) é a possibilidade do uso de metais menos nobres que a Pt como a base do catalisador para ORR (LEWANDOWSKI, 2015; LIANG et al., 2009. XU et al., 2010).

Em meio alcalino, o paládio é o metal mais adequado para trabalhar como base de catalisador no lugar de Pt na reação de oxidação do ácido fórmico (ORR). A atividade catalítica da Pt não se altera no meio ácido, entretanto o Pd em meio ácido não apresenta boa atividade catalítica, porém em meio alcalino é ainda mais ativo para a EOR que os catalisadores a base de Pt (SANTASALO-AARNIO et al., 2011, SHEIKH et al., 2013, XU et al., 2010, YU; MANTHIRAM, 2015). Além disso, os catalisadores de Pd têm mais tolerância ao CO que Pt. Portanto, a menor atividade dos catalisadores de Pd, menor custo do metal e a maior tolerância ao CO que a Pt são vantagens que o Pd pode fornecer se aplicado como eletrocatalisador na célula a combustível de ácido fórmico em meio alcalino (alkaline-DFAFC).

Outra alternativa de operação das células a combustível de ácido fórmico direto consiste no uso de algum sal de formiato, pois podem ser facilmente manuseados na forma de sólidos ou em soluções, são estáveis, têm baixa toxicidade e são potencialmente de baixo custo, não corrosivos e são sustentáveis (NOBORIKAWA et al., 2014).

A célula a combustível de formiato direto (DFFC) é uma célula alcalina eficiente, e a mesma não requer a utilização de hidróxidos de potássio no fluxo de combustível para se alcançar uma alta densidade de potência (NGUYEN et al., 2013, NOBORIKAWA et al., 2014). Portanto, a DFFC poderia ser utilizada para converter eficientemente a energia química do formiato de um modo estacionário alternativo, o DFFC também pode ser utilizada como um substituto para as baterias em dispositivos eletrônicos portáteis. A Figura 8 ilustra a célula a combustível formiato direto.

Figura 8. Uma representação esquemática de uma célula a combustível líquido direto alcalina operando com formiato/O₂



Fonte: Adaptado de (BARTROM; HAAN, 2012)

A reação da oxidação do formiato sobre eletrocatalisadores de Pd/C é geralmente considerada seguindo o mecanismo de acordo com as reações (12) e (13) (JIANG; WIECKOWSKI, 2012b, YÉPEZ; SCHARIFKER, 2002):





Este mecanismo é importante, uma vez que não há nenhum envenenamento de CO na superfície do paládio durante a oxidação do formiato.

Nos últimos anos, estudos sobre o mecanismo de oxidação do formiato foram realizados em meio alcalino. Jiang e Wieckowski (2012a) investigaram a eletro-oxidação do formiato na DFAFCS, onde foi utilizado o paládio como ânodo e a Ag como cátodo, em várias temperaturas. Os estudos voltamétricos mostraram claramente que a cinética da eletrooxidação do formiato sobre o paládio em meio alcalino é substancialmente aumentada com a elevação da temperatura.

Noborikama et al. (2014) sintetizaram nanopartículas Pd/Cu e Pd/C para demonstrar que o efeito eletrônico contribui para um aumento da taxa de oxidação de formiato e de etanol em meios alcalinos. O catalisador Pd/Cu aumentou a taxa de oxidação do formiato e do etanol em meio alcalino. Através dos estudos do ensaio de voltametria cíclica, foi observado um aumento na densidade da corrente por um fator de 1,8 e 1,3 para a oxidação do ácido fórmico e do etanol, respectivamente. Os resultados obtido pelos autores mostraram que a adição de Cu ao Pd induziu um efeito eletrônico na superfície do Pd pela transferência de carga ao Cu. Esta perturbação eletrônica pode desempenhar um papel importante no aumento da taxa de oxidação do formiato e do etanol afetando a energia de ligação da superfície dos seus intermediários em meio alcalino.

1.3. Paládio suportado em carbono

Os processos eletroquímicos envolvidos nas células a combustível que operam a baixas temperaturas ocorrem por meio de catalisadores eletroquímicos baseados, principalmente, em metais nobres como a platina e o paládio, o que encarece o custo operacional. A utilização de metais nobres dispersos em materiais condutores com alta área superficial proporciona um aumento na área da interface catalisador-eletrólito, o que possibilita a diminuição da carga metálica nas células a combustível. O desempenho do catalisador é determinado pela atividade intrínseca e por sua dispersão no suporte (FALLIS, 2013).

A fim de melhorar ainda mais a atividade eletrocatalítica das nanopartículas e também para minimizar o custo das DFAFCs, nanopartículas podem ser ancoradas sobre diferentes suportes condutores (MUBEEN et al., 2007, WANG et al.;2009). Investigações anteriores mostraram que a atividade eletrocatalítica e duração da estabilidade de nanopartículas de paládio dependem não só das suas características, mas também do tipo de suporte e suas propriedades. Assim, o desempenho de um suporte de catalisador em ambientes de célula de combustível é de grande importância no desenvolvimento de novos eletrocatalisadores (HABIBI; MOHAMMADYARI,2015, MUBEEN et al., 2007, WANG et al.,2009).

Os principais fatores de um suporte adequado para um catalisador eletroquímico em células a combustíveis de acordo com Habibi; Mohammadyari (2015), Lewandowski (2015) são:

- Produzir a maior área exposta ao agente ativo, e dessa forma, contribuir para uma maior atividade catalítica;
- Aumentar a estabilidade do catalisador, mantendo uma boa dispersão dos cristais do material ativo, evitando a aglomeração de partículas;
- Apresentar propriedades elétricas adequadas, para possibilitar o fluxo de elétrons na célula a combustível;
- Resistência a corrosão.

As nanopartículas de eletrocatalisador se não preservarem a sua estrutura e composição ao longo do tempo de vida da célula de combustível, qualquer mudança na sua morfologia, estrutura e composição poderá resultar numa perda de atividade eletroquímica (HABIBI; MOHAMMADYARI, 2015, TOEBES et al.,2001). Para os catalisadores empregados em células a combustível o suporte de carbono fornece uma estrutura que permite a condução eletrônica e aumenta a dispersão da fase ativa, além de reduzir a carga de metal nobre empregada, reduzindo assim o custo das células a combustível (YU; PICKUP,2009)

O carbono apresenta propriedades únicas, em ambos os meios ácidos e básicos, possibilidade de fácil recuperação dos catalisadores de metais preciosos e a possibilidade de adaptar tanto as suas propriedades químicas e texturas de superfície de acordo com os objetivos pretendidos do catalisador (SENTHIL KUMAR et al.,2010) .

Os eletrocatalisadores de paládio suportados em carbono tornaram-se portanto uma área muito importante em estudos do catalisador DFAFC nos últimos anos. Tais catalisadores com base em Pd/C, obtidos por várias vias de síntese, demonstraram boa atividade, juntamente com a maior eficiência na utilização de metal paládio e a utilização de uma quantidade mais baixa de metais nobres.

Liang et al. (2011) sintetizaram um catalisador de nanopartículas Pd altamente dispersas e ancoradas ao carbono, que exibiram um elevado desempenho eletroquímico, com uma corrente quatro vezes maior para a oxidação de ácido fórmico em comparação com as nanopartículas preparadas pelo método de redução com NaBH₄. A elevada área eletroquimicamente ativa pode ser devido ao pequeno tamanho e a elevada capacidade de dispersão das partículas de catalisador Pd/C.

1.4. Efeito do tamanho das nanopartículas de paládio na oxidação do ácido fórmico

Diversas abordagens têm sido realizadas para controlar o tamanho e a forma das nanopartículas metálicas. Até o presente momento a maioria dos métodos pode ser categorizada como redução ou decomposição dos precursores dos metais na presença de reagentes orgânicos em solução (LIU et al., 2006).

O desempenho eletrocatalítico de nanopartículas de metais nobres (tais como Pd, Pt e Au) para catalisar a eletrooxidação de moléculas de combustível é fortemente depende do tamanho, forma e microestruturas das nanopartículas de metal. Em geral, as nanopartículas de metal com um tamanho de partícula médio menor pode resultar num desempenho eletrocatalítico consistentemente mais elevado devido ao efeito área superficial (MA et al., 2011, WU et al., 2015).

O efeito do tamanho das partículas deve ser mais prevalente em catalisadores suportados em que uma elevada dispersão de pequenas nanopartículas metálicas é mantida em um suporte de catalisador com grande área de superfície. Catalisadores suportados são o único meio prático para atingir um bom aproveitamento dos metais nobres em eletrocatalise.

De acordo com Wu et al., (2015) e Zhou; Lee (2008) nanopartículas de Pd com determinado tamanho interfere na reação de oxidação do ácido fórmico e consequentemente no desempenho catalítico. Os resultados apresentados pelos autores

mostraram que nanopartículas de Pd de 5 a 7 nm foram as mais favoráveis para a oxidação do ácido fórmico.

Várias técnicas de preparação foram relatadas na literatura para preparar catalisadores altamente ativos para a oxidação do ácido fórmico (Wu et al. 2015 e Zhou; Lee 2008).

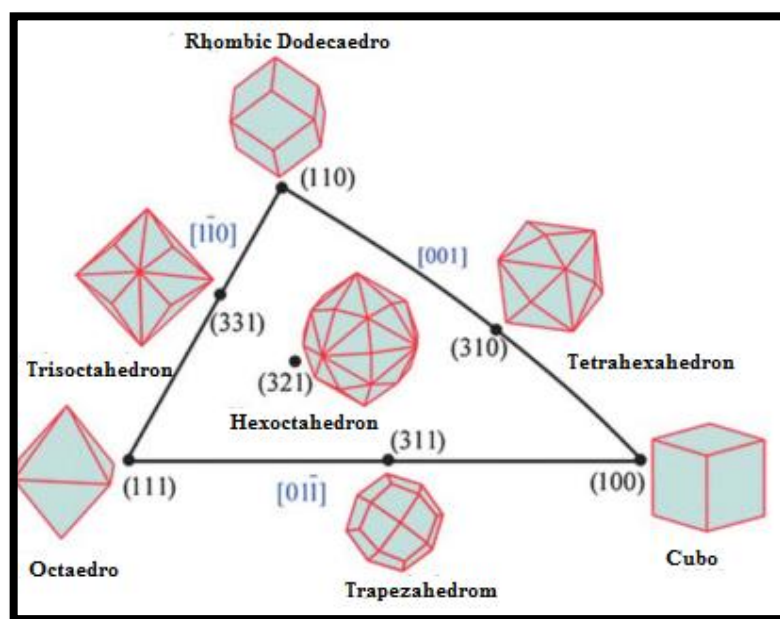
Huang et al. (2009) prepararam catalisadores de Pd/C com álcoois de diferentes viscosidades através de um método de impregnação, que consiste inicialmente na impregnação de um suporte com um precursor metálico dissolvido e a posterior redução do precursor formando as nanopartículas metálicas. Os resultados apontaram que o tamanho de partícula pode ser facilmente controlado pela escolha do solvente sendo, o menor tamanho de partícula obtido de 3,4 nm na presença do solvente n-butanol.

Existem trabalhos sobre a síntese de nanoesferas ocas de paládio e o aumento da atividade catalítica na reação de eletrooxidação do ácido fórmico. A obtenção de ligas com um segundo elemento também é uma forma de aumentar a atividade catalítica, como foi realizado por Tang et al. (2010) que obtiveram nanoesferas ocas de Pd-Co usando poliglicol e as nanopartículas com tamanho médio de 4,1 nm apresentaram um bom desempenho na atividade eletrocatalítica em células a combustível de ácido fórmico direto.

1.5. Efeitos da morfologia do Pd na oxidação do ácido fórmico

É bem conhecido que as propriedades eletrocatalíticas dos nanomateriais dependem de forma crucial de suas morfologias que por sua vez, determinam a orientação dos planos cristalográficos. Grandes esforços têm sido feitos na síntese de nanomateriais com diferentes morfologias (ZHOU et al., 2014). O desenvolvimento da nanotecnologia faz com que seja possível controlar a morfologia e os planos cristalográficos de nanoestruturas de Pd, que podem afetar a atividade catalítica. A Figura 9 apresenta algumas morfologias encontradas nos nanocristais de paládio.

Figura 9. Ilustração de algumas formas encontradas dos Nanocristais CFC de paládio delimitados por planos diferentes.



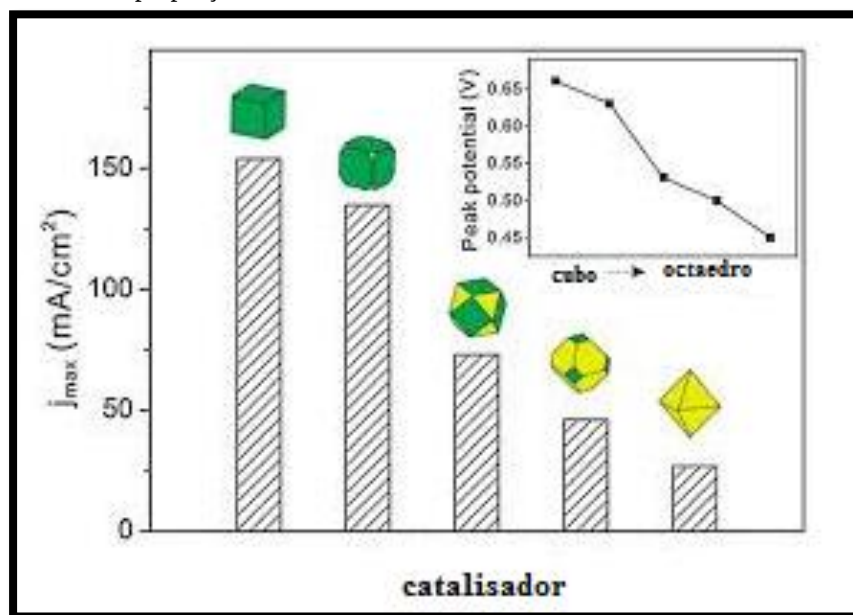
Fonte: (KOPER, 2011)

Superfícies cristalinas com uma elevada densidade de átomos são geralmente superiores na atividade catalítica e a estabilidade de superfícies planas é devido aos átomos estarem arranjados compactamente. Isso faz com que as nanopartículas apresentem uma alta atividade catalítica e estabilidade (MENG et al., 2015, SOLLA-GULLÓN et al., 2011).

