

Electro-oxidación de ácido fórmico catalizada por nanopartículas paladio-oro Formic acid electro-oxidation catalyzed by palladium-gold nanoparticles

V. A. Medina-Rojano ^{*}, E. Avalos-Huarte , M. G. Montes de Oca-Yemha 
M. Romero-Romo , M. Palomar-Pardave 

^a Área Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, 02128, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

Resumen

En el presente trabajo, se analizó el efecto del contenido de paladio, de las nanopartículas paladio-oro sintetizadas por el método coloidal para la evaluación de la reacción de electro-oxidación de ácido fórmico (REAF) en medio ácido. Los electrocatalizadores obtenidos, fueron caracterizados por las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X (EDX). Mediante el estudio potenciostático se obtuvo el valor de la densidad de corriente en estado estacionario (j_{ss}), esta evaluación electroquímica fue realizada mediante las técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA). Donde el electrocatalizador de Au-Pd que tiene 80% contenido de Pd presentó la mayor j_{ss} en comparación con el Pd monometálico y Au-Pd con 20% de Pd sintetizado por el mismo método.

Palabras Clave: Nanopartículas Pd-Au, Electro-oxidación, Ácido fórmico.

Abstract

Herein, the palladium content effect on the palladium-gold nanoparticles synthesized by the colloidal method was analyzed for formic acid electro-oxidation reaction in an acidic medium. The electrocatalysts were characterized by the techniques as X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). Through the potentiostatic study, the value of the steady-state current density (j_{ss}) was obtained; this electrochemical evaluation was carried out using cyclic voltammetry (VC) and chronoamperometry (CA) techniques. Where Au-Pd electrocatalyst with 80% Pd exhibited the highest j_{ss} compared to the monometallic Pd and Au-Pd with 20% Pd synthesized by the same method.

Keywords: Pd-Au nanoparticles, Electro-oxidation, Formic acid.

1. Introducción

Las celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC) son reconocidas ampliamente como dispositivos novedosos para la obtención de energía directamente de la combustión de un producto químico y ser capaces de ser utilizados en distintas aplicaciones. Un reto en el desarrollo de las celdas de combustible (CC) es preparar electrocatalizadores con propiedades atractivas para ser comercializada Hikosaka Behling (2013), Gregor Hoogers (2003).

Uno de los electrocatalizadores más conocido para la oxidación de moléculas orgánicas a baja temperatura, es el Pt, sin embargo, su costo y tendencia de ser envenenado en su superficie por especies fuertemente adsorbidas, como: monóxido de carbono, trae como consecuencia la búsqueda de

un electrocatalizador con bajos contenidos de Pt u otro metal como: el Pd.

Además, los electrocatalizadores a base de Pd presentan una actividad electrocatalítica mayor a los materiales de Pt para la reacción de electro-oxidación de ácido fórmico (REAF), lo cual hace al Pd, una buena opción para esta aplicación. Considerando costos del electrocatalizador y disminución de la carga de Pd, se piensa en metales como: Rh, Co, Cu, por mencionar algunos. Para la generación de electrocatalizadores con propiedades diferentes al Pd monometálico se propuso Pd-Au.

Dentro del ascenso y desarrollo de las CC de alcohol directo (DAFC), se ha hecho uso de combustibles en forma líquida. Las membranas de intercambio polimérico (PEM) han trabajado con electrolitos líquidos para distintas aplicaciones

*Autor para la correspondencia: raziell_007x@hotmail.com .

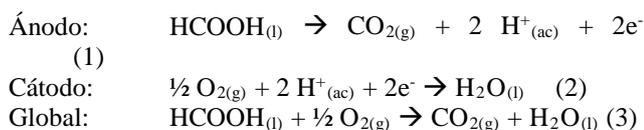
Correo electrónico: raziell_007x@hotmail.com (Víctor Alberto Medina-Rojano), avaloshe@gmail.com (Emanuel Avalos-Huarte), mgmy@azc.uam.mx (María Guadalupe Montes de Oca-Yemha), mariusromo@hotmail.com (Mario Romero-Romo), mepp@correo.azc.uam.mx (Manuel Palomar-Pardave).

en las CC. Los líquidos empleados van desde etanol, metanol, ácido fórmico, 2-propanol, hidracina, dimetiléter, etilenglicol, etc., los cuales se oxidan en el compartimiento del ánodo Umit y Demirci (2007), Soloveichik y Beilstein (2014).

