Luis Gustavo da Silva Pereira

Avaliação do mecanismo de oxidação de hidrogênio contaminado por monóxido de carbono em células PEMFC contendo catalisadores anódicos baseados em Pt-M/C (M = Ru, Mo, Fe e W)

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

**São Carlos
2009**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a tríade família, amor e esperança... família aqui representada na pessoa da minha mãe Sônia, amor representada por minha amante/amiga Maristela e esperança por meu pequeno Theo.

Mãe... não tenho como mensurar o quanto você foi importante em minha vida. Saiba que você é uma grande mulher e uma grande mãe, e que com este seu peculiar silêncio ensinou-me muito. Quisera Deus que esta grandeza de alma seja um traço hereditário, pois desse modo já me considerarei um homem plenamente realizado. Obrigado por sempre acreditar em mim e investir em “pequenas” coisas para que eu pudesse alcançar as “grandes”!!

Maristela... impossível descrever o que você significa em minha vida, você irradia tanta alegria e energia que ao seu lado vivo como um elétron altamente excitado e sem previsão de retorno ao estado fundamental. Tenho certeza que você é uma grande mulher e será uma excelente mãe. Quisera Deus que ao seu lado eu aprenda a lutar com afincos pelas coisas em que realmente acredito. Obrigado por ter-me escolhido e que nossos “pequenos” sonhos, sonhados juntos, transformem-se em “grandes” realizações!!

Theo meu príncipe... mesmo ainda no ventre materno e tão pequenino saiba que você já provoca em mim sentimentos de esperança de que o mundo, embora hoje um pouco caótico, torne-se um lugar onde as pessoas não desistam de lutar pelos seus sonhos e que não tirem proveito umas das outras. Quisera Deus que você carregue em seu coração a sabedoria da vovó e a alegria de viver da mamãe. Obrigado por ser meu Filho!!

AGRADECIMENTOS

- ✚ A Deus, que me concedeu o precioso dom da vida e por estar sempre ao meu lado.
- ✚ Ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli pela excepcional orientação, paciência, compreensão e amizade ao longo deste trabalho.
- ✚ Ao Valdecir Paganin pelo incondicional apoio e pela busca incansável por ferramentas que objetivassem o atendimento a resultados promissores ou não.
- ✚ A todos os meus professores, desde a Tia Cleide na pré-escola até os mais renomados cientistas da pós-graduação, sem sombra de dúvidas a educação e o conhecimento por vocês transmitidos será algo que levarei por toda a vida.
- ✚ A todos os colegas do Grupo de Eletroquímica... cada um a seu tempo, seja na discussão dos resultados e/ou no bate papo informal, teve papel importante na produção deste trabalho.
- ✚ A todos os funcionários do Instituto de Química de São Carlos pelos ótimos serviços prestados.
- ✚ A “Dindinha”, “Padrinho” e todos os “Pereiras” pela base familiar e pelo irrestrito apoio durante toda minha formação.
- ✚ Ao meu irmão, a todos os meus familiares (e aqui incluo a nova família Feltrin Pereira) e amigos por torcerem pelas minhas conquistas.

✚ A todos os meus amigos... e peço perdão por não citar um a um, mas você que lê agora esta mensagem sabe que é um grande amigo e passe o tempo que passar a amizade e os bons momentos vividos nunca serão esquecidos.

✚ Um agradecimento especial aos amigos Marcio e Renata Tavares por toda ajuda, carinho e amizade... obrigado pela confiança em escolher-me como padrinho de nossa princesinha Isabela.

✚ Aos colegas de trabalho da Vedações Makita pela convivência harmoniosa nestes anos de trabalho.

✚ A todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a concretização deste trabalho.

✚ Por fim agradeço ao Instituto de Química de São Carlos pela ótima infraestrutura e a Fapesp pela bolsa de estudo concedida.

O fracasso quebra as almas pequenas e engrandece as grandes, assim como o vento apaga a vela e atíça o fogo da floresta.

Benjamim Franklin

Nas grandes batalhas da vida o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer.

Mahatma Gandhi

RESUMO

A busca por fontes alternativas de energia é uma tendência mundial e, neste contexto, as células a combustível alimentadas com hidrogênio obtido pela reforma de biocombustíveis constitui uma das alternativas mais promissoras. Entretanto, o desempenho das células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) com ânodos baseados em Pt é drasticamente reduzido quando se utiliza hidrogênio contaminado por CO, o qual é produzido no processo de reforma. Neste trabalho, a eletrocatalise da tolerância ao CO e a estabilidade de Pt/C, PtRu/C, PtFe/C, PtMo/C e PtW/C como eletrocatalisadores anódicos de célula a combustível PEM foram investigadas através de curvas de polarização e medidas *on line* de espectrometria de massas (EMS), análises de voltametria cíclica, difração de raios X (DRX) e absorção de raios X (XAS). Para todos os eletrocatalisadores bimetalícos, os quais apresentaram alta tolerância ao CO, os resultados de EMS mostraram que a produção de CO₂ inicia-se a menores sobrepotenciais em relação ao eletrodo de hidrogênio quando comparado a Pt/C, confirmando a ocorrência do conhecido mecanismo bifuncional. Por outro lado, os resultados de XANES indicam um aumento de vacância da banda 5d da Pt para todos os catalisadores bimetalícos, particularmente para PtFe/C, o que leva a um enfraquecimento da ligação Pt-CO e conseqüente aumento da tolerância ao CO (efeito eletrônico). Para PtMo/C e PtRu/C alimentado com H₂/CO, a formação de CO₂ é observada mesmo quando a célula opera em circuito aberto, confirmando alguma eliminação de CO por um processo químico, muito provavelmente uma reação de deslocamento gás-água. Uma deterioração do desempenho de célula a combustível foi observada em uma função do tempo de operação. As causas desta degradação durante a operação a longo prazo fazem parte de um processo complexo que envolve diversos mecanismos paralelos, tais como: perda ou redistribuição do eletrocatalisador, corrosão do suporte de carbono e degradação do eletrólito(Nafion[®]).

Palavras-chave: Catalisadores bimetalícos Pt, PEMFC, tolerância ao CO, XAS, Espectrometria de massas

ABSTRACT

The search for alternative sources of energy is a global trend, and in this context, the fuel cell supplied with hydrogen obtained by biofuels reforming is one of the most promising alternative. However, the performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) with Pt-based anode is drastically lowered when using CO-contain hydrogen, as that produced by reform. In this work, the electrocatalysis of CO tolerance and the stability of Pt/C, PtRu/C, PtFe/C, PtMo/C, and PtW/C electrocatalysts at a PEM fuel cell anode has been investigated using single cell polarization and *on line* electrochemical mass spectrometry (EMS) measurements, and cyclic voltammetry, X-ray diffraction (XRD), and X-ray absorption near edge structure (XANES) analyses of the electrocatalysts. For all bimetallic electrocatalysts, which presented higher CO tolerance, EMS results have shown that the production of CO₂ starts at lower hydrogen electrode overpotentials as compared to Pt/C, confirming the occurrence of the so-called bifunctional mechanism. On the other hand, XANES results indicate an increase in the Pt 5*d*-band vacancies for the bimetallic catalysts, particularly for PtFe/C, this leading to a weakening of the Pt-CO bond, helping to increase the CO tolerance (the so-called electronic effect). For PtMo/C and PtRu/C supplied with H₂/CO, the formation of CO₂ is observed even when the cell is at open circuit, confirming some elimination of CO by a chemical process, most probably the water gas shift reaction. A decay of the fuel cell performance was observed as a function of the operation time. The causes of degradation during long-term operation were found to be a complex process that involves several parallel mechanisms, including: electrocatalyst loss or redistribution, carbon corrosion, and electrolyte (Nafion[®]) degradation.