Uma vez que as nanoestruturas de paládio expõem as faces de maior estabilidade, como os planos (110), (100), (111), em determinadas condições de síntese, a face exposta controla a taxa de crescimento de nanoestruturas, ou seja, a cinética de nucleação e crescimento (MENG et al., 2015, SOLLA-GULLÓN et al., 2011, ZHOU; LEE 2008).

Jin et al. (2012) prepararam nanopoliedros com diferentes morfologias de paládio, incluindo cubos, cuboctaedro, octaedros, pelo controle do crescimento de cubos. Como apresentado pela Figura 10 a oxidação do ácido fórmico depende da morfologia ao longo desses poliedros.

Figura 10. Densidade de corrente máxima na eletrooxidação HCOOH sobre poliedros de Pd por {111} e {100} com facetas em diferentes proporções



Fonte: (Jin et al.,2012)

Yi et al. (2011) encontrou que atividade catalítica de nanocristais bimetálicos de Au-Pd é fortemente dependente da distribuição atômica de facetas (111) de nanopartículas de Pd, e o eletrocatalisador Au-Pd apresentou alta atividade catalítica e estabilidade para a oxidação do ácido fórmico.

1.6.Considerações sobre a temática principal da presente dissertação de mestrado

Do exposto, nanoestruturas de Pd apresentaram uma interessante atividade eletrocatalítica frente a oxidação de HCOOH e formiato. Entretanto, a influência do tamanho dos cristais de Pd na oxidação ácido fórmico/formiato ainda não está estabelecida. Não obstante, é digno de nota a diferença na quantidade de trabalhos envolvendo as nanopartículas de Pd em meio ácido e em meio alcalino: enquanto estudos em meio ácido são facilmente encontrados, poucos trabalhos na literatura descrevem o comportamento eletroquímico em meio alcalino deste importante metal que pode vir a substituir a Pt na célula a combustível de baixa temperatura.

Com base nessas considerações, este trabalho propõe um estudo do efeito do tamanho do cristalito de eletrocatalisadores de paládio ancorados em carbono de alta área superficial (Pd) no comportamento eletroquímico em meio alcalino e frente a oxidação

de ácido fórmico/formiato. Como será apresentado, os resultados apontaram interessantes questões sobre o efeito do tamanho nas propriedades eletroquímicas dos diferentes materiais suportados.

1.7.OBJETIVO

O objetivo principal deste projeto foi investigar o efeito do tamanho do cristalito de nanopartículas de paládio ancoradas em carbono de alta área superficial nas propriedades eletroquímicas em meio alcalino e eletrocatalíticas frente a oxidação de ácido fórmico/formiato.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Lista contendo os reagentes utilizados bem como a sua procedência e grau de pureza

Nome	Procedência	Pureza
Cloreto de paládio	Sigma-Aldrich	99,0%
Borohidreto de sódio	Sigma- Aldrich	98,0%
Citrato de sódio	Sigma-Aldrich	99,0%
Carbono Vulcan XC-72R	Cabot	Lote 34168840
Hidróxido de Potássio	Sigma-Aldrich	99,0%
Ácido fórmico	Sigma-Aldrich	95,0%
Propanol	Sigma-Aldrich	99,5%

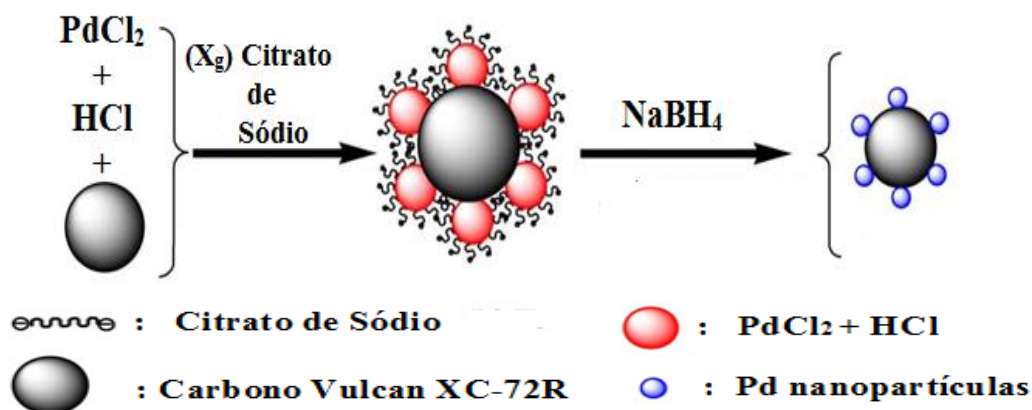
Fonte: a autora

Soluções: todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Sistema GEHAKA).

2.2. Síntese de nanopartículas de paládio suportadas em carbono

As nanopartículas de Pd foram sintetizadas por meio da redução química do sal precursor de Pd (PdCl_2) por borohidreto de sódio (NaBH_4) em meio aquoso contendo diferentes concentrações de citrato, similar aos métodos descritos por alguns autores para o preparo de nanopartículas de platina (LIANG et al., 2011, LÓPEZ-CUDERO et al., 2010, ZENG; LEE; ZHOU, 2006). Para controlar o tamanho das partículas, a síntese foi realizada na presença da fase suporte, ou seja, carbono de alta área superficial, Vulcan XC-72R (Cabot Co). Em todos os casos, o conteúdo de carbono foi ajustado para perfazer 80% de massa do material, isto é 20% em massa de paládio (Figura 11).

Figura 11. Esquema mostrando a síntese das nanopartículas de paládio

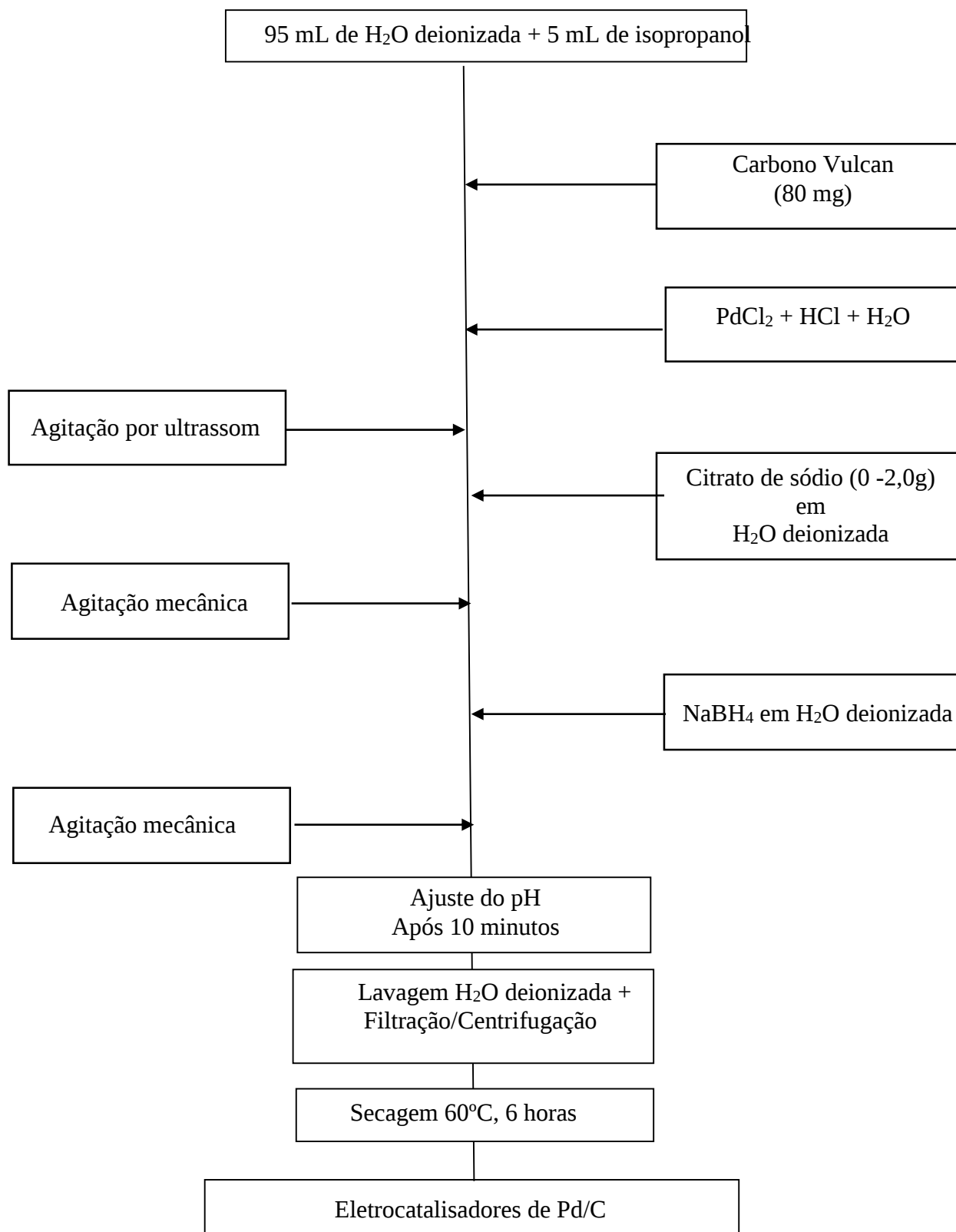


Fonte: Adaptado de (LIANG et al., 2011)

Procedimento da síntese: Inicialmente foi realizada uma suspensão contendo 80 mg de Carbono Vulcan XC-72R em uma solução contendo 95mL de água deionizada e 5mL de álcool isopropílico (dispersas em banho ultrassônico durante 20 minutos). Em um béquer foram pesados 33,2 mg de PdCl_2 ao qual foi adicionado um volume de HCl concentrado e água deionizada para solubilizar o sal formando íons $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ e Cl^- . Em outro béquer foi dissolvida uma quantidade variável de citrato de sódio entre 0 g e 2,0 g em água deionizada, com o auxílio de ultrassom. Posteriormente, foi transferido o PdCl_2 para o béquer contendo carbono para promover a interação dos íons $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ com o substrato de carbono de alta área superficial. Na sequência, a solução aquosa de citrato de sódio foi adicionada ao béquer contendo o cloreto de paládio e o carbono Vulcan. Posteriormente, aproximadamente 60 mg de borohidreto de sódio (NaBH_4) diluídos em 50 mL de água deionizada foram adicionados ao béquer de síntese, observando-se uma mudança na coloração da solução de alaranjado para preto, indicando a ocorrência da redução dos íons $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ para paládio metálico.

Após a síntese, o pH da solução foi ajustado para 7, o sistema foi deixado em repouso para a decantação do material. O material foi lavado diversas vezes e filtrado, o sólido foi colocado numa placa Petri, e em seguida, em uma estufa por 6 h a uma temperatura de aproximadamente 60 °C para secagem do eletrocatalisador de paládio. A Figura 12 apresenta o diagrama do procedimento da síntese.

Figura 12. Diagrama apresentando as etapas para a síntese de Pd/C



Fonte: A autora.

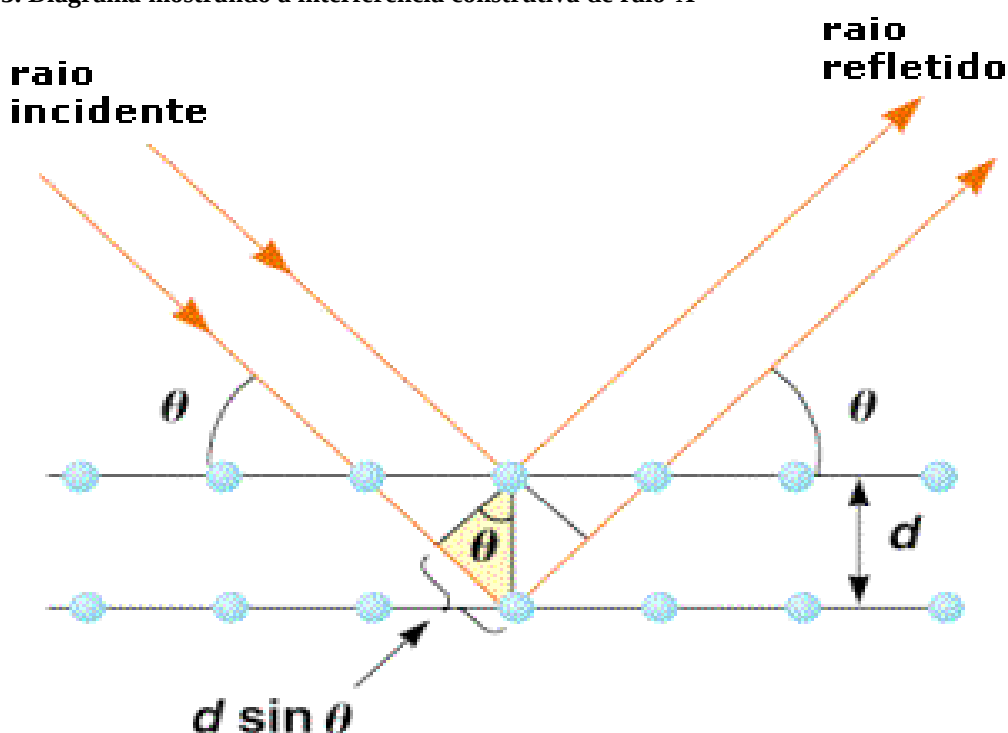
2.3. Caracterização Estrutural dos eletrocatalisadores

2.3.1. Difratometria de Raios-X

Os eletrocatalisadores foram caracterizados fisicamente por meio da técnica de difratometria de raios-X. A técnica foi utilizada para a identificação das fases constituintes e para o cálculo do tamanho dos cristalitos de metal dos eletrocatalisadores.