Sin embargo, los principales obstáculos han frenado el desarrollo y las aplicaciones para las DAFC, por ejemplo, el entrecruzamiento en la PEM del alcohol desde el ánodo al cátodo que limita el rendimiento de la CC debido al potencial mixto causado por la oxidación del combustible en el cátodo, la actividad relativamente baja y los mecanismos de reacción complejos en la gran mayoría de los alcoholes empleados. Hao Yu et al (2010), Qian et al (2006), Umit B y Demirci (2007), Grigori L et al (2014).

El ácido fórmico es un combustible líquido a temperatura ambiente considerado como electrolito, presenta una toxicidad reducida. La REAF es de gran interés para su estudio ya que presenta la ventaja de efectuarse con una cinética de reacción rápida y la disminución del entrecruzamiento del combustible a través de la PEM. Aslam et al (2012), Busó Rogero (2016), Cazares Ávila et al (2017), Rutkowska et al (2013).

En las reacciones 1 y 2 se presentan la oxidación y reducción que ocurren en la DFAFC, teniendo como reacción global (ver la reacción 3), ácido fórmico y oxígeno forman dióxido de carbono y vapor de agua. Li et al (2007), Douk et al (2018), Liu et al (2010), Ong et al (2017), Yang et al (2019), Sun et al (2019), Calderon Gómez et al (2016).



El presente trabajo se evaluó los electrocatalizadores base Pd-Au sintetizados por un método químico para la REAF. El contenido de Pd se cambió de 20% a 80% para evaluar la influencia del Pd en la densidad de corriente en estado estacionario. Siendo el electrocatalizador de Au20Pd80 el que presentó la mayor actividad electrocatalítica superando al Pd monometálico sintetizado por el mismo método.

2. Condiciones experimentales

2.1. Síntesis de nanopartículas (NPs)

Se sintetizaron nanopartículas (NPs) de Au a partir del método coloidal, el cual consiste en la reacción de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) con citrato trisódico (C₂H₅Na₃O₇), que funciona como agente reductor, estabilizador y mediador de pH, N. Hoshi et al (2006), Chiou et al (2018), Elnabawy et al (2018). En general, las NPs de Au se producen en disolución acuosa por la reducción del HAuCl₄, la disolución se agita fuertemente mientras se le añaden 10 mL del agente reductor citrato trisódico que reduce Au(III) a Au(0).

La preparación de las NPs de Au-Pd se realizó usando el método de crecimiento de semilla (*seeding growth method*), N. Hoshi et al (2006), Chiou et al (2018), Elnabawy et al (2018), el cual es uno de los más utilizados para la síntesis de NPs con

estructura corazón-envolvente (CE). Se utilizaron las NPs de Au como semillas, que promovieran el crecimiento de NPs más grandes con el tamaño deseado en presencia de una sal metálica y un agente reductor de fuerza media, ácido ascórbico. Las NPs que se sintetizaron fueron Au80Pd20 y Au20Pd80, siendo 20 y 80 las composiciones en masa de cada uno de los elementos en las NPs.

2.2. Caracterización (XRD, SEM y EDX)

- XRD. Los espectros de difracción de rayos X fueron medidos en un equipo Bruker AXS Advance D8, usando radiación Cu K α (40 kV y 40 mA). El intervalo de 2θ de trabajo fue desde 20 a 100° con una resolución de 0.01°. Las muestras se colocaron en polvo sobre los porta-muestras para ser analizadas.
- SEM-EDX. El análisis de las micrografías, distribución y composición se obtuvo a partir de un Hitachi S-3400 N. Los electrocatalizadores fueron colocados sobre cinta de carbono a temperatura ambiente para ser analizados.
- TEM. Las micrografías fueron obtenidas en JEOL-2000 FXII microscopio equipado con LaB₆ y operado a 200 keV. Las muestras fueron dispersadas en etanol y una gota de la dispersión resultante se colocó cuidadosamente sobre la rejilla de cobre. La distribución de tamaño de los electrocatalizadores sintetizados fue obtenida usando el programa Digital Micrograph contando más de 200 partículas de diferentes áreas.

2.3. Análisis Electroquímico

Para la obtención de las voltamperometrías cíclicas (VC) y cronoamperometría (CA) se utilizó una celda electroquímica de vidrio, en un arreglo convencional de tres electrodos, un electrolito soporte de 0.5 M de H₂SO₄, un electrodo de trabajo (ET) tinta preparada con las NPs de Pd y Au-Pd, un electrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl en una disolución 3 M de KCl y un contraelectrodo (CE) alambre de platino con un área superior al ET.