Keywords: Pt bimetallic catalysts, PEMFC, CO tolerance, XAS, Mass spectrometry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível H_2/O_2 , onde T_w = temperatura da fonte quente e T_K = temperatura da fonte fria.....	18
Figura 2:	Desenho esquemático da curva de polarização de E vs. i de uma célula a combustível mostrando as principais perdas de potencial.....	19
Figura 3:	Curva de polarização representando os efeitos da concentração de CO (ppm) sobre o desempenho de uma célula a combustível típica H_2/O_2 com catalisadores baseados em Pt/C	22
Figura 4:	Publicações na literatura que abordam a questão da durabilidade/degradação em células PEMFC (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>) e PEFC (<i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>) [73].....	28
Figura 5:	Curvas de polarização mostrando os efeitos da exposição de 30 ppm de NH_3 sobre o desempenho de uma célula H_2/ar operando a $80\text{ }^\circ C$ [79].....	30
Figura 6:	Curvas de polarização de uma célula de 5 cm^2 alimentada com $H_2/1\text{ ppm}$ de H_2S . $T = 80\text{ }^\circ C$ [73].....	30
Figura 7:	Desenho esquemático de uma célula unitária e seus componentes básicos: camada difusora sobre a qual é aplicada a camada catalítica para formação do eletrodo anódico e/ou catódico (EDG); membrana polimérica (Nafion [®]); EDG (formado por Pt/C e/ou $Pt-M/C$ no ânodo e Pt/C no cátodo); placas de grafite para difusão dos gases reagentes e coleta de eletricidade.....	42
Figura 8:	Esquema simplificado da incidência/difração de raios X sobre um cristal.	44
Figura 9:	Em A é apresentado o diagrama de preenchimento dos níveis energéticos para o átomo no estado fundamental. Em B o fóton foi absorvido e o elétron promovido para um nível superior não preenchido. Em C o fóton tem energia suficiente para extrair o elétron do átomo.....	46
Figura 10:	Diferença dos espectros de absorção para o criptônio no estado gasoso (A) e para o criptônio absorvido em grafite (B). No primeiro caso o espectro decresce monotonicamente após a borda. Em (B), devido aos efeitos de interferência da função de onda do fotoelétron criado, com a reflexão dessa função de onda pelos átomos vizinhos, logo após a borda surgem oscilações no espectro de absorção.....	48
Figura 11:	a) Desenho representativo de um experimento de voltametria cíclica e b)	

	voltamograma cíclico para um eletrodo de platina em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	51
Figura 12:	Desenho representativo de um experimento de voltametria de varredura linear de oxidação de CO.....	52
Figura 13:	Diagrama em blocos de um espectrômetro de massas.....	53
Figura 14:	Padrões de difração de raios X dos catalisadores baseados em Pt/C (E-Tek), PtMo/C, PtW/C, PtFe/C e PtRu/C.....	57
Figura 15:	Voltamogramas cíclicos dos catalisadores em estudo, onde em (a) ânodos formados por Pt/C, PtFe/C e PtRu/C; (b) ânodos formados por Pt/C, PtMo/C e PtW/C. Cátodo: Pt/C. Membrana Nafion [®] 115; $T=27\pm 2$ °C; $v = 10$ mV s^{-1}	59
Figura 16:	Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias com anodos formados por Pt/C, PtRu/C, PtMo/C, PtW/C e PtFe/C. Cátodos com Pt/C. Símbolo fechado sistema alimentado com H_2 puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H_2/CO (100 ppm).....	60
Figura 17:	Voltamogramas de varredura linear de oxidação de CO dos catalisadores em estudo, onde em (a) ânodos formados por Pt/C, PtFe/C e PtRu/C; (b) ânodos formados por Pt/C, PtMo/C e PtW/C. Cátodo: Pt/C. Adsorção a 100 mV (<i>versus</i> ERH). Membrana Nafion [®] 115; $T=85\pm 2$ °C; $v = 10$ mV s^{-1}	61
Figura 18:	(a) ganho de corrente (ΔI) <i>versus</i> sobrepotencial e (b) densidade de corrente <i>versus</i> sobrepotencial de ânodos formados por Pt/C, PtFe/C, PtW/C, PtMo/C e PtRu/C. $T=85\pm 2$ °C.....	63
Figura 19:	Espectro XANES da borda L_3 da platina para: a) PtFe/C, b) PtMo/C e c) PtW/C em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . $E = 200$ mV <i>versus</i> ERH.....	65
Figura 20:	Intensidade da corrente iônica obtida por EMS, onde: (a) $m/z = 28$, PtRu/C, cátodo com oxigênio, (b) $m/z = 44$, PtRu/C, cátodo com oxigênio, (c) $m/z = 44$, PtMo/C, cátodo com oxigênio, (d) $m/z = 44$, PtMo/C, cátodo com argônio e (e) $m/z = 44$, Pt/C, cátodo com oxigênio. $T=85\pm 2$ °C. Célula a circuito aberto e alimentada alternadamente com H_2 e H_2/CO	67
Figura 21:	Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias em dias consecutivos (<i>start/stop</i>) com ânodo formado por Pt/C (E-Tek) e cátodo com Pt/C (E-Tek). Símbolos fechados sistemas alimentados com H_2 puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H_2/CO (100 ppm).....	69
Figura 22:	Voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador anódico de Pt/C (E-Tek) em dias consecutivos (<i>start/stop</i>), onde em (a) 1° ciclo e (b) 30° ciclo.	

	Cátodo: Pt/C. Membrana Nafion [®] 115; T=27±2 °C; v = 10 mV s ⁻¹	70
Figura 23:	Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias em dias consecutivos (<i>start/stop</i>) com ânodo formado por PtW/C e cátodo com Pt/C (E-Tek). Símbolos fechados sistemas alimentados com H ₂ puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H ₂ /CO (100 ppm).....	72
Figura 24:	Voltamogramas cíclicos em dias consecutivos (<i>start/stop</i>), onde em (a) PtW/C (ânodo) e (b) Pt/C (cátodo). Membrana Nafion [®] 115; T=27±2 °C; v = 10 mV s ⁻¹	73
Figura 25:	Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias em dias consecutivos (<i>start/stop</i>) com ânodo formado por Pt/C e cátodo com PtW/C (E-Tek). Símbolos fechados sistemas alimentados com H ₂ puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H ₂ /CO (100 ppm). Símbolos formados por linhas correspondem a uma célula unitária usada como referência formada por Pt/C (ânodo e cátodo).....	75
Figura 26:	Voltamogramas cíclicos em dias consecutivos (<i>start/stop</i>) do catalisador anódico formado por Pt/C. Cátodo: PtW/C. Membrana Nafion [®] 115; T=27±2 °C; v = 10 mV s ⁻¹	76
Figura 27:	Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias em dias consecutivos (<i>start/stop</i>) com ânodo e cátodo formados por PtW/C. Símbolos fechados sistemas alimentados com H ₂ puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H ₂ /CO (100 ppm).....	77
Figura 28:	Voltamogramas cíclicos em dias consecutivos (<i>start/stop</i>) do catalisador anódico formado por PtW/C. Cátodo: PtW/C. Membrana Nafion [®] 115; T=27±2 °C; v = 10 mV s ⁻¹	78
Figura 29:	Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias em dias consecutivos (<i>start/stop</i>) com ânodo formado por PtRu/C e cátodo com Pt/C (E-Tek). Símbolos fechados sistemas alimentados com H ₂ puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H ₂ /CO (100 ppm).....	79
Figura 30:	Voltamogramas cíclicos em dias consecutivos (<i>start/stop</i>), onde em (a) PtRu/C (ânodo) e (b) Pt/C (cátodo). Membrana Nafion [®] 115; T=27±2 °C; v = 10 mV s ⁻¹	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Principais tipos de células a combustível.....	20
Tabela 2:	Durabilidade das membranas em condições operacionais de células a combustível.....	33
Tabela 3:	Composição atômica dos catalisadores obtida por EDX.....	56
Tabela 4:	Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede obtidos a partir dos padrões de raios X dos catalisadores.....	58
Tabela 5:	Área eletroquimicamente ativa, dada em m^2/g metal, obtida a partir da voltametria cíclica do catalisador Pt/C (E-Tek) em função do tempo de operação e processo de ciclagem.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC	Alkaline Fuel Cell
DRX	Difratometria de Raios X
EDG	Eletrodo de difusão de gás
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
EMS	Electrochemical Mass Spectrometry
ERH	Eletrodo de Referência de Hidrogênio
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
LNLS	Laboratório Nacional Luz Síncrotron
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PTFE	politetrafluoretileno
RRO	Reação de Redução de Oxigênio
WGSR	Water Gas Shift Reaction
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 ASPECTOS BÁSICOS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	15
1.2 ESTADO DA ARTE DAS PEMFC.....	21
1.3 ESTADO DA ARTE DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO.....	27
1.3.1 Efeitos operacionais sobre a durabilidade da célula.....	29
1.3.1.1 Efeitos de impurezas.....	29
1.3.1.2 Condições operacionais.....	31
1.3.2 Degradação da membrana.....	33
1.3.2.1 Degradação via peróxidos/radicais.....	34
1.3.2.2 Degradação lenta da membrana e formação de microfendas.....	35
1.3.3 Estabilidade do eletrocatalisador.....	36
1.3.4 Corrosão do suporte de carbono.....	39
1.4 OBJETIVOS E METODOLOGIA DE TRABALHO	40
2. EXPERIMENTAL.....	41
2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES E ELETRODOS.....	41
2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	43
2.2.1 Difractometria de raios X (DRX).....	43
2.2.2 Energia dispersiva de raios X (EDX).....	45
2.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X.....	46
2.2.4 Curvas de polarização em estado estacionário.....	49
2.2.5 Voltametria cíclica.....	50
2.2.6 Voltametria de varredura linear de oxidação de CO.....	51