O princípio do método de difração de Raio-X consiste em incidir um feixe de raios X com uma dada frequência sobre um cristal, cujos elétrons interagem e vibram na frequência do feixe incidente. Estes elétrons emitirão raios X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente, quando a diferença no percurso de dois raios refletidos por um cristal for igual a um número inteiro de comprimento de onda, observa-se uma interferência construtiva entre esses dois raios (Figura 13). Essa interferência será intensa quando o ângulo de incidência com a superfície cumprir a Lei de Bragg (equação 15), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) e que pode ser utilizada para o cálculo das distâncias entre planos.

Figura 13. Diagrama mostrando a interferência construtiva de raio-X



Fonte: (MAMANI, 2009)

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (15)$$

Tal que:

n: um número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de Difractometria de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método e a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina).

As medidas de difração de Raio-X foram realizadas em um difratômetro BRUKER modelo D8 ADVANCE e conduzidas em um intervalo de 2θ entre 15° e 90° , utilizando-se a radiação $K\alpha$ do cobre (tempo de 0,1s e passo de $0,005^\circ$).

2.4.Caracterização Eletroquímica

2.4.1. Voltametria cíclica em eletrólito suporte

Por meio da técnica de voltametria cíclica pode-se obter informações a respeito de processos interfaciais (eletrodo/solução) dos diferentes catalisadores eletroquímicos preparados.

Na realização das medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de vidro de três eletrodos constituída por um contra-eletrodo de platina separado do resto da célula por uma camada de vidro sinterizado, um eletrodo de referência de Ag/AgCl (3 mol L^{-1} de KCl) e o eletrodo de trabalho (Figura 14). O eletrodo de trabalho foi preparado por meio da deposição na camada catalítica do eletrocatalisador de interesse sobre um eletrodo de carbono vítreo polido de 5 mm de diâmetro.

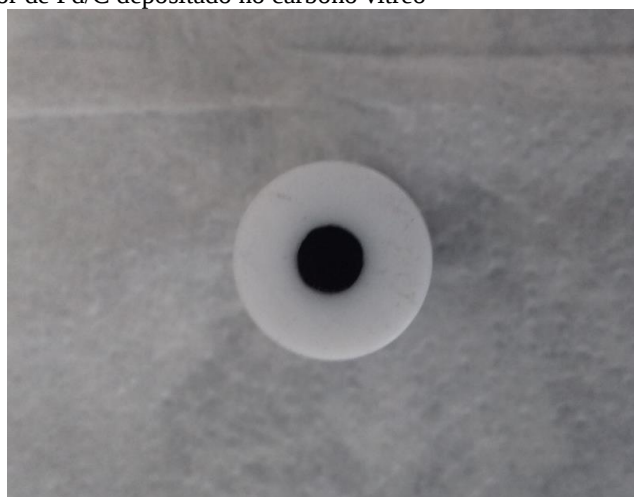
Figura 14. Célula eletroquímica utilizada A) vista superior e B) lateral direita.



Fonte: A autora

Para a preparação da camada catalítica dos eletrocatalisadores no eletrodo de trabalho foi feita uma suspensão que consistiu em aproximadamente 4 mg de catalisador em 2 mL de isopropanol. Essa suspensão foi colocada em banho ultrassônico para a homogeneização do material. Uma alíquota de 20 μL da suspensão foi pipetada e colocada sobre a superfície do carbono vítreo, seguida por evaporação do solvente (Figura 15).

Figura 15. Eletrocatalisador de Pd/C depositado no carbono vítreo



Fonte: A autora

Os voltamogramas cíclicos em meio alcalino foram realizados a temperatura ambiente ($24 \pm 2^\circ\text{C}$). O eletrólito suporte foi previamente e durante todo o experimento

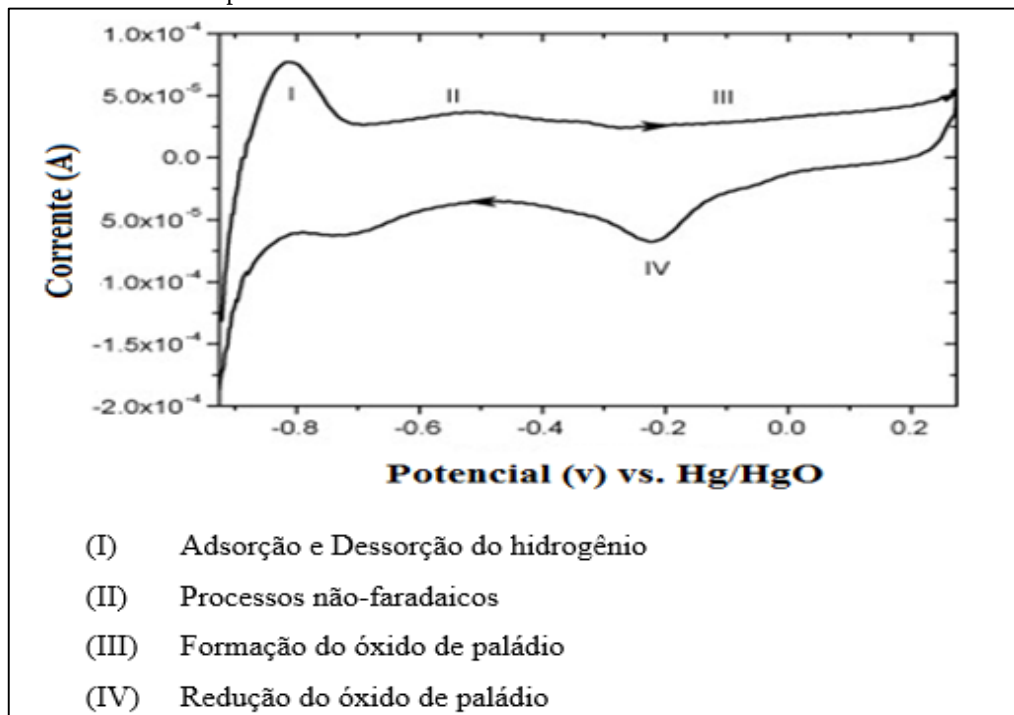
desaerado com fluxo de N_2 para a remoção de O_2 do meio. As medidas foram realizadas em um Potenciostato MICROQUÍMICA PQ 01 controlado por um computador, com velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} , na faixa de potencial de $-0,75 \text{ V}$ a $0,2 \text{ V}$ com relação ao eletrodo $Ag/AgCl$ (3 mol L^{-1} de KCl). As medidas de voltametria cíclica foram conduzidas fazendo-se três ciclos voltamétricos. Após o 3º ciclo não foram observadas variações no perfil voltamétrico. A curva mostrada neste estudo representa o terceiro ciclo de voltametria sobre cada material.

Para o estudo da oxidação do ácido fórmico nos eletrocatalisadores preparados com diferentes concentrações de citrato, adicionou-se o volume de 2 mL de ácido fórmico no eletrólito de suporte KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para perfazer uma concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $HCOOH$. Utilizando um método semelhante, os voltamogramas cíclicos também foram registrados no mesmo intervalo de potencial ($-0,75 \text{ V}$ a $0,200 \text{ V}$ vs. $Ag/AgCl$).

O método da voltametria cíclica consiste em variar o potencial do eletrodo de trabalho a partir de um valor inicial (E_i) até um valor final (E_f), à velocidade de varredura constante e, em seguida, retornar ao valor inicial (E_i), à mesma velocidade de varredura. Ao longo deste processo acompanhou-se a corrente que fluiu no sistema, relacionada aos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. A medição experimental fornece gráficos, chamados de voltamogramas cíclicos, da variação da corrente em função do potencial aplicado, e permite identificar intervalos de potenciais onde ocorrem as reações de oxidação/dessorção, redução/adsorção das espécies presentes no meio reacional.

A Figura 16 ilustra o comportamento voltamétrico característico do eletrodo de Pd imerso em solução de KOH (1 mol L^{-1}), e será mostrada em detalhes cada uma das regiões onde ocorrem os principais processos eletródicos.

Figura 16. Voltamograma cíclico do Pd em KOH 1 mol L⁻¹. As diferentes regiões de potencial correspondem aos diferentes processos eletródicos indicados.



Fonte: Adaptado de (LIANG et al., 2009).

Na Figura 16, quatro regiões distintas são identificadas pelos picos I, II, III e IV. Três potenciais de pico podem ser observados durante a varredura em sentido positivo que correspondem a diferentes processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do eletrodo de paládio.

O pico I abrange a faixa de potencial de -0,9V até -0,7 V. Esta região é denominada região do hidrogênio. A parte inferior do voltamograma (varredura em sentido negativo ou catódica) corresponde a absorção e adsorção do hidrogênio, formado pela redução de íons H⁺ provenientes da solução eletrolítica; já a parte superior do voltamograma (varredura em sentido positivo ou anódica) corresponde à oxidação do hidrogênio adsorvido e absorvido formado na etapa anterior.

O pico II compreende o intervalo de -0,7V a -0,2V. Nesta região a adsorção de OH⁻ inicia-se em potenciais mais negativos a oxidação do Pd e parcialmente se sobrepõe ao pico de desorção de hidrogênio.

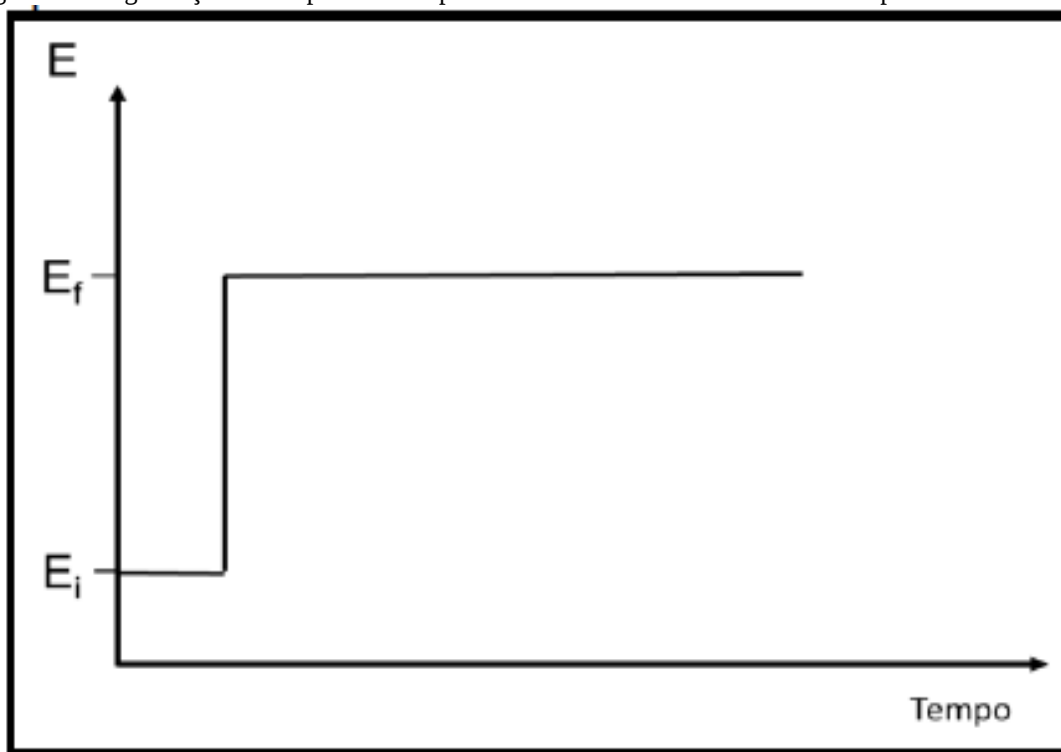
A região III abrange o intervalo de - 0,25 V até 0,2 V. Nesta região, a corrente observada na varredura anódica é atribuída a formação da camada de óxido de paládio sobre a superfície do catalisador. Estes processos relacionam-se inicialmente com a

adsorção do OH^- a partir da oxidação da água, e posteriormente a potenciais superiores, à formação de uma monocamada de óxido de paládio. Na varredura catódica (em sentido negativo) o pico IV corresponde à redução do óxido de paládio formado na etapa anterior (região III).