Adsorción/desorción de CO se burbujeó CO (99.97 %, Infra) al electrolito soporte durante 15 minutos, con ET en la disolución, manteniendo un potencial constante de -0.17 V, con la finalidad de adsorber el CO, después fue burbujeado N₂ en la misma disolución durante 20 minutos. El potencial en el ET se mantuvo fijo para no desorber el CO de la superficie de las NPs. El intervalo de potencial utilizado para VC fue -0.2 a 1.0 V con una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

Para analizar la reacción de electro-oxidación de ácido fórmico se emplearon nuevamente las técnicas de VC y CA. El electrolito utilizado fue 0.5 M de H₂SO₄ + 1.0 M de HCOOH (99.99%, Sigma-Aldich) a un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V a dos velocidades de barrido 20 y 100 mVs⁻¹. Los transitorios potenciostáticos fueron analizados en el mismo electrolito a los potenciales de 0.2 y 0.4 V, durante 900 segundos.

3. Resultados

3.1. XRD

En la Figura 1 se muestra el difractograma de Au, Pd, Au80Pd20 y Au20Pd80. El patrón de XRD del Au (líneas rojas) exhibe picos a 2θ en 38.184° , 44.392° , 64.576° y 77.547° que se asocian con el arreglo (111), (200), (220) y (311), siendo estos los planos de estructuras cristalinas cúbicas centradas en las caras (fcc). Mientras que para Pd (líneas azules) los picos se presentan en 2θ de 40° , 46.659° , 68.121° y 82.1° , asociados con los planos (111), (200), (220) y (311). Con lo anterior descrito se demuestra que las estructuras policristalinas se presentan en las NPs de Au, Au80Pd20 y Au20Pd80. El crecimiento epitaxial de Pd sobre las semillas de Au produjo la formación policristalina en las NPs de Au-Pd. El mismo método de síntesis de las NPs de Au fue realizado para las NPs de Pd, pero el resultado obtenido fueron NPs amorfas, lo cual tiene como resultado cambios en sus propiedades electrocatalíticas de las distintas NPs.

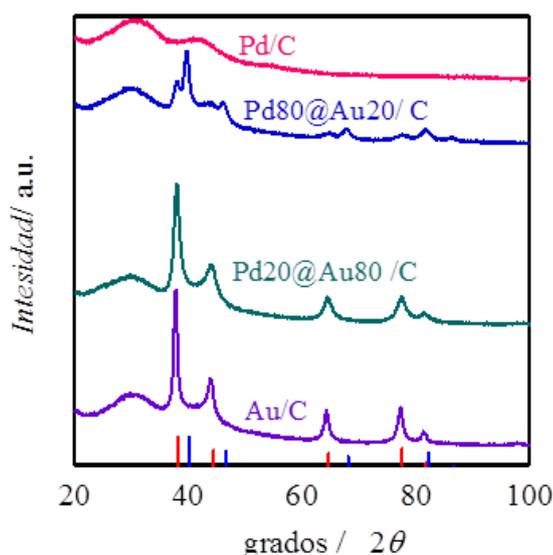


Figura 1. XRD de las NPs de Au, Pd, Au80Pd20 y Au20Pd80.

3.2. TEM-EDX

Las imágenes de TEM que se muestran en las Figuras 2 y 3 ilustran las diversas nanoestructuras de algunas NPs obtenidas corazón-envolvente con diferentes espesores que varían de 1 y 10 nm. El espesor de la envolvente puede ser controlado mediante la variación del contenido de Pd en la síntesis química. Las imágenes se caracterizan por un claro contraste entre los corazones de Au y los envoltentes de Pd, lo que confirma la formación de las NPs, las cuales presentan una morfología esférica.

Y como los espesores de Pd se obtuvieron de la diferencia de los diámetros totales de las NPs de Au-Pd con los diámetros de las NPs de Au (19.3 ± 1.1). Las NPs bimetalicas de Au80Pd20 presentaron un espesor de Pd del orden de 1.3 ± 0.1 nm. Para las NPs Au20Pd80 el espesor de Pd es de 10.0 ± 1.1

nm. Los diámetros de las NPs y los espesores de Pd se determinaron de medir al menos 200 NPs en diferentes áreas de la rejilla de cobre. De la medida, se obtuvo el diámetro total de las NPs de CE, al realizar la resta del diámetro total de las NPs de CE y de las NPs de Au, se obtuvo el espesor promedio de las NPs.