2.2.7 Espectrometria eletroquímica de massas (EMS).....	53
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
PARTE A.....	56
PARTE B.....	68
B.1) Estabilidade do eletrocatalisador Pt/C (E-Tek).....	68
B.2) Estabilidade do eletrocatalisador PtW/C.....	71
B.3) Estabilidade do eletrocatalisador PtRu/C.....	78
4. CONCLUSÕES.....	82
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

1. INTRODUÇÃO

O século XXI parece sob certos aspectos meio decepcionante em face aos prometidos carros voadores, colônias espaciais e jornadas de trabalho de 15 horas semanais. Robôs fariam nossas tarefas domésticas, reatores nucleares portáteis estariam à venda em lojas de departamento, etc. Mesmo visões mais modestas do futuro previam maiores saltos de tecnologia e organização social, mas o novo século toma forma como um período surpreendente da história humana com o aquecimento global ocupando um lugar de destaque neste cenário [1]. A principal causa do aquecimento global está relacionada ao excesso de dióxido de carbono emitido pela queima dos combustíveis fósseis. Além da queima de combustíveis, o desmatamento indiscriminado contribui de maneira significativa para elevação da quantidade de CO_2 na atmosfera. Os níveis atuais de CO_2 – cerca de 400 partes por milhão (ppm) na atmosfera terrestre – são maiores do que em qualquer outra época, e atingirão 530 ppm em 2050 se não houver intervenção radical [2].

Diante deste cenário e aliado ao limitado tempo de disponibilidade das reservas de petróleo, fica claro que novas tecnologias devem ser desenvolvidas para obtenção ou transformação de energia. Dentre estas novas tecnologias pode-se destacar os dispositivos conhecidos por células a combustível, muito eficientes em termos energéticos e pouco agressivo na questão ambiental [3].

1.1 ASPECTOS BÁSICOS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível são células galvânicas que convertem a energia química de um combustível (por exemplo, hidrogênio) e de um oxidante (por exemplo, oxigênio)

diretamente em energia elétrica [4]. Embora tenha componentes e características similares à de uma bateria, células a combustível são diferentes em certos aspectos. Uma bateria é um dispositivo de armazenamento de energia, sendo que o máximo de energia disponível é determinado pela quantidade de reagente estocado na mesma. Já uma célula a combustível é um dispositivo que fornece energia ininterruptamente enquanto for alimentada com o combustível e o oxidante.

Genericamente, a conversão da energia química de um combustível em energia elétrica pode ser feita tanto se utilizando uma célula a combustível quanto uma máquina térmica. No entanto, a conversão de energia por meio das células a combustível ocorre de forma direta e por este motivo oferece a oportunidade de um aproveitamento mais efetivo da energia, quando comparada com os sistemas térmicos convencionais que operam de forma indireta.

A eficiência teórica para um processo de produção de energia a partir de um dado trabalho é definido por:

$$\eta = W/Q \quad (1)$$

onde W é a energia disponível para realização de trabalho e Q é a energia total liberada.

Termodinamicamente, a primeira lei postula que a variação da energia interna é resultado da transferência de calor para o sistema em virtude do trabalho realizado pelo sistema, ou seja, $dU = dQ - dW$. Para uma célula a combustível, o trabalho está relacionado ao trabalho de expansão ($p dV$) e ao trabalho elétrico ($dW_{\text{elétr.}}$), e a primeira lei torna-se $dU = dQ - p dV - dW_{\text{elétr.}}$. Considerando o processo a pressão constante, e introduzindo o conceito de entalpia ($H = U + pV$) e entropia ($dS = dQ/T$) a primeira lei assume a forma $dH - T dS = -dW_{\text{elétr.}}$. A expressão $dH - T dS$ é a definição para a energia

livre de Gibbs para um processo a temperatura constante. Assim, o trabalho é definido como $W = -\Delta G$, ou seja, o máximo trabalho disponível da célula a combustível é igual a variação da energia de Gibbs da reação química do processo. A quantidade de calor (Q) é a capacidade calorífica do combustível, a qual é uma medida da entalpia da reação ($Q = -\Delta H$) [5].

Substituindo estes valores na Eq. 1, a eficiência teórica η de qualquer processo de produção de energia eletroquímica será dada por:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2)$$

Na **Figura 1** são apresentados os valores de η para a reação apresentada anteriormente (Eq. 2), segundo o processo eletroquímico em comparação ao ciclo de Carnot. A eficiência teórica eletroquímica diminui de 86% a 70% na faixa de temperaturas de 100 a 1000 °C (373 – 1273 K). A eficiência de Carnot, por sua vez, eleva-se de 0 a 70% na mesma faixa e somente em temperaturas superiores a 1000 °C (1273 K) é maior que a eficiência eletroquímica. Portanto, células a combustível a hidrogênio apresentam uma eficiência teórica significativamente maior que máquinas de Carnot, principalmente a baixas temperaturas. Enquanto a eficiência termodinâmica das células a combustível está próxima a 90%, nas máquinas térmicas esta eficiência não passa de 40% [6], nas condições operacionais típicas de ambos os sistemas.

Figura 1: Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível H_2/O_2 , onde T_W = temperatura da fonte quente e T_K = temperatura da fonte fria.

A baixas densidades de corrente, $i \rightarrow 0$, obtém-se o trabalho máximo que está diretamente relacionado com a energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) pela seguinte relação:

$$\Delta G^0 = -nFE^o \quad (3)$$

onde, n é o número de elétrons envolvidos na reação global, F a constante de Faraday e E^o potencial circuito aberto para reagentes e produtos em seus estados-padrão [6].

Para a reação global de uma célula a combustível H_2/O_2 o potencial termodinâmico de equilíbrio está em torno de 1,23 V a 25 °C . Na prática, o potencial da célula é sempre menor que o potencial reversível termodinâmico e, quando a corrente circulada na célula aumenta, o potencial diminui. Em termos gerais isto acontece porque certa quantidade de energia é gasta dentro da célula para vencer várias resistências ao fluxo de corrente. A

Figura 2 mostra esquematicamente as características da curva de polarização (potencial *versus* corrente) de uma célula a combustível.

Figura 2: Desenho esquemático da curva de polarização de E vs. i de uma célula a combustível mostrando as principais perdas de potencial.

Conforme já mencionado, em baixas correntes o potencial da célula situa-se próximo a 1,23 V. No entanto, na prática, o catalisador não funciona perfeitamente e produz perdas por ativação de 0,2 a 0,3 V. Em correntes mais altas, perdas ôhmicas, devidas a resistências finitas da célula, contribuem com um fator adicional de 0,1 a 0,3 V. Finalmente, em densidades de corrente suficientemente altas (1 a 4 A/cm²) os gases reagentes podem apresentar dificuldades para atingir os sítios catalíticos limitando a velocidade do processo e fazendo com que o potencial caia rapidamente a zero. A soma de todos os sobrepotenciais (ativação, ôhmico e por transporte de massa) em uma dada densidade de corrente, representa a perda total de potencial.