2.4.2. Cronoamperometria (CA)

A cronoamperometria é a técnica eletroquímica que consiste na aplicação de um salto de potencial inicial em que não há circulação de corrente no sistema para um potencial final, registra-se a variação da corrente em função do tempo, a partir do salto potencioestático (Figura 17) (TICIANELLI; GONZALEZ, 2004).

Figura 17. Programação de um potencial imposto ao eletrodo de trabalho na cronoamperometria



Fonte: (TICIANELLI; GONZALES, 2004).

Está técnica possibilita a comparação da atividade eletrocatalítica de diferentes composições do eletrodo, apresenta o comportamento (desativação e estabilidade) do eletrocatalisador durante um determinado potencial.

Os experimentos foram realizadas imediatamente após a voltametria cíclica, uma vez que, a quantidade adequada de ácido fórmico já havia sido adicionada ao eletrólito

suporte. Os potenciais foram fixados em $-0,4$ e $-0,5$ V (Ag/AgCl), por um período de 10 minutos.

2.5. Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})

A determinação da área superficial eletroquimicamente ativa foi realizada por meio da voltametria cíclica em hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. A determinação da S_{EAS} foi calculada através da Equação 2.

$$S_{EAS} = \frac{Q_1}{Q(PdO)} \quad (2)$$

onde, Q_1 corresponde à carga do pico de redução do óxido de paládio obtido por integração da curva voltamétrica, dividido pela velocidade de varredura, $Q(PdO)$ é a carga requerida para reduzir uma monocamada de PdO ($424 \text{ } \mu\text{Ccm}^{-2}$) (FELIU ;ERICKSON, 2011; HU et al., 2012).

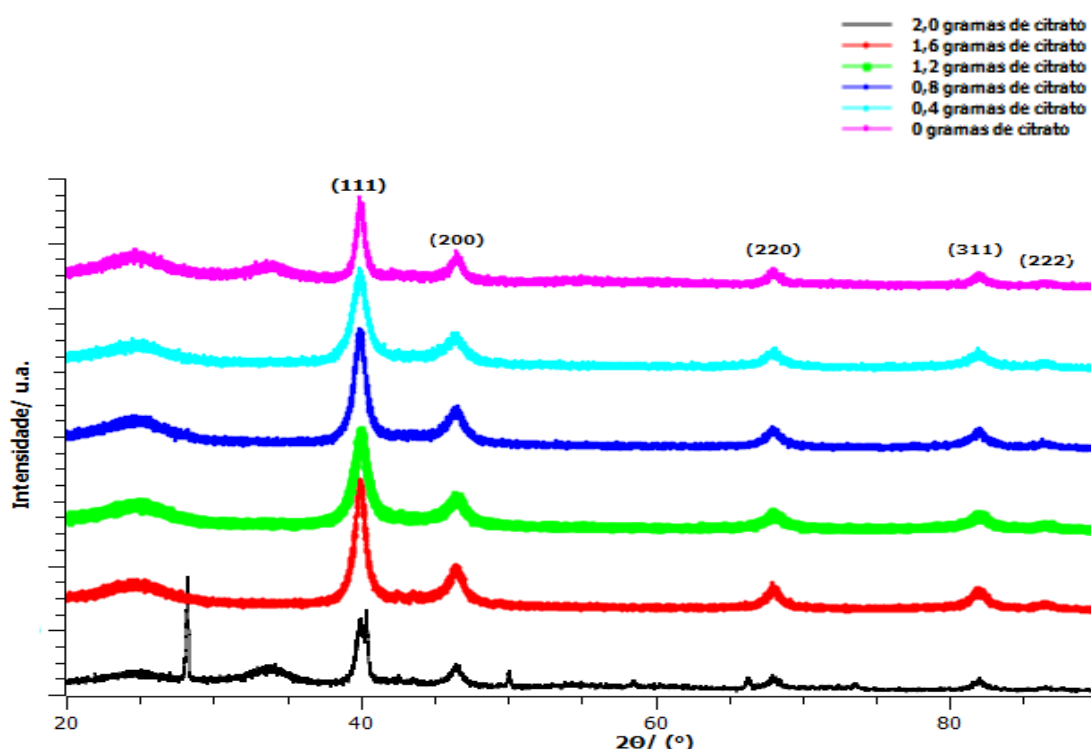
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização estrutural dos eletrocatalisadores

3.1.1. Difratometria de Raios-X

Para determinar a estrutura cristalina dos eletrocatalisadores de paládio, bem como determinar o tamanho do cristalito das nanopartículas metálicas, a técnica de difratometria de Raios-X (DRX) foi empregada. A Figura 18 apresenta os resultados de DRX para os eletrocatalisadores Pd/C obtidos com diferentes concentrações de citrato, no meio racional.

Figura 18. Difratograma de Raios-X dos eletrocatalisadores Pd/C preparado com diferentes concentrações de citrato de sódio no meio racional.



Fonte: Autora

Para todos os difratogramas obtidos para as amostras de Pd/C preparados em diferentes concentrações de citrato é observado o pico em $2\theta = 25^{\circ}$, correspondente a natureza cristalina do Carbono Vulcan XC-72 referente ao plano (002), empregado como suporte dos eletrocatalisadores.

A concentração de citrato de sódio parece não afetar a estrutura dos catalisadores de Pd/C, pois apresentaram cinco picos de difração, em aproximadamente, $2\theta =$

40°,46,3°,68°,81,9°,86,7°, associados, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) (FENG et al., 2012, JIANG et al.,2009 ,WANG et al., 2014) do Pd.

A presença desses picos indica que as nanopartículas de paládio são cristalinas e de estrutura cúbica de face centrada (CFC) (FENG et al., 2012, JIANG et al., 2009 e WANG et al.,2014). Adicionalmente, os eletrocatalisadores de Pd/C preparados com 0 g e 2,0 g de citrato apresentaram picos em $2\Theta=34^\circ$, 42° e 62° que podem ser associados à fase de óxido de paládio (LIU et al., 2006 e YAO et al., 2015).

O tamanho dos cristalitos foi calculado utilizando o *software* XFIT, por meio do qual foi realizado um ajuste dos difratogramas (anexo B). De acordo com a documentação do *software*, a determinação é realizada por meio da análise do alargamento dos picos de difração por meio da equação de Scherrer (Equação 3). A Tabela 2 apresenta os valores calculados de tamanho médio de cristalitos para os catalisadores preparados com diferentes concentrações de citrato considerando o plano (220) da estrutura cúbica de face centrada (CFC) do paládio, visto que esta apresenta a menor interferência da fase suporte.

$$t = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos \theta} \quad (3)$$

Tal qual:

t = tamanho do cristalito

k = constante relacionada à forma dos cristalitos

λ = comprimento de onda de Raios- X

β = largura a meia altura FWHM (em radianos)

Θ = Ângulo de Bragg

Tabela 2.Tamanho do cristalito dos eletrocatalisadores de Pd/C.

Catalisador	Tamanho de cristalito Plano (220) / nm	Erros / nm
Pd/C com 0 gramas de citrato	18,6	1,8
Pd/C com 0,4 gramas de citrato	6,8	1
Pd/C com 0,8 gramas de citrato	8,7	1
Pd/C com 1,2 gramas de citrato	7,5	3
Pd/C com 1,6 gramas de citrato	5,9	1
Pd/C com 2,0 gramas de citrato	7,7	0,6

Fonte: Autora

De acordo com a Tabela 2 pode ser observado que o menor valor de tamanho médio de cristalito foram encontrados para o eletrocatalisador com a quantidade 1,6g de citrato de sódio, o eletrocatalisador preparado na ausência de citrato de sódio apresentou o maior tamanho de partícula (18,6 nm).

Os tamanhos médios do cristalitos dos eletrocatalisadores de Pd/C neste trabalho foram similares aos eletrocatalisadores relatados na literatura entre 5 a 7 nm como os apresentados por Wu et al. (2015) e Zhou; Lee (2008).

3.2. Caracterização eletroquímica

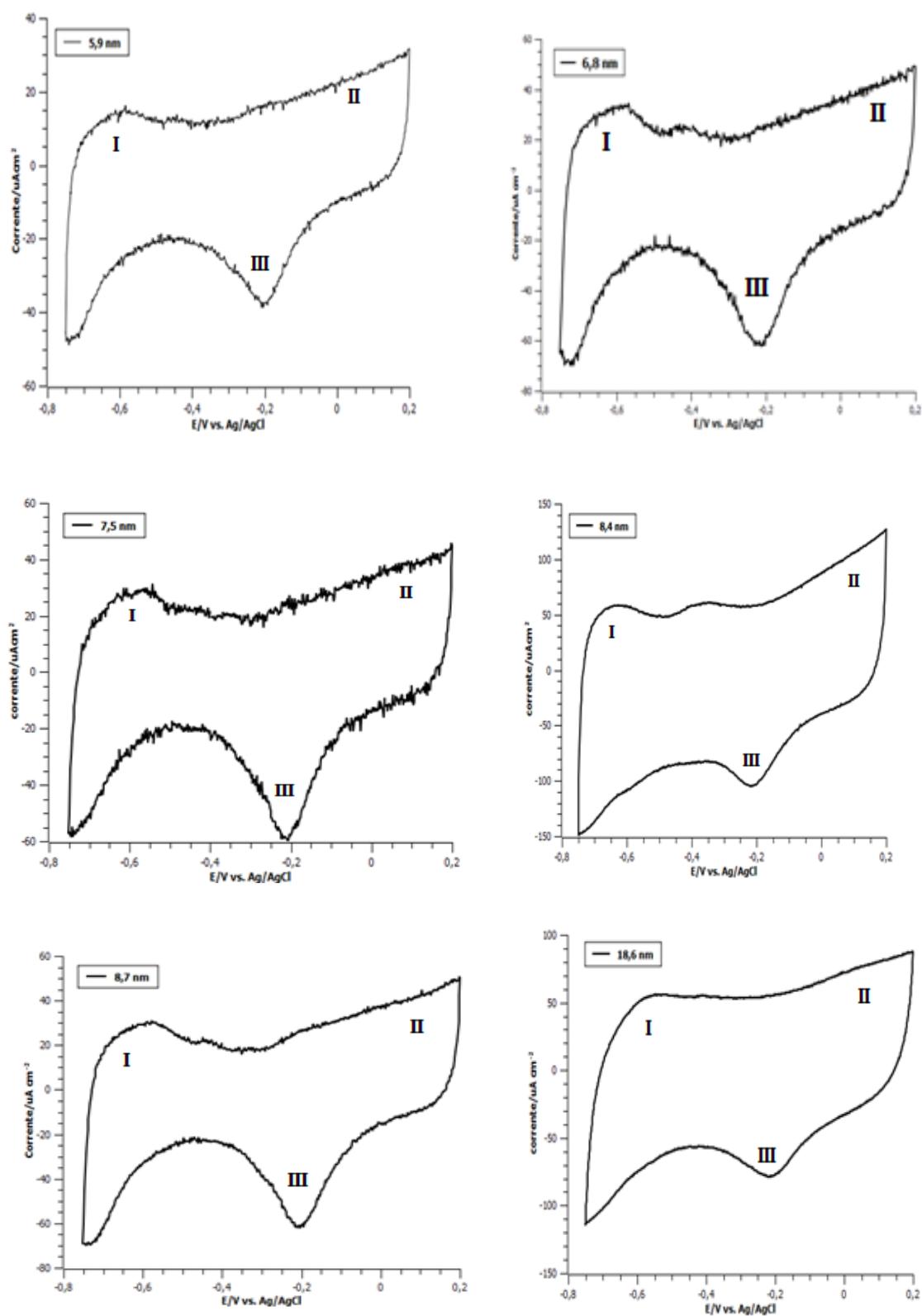
3.2.1. Voltametria Cíclica em eletrólito de suporte

A Figura 19 apresenta o perfil de corrente-potencial dos eletrocatalisadores obtidos pela técnica de voltametria cíclica (CV). O comportamento voltamétrico dos materiais no eletrólito base fornece informações importantes à respeito da interface eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C obtidos com diferentes tamanhos de cristalito.

O perfil voltamétrico foi estudado à temperatura ambiente, em 0,1 mol L⁻¹ de KOH com velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹. Previamente aos experimentos eletroquímicos com os materiais suportados, foi obtido um voltamograma cíclico em um eletrodo de ouro policristalino para verificar se o sistema se encontrava limpo e se a desoxigenação foi eficiente. Um voltamograma representado do ouro em 0,1 mol L⁻¹ de KOH pode ser visualizado pelo Apêndice A.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de Pd/C apresentando diferentes tamanhos de cristalito revelaram na varredura anódica, picos na região de -0,75V e -0,3 V (Ag/AgCl) associados ao processo de dessorção e oxidação do hidrogênio (pico I). Na varredura anódica o pico II (iniciando em -0,3 V foi atribuído a formação do óxido de Pd a superfície do eletrocatalisador. Na varredura catódica, o pico III centrado em -0,2 V, foi atribuído à redução do óxido de paládio.

Figura 19. Voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores de Pd/C apresentando diferentes tamanhos de cristalitos, na presença de KOH 0,1M a uma velocidade de varredura de 20mVs⁻¹.