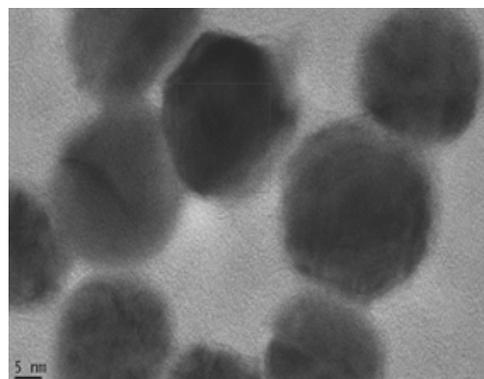


Figura 2. Micrografía de las NPs Au80Pd20.

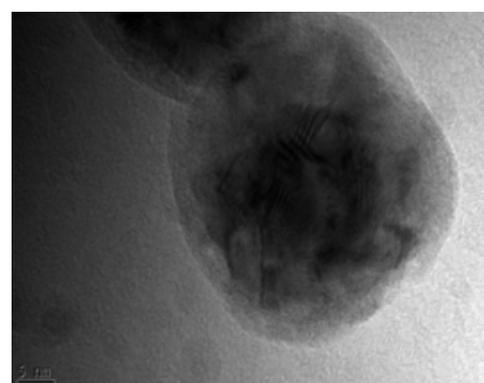


Figura 3. Micrografía de las NPs Au80Pd20.

En las Figuras 4 y 5 se muestran la composición atómica obtenida, esta se realizó a través de EDX, el cual se empleó en la caracterización de TEM. A través del método de síntesis se controla los diámetros y espesores de las NP.

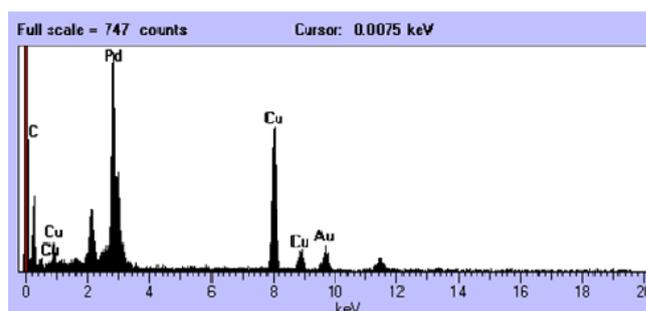


Figura 4. EDX NPs Au80Pd20.

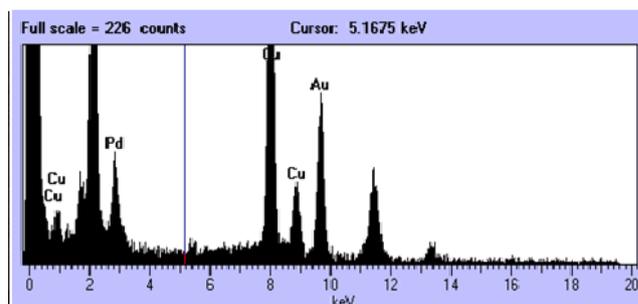


Figura 5. EDX NPs Au20Pd80.

3.3. Estudio Electroquímico

En la Figura 6, se observa la respuesta electroquímica de superficies de Pd en el intervalo de potencial de 1.0 a -0.35 V en 0.5 M de H_2SO_4 .

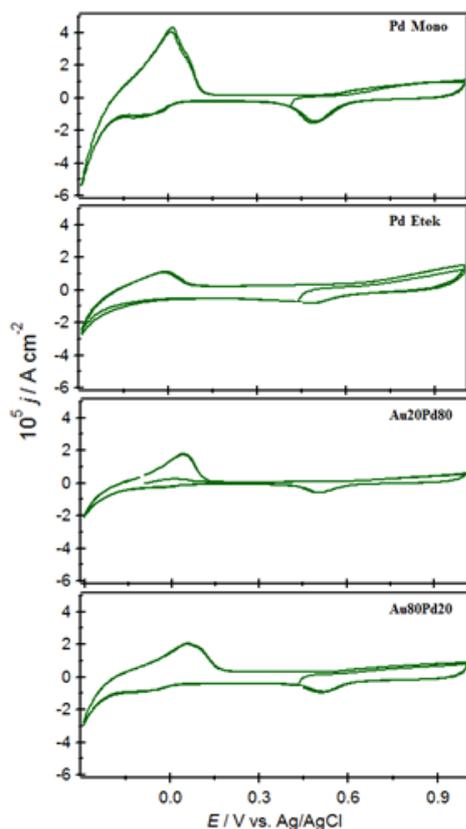


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos para el sistema NPs/0.5 M H_2SO_4 (donde NPs=PdMono, PdEtek, Au20Pd80 y Au80Pd20) a 100 mV s^{-1} .