Como visto, a pesquisa em células a combustível vem ganhando força em decorrência da necessidade do desenvolvimento de novas formas de obtenção de energia, entretanto, a natureza do combustível utilizado para alimentar tais sistemas vem exigindo esforços de pesquisadores para construir sistemas de células a combustível atrativos comercialmente e tecnicamente. A maioria dos estudos direciona o uso de células a combustível para operar com hidrogênio puro, outros tendem a focar o seu uso a partir do hidrogênio obtido pela reforma de hidrocarbonetos e outros apontam para o uso de células

a combustível alimentadas com álcoois (metanol/etanol) [7]. Assim, diferentes tipos de células a combustível estão sendo desenvolvidas (alcalina, membrana de troca iônica, ácido fosfórico, carbonato fundido e óxido sólido), sendo a diferença fundamental destes sistemas relacionada ao eletrólito utilizado e à temperatura de operação da célula conforme verificado na **Tabela 1**.

Tabela 1: Principais tipos de células a combustível.

Tipo	Eletrólito	Temperatura (°C)	Reações envolvidas
Alcalina (AFC)	Hidróxido de potássio	50 – 90	Ânodo: $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
Membrana de troca iônica (PEMFC)	Membrana polimérica	50 – 125	Ânodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido ortofosfórico	190 – 210	Ânodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Carbonato fundido (MCFC)	Li_2CO_3/K_2CO_3	600 – 650	Ânodo: $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Óxido sólido (SOFC)	Zircônia	900 – 1000	Ânodo: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Obviamente, em função de suas características, cada tipo de célula se destina a aplicações específicas. No entanto, as células que usam um polímero como eletrólito (PEMFC, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) tem-se mostrado as mais promissoras para aplicações residenciais, em conjuntos integrados ou veículos elétricos [8-10]. Dentre as suas vantagens pode-se ainda citar a ausência de líquidos e de partes móveis

no seu interior, a obtenção de densidades de potência elevadas, as temperaturas de operação são relativamente baixas (80 °C) e vida útil é de milhares de horas.

Em virtude das suas vantagens, a PEMFC foi tomada como objeto de estudo no desenvolvimento deste trabalho levando-se em consideração seu uso com hidrogênio contaminado com CO, bem como os efeitos de sua degradação em função de sua operação contínua. Nas seções seguintes será feito um breve histórico do estado da arte de células PEMFC que operam com H₂/CO e também dos mecanismos de degradação de tais sistemas.

1.2 ESTADO DA ARTE DAS PEMFC

O hidrogênio é o combustível ideal para as células a combustível; possui excelente reatividade eletroquímica, fornece elevados níveis de potência e emissão zero de poluentes, mas seu uso é pouco favorecido devido às dificuldades de armazenamento e distribuição. Há basicamente três formas de armazenamento de hidrogênio: através da compressão do gás, na forma de hidrogênio líquido ou ainda na forma de hidreto metálico. Todos estes processos de armazenamento são caros e sujeitos a perdas consideráveis, além do que há severas exigências por medidas de segurança.

A opção mais prática visando contornar este problema seria a obtenção do hidrogênio a partir da reforma do gás natural, metanol ou etanol. Infelizmente, independente da escolha do combustível primário bem como do processamento do mesmo, tem-se a inevitável formação de CO, o que contribui negativamente no desempenho do sistema convencional de uma célula PEMFC com catalisador anódico de Pt/C [11]. Mesmo concentrações da ordem de 5-10 ppm de CO afetam de maneira notável o desempenho do sistema [12-16], conforme evidenciado na **Figura 3**.

Figura 3: Curva de polarização representando os efeitos da concentração de CO (ppm) sobre o desempenho de uma célula a combustível típica H₂/O₂ com catalisadores baseados em Pt/C.

Como visto o CO afeta drasticamente o desempenho do sistema, uma vez que se liga aos átomos de Pt impedindo a adsorção e conseqüente oxidação do hidrogênio. Desta forma, a escolha de um catalisador tolerante ao monóxido de carbono e/ou a utilização de ferramentas que minimize os efeitos causados pelo contaminante da reação configura-se como um dos mais desafiantes tópicos a serem resolvidos na tecnologia de células a combustível de baixa temperatura.

Neste sentido, algumas abordagens significantes têm sido propostas para solucionar o problema de contaminação do eletrodo por CO. Uma dessas abordagens consiste na aplicação de pulsos de corrente na célula durante sua operação com CO. De maneira simplificada, esta proposta está fundamentada no fato de que aumentando a densidade de corrente da célula durante a aplicação do pulso há uma redução do potencial da célula. Assim, como conseqüência do pulso o material anódico é forçado a operar transientemente em valores mais positivos de potencial, suficientes para proceder a oxidação eletroquímica do CO adsorvido sobre a Pt a CO₂ [17].

Outra abordagem envolve a inserção de uma pequena quantidade de ar (1 a 6% em volume) juntamente com o fluxo de combustível, sendo dessa maneira o CO adsorvido sobre a Pt cataliticamente oxidado a CO₂ [18]. Alguns trabalhos relatam ainda que o uso de óxidos de metais de transição suportados em carbono proporciona uma oxidação mais efetiva do CO a CO₂ quando na presença de ar [19,20]. Uma pequena variação desta técnica é a introdução de H₂O₂ no ânodo da célula, o qual é decomposto em oxigênio e desta forma o CO convertido quimicamente em CO₂ liberando os sítios catalíticos para oxidação de H₂ [21].

É sabido que em temperaturas elevadas a tolerância ao CO aumenta significativamente. Entretanto células que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito (PEMFC) não podem trabalhar em temperatura superiores a 120 °C devido a desidratação da membrana e conseqüente perda de condutividade. Li e colaboradores, trabalhando com uma membrana de PBI (polibenzimidazol) dopada com ácido fosfórico e resistente à temperatura de 200 °C, conseguiram minimizar os efeitos de degradação da célula causados pela contaminação de CO [22].

Outra abordagem interessante diz respeito à utilização de polímeros condutores em substituição ao tradicional suporte de carbono utilizado em células a combustível. A incorporação de partículas metálicas na estrutura polimérica dos eletrodos leva a um aumento da atividade catalítica e ao mesmo tempo contribui para menor ação do efeito catalítico do contaminante da reação [23].

Conforme evidenciado grandes esforços têm sido realizados no sentido de superar os efeitos negativos do CO sobre o desempenho da célula a combustível. No entanto, dentre as abordagens propostas para minimizar os efeitos causados pelo CO, a principal diz respeito à utilização de um segundo elemento além da Pt, como Ru [24-31], Sn [26,27], Mo [32-36] e Os [37,38], formando ligas ou co-depósitos dispersos em carbono, resultando em um incremento significativo na tolerância ao CO quando comparado ao catalisador que é

formado por partículas de platina pura. Outras combinações binárias, tais como PtGe, PtBi e PtPb foram também recentemente consideradas por exibirem elevada tolerância ao contaminante da reação [39,40].

Vários tipos de mecanismos têm sido adotados para explicar a melhor eletrooxidação de H₂ contaminado por CO sobre estes materiais bimetalicos, dentre os quais destacam-se o mecanismo bifuncional (mecanismo promovido) [41] e o efeito eletrônico (mecanismo intrínseco) [42]. De acordo com o mecanismo bifuncional, a espécie reagente (H₂) e o contaminante (CO) se adsorvem preferencialmente nos átomos de Pt (Eqs. 4-6), enquanto que o outro metal, menos nobre e conseqüentemente mais oxidável (M = Sn, Ru, etc), produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados que atuam diretamente na oxidação do contaminante (Eqs. 7-8).