Fonte: a autora

Para investigar os efeitos dos tamanhos de cristalitos nas propriedades eletroquímicas das nanopartículas de Pd/C um tratamento quantitativo das cargas envolvidas no processo de formação de óxido de paládio foi realizado nos voltamogramas cíclicos. Os valores mostrados nos Gráficos 20 e 21 a seguir são valores médios calculados a partir de replicatas (entre 2 a 4 vezes) dos experimentos realizados em dias distintos. Os desvios mostrados referem-se ao desvio médio dos valores, calculado pela fórmula:

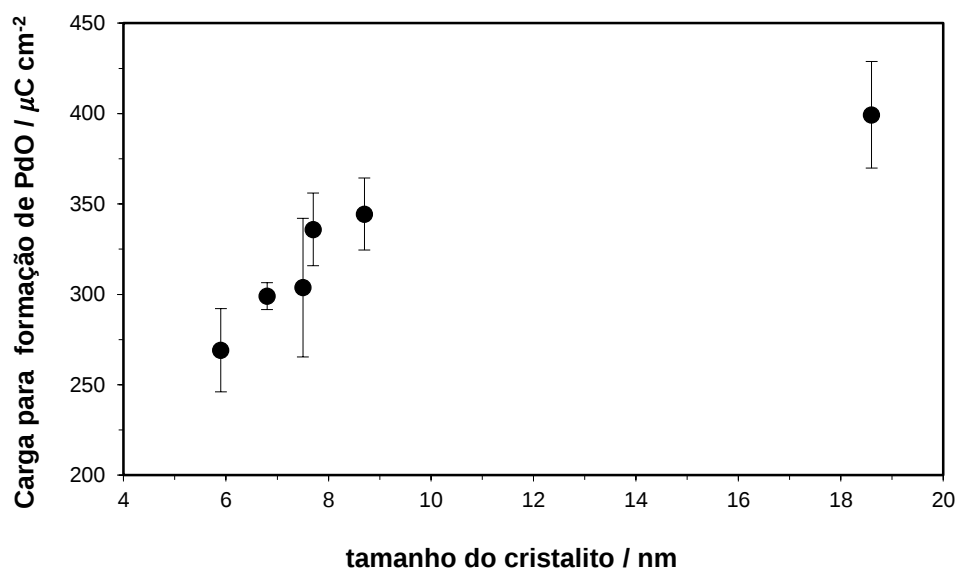
$$\text{Desvio médio} = \frac{1}{n} \sum |x - \bar{x}| \quad (4)$$

onde n representa o número (quantidade) de medidas, x é o valor de cada variável em questão, obtida em uma dada medida e, $\bar{x}$ refere-se a média aritmética dos valores obtidos.

3.2.2. Formação de óxido de Paládio

A determinação exata do potencial onde inicia-se a formação de óxido de Pd em Pd/C em eletrólitos alcalinos por meio de voltamogramas cíclicos é extremamente difícil. Entretanto, para potenciais mais positivos que cerca de -0,3 V as cargas voltamétricas referentes à dessorção de hidrogênio podem ser consideradas nulas e, portanto, as correntes observadas podem ser atribuídas somente à oxidação da superfície, isto é, aos processos de formação de PdO. Portanto, por meio da integração numérica da curva corrente-potencial foi possível determinar a carga de formação de PdO para cada amostra estudada. O comportamento da carga de formação de PdO em função do tamanho médio do cristalito é mostrado na Figura 20. Como pode ser observado, há uma tendência evidente de aumento da carga relacionada à formação de PdO (calculada a partir de -0,3 V) com tamanho de cristalito.

Figura 20. Comportamento da carga de formação de PdO calculada a partir de potenciais de -0,3 V para os materiais de Pd/C apresentando diferentes tamanhos de cristalito.



Fonte: A autora

Uma análise mais detalhada das cargas encontradas revela que para todos os casos, valores menores que a carga necessária para a formação de uma monocamada de PdO ($424 \mu\text{C cm}^{-2}$) foram encontrados. Visto que todos os valores de carga foram normalizados pela área ativa dos materiais (determinadas pela carga de redução de PdO e desta forma apresentam valores de $424 \mu\text{C cm}^{-2}$), pode-se concluir que o intervalo de potencial em que é observado as correntes de formação de PdO não reflete a formação de todo o óxido de paládio. Colocado de forma mais simples, pode-se dizer que não há como reduzir mais óxido do que foi inicialmente formado. Tal discrepância nos valores referentes à carga de redução com a carga de formação de óxido de paládio pode ser devido à dificuldade de se determinar por meio da técnica de voltametria cíclica o potencial de início da oxidação da superfície, provavelmente ocasionado pelas correntes pseudocapacitivas da fase suporte ou mesmo da fase metálica (relacionadas à dessorção de hidrogênio) que mascaram o processo de formação de óxido.

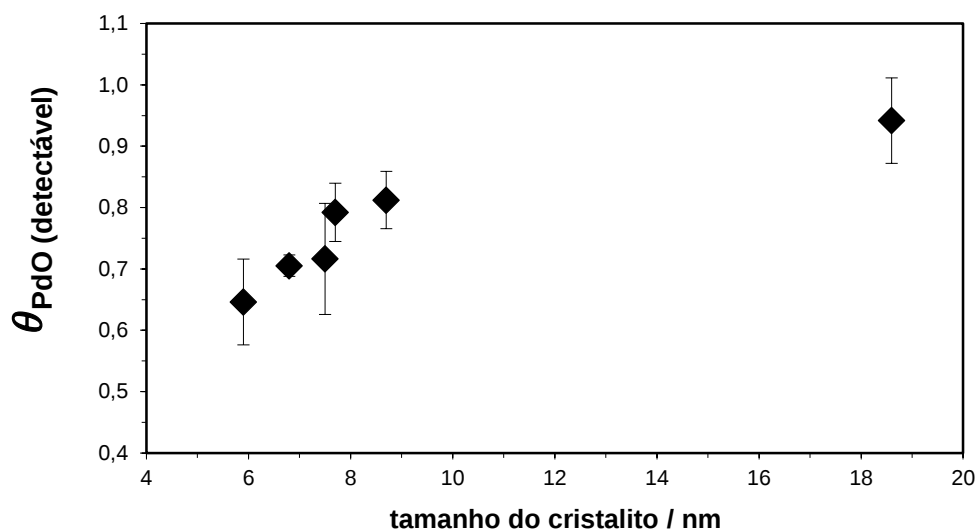
Com base nessas considerações, conclui-se que a formação de PdO deve iniciar em potenciais mais baixos do que aproximadamente -0,3. De qualquer forma, é possível calcular o grau de recobrimento de PdO (Θ_{PdO}) detectável pela voltametria cíclica,

definido como a carga de oxidação da superfície referente à formação de PdO dividido pela carga obtida para a redução de PdO, como se segue na Equação 4:

$$\theta_{PdO}(\text{detectável}) = \frac{\text{carga detectável de formação de PdO } (E > -0.3V)}{\text{carga de redução de PdO}} \quad (5)$$

Calculando-se os valores de grau de recobrimento detectável de PdO para as amostras contendo diferentes tamanhos de cristalito foi obtido uma tendência similar ao observado na Figura 20, isto é, um aumento da quantidade de PdO com o tamanho de cristalito, mostrado na Figura 21.

Figura 21. Grau de recobrimento detectável de PdO ($E > -0,3V$) para as amostras contendo diferentes tamanhos de cristalito.

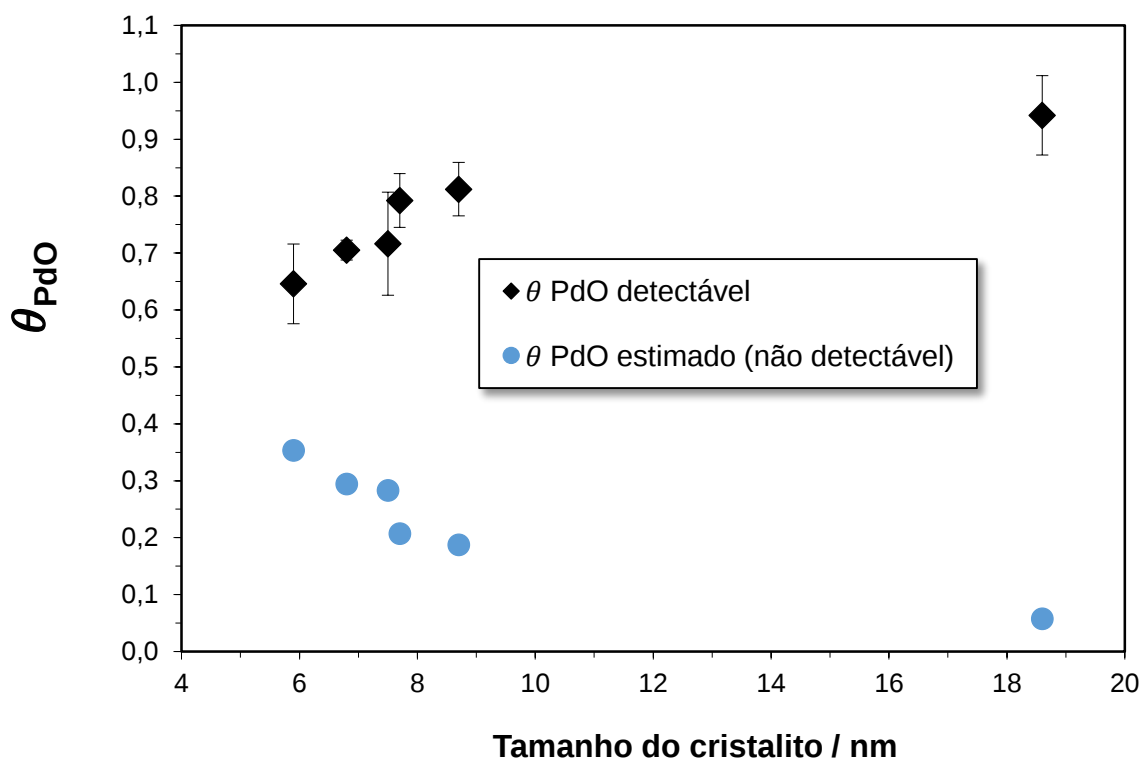


Fonte: A autora

O resultado é extremamente importante pois revela que em cristalitos menores uma quantidade significativa de PdO deve ser formado antes de cerca de -0,3 V. Para exemplificar, para a amostra com 5,9 nm o valor detectável para $\theta_{PdO}(\text{detectável}) = 0,65$, sugerindo que cerca de 0,35 o tal formado deve ter sido gerado antes de -0,3 V. Por outro lado, para o material de 18,6 nm, o $\theta_{PdO}(\text{detectável})$ é de 0,94, indicando que apenas uma pequena fração de 0,06 não foi formada (detectada) para potenciais acima de -0,3 V. A quantidade de PdO estimada (não detectável) a partir dos valores de PdO

detectável (isto é, a quantidade de PdO em potenciais até cerca de -0,3 V) é mostrada na Figura 22.

Figura 22. Variação da θ_{PdO} (detectável) e do θ_{PdO} (estimado até -0,3 V) em função do tamanho de cristalito



Fonte: A autora

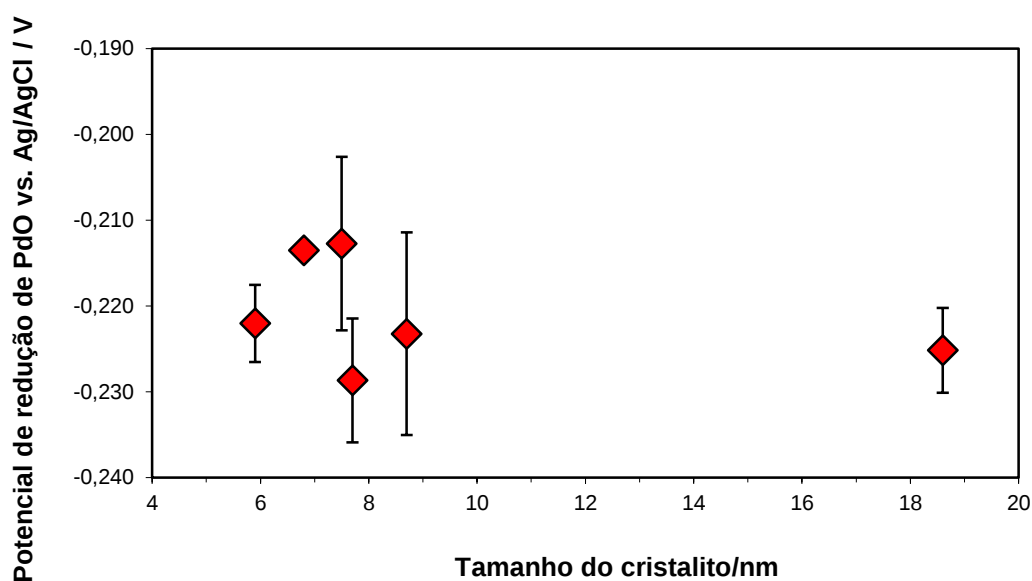
Como observado no gráfico, há uma diminuição da quantidade de PdO detectável com o tamanho de cristalito, o que sugere a existência uma maior tendência para a formação de óxido de Pd com a diminuição do tamanho do cristal. Com base nas considerações, pode-se supor que os parâmetros que descrevem a adsorção e formação de PdO na superfície do eletrodo dependem do tamanho do cristal.