El incremento de la densidad de corriente entre 0.6 y 1.0 V en el barrido positivo corresponde a la oxidación de Pd ($Pd(0) \leftrightarrow Pd(II) + 2e^-$) para formar un óxido de paladio, el pico de reducción se observa en un potencial cercano a 0.56 V en el barrido de reversa es la reducción de Pd(II), $Pd(II) + 2e^- \leftrightarrow Pd(0)$, es notorio para la muestra de las NPs de Pd y Au20Pd80, mostrando que presentan una influencia fuerte de la respuesta electroquímica de Pd. Las densidades de corriente a potenciales más positivos que -0.15 V son semejantes para todas las muestras, lo cual indica que la adsorción de hidrógeno es comparable para todos los electrocatalizadores. En el intervalo de potenciales de -0.15 y -0.35 V, existe un incremento progresivo en la densidad de corriente, lo cual es asociado a la adsorción y evolución de hidrógeno.

La corriente fue normalizada con el área electroactiva (A_{EA}) de cada uno de los ET, A_{EA} fue obtenida con la adsorción/desorción de CO. La Figura 7, muestra el pico de la desorción de CO para el sistema NPs/0.5 M H_2SO_4 (donde NPs = PdMono, PdEtek, Au20Pd80 y Au80Pd20). La respuesta electroquímica de la desorción de hidrógeno es completamente bloqueada en el inicio del barrido de potencial, porque los sitios activos del electrocatalizador están ocupados por CO. Existe una carencia de sitios activos libres para la

adsorción de hidrógeno. La respuesta principal en el barrido positivo es el pico de desorción de CO, acompañado por la formación del óxido de paladio. La respuesta electroquímica de la desorción de CO sobre catalizadores de oro no es observada (resultados no mostrados). Lo anterior indica que los núcleos de Au en las estructuras no contribuyen para la adsorción de CO, bajo estas condiciones experimentales. Las densidades de corriente del segundo barrido son asociadas con la oxidación de la superficie de Pd. La ausencia de la respuesta de desorción del CO y la reaparición de la respuesta electroquímica de hidrógeno a potenciales negativos en Pd, demuestra una remoción de CO completa en el primer barrido de potencial.

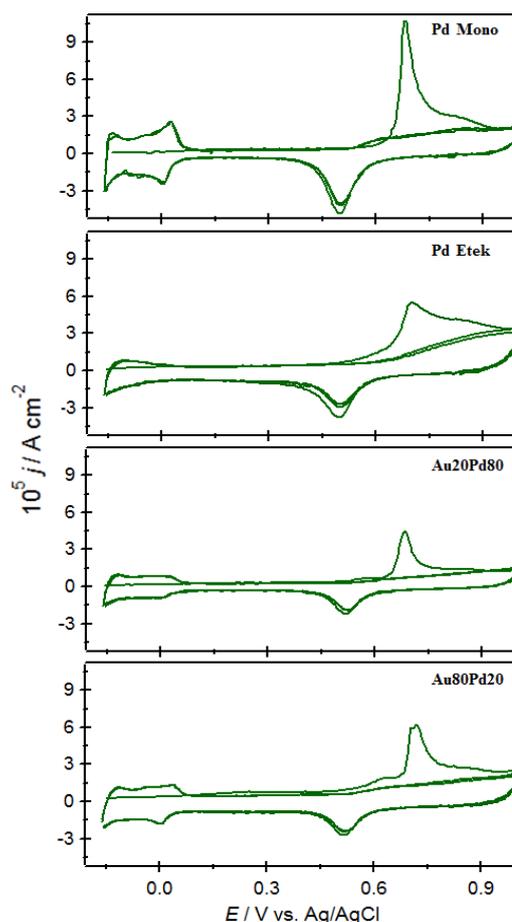


Figura 7. Adsorción/desorción de CO para el sistema NPs/0.5 M H_2SO_4+CO (donde NPs=PdMono, PdEtek, Au20Pd80 y Au 80Pd20) a 20 mV s^{-1} .