O mecanismo intrínseco postula que a presença do segundo metal causa uma mudança do centro da banda *d* da platina, sendo que a posição do centro da banda *d* determina a energia de absorção de um adsorbato (por exemplo CO). Quanto maior a energia do centro da banda *d* mais forte será a interação Pt-CO. O aumento da tolerância ao CO para Pt-Ru em relação à Pt pura pode ser atribuído a uma menor energia de absorção do CO sobre Pt em razão desta mudança do centro da banda *d* da platina. O efeito da adição de um segundo elemento (metal) à platina tem sido analisado por espectroscopia de absorção de Raios X “*in situ*”, sendo observado que, os átomos de Pt nas

ligas apresentam alterações tanto no ordenamento atômico (distância da ligação Pt-Pt, número de coordenação, etc) como nos níveis eletrônicos (ocupação da banda 5-d) quando comparados ao sistema que utiliza Pt pura nas mesmas condições [43-45]. Estes fatores podem influenciar as energias de quimissorção de H₂ e de CO, contribuindo para a menor ação do veneno catalítico sobre a cinética da reação eletrodica de interesse.

De todos os eletrocatalisadores binários, o sistema Pt-Ru é de longe o mais estudado por seu favorável desempenho na oxidação de hidrogênio contaminado por monóxido de carbono. Entretanto, a origem do efeito (bifuncional ou eletrônico) que leva a uma maior tolerância deste catalisador ainda permanece uma questão em aberto. Não obstante, os processos de preparação do catalisador visando otimizar a relação Pt:Ru, bem como a necessidade de formação ou não de liga constitui ainda um campo a ser explorado [46]. Kaiser e colaboradores [47] verificaram que o contato entre Pt e Ru não é um pré-requisito para a tolerância ao CO, sendo que a melhora da atividade é explicada pela formação de espécies oxi-hidróxidas sobre partículas de Ru e pela formação de fases separadas de Pt e óxidos de Ru. Roth e colaboradores [48], estudando o sistema Pt-Ru por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de absorção de raios-X, constaram que apesar da tolerância do catalisador em relação ao CO o mesmo apresentou parâmetro de rede próximo ao da Pt e baixo número de vizinhanças Pt-Ru. Com base em tais resultados, a não formação de ligas parece não afetar as estruturas requeridas para o mecanismo bifuncional e/ou efeito eletrônico, as quais envolvem intermistura e íntimo contato entre os metais.

Outro material promissor é baseado em Pt-Fe; Watanabe e colaboradores [49] reportaram que tal sistema exibiu uma excelente tolerância ao CO durante a oxidação de H₂. Os autores atribuíram esta tolerância a um deslocamento da energia de ligação dos orbitais *d* da Pt, o que enfraquece a ligação Pt-CO liberando os sítios ativos do catalisador para a oxidação de H₂. Lee e colaboradores trabalhado com ligas ternárias baseadas em

Pt-Ru-Fe evidenciaram elevada atividade eletrocatalítica e redução do sobrepotencial de oxidação de CO quando comparado ao sistema baseado em Pt-Ru [50]. Há algumas outras publicações envolvendo o sistema Pt-Fe, mas elas são frequentemente relatadas ao estudo da reação de redução de oxigênio [51-53].

Além do Pt-Ru, outro bimetálico amplamente estudado e que apresenta uma boa tolerância ao CO é o sistema Pt-Mo [32-34, 54]. Nestes, a melhor tolerância é atribuída a uma reação de superfície do CO sobre espécies oxigenadas de molibdênio, as quais promovem a oxidação de CO a baixos potenciais como sugerido pelo mecanismo bifuncional [35]. Santiago e colaboradores [55,56] sugerem que a tolerância ao CO em catalisadores Pt-Mo pode também ser favorecida pela remoção de CO através de uma reação química catalisada sobre sítios de Mo, apresentada abaixo e conhecida como WGSR (do inglês, *water gas shift reaction*)

o qual envolve a conversão de CO a CO₂ sem a participação direta de prótons e elétrons.

O sistema Pt/WO_x tem sido também objeto de estudo e seu efeito catalítico para oxidação de H₂/CO amplamente reportado [57-60]. A atividade catalítica em presença de CO é explicada em termos de uma mudança de estado de oxidação do tungstênio, envolvendo o par redox W(VI)/W(IV) [61] ou W(VI)/W(V) [57], os quais pela formação de espécies oxi-hidróxidas de tungstênio promove a oxidação de CO a CO₂ (mecanismo bifuncional). Entretanto, a ocorrência de uma reação química (WGSR) atuando paralelamente ao mecanismo bifuncional não pode ser descartada [62]. Recentemente tem sido investigado o uso de materiais baseados em carbeto de tungstênio, sendo que os mesmos exibiram uma boa tolerância ao CO em relação a Pt/C [63,64].

Em resumo, o desempenho de células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) é prejudicado quando tais dispositivos são alimentados com hidrogênio contaminado com CO. Assim, diversas abordagens têm sido propostas para amenizar o problema de contaminação por parte do CO, sendo a mais difundida a que utiliza catalisadores bimetálicos. Apesar dos avanços nesta área, o entendimento dos processos mecanísticos envolvidos na tolerância ao CO é de fundamental importância no desenvolvimento da pesquisa em células a combustível, sendo isto uma importante contribuição do presente trabalho.

1.3 ESTADO DA ARTE DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO

Além da problemática da perda de desempenho dos sistemas em função do combustível utilizado, outro fator contribui enormemente para a não-efetiva comercialização das células a combustível: sua durabilidade. Diversos fatores podem reduzir o tempo total de vida de uma PEMFC, os quais incluem dissolução e sinterização das partículas do catalisador (usualmente platina), corrosão do suporte (carbono) e desgaste da membrana [65-67]. As condições (impurezas no combustível, temperatura, voltagem/corrente e pressão) sob as quais a célula a combustível opera também afetam seu desempenho e tempo de vida [68].

A pesquisa em células a combustível tem recebido muita atenção com respeito ao desempenho inicial frente à natureza do combustível utilizado [69], a eficiência dos eletrocatalisadores para as reações de oxidação/redução [62,70] e a estrutura e propriedades das membranas [71,72]. Entretanto as causas do declínio gradual do desempenho das células a combustível, especialmente seus mecanismos de degradação, não são

completamente compreendidas e relativamente poucos trabalhos tem abordado esta questão.

Na **Figura 4** é apresentado o número de publicações relacionadas aos estudos de durabilidade das PEMFC's e nos dá um panorama de como a questão da durabilidade/degradação tem sido tratada pela comunidade científica [73].

Figura 4: Publicações na literatura que abordam a questão da durabilidade/degradação em células PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e PEFC (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*) [73].

Pode-se notar que antes de 2004 poucos trabalhos publicados eram dedicados à questão da estabilidade/durabilidade, e apenas recentemente pesquisas nas áreas de durabilidade da membrana, dos catalisadores e do MEA (do inglês, *Membrane Electrode Assembly*), bem como seus efeitos em condições operacionais vêm ganhando destaque na pesquisa de células a combustível. Uma busca rápida na *Web of Science* abrangendo os termos “durabilidade” e “degradação” nos últimos três anos (2007 – 2009) resultou em quase 160 publicações. Isto mostra uma crescente preocupação da comunidade científica em compreender os mecanismos que levam à degradação das células a combustível, o que em longo prazo tornaria tais sistemas viáveis do ponto de vista econômico e funcional.

Nos tópicos a seguir serão apresentados os efeitos de cada um dos componentes e das condições de operação no processo de degradação da célula a combustível.

1.3.1 Efeitos operacionais sobre a durabilidade da célula

1.3.1.1 Efeitos de impurezas

Impurezas são conhecidas por afetar o desempenho das células por vários mecanismos, a maioria ligados ao fato de que podem adsorver-se na superfície do ânodo e/ou do cátodo inibindo as reações de transferência de carga, algumas vezes levando a enormes perdas de potencial.

Dentre as impurezas que se adsorvem preferencialmente no ânodo pode-se citar o monóxido de carbono (CO), amônia (NH₃), sulfeto de hidrogênio (H₂S), cianeto de hidrogênio (HCN), hidrocarbonetos, aldeídos e ácido fórmico. Do lado do cátodo, o ambiente do ar pode conter impurezas tais como dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e materiais particulados que podem afetar o desempenho da célula [74].