3.2.3. Comportamento do potencial de redução de PdO em função do tamanho do cristalito

De acordo com alguns autores, o potencial de pico de redução de óxidos pode indicar a força de interação entre a superfície metálica e o oxigênio, onde maiores sobrepotenciais de redução (potenciais mais negativos) sugerem uma maior interação entre Pd e O. Entretanto, deve ser ressaltado que este comportamento pressupõe uma não

dependência do potencial de redução de PdO com o θ_{PdO} . Tendo em mente essas considerações e com o objetivo de verificar possíveis variações nas força de interação Pd-O, o comportamento do potencial de pico de redução de óxido de PdO foi determinado a partir dos voltamogramas cíclicos obtidos para as amostras apresentando tamanhos de cristalitos distintos. O resultado é mostrado na Figura 23.

Figura 23. Variação do potencial de pico de redução de PdO em função do tamanho do cristalito.



Fonte: A autora

Como revelado na Figura 23, há uma variação do potencial de pico em função do tamanho médio do cristalito. Inicialmente há um aumento do potencial de redução de pico (isto é, um menor sobrepotencial para a redução de PdO) com o tamanho de partícula que em seguida mostra um decréscimo para valores mais negativos (maior sobrepotencial para a redução de PdO). A máxima diferença entre os valores de potencial de pico de redução de PdO foi de cerca de 30 mV.

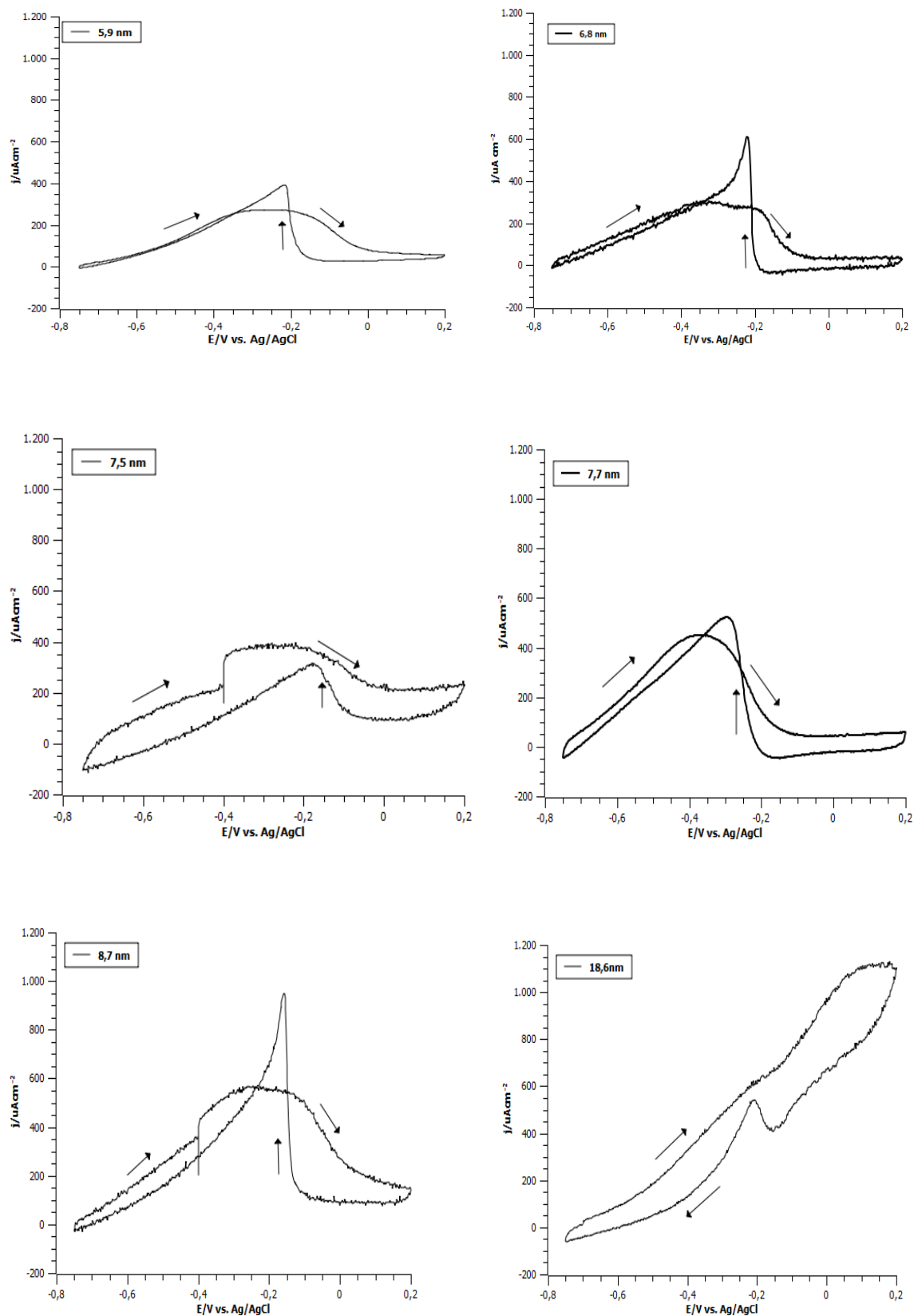
3.2.4. Oxidação do ácido fórmico/formiato em condições potenciodinâmicas

Ao se adicionar o ácido fórmico ao sistema com o eletrodo de trabalho, referência, contra eletrodo e a solução de eletrólito de suporte, pode-se estudar efetivamente como catalisador se comporta em relação à oxidação eletroquímica do ácido fórmico/formiato, ou seja, o quanto cada eletrocatalisador será ativo.

A Figura 24 apresenta os voltamogramas cíclicos na presença de ácido fórmico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) para os catalisadores. As correntes foram normalizados pela área ativa do material.

A oxidação do ácido fórmico/formiato nos eletrocatalisadores de Pd/C começa em aproximadamente $-0,7 \text{ V}$. Para potenciais acima de $-0,2 \text{ V}$ a atividade catalítica diminui consideravelmente, o que pode ser atribuído à formação de PdO na superfície do Pd. Na varredura reversa, em aproximadamente $-0,2 \text{ V}$ devido à redução de PdO na superfície, os eletrocatalisadores apresentaram uma reativação, como revelado pelo pico na corrente de oxidação.

Figura 24. Perfil voltamétrico das amostras de Pd/C frente à oxidação do ácido fórmico 0,5 mol L⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹



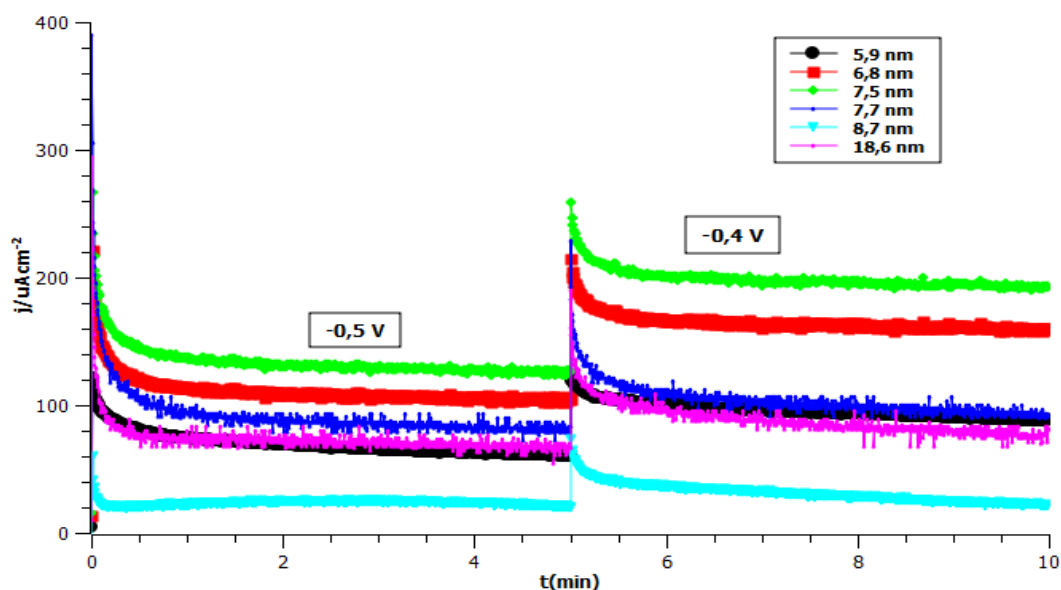
Fonte: A autora

Entretanto, vale ressaltar que por causa da alteração do pH do meio devido à adição do ácido fórmico, correlações diretas entre os potenciais observados nas voltametrias em meio alcalino descritas anteriormente e o comportamento dos materiais frente a oxidação de ácido fórmico/formiato não podem ser realizadas. De qualquer forma, como será demonstrado a seguir, os materiais de fato apresentam diferentes atividades eletrocatalíticas, o que pode estar relacionado às propriedades intrínsecas discutidas.

3.2.5. Cronoamperometria

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados para avaliar o comportamento dos eletrocatalisadores ao longo do tempo e a atividade eletrocatalítica. A Figura 25 apresenta o comportamento dos eletrocatalisadores de Pd/C frente à oxidação do ácido fórmico/formiato a -0,5 V e -0,4 V por 10 minutos. As correntes apresentadas foram normalizadas pela área ativa do material. Como pode ser observado na figura, durante os primeiros minutos há um decréscimo da densidade de corrente. O eletrocatalisador 7,5 nm apresentou a maior densidade de corrente seguida de valores praticamente constantes (invariantes) com o tempo de para a oxidação do ácido fórmico, e o eletrocatalisador 8,7 apresentou a menor densidade de corrente.

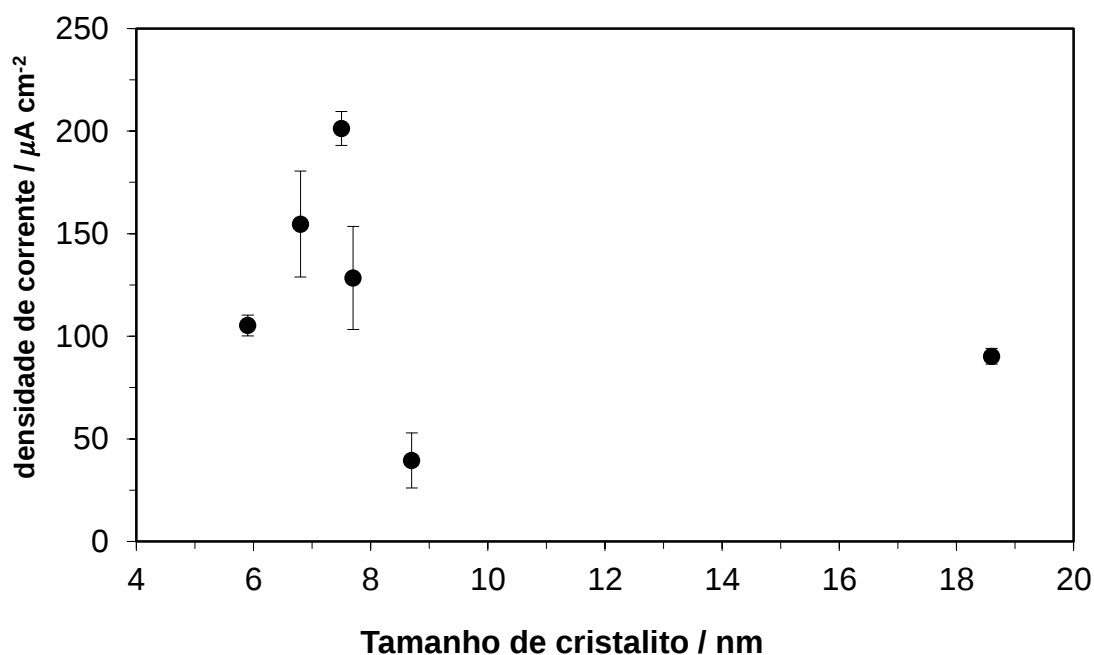
Figura 25. Curvas de corrente em função do tempo para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico 0,5 mol L⁻¹ em presença de KOH 0,1 mol L⁻¹ nos eletrocatalisadores de Pd/C.



Fonte: A autora

Por meio dos experimentos de cronoamperometria mostrados anteriormente é possível obter os valores da densidade de corrente em estado pseudo-estacionário, os quais podem ser considerados como uma medida da atividade eletrocatalítica dos materiais frente à reação de oxidação ácido fórmico/formato. O comportamento da densidade de corrente obtida a -0,4 V em função do tamanho do cristalito é mostrado na Figura 26. Como observado, uma curva do tipo “vulcão” foi obtida, em que os cristalitos em torno de 7,5 nm apresentaram as maiores atividades catalíticas. Para cristalito menores que 7,5 nm há uma tendência de diminuição da atividade eletrocatalítica com a redução do tamanho do cristal; para cristalitos maiores que 7,5 nm, também ocorre uma diminuição da atividade catalítica com o aumento do tamanho do cristal.

Figura 26. Densidade de corrente em estado pseudo-estacionário obtida durante a oxidação de formato a -0,4 V em função do tamanho de cristalito.