También, la Figura 7 muestra que la oxidación de CO es dependiente de los espesores de Pd. El pico de desorción del CO es observado a un potencial de 0.72 V para todas las muestras, pero la forma del pico de desorción cambia en cada uno de los casos. Para el electrocatalizador de Pd monometálico (Pd Mono) el pico es más definido que para el Pd comercial. Los picos de las NPs de Au20Pd80 y Au80Pd20, presentan una altura menor que el pico de Pd Mono.

La actividad catalítica para el sistema NPs/0.5 M $H_2SO_4+1.0 \text{ M}$ de HCOOH (donde NPs= PdMono, PdEtek, Au20Pd80 y Au 80Pd20) a 20 mV s^{-1} , para la REAF es mostrada en la Figura 8, las NPs de Au20Pd80 y Au 80Pd20, no muestran picos anódicos en ningún intervalo de potencial, lo cual demuestra que los núcleos de Au son inactivos para la

REAF bajo las condiciones experimentales del presente trabajo (resultados no mostrados). La REAF, la cual inicia alrededor de -0.1 V, muestra una dependencia clara con la naturaleza del electrocatalizador (los espesores de Pd). En el primer ciclo, las densidades de corriente aumentan, a medida que los potenciales son más positivos, se observa la aparición de un pico ancho entre 0 y 0.7 V. A potenciales más positivos de 0.6 V, las densidades de corriente empiezan a disminuir, por el comienzo de la formación del óxido de Pd, el cual bloquea la REAF.

La REAF es completamente inhibida al potencial de 1.0 V, donde la superficie es cubierta con el óxido de Pd. En el barrido de regreso del primer ciclo, cuando la superficie de Pd se regenera, nuevamente empieza a oxidarse el ácido fórmico y la densidad de corriente anódica aumenta hasta obtener un nuevo pico entre 0.6 a 0.3 V. Este incremento de densidad de corriente es asociado con la desorción de la especie que contiene oxígeno y la regeneración de la superficie de trabajo por la reducción del óxido de Pd formado. La reducción del óxido activa nuevamente la REAF y comienza nuevamente.

En la Figura 8, el barrido de ida es idéntico al barrido de regreso. Esto demuestra que la REAF sobre las superficies de Pd obedece un camino directo (deshidrogenación). Los espesores de Pd previenen la acumulación de intermediarios sobre los sitios de Pd, lo cual proporciona más sitios activos disponibles de Pd para la REAF a través de una vía directa.

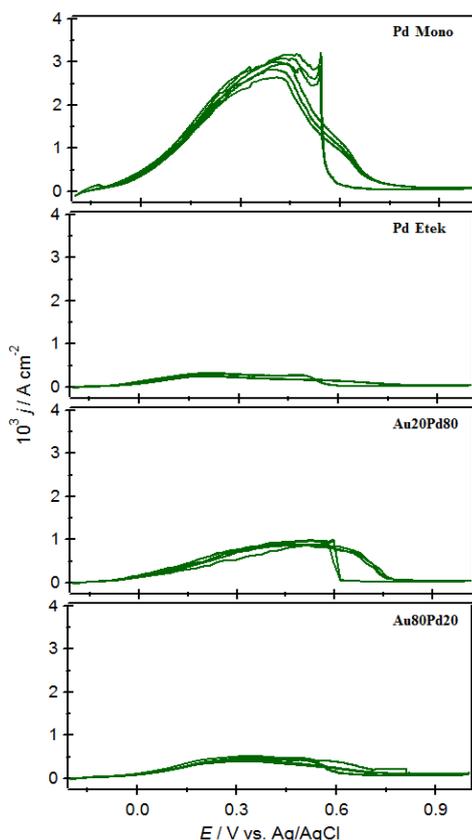


Figura 8. Electro-oxidación de ácido fórmico, para el sistema NPs/0.5 M H₂SO₄+1.0 M de HCOOH (donde NPs=PdMono, PdEtek, Au20Pd80 y Au80Pd20) a 20 mV s⁻¹.

La Figura 9 compara la respuesta electroquímica para el sistema NPs/0.5 M H₂SO₄+1.0 M de HCOOH (donde NPs=PdMono, PdEtek, Au20Pd80 y Au80Pd20), para la REAF a un potencial constante de 0.2 V. Los transitorios

decaen acercándose a una densidad de corriente de casi cero dentro de los primeros minutos.