Encontra-se bem relatado na literatura que a presença de CO afeta drasticamente a resposta eletroquímica da célula [75-78], sendo demonstrado de maneira clara que o CO forma uma forte ligação com o catalisador de platina bloqueando os sítios ativos para reação de oxidação de hidrogênio (ROH). Felizmente, os efeitos do CO sobre o desempenho da célula parecem estar baseados em um equilíbrio de adsorção e desse modo as implicações do efeito da durabilidade em termos de uma exposição prolongada ao CO em células PEMFC não têm sido consideradas uma vez que apresentam resultados similares às aquelas sem CO [73].

A presença de pequenas quantidades de amônia (~13 ppm) causa um rápido efeito de deterioração do desempenho da célula. Em altas concentrações (200 - 500 ppm) o desempenho cai de 825 mA/cm² para 200 mA/cm² a 0,6 V; em tempos curtos de exposição (< 1 h) a contaminação por NH₃ mostra efeito reversível, já efeitos causados por um longo período de exposição são irreversíveis como pode ser evidenciado a partir da **Figura 5** [79].

Figura 5: Curvas de polarização mostrando os efeitos da exposição de 30 ppm de NH_3 sobre o desempenho de uma célula H_2/ar operando a $80\text{ }^\circ\text{C}$ [79].

A maioria dos combustíveis fósseis apresenta compostos baseados em enxofre (tiofenos, tióis e sulfetos de carbono); durante o processo de reforma para produção de H_2 esses compostos são convertidos à H_2S . Metais em geral têm uma forte afinidade química com H_2S , e platina não é uma exceção. Os efeitos da degradação da célula quando na presença de H_2S são significativos e são função da concentração e do tempo de exposição ao contaminante. Na **Figura 6** são apresentadas as curvas de polarização para uma célula operando com 1 ppm de H_2S ; pode-se notar claramente uma perda de desempenho do sistema após 4 h de exposição e uma completa desativação da célula após 21 h de exposição (curva c).

Figura 6: Curvas de polarização de uma célula de 5 cm^2 alimentada com $\text{H}_2/1\text{ ppm}$ de H_2S . $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ [73].

Como já mencionado anteriormente, as impurezas do lado do cátodo são àquelas relacionadas ao ambiente atmosférico. Dióxido de enxofre (SO_2) é um comum

contaminante resultante da combustão de combustíveis fósseis podendo ser encontrado nos grandes centros urbanos em altas concentrações. O efeito da degradação no desempenho no cátodo causado por SO_2 está diretamente relacionado com sua concentração, sendo este um processo de natureza irreversível. Conforme relatado na literatura uma perda de desempenho de 53% a 2,5 ppm de SO_2 foi verificada em comparação com uma perda de 78% quando a concentração do contaminante era da ordem de 5 ppm [80].

Os óxidos de nitrogênio são também gerados a partir da combustão dos combustíveis fósseis, sendo que o NO_2 tem mostrado um forte potencial de degradação sobre o desempenho da célula a combustível. Diferentemente dos demais contaminantes, para o NO_2 a queda de desempenho da célula não se deve ao envenenamento do catalisador e neste sentido o seu mecanismo de contaminação é ainda desconhecido [80].

Além das impurezas gasosas, sais (principalmente dos oceanos) podem contaminar o cátodo. A presença de NaCl no eletrodo catódico diminui seu desempenho, sendo que a perda de atividade é devida a uma diminuição da condutividade protônica como consequência da substituição de H^+ por Na^+ na camada catalítica e na membrana [81], além do envenenamento do catalisador causado pela forte adsorção do Cl^- . Matsuoka e colaboradores [82] descrevem o mecanismo de envenenamento por Cl^- em duas etapas: 1) Cl^- promove a dissolução de Pt e íons (PtCl_4^{2-} ou PtCl_6^{2-}) são formados e 2) os íons produzidos são reduzidos em Pt metálica pelo H_2 presente e depositados em camadas.

1.3.1.2 Condições operacionais

Uma célula a combustível sob condições operacionais está sujeita a uma variedade de potenciais e diferentes condições de umidade relativa e temperatura, sendo que tais flutuações podem em alguns casos introduzir vários mecanismos de perda de desempenho da célula [83-84].

Como as correntes envolvidas na operação da célula variam entre altos e baixos valores, seu potencial também sofre uma variação que normalmente fica entre 0,6 e 1,0 V. Para células operando com hidrogênio puro como combustível, o potencial do ânodo é próximo ao potencial reversível de hidrogênio. Isto implica que o cátodo experimenta as maiores variações no potencial quando a célula sofre mudanças de corrente e esta variação causa mudanças nas propriedades do material eletródico, por exemplo, no grau de cobertura de óxidos sobre platina/carbono e mudança na hidrofobicidade da superfície [85].

Quando o potencial do cátodo é varrido rapidamente a valores elevados, a platina pode dissolver-se e uma camada de óxido passivada é formada; neste sentido qualquer tentativa para desenvolver catalisadores estáveis para células a combustível deve levar em consideração não apenas as condições de potencial constante, mas também a ciclagem de potencial. Não obstante, para o desenvolvimento de um catalisador menos susceptível aos processos de degradação torna-se necessário o conhecimento da natureza do óxido, da cinética de sua formação e a sua habilidade em proteger o catalisador do processo de dissolução durante a variação do potencial.

Ainda com relação às variações de potencial, operações de *start/stop* da célula a combustível podem induzir consideráveis danos ao sistema. Este fenômeno foi modelado por Meyer e colaboradores, que indicou que tais operações podem introduzir um potencial no cátodo superior a 1,8 V *versus* ERH (eletrodo reversível de hidrogênio) [86].

Outro aspecto que pode afetar a integridade das células a combustível é o relativo às mudanças na temperatura e umidade relativa. Em geral, para células que operam com razão estequiométrica fixa, operações a correntes baixas implicam uma temperatura da célula baixa; já correntes altas induzem temperaturas elevadas [87]. Baseado no fato da membrana “inchar” com a captação de água, sugere-se que um excesso de umidade relativa pode levar a uma tensão na membrana e conseqüente ruptura durante a operação da

célula [88]. Ambos, temperatura e umidade relativa, parecem afetar a velocidade da perda de área superficial do catalisador devido a um crescimento de suas partículas [89].

Em suma, estes estudos sugerem a necessidade de um conhecimento mais profundo das propriedades do material e de como eles podem sofrer variações durante o curso da operação da célula a combustível.

1.3.2 Degradação da membrana

Na **Tabela 2**, adaptada de Borup [73], é apresentada uma lista com as principais membranas utilizadas em condições operacionais de células a combustível, suas respectivas estruturas químicas e tempos de vida.

Tabela 2: Durabilidade das membranas em condições operacionais de células a combustível.

Membrana	Estrutura química	T (°C)	Tempo de vida (h)
Nafion [®]	$\begin{array}{c} *-[CF_2CF_2]_x-[CF_2CF]_y* \\ \\ [OCF_2CF]_m-O-[CF_2]_n-CF_2-SO_3H \\ \\ CF_3 \end{array}$ <p>$(m \geq 1, n = 2, x = 5-13.5)$</p>	80	15000
Flemion [®]	$\begin{array}{c} *-[CF_2CF_2]_x-[CF_2CF]_y* \\ \\ [OCF_2CF]_m-O-[CF_2]_n-CF_2-SO_3H \\ \\ CF_3 \end{array}$ <p>$(m = 0, 1, n = 1-5)$</p>	80	4000
Poliamida sulfonada		80	5000
Polibenzimidazol		150	5000

Os processos de degradação da membrana, sejam químicos ou físicos, são avaliados *in situ* através de testes que incluem medidas de resistência da célula (usando impedância eletroquímica) e análise *postmortem* usando microscopia ótica, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, ressonância magnética nuclear, infravermelho e raios X [73]. A degradação química das células a combustível é discutida em termos da formação de radicais/peróxido, já os processos físicos estão relacionados a uma lenta degradação da membrana e formação de microfendas.

1.3.2.1 Degradação via peróxidos/radicais

LaConti *et al.* propuseram um mecanismo no qual moléculas de oxigênio provenientes do cátodo permeiam através da membrana sendo reduzidos no ânodo para formar peróxido de hidrogênio [90].