Fonte: A autora

Portanto, a partir dos resultados mostrados na Figura 26, há um evidente efeito do tamanho do cristalito na reação de oxidação eletroquímica de ácido fórmico/formiato. É interessante notar que o perfil da atividade catalítica com o tamanho do cristalito revela-se muito similar ao observado para o potencial de pico de redução de PdO (Figura 27). Em especial, o material com tamanho médio de cristalito de 7,5 nm que apresentou a maior atividade eletrocatalítica também exibiu o menor potencial de pico de redução de

PdO (sugerindo uma menor força de interação entre Pd-O). Esta grande similaridade entre os perfis de potencial de redução de PdO e da atividade eletrocatalítica com o tamanho de cristal sugerem que a força de interação de espécies adsorvidas podem controlar em alguma extensão a atividade catalítica. As causas desse comportamento (força de interação de Pd-O) não foram determinadas mas poderiam estar relacionadas à variações na estrutura eletrônica do Pd por meio de alterações estruturais (tensão da rede cristalina, por exemplo, alterando a distância Pd-Pd) ou ainda a efeitos puramente de tamanho da fase metálica. Este efeito, por sua vez, pode resultar em diferentes quantidades de PdO ou outros adsorbatos na superfície, alterando processos de adsorção e oxidação do formiato.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

O método de redução por borohidreto de sódio utilizado na preparação dos eletrocatalisadores foi um procedimento experimental de execução simples. A variação da quantidade de íons citrato no meio reacional alterou o tamanho médio dos cristalitos de Pd.

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores de Pd/C mostraram a presença dos picos característicos de Pd, além do óxido de paládio (PdO) para os materiais preparados na ausência de citrato de sódio bem como 2,0 g de citrato de sódio no meio reacional.

Os experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica em eletrólito de suporte mostraram que os eletrocatalisadores apresentando os menores tamanhos de cristalitos revelaram maior tendência para a formação de PdO em baixos potenciais, sugerindo uma maior interação com o oxigênio.

A atividade eletrocatalítica de nanopartículas de Pd/C mostrou uma dependência com o tamanho do cristalito da fase metálica (do tipo vulcão). As maiores atividades eletrocatalíticas foram observadas pelos eletrocatalisadores com cerca de 7,5 nm e podem ser atribuídas tanto a uma força de interação ótima entre as espécies adsorvidas com a superfície de Pd como um grau de recobrimento ótimo da superfície.

SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Analisar os eletrocatalisadores por Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para observar o tamanho e a distribuição das nanopartículas no suporte de carbono e por Espectroscopia de Foton elétrons (XPS), visando melhorar as propriedades superficiais das nanopartículas metálicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309–2322, 2009.
- ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1–12, 2007.
- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 9-10, p. 746–763, 2009.
- ASLAM, N. M. et al. Overview on Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs) as an Energy Sources. **APCBEE Procedia**, v. 3, p. 33–39, 2012.
- BAIK, S. M. et al. Effect of deactivation and reactivation of palladium anode catalyst on performance of direct formic acid fuel cell (DFAFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14719–14724, 2011.
- BARTROM, A. M.; HAAN, J. L. The direct formate fuel cell with an alkaline anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 214, p. 68–74, 2012.
- BIDAULT, F. et al. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 1, p. 39–48, 2009.
- CHEN, D. et al. Highly catalytic hollow palladium nanoparticles derived from silver@silver-palladium core-shell nanostructures for the oxidation of formic acid. **Journal of Power Sources**, v. 272, p. 152–159, 2014.
- DU, C. et al. Electrodeposited PdNi₂ alloy with novelly enhanced catalytic activity for electrooxidation of formic acid. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 6, p. 843–846, 2010.
- EDWARDS, P. P. et al. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. **Energy Policy**, v. 36, n. 12, p. 4356–4362, 2008.
- FALLIS, A. . No Title No Title. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.
- FELIPE, L.; BARRETA, N. INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS Pós-Graduação em Físico-Química Estudo da Reação de Redução de Oxigênio em meio ácido em eletrocatalisadores de platina e paládio dispersos em carbono . 2009.
- FENG, L. et al. Electrocatalytic properties of Pd / C catalyst for formic acid electrooxidation promoted by europium oxide. **Journal of Power Sources**, v. 197, p. 38–43, 2012.
- HABIBI, B.; MOHAMMADYARI, S. Palladium nanoparticles/nanostructured carbon black composite on carbon-ceramic electrode as an electrocatalyst for formic acid fuel cells. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 000, p. 1–7, 2015.
- HOSHI, N. et al. Structural effects of electrochemical oxidation of formic acid on single crystal electrodes of palladium. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 25, p. 12480–12484, 2006.
- HU, S.; SCUDIERO, L.; HA, S. Electronic effect on oxidation of formic acid on supported Pd-Cu bimetallic surface. **Electrochimica Acta**, v. 83, p. 354–358, 2012.

- HUANG, Y. et al. The size-controlled synthesis of Pd/C catalysts by different solvents for formic acid electrooxidation. **Nanotechnology**, v. 20, n. 10, p. 105604, 2009.
- JIANG, J.; WIECKOWSKI, A. Prospective direct formate fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 18, p. 41–43, 2012a.
- JIANG, J.; WIECKOWSKI, A. Accelerated CO electrooxidation through a formate pathway in intermediate-temperature alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 20, p. 121–123, 2012b.
- JIANG, K. et al. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 38, p. 20360–20376, 2014.
- JIANG, L. et al. Size-Dependent Activity of Palladium Nanoparticles for Oxygen Electroreduction in Alkaline Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 5, p. B643, 2009.
- JIAO, K.; LI, X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 3, p. 221–291, 2011.
- JIN, M. et al. Palladium nanocrystals enclosed by {100} and {111} facets in controlled proportions and their catalytic activities for formic acid oxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 4, p. 6352, 2012.
- KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430–2440, 2009.
- KOPER, M. T. M. Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis. **Nanoscale**, v. 3, n. 5, p. 2054–73, maio 2011.
- LEWANDOWSKI, C. M. No Title No Title. **The effects of brief mindfulness intervention on acute pain experience: An examination of individual difference**, v. 1, 2015.
- LI, H. et al. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 6, p. 1410–1415, 2007.
- LIANG, Y. et al. Highly dispersed carbon-supported Pd nanoparticles catalyst synthesized by novel precipitation–reduction method for formic acid electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 12, p. 4696–4702, 2011.
- LIANG, Z. X. et al. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2203–2208, 2009.
- LIM, D. H. et al. Effect of ceria nanoparticles into the Pt/C catalyst as cathode material on the electrocatalytic activity and durability for low-temperature fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 1–2, p. 85–96, 2010.
- LIN, B. Y. S.; KIRK, D. W.; THORPE, S. J. Performance of alkaline fuel cells: A possible future energy system? **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 1, p. 474–483, 2006.
- LIU, H. et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 95–110, 2006a.
- LIU, Z. et al. Nanostructured Pt / C and Pd / C catalysts for direct formic acid fuel cells.

v. 161, p. 831–835, 2006b.

MA, J. et al. Synthesis of carbon supported palladium nanoparticles catalyst using a facile homogeneous precipitation-reduction reaction method for formic acid electrooxidation. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10483–10488, 2011.

MAHATA, N.; VISHWANATHAN, V. Influence of Palladium Precursors on Structural Properties and Phenol Hydrogenation Characteristics of Supported Palladium Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 196, n. 2, p. 262–270, 2000.

MAMANI, J. B. Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel. p. 184, 2009.

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

MENG, H.; ZENG, D.; XIE, F. Recent Development of Pd-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Catalysts**, v. 5, p. 1221–1274, 2015.

MOMIRLAN, M.; VEZIROGLU, T. N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 7, p. 795–802, 2005.

NGUYEN, T. Q. et al. Operation of the Alkaline Direct Formate Fuel Cell in the Absence of Added Hydroxide. **Fuel Cells**, n. 5, p. n/a–n/a, 2013.

NOBORIKAWA, J. et al. Palladium-Copper Electrocatalyst for Promotion of Oxidation of Formate and Ethanol in Alkaline Media. **Electrochimica Acta**, v. 137, p. 654–660, 2014.

PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. **Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2010. v. 35

REES, N. V.; COMPTON, R. G. Sustainable energy: A review of formic acid electrochemical fuel cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 10, p. 2095–2100, 2011.

RICE, C. et al. Catalysts for direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 115, n. 2, p. 229–235, 2003.

SANTASALO-AARNIO, A. et al. Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 5, p. 466–469, 2011.

SANTIAGO, E. I.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 23, p. 3527–3534, 2003.

SENTHIL KUMAR, S. M. et al. The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 647, n. 2, p. 211–221, 2010.

SHEIKH, A. M. et al. Energy conversion using Pd-based catalysts in direct ethanol fuel cell. n. 11, p. 1–4, 2013.

SOLLA-GULLÓN, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; FELIU, J. M. Shape dependent

electrocatalysis. **Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)**, v. 107, p. 263, 2011.

TANG, Y. et al. Electro-catalytic performance of PdCo bimetallic hollow nano-spheres for the oxidation of formic acid. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, n. 11, p. 2077–2082, 2010.

TOEBES, M. L.; VAN DILLEN, J. A.; DE JONG, K. P. Synthesis of supported palladium catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 173, n. 1-2, p. 75–98, 2001.

VERMA, A.; BASU, S. Experimental evaluation and mathematical modeling of a direct alkaline fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 168, n. 1, p. 200–210, 2007.

WANG, Q. et al. Formic acid-assisted synthesis of palladium nanocrystals and their electrocatalytic properties. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 30, n. 1, p. 440–6, 2014.

WANG, Q. et al. 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.

WANG, Y. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981–1007, 2011.

WU, M. et al. Synthesis and characterizations of palladium catalysts with high activity and stability for formic acid oxidation by hydrogen reduction in ethylene glycol at room temperature. **Journal of Power Sources**, v. 294, p. 556–561, 2015.

XU, C.; HAO, Q.; DUAN, H. Nanoporous PdPt alloy as a highly active electrocatalyst for formic acid oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 23, p. 8875, 2014.

XU, J. B. et al. Stabilization of the palladium electrocatalyst with alloyed gold for ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 6490–6500, 2010.

YANG, L. et al. Facile synthesis of hollow palladium/copper alloyed nanocubes for formic acid oxidation. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 47, n. 30, p. 8581–3, 2011.

YANG, L. et al. Highly efficient hydrogen generation from formic acid-sodium formate over monodisperse AgPd nanoparticles at room temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168-169, p. 423–428, 2015.

YAO, S. et al. Enhanced catalytic performance of carbon supported palladium nanoparticles by in-situ synthesis for formic acid electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 284, p. 355–360, 2015.

YÉPEZ, O.; SCHARIFKER, B. R. Oxidation of formate on hydrogen-loaded palladium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 99–105, 2002.

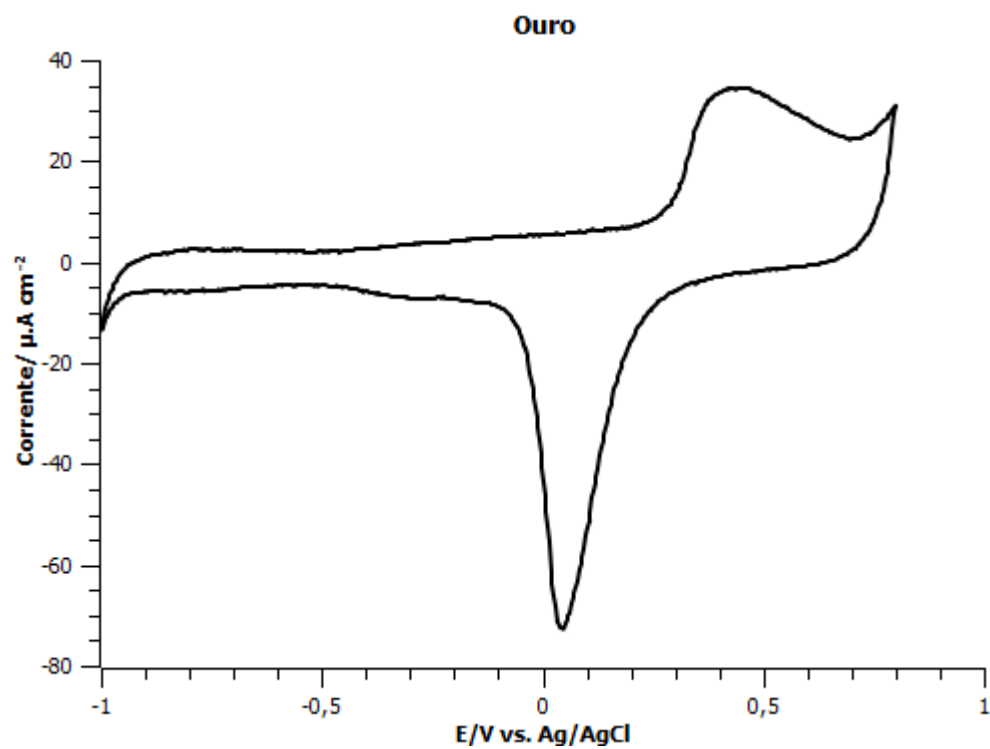
YI, L. et al. Carbon supported Pt hollow nanospheres as anode catalysts for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 18, p. 11512–11518, 2011.

YU, W. Y. et al. Selective hydrogen production from formic acid decomposition on Pd-Au bimetallic surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 11070–11078, 2014.

- YU, X.; MANTHIRAM, A. Catalyst-selective, scalable membraneless alkaline direct formate fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 63–67, 2015.
- YU, X.; PICKUP, P. G. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). **Journal of Power Sources**, v. 182, n. 1, p. 124–132, 2008.
- YU, X.; PICKUP, P. G. Deactivation/reactivation of a Pd/C catalyst in a direct formic acid fuel cell (DFAFC): Use of array membrane electrode assemblies. **Journal of Power Sources**, v. 187, p. 493–499, 2009.
- ZAMEL, N.; LI, X. Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 3, p. 292–329, 2011.
- ZHOU, W. et al. Pd particle size effects on oxygen electrochemical reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 12, p. 6433–6442, 2014.
- ZHOU, W.; LEE, J. Y. Highly active core-shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 7, p. 1725–1729, 2007.
- ZHOU, W.; LEE, J. Y. Particle size effects in Pd-catalyzed electrooxidation of formic acid. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 10, p. 3789–3793, 2008.
- ZHU, Y.; HA, S. Y.; MASEL, R. I. High power density direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 130, n. 1-2, p. 8–14, 2004.
- ZHU, Y.; KHAN, Z.; MASEL, R. I. The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 139, n. 1-2, p. 15–20, 2005.

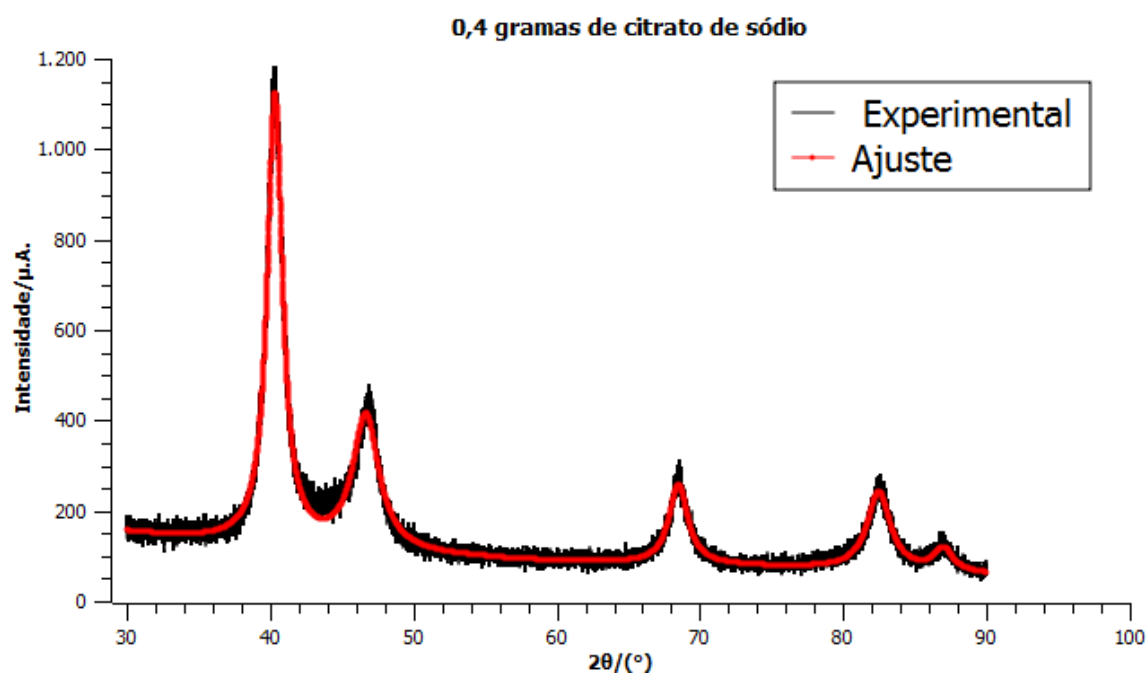
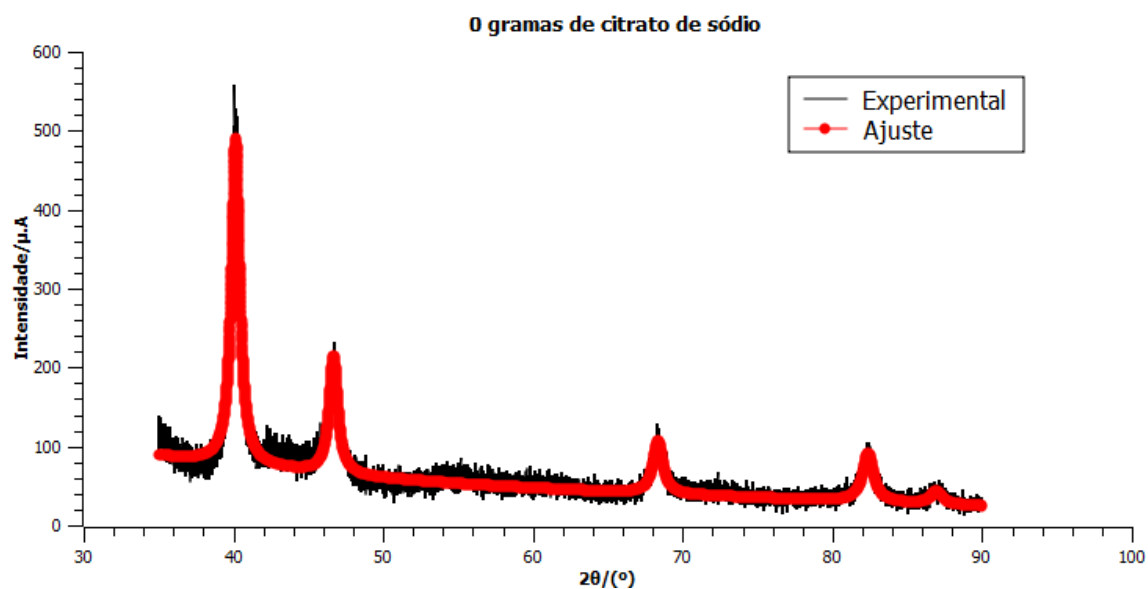
APÊNDICE A

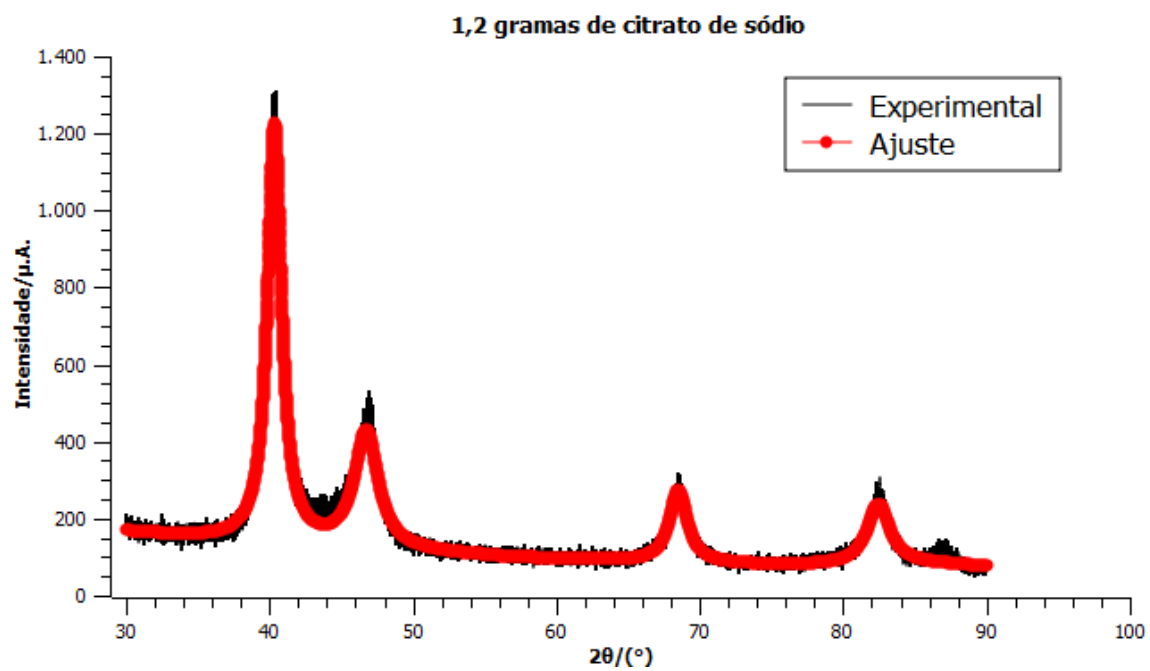
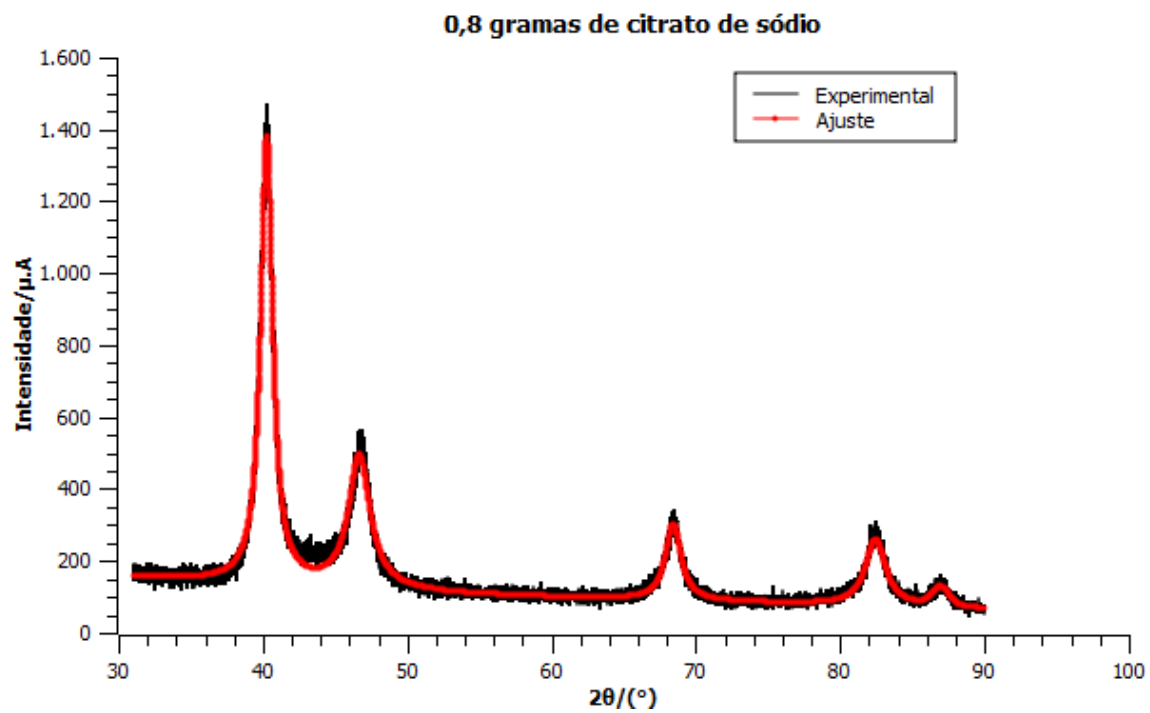
Voltamograma cíclico de um fio de ouro (Au) policristalino em meio KOH 0,1 mol L⁻¹. Velocidade de Varredura de 50 mV/s. T = (22 ± 2) °C



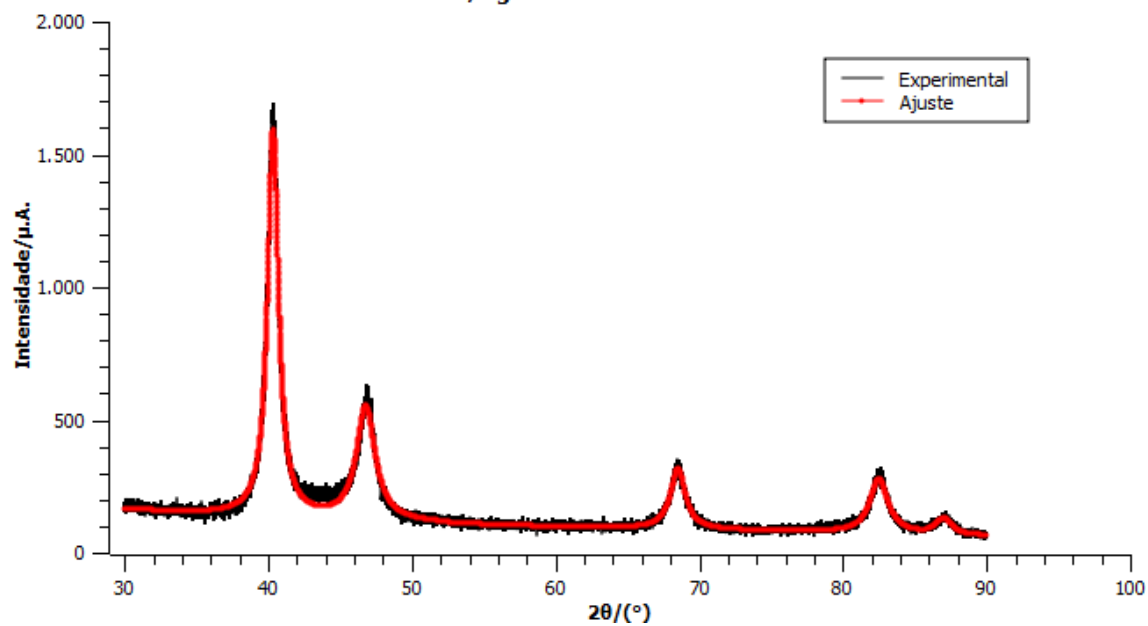
APÊNDICE B

Procedimento de ajustes dos difratogramas de raios-X dos materiais de Pd/C com o objetivo de determinar o tamanho médio dos cristalitos.





1,6 gramas de citrato de sódio



2,0 gramas de citrato de sódio