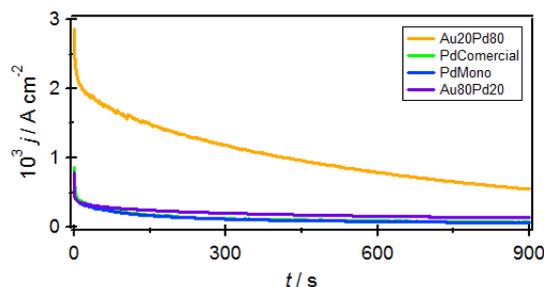


Figura 9. Electro-oxidación de ácido fórmico, para el sistema NPs/0.5 M H₂SO₄+1.0 M de HCOOH (donde NPs=PdMono, PdEtek, Au20Pd80 y Au80Pd20) a 0.2 V a 900 s.

La Figura 10 compara la densidad de corriente anódica en estado estacionario (j_{ss}) promedio obtenido de la Figura 9 a un tiempo de 900 s en función del contenido de Pd. El resultado fue obtenido para al menos con cinco ET para el sistema NPs/0.5 M H₂SO₄+1.0 M de HCOOH (donde NPs=PdMono, PdEtek, Au20Pd80 y Au80Pd20) al potencial de 0.2 V a 900 s.

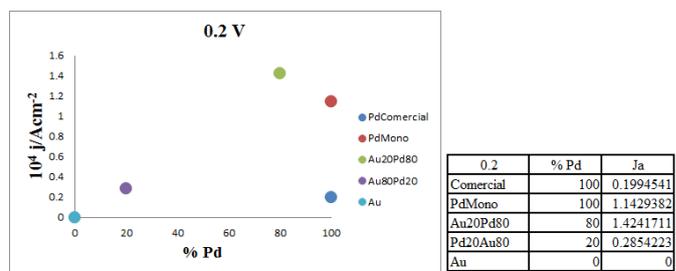


Figura 10. Densidad de corriente en estado estacionario (j_{ss}) para el sistema NPs/0.5 M H₂SO₄+1.0 M de HCOOH (donde NPs=PdMono, PdEtek, Au20Pd80 y Au80Pd20) a 0.2 V a 900 s.

4. Conclusiones

Las diferentes densidades de corriente obtenidas después del estudio de la REAF, para el sistema NPs (donde NPs=PdMono, PdEtek, Au20Pd80 y Au80Pd20), demostró que la especie con mayor actividad catalítica fue Au20Pd80 esta respuesta es asociada con la influencia y relación de la estructura policristalina obtenida y observada en los espectros de XRD. La actividad catalítica puede ser modificada, si los espesores de Pd cambian, lo cual es controlado efectivamente por la cantidad de precursor de Pd en la síntesis. Mediante la caracterización de las muestras por TEM, se determinó los diámetros promedio, para el sistema NPs (donde NPs = Au20Pd80 y Au 80Pd20), como la morfología esférica en los dos casos, los diámetros van desde 21.8±1.1 a 38.9±1.5 nm para las NPs de Au80Pd20 y Au20Pd80, respectivamente. El usar el método de crecimiento de semilla para las NPs de Au-Pd, impulsa el crecimiento epitaxial de las monocapas de Pd sobre los nanonúcleos de Au, provocando una estructura policristalina mejor conocida como estructura corazón envolvente. La actividad catalítica es fuertemente dependiente de estos parámetros. Esto quiere decir que la actividad catalítica de Au-Pd aumenta cuando el espesor de Pd aumenta de 1 a 10 nm.

Agradecimientos

VAMR y EAH agradecen al CONAHCyT por la beca para los estudios de Doctorado en la Universidad Autónoma Metropolitana. El trabajo fue realizado en el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM), Área Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, MGMTY, MRR y MPP agradecen al SNII por la distinción otorgada.