Membranas baseadas em ácidos perfluorosulfônicos (Nafion[®]) são geralmente estáveis em 30% H₂O₂ a 80 °C quando na ausência de impurezas metálicas. Entretanto a presença de impurezas metálicas tais como Fe²⁺ e Cu²⁺ aceleram a velocidade de degradação da membrana e isto ocorre em virtude da reação de H₂O₂ gerado com esses íons metálicos formando radicais hidroxila (•OH) e hidroperóxido (•OOH) que atacam a membrana [90].

O ataque dos radicais hidroxila e hidroperóxido à membrana polimérica se dá *via* grupos terminais, sendo um exemplo o grupo terminal $-\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{COOH}$), representado abaixo:

Note-se que $-\text{COOH}$ é regenerado na Eq. 17, assim a cada processo de decomposição de um grupo terminal uma unidade completa do polímero é decomposta em HF, CO_2 e compostos de baixo peso molecular [91].

1.3.2.2 Degradação lenta da membrana e formação de microfendas

Durante a operação de uma célula a combustível o MEA é submetido a uma força compressiva entre as placas bipolares, sendo que este constante estresse compressivo pode causar processos de deformação na membrana.

Stucki e colaboradores observaram um substancial estreitamento da membrana de Nafion[®] após 15000 h de operação contínua. Os autores sugeriram que havia um processo de dissolução da membrana que era desencadeado e/ou aumentado devido a um estresse local [92]. Yu e colaboradores também observaram um estreitamento da membrana na região de alimentação dos gases reagentes. Neste caso foi considerado que uma inadequada manutenção de água devido a uma baixa umidificação no fluxo do gás era o fator responsável no processo de degradação da membrana [93].

Outra falha comum encontrada em células a combustível é a presença de microfendas, estas são usualmente encontradas em regiões com forte presença de estresse local. A propagação das fendas normalmente ocorre na fronteira entre as zonas reacionais e não reacionais da membrana. Estresse local pode também desenvolver-se pelo desalinhamento da camada difusora e catalítica dos eletrodos.

A dependência das propriedades mecânicas sobre a temperatura e hidratação da membrana apresenta implicações na estabilidade das células a combustível. Em condições normais de temperatura ($\sim 80^\circ\text{C}$) falhas catastróficas podem desenvolver-se após milhares de horas de operação, embora a deformação do Nafion[®] ocorra em tempo relativamente curto. De outro lado, com o aumento da temperatura o surgimento de microfendas na membrana pode ocorrer mais rapidamente devido a uma diminuição das propriedades mecânicas sob condições de baixa umidade [73].

1.3.3 Estabilidade do eletrocatalisador

O empenho no desenvolvimento de células a combustível para as mais diversas aplicações, está em parte, centrado na otimização da camada catalítica dos eletrodos, mais especificamente na redução da quantidade de platina sem que ocorra perda apreciável de desempenho da célula. Para que a célula a combustível mantenha as vantagens dessa estrutura otimizada, a mesma deve ser resistente às mudanças que ocorrem durante a sua operação. É sabido, entretanto, que pode haver mudanças significativas nas propriedades estruturais do catalisador com a operação e assim a sua estabilidade passa a ter um papel importante no tempo de vida da PEMFC [83-84].

Os catalisadores eletródicos (ânodo e cátodo) são normalmente formados por partículas nanométricas de Pt e/ou ligas de Pt dispersas em carbono. Em células PEMFC a queda de desempenho em condições de estado estacionário ou de ciclagem tem sido atribuída em parte à perda da área superficial eletroquimicamente ativa. Há um crescente

consenso na literatura de que a dissolução da platina tem um papel importante na perda de área superficial, especialmente do cátodo onde altos potenciais são encontrados [94,95]. A platina dissolvida pode então se depositar sobre outras partículas, formando aglomerados (partículas maiores), ou difundir-se para dentro de regiões do MEA, tornando-as eletroquimicamente inacessíveis. Desse modo, é esperado que a extensão da dissolução seja regida por uma complexa interação entre a dissolução eletroquímica da platina, a formação de seu óxido e a conseqüente dissolução do mesmo [83], sendo tais processos representados seqüencialmente nas equações abaixo:

Um importante fator no entendimento do comportamento de dissolução da platina está relacionado com sua solubilidade em meio eletrolítico aquoso, o qual é governado pelo estado químico da superfície da platina e pelas espécies de platina em solução. Dentre os principais fatores que afetam a solubilidade da platina pode-se citar: atmosfera, solvente, pH, temperatura e potencial eletródico.

O processo de dissolução de platina gera espécies não completamente identificadas. Geralmente, um complexo (hidróxido ou aquoso) de Pt^{2+} é considerado como espécie dissolvida em meio ácido em concordância com o diagrama de Pourbaix [96]. Kin e colaboradores determinaram platina com valência elevada em solução de H_2SO_4 , sugerindo um complexo de Pt (IV) como espécie dissolvida [97].

Há uma crescente especulação de que a dissolução de platina é um dos principais fatores que limitam a operação das células por longos períodos, especialmente em

condições de variação de voltagem e de potenciais elevados. Recentemente, muitos trabalhos têm sido devotados ao estudo do fenômeno de dissolução de platina em eletrodos de PEMFC. Análises *ex situ* por microscopia eletrônica de transmissão da camada catalítica após um longo período de operação (estado estacionário e ciclagem) têm mostrado drásticas mudanças no tamanho e na distribuição das partículas do catalisador [98-100]. Um possível mecanismo para o crescimento dos aglomerados inclui a coalescência das partículas através de um mecanismo de dissolução da platina com subsequente reprecipitação. Encontra-se bem reportado na literatura que a velocidade e mecanismo de crescimento das partículas podem mudar em função do potencial do eletrodo, densidade de corrente, estado de hidratação da membrana e temperatura de operação [83,84].

Ligas de platina têm sido empregadas em sistemas PEMFC para aumentar a atividade da reação de redução de oxigênio [101,102] e/ou minimizar os efeitos da contaminação por CO [24,26,32]. Embora um ganho em desempenho dos processos reacionais é obtido quando ligas de platina são empregadas, tem-se, em contrapartida grandes problemas de estabilidade desses materiais. Catalisadores baseados em Pt-Ru, os quais são amplamente empregados nos processos de oxidação de metanol e hidrogênio contaminado por CO, têm mostrado serem instáveis em condições operacionais [103]. Antolini e colaboradores, em um trabalho de revisão, mostraram discrepâncias na estabilidade de diversos catalisadores bimetálicos em relação ao catalisador de platina [104]. Yu e colaboradores demonstraram uma substancial melhora na estabilidade do catalisador Pt-Co em relação à Pt [105]; contrariamente outro trabalho evidenciou uma considerável perda de Co durante a operação da célula [106]. Apesar destas aparentes discrepâncias com respeito à estabilidade dos materiais, de maneira geral pode-se considerar que os catalisadores bimetálicos (Pt-M) tendem a ser menos estáveis do que platina pura [107].

1.3.4 Corrosão do suporte de carbono

Além da perda de platina por dissolução, o suporte de carbono que usualmente é usado na ancoragem das partículas do catalisador também está sujeito a processos de degradação. A reação de corrosão do carbono em eletrólito ácido é apresentada como se segue:

Esta reação é termodinamicamente favorável em potenciais no qual o cátodo da célula combustível opera, mas acredita-se ser quase negligenciável nas células PEMFC nesta janela de potencial por causa da baixa temperatura de operação comparada com a célula de ácido fosfórico. Entretanto, mesmo ocorrendo muito lentamente o processo de degradação do carbono pode afetar o tempo de vida da célula [73]. O processo de corrosão eletroquímica do carbono causa isolamento elétrico das partículas do catalisador e/ou conduz a um processo de agregação das partículas do catalisador. Ambos os processos resultam em uma drástica redução na área superficial eletroquimicamente ativa do catalisador e em um aumento da hidrofobicidade superficial.

Cabe destacar aqui que novos materiais têm sido empregados em substituição ao carbono visando minimizar os processos de degradação do suporte, dentre os quais pode-se citar os nanotubos de carbono [108], óxidos [109], polímeros condutores [110] e diamantes [111].

Como visto, há diversos fatores (impurezas, condições operacionais, processos de degradação da membrana/eletrocatalisadores e corrosão do suporte) que afetam a durabilidade e desempenho das PEMFCs, o que reforça a necessidade da realização de estudos continuados de estabilidade de novos materiais ao longo de seus desenvolvimentos.

1.4 OBJETIVOS E METODOLOGIA DE TRABALHO

A principal lacuna apresentada anteriormente em relação ao estado da arte de catalisadores operando com hidrogênio contaminado com CO diz respeito ao entendimento mais profundo dos reais mecanismos envolvidos na tolerância ao CO. Em relação ao estado da arte dos mecanismos de degradação pôde-se notar uma crescente preocupação em identificar e separar as contribuições dos componentes da célula perante a estabilidade do sistema em condições de operação contínua.

Face ao exposto, este trabalho tem como objetivos gerais: i) verificar a tolerância dos eletrocatalisadores binários baseados em Pt-Ru, Pt-Fe, Pt-Mo e Pt-W frente à reação de oxidação de hidrogênio em presença de CO; ii) correlacionar a tolerância ao contaminante da reação aos mecanismos propostos na literatura e iii) identificar e avaliar os mecanismos de degradação que levam ao declínio do desempenho da célula em função do tempo.

Para o cumprimento dos objetivos gerais, as seguintes etapas específicas merecem ser destacadas: i) uma vez verificado o bom desempenho dos catalisadores frente à reação de oxidação de hidrogênio em presença de CO, a discussão do mecanismo operante de tolerância ao envenenador da reação dar-se-á através de medidas “*on line*” de EMS (do inglês *Electrochemical Mass Spectrometry*) e análises de XAS (do inglês, *X-ray Absorption Spectroscopy*) e ii) os estudos envolvendo a caracterização da estabilidade dos eletrocatalisadores compostos por Pt/C, PtW/C e PtRu/C serão efetuados através de curvas de polarização e as causas decorrentes de possíveis processos de degradação dos sistemas assistidos por voltametria cíclica.

2. EXPERIMENTAL

2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES E ELETRODOS

Foram preparados catalisadores binários formados por Pt-M (onde M = Mo, W, Fe e Ru); genericamente, o método de preparação envolveu a redução dos metais, seguida da deposição das partículas dos mesmos sobre pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC – 72).

Para preparação dos catalisadores foram utilizados os métodos de impregnação/decomposição [112] e do ácido fórmico [113]. No método de impregnação (usado para Pt-Fe/C e Pt-Ru/C), um catalisador comercial de platina disperso em carbono (Pt/C, E-Tek) com uma carga de metal de 20% foi usado. Este material foi suspenso em água e adicionado a uma solução do precursor de ferro ($\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$, Alfa Aesar) ou rutênio (RuCl_3 , Aldrich), ambos em etanol. A mistura foi então levada ao ultrassom por 1 h e em seguida o solvente foi evaporado a 90 °C. A deposição dos metais sobre o suporte de Pt/C foi conduzida em duas etapas: (i) a 100 °C por 1 h em atmosfera inerte de argônio e (ii) a 550 °C por 3 h em uma atmosfera redutora de H_2 . No método do ácido fórmico (empregado para Pt-Mo e Pt-W), o pó de carbono foi posto em contato com ácido fórmico 2 mol L^{-1} que serviu como meio redutor. Sobre esta dispersão adicionou-se quantias apropriadas de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) e do sal do outro metal constituinte do compósito ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ou WCl_6); esta mistura foi então mantida em banho-maria a 80 °C até que toda platina em solução foi reduzida. A seguir a mistura foi filtrada, lavada várias vezes para retirada do excesso de ácido fórmico e seca em estufa a 100 °C durante 2 horas.

Após a síntese dos catalisadores dispersos iniciou-se a preparação dos eletrodos de difusão de gás (EDG), sendo que estes consistiram em um suporte de grafite sobre o qual foi depositada uma camada difusora e uma camada catalisadora, sendo a última formada por uma dispersão que contém um polímero condutor protônico [114]. A camada difusora foi preparada usando-se pó de carbono e uma suspensão de politetrafluoretileno (PTFE) na proporção de 85 e 15% em massa, respectivamente, e com uma cobertura de 6 mg cm^{-2} dividida igualmente nas duas faces do tecido de grafite. Na preparação da camada catalisadora, quantias apropriadas de Pt/C ou Pt-M/C ($0,4 \text{ mg metal/cm}^2$) e solução de Nafion[®] ($1,1 \text{ mg/cm}^2$) foram devidamente homogeneizadas e aplicadas sobre um dos lados da camada difusora constituindo o EDG [115]. Detalhes experimentais acerca da preparação da camada difusora e catalisadora dos EDG's podem ser devidamente elucidados na referência a seguir [116]. Uma vez preparados os EDG's, os mesmos foram prensados um em cada face de uma membrana de Nafion[®] 115 constituindo o conjunto membrana-eletrodo (MEA) [114, 115] sendo estes acondicionados em uma célula unitária para realização das medidas eletroquímicas. Na **Figura 7** tem-se uma representação esquemática de uma célula unitária com destaque no MEA onde se dão as reações eletroquímicas de interesse [117].

Figura 7: Desenho esquemático de uma célula unitária e seus componentes básicos: camada difusora sobre a qual é aplicada a camada catalítica para formação do eletrodo anódico e/ou catódico (EDG); membrana polimérica (Nafion[®]); EDG (formado por Pt/C e/ou Pt-M/C no ânodo e Pt/C no cátodo); placas de grafite para difusão dos gases reagentes e coleta de eletricidade.

2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os catalisadores produzidos foram caracterizados fisicamente com relação ao tamanho e à composição das partículas metálicas através de análises de difração de raios X (DRX) e energia dispersiva de raios X (EDX), respectivamente. Medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foram realizadas visando a caracterização das propriedades eletrônicas e estruturais da Pt nos diferentes materiais.

A caracterização do comportamento eletroquímico se deu através de curvas de polarização em estado estacionário, voltametria cíclica e voltametria de varredura linear de oxidação de CO (*stripping* de CO). Tais medidas foram também consideradas com o intuito de avaliar os processos de degradação dos catalisadores.

Medidas de espectrometria eletroquímica de massas foram conduzidas para melhor compreender o processo de oxidação de CO que ocorre no ânodo da célula.

2.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas de reduzidos comprimentos de onda; cristais são arranjos tridimensionais de átomos ou moléculas com posições fixas formando uma unidade básica que se repete ao longo das três dimensões vetoriais. Em virtude desta repetição e pelo fato do comprimento de onda dos raios X terem dimensões próximas às distâncias interatômicas os cristais podem atuar como grades de difração. Neste caso, em que os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras.

Em 1914, William Henry Bragg e Laurence Bragg postularam que a radiação difratada λ com ângulo de incidência θ é sempre refletida por um plano de átomos paralelos de distância d conforme ilustrado na **Figura 8**.

Figura 8: Esquema simplificado da incidência/difração de raios X sobre um cristal.

Quando a radiação eletromagnética deixa a fonte todas as funções de ondas estão em fase; ao entrarem na superfície cristalina elas percorrem grandes distâncias e são então refletidas. A função de onda está em fase na linha BJL desenhada paralelamente a ADG, sendo a diferença do caminho percorrido entre as funções de onda ABC e DEF igual a $JE + EK$ e para a função de onda GHI igual a $LH + HM$. A condição para que ocorra difração é que as funções de onda estejam em fase em BKM e isto requer que a distância $JE + EK = n\lambda$. Se $JE + EK = \lambda$, então $LH + HM = 2\lambda$ e assim sucessivamente para os demais planos de átomos [118].

Em resumo, só ocorrerá reflexão se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ .

$$JE + EK = n\lambda = 2d \sin \theta \quad (22)$$

onde $n = 1, 2, 3, 4 \dots$

Esta equação é conhecida como lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg. Fica claro, a partir da equação acima, que as direções para as quais ocorre difração (interferência construtiva) são determinadas pela geometria do reticulado.

O método de difração de raios X é de grande importância na análise microestrutural, pois fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Neste trabalho a estimativa do tamanho de partícula foi feita tomando-se como base o plano (220) da Pt e a equação de Scherrer [119]:

$$L = \frac{(K\lambda)}{(\beta \cos \theta)} \