Referencias

- Aslam, N. M., Masdar, M. S., Kamarudin, S. K., Daud, W. R. W., (2012), Overview on Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs) as an Energy Sources., *Procedia APCBEE*, 333-39.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.06.042>
- Behling, H., (2013), Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs. N.
DOI: <https://shop.elsevier.com/books/fuel-cells/behling/978-0-444-56325-5>
- Busó Rogero, C. A., (2016), Oxidación de etanol y ácido fórmico en nano cristales de platino: Electrocatálisis y reactividad superficial., Instituto Universitario de Electroquímica, Universidad de Alicante, España.
DOI: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/58758/1/tesis_buso_rogero.pdf
- Calderon Gómez, C., Moliner, R., Lazaro, M. J., (2016), Catalysts, Palladium-Based Catalysts as Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells: A Las Ten Years Review, *J.*, 6 130.
DOI: <https://doi.org/10.3390/catal6090130>
- Cazares Ávila, E., Ruiz, E. J., Hernández Ramírez, A., Rodríguez Varela, F. J., Morales Acosta, M. D., Morales Acosta, D., (2017), Effect of OMC and MWNTC support on mass activity of Pd-Co catalyst for formic acid electro-oxidation., *Int. J. Hydrog. Energy*, 12 30349-30358.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.156>
- Chiou, Y. J., Wu, G. H., Lin, H. M., Borodzinski, A., Kedzierzawski, P., Hindawi, L. S., (2018), Synthesis and Electrocatalytic Application of Hybrid Pd/Metal Oxides/MWCNTs, *Int. J. Electrochem.*
DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2018/8416268>
- Demirci, U. B., (2007), Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. *J. Power Sources*, 169 239-246.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.050>
- Douk, A. S., Saravani, H., Noroozifar, M., (2018), A fast method to prepare Pd-Co nanostructures decorated on graphene as excellent electrocatalyst toward formic acid oxidation, *J. Alloys Compd*, 739-882-891.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.272>
- El nabawy, O., Herron, J. A., Scaranto, J., Mavrikakis, M., (2018), Structure Sensitivity of Formic Acid Electrooxidation on Transition Metal Surfaces: A First-Principles Study, *J. Electrochem. Soc.*, 165 J3109-J3121.
DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0161815jes>
- Hao Yu, E., Krewer, U., Scott, K., (2010), Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells, *Energies, Review*, 3 1499-1528.
DOI: <https://doi.org/10.3390/en3081499>
- Hoogers, G., (2003), *Fuel Cell Technology Handbook*.
- Hoshi, N., Kida, K., Nakamura, M., Nakada, M., Osada, K., (2006), Structural Effects of Electrochemical Oxidation of Formic Acid on Single Crystal Electrodes of Palladium, *J. Phys. Chem.*, 110 12480-12484.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0608372>
- Li, H., Sun, G., Jiang, Q., Zhu, M., Sun, S., Xin, Q., (2007), Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation, *Electrochem. Commun.*, 9 1410-1415.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.032>
- Liu, Y., Wang, L., Wang, G., Deng, C., Wu, B., Gao, Y., (2010), High Active Carbon Supported PdAu Catalyst for Formic Acid Electrooxidation and Study of the Kinetics, *J. Phys. Chem.*, 114 21417-21422.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp105779r>
- Ong, B. C., Kamarudin, S. K., Basri, S., (2017), Direct liquid fuel cells: A review, *Science Direct*, 12 10142-10157.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117>
- Qian, W., Wilkinson, D. P., Shen, J., Wang, H., Zhang, J., (2006), Architecture for portable direct liquid fuel cells., *J. Power Sources*, 154 202-213.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.019>
- Rutkowska, I. A., Marks, D., Perruchot, C., Jouini, M., Kulesza, P. J., (2013), Admixing palladium nanoparticles with tungsten oxide nanorods toward more efficient electrocatalytic oxidation of formic acid. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 439 200-206.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.007>
- Soloveichik, G. L., (2014), *Nanotech*, B. J., Liquid fuel cells. 5 1399-1418.
DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.153>
- Sun, S., Wang, Y., Wang, L., Guo, T., Yuan, X., Zhang, D., Xue, Z., Zhou, X., Lu, J. X., (2019), Synthesis of Au@ nitrogen-doped carbon quantum dots @Pt core-shell structure nanoparticles for enhanced methanol electrooxidation, *Alloys Compd*, 793 635-645.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.212>
- Yu, E., Krewer, U., Scott, K., (2010), Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells. *Energies, Review*, 3 1499-1528.
DOI: [10.3390/en3081499](https://doi.org/10.3390/en3081499)
- Yang, J., Luo, C., He, S., Li, J., Meng, B., Zhang, D., Xue, Z., Zhou, X., Lu, X., (2019), Synthesis of three-dimensional Au-graphene quantum dots @Pt core-shell dendritic nanoparticles for enhanced methanol electro-oxidation, *Nanotechnology*, 30 495706.
DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab3dc3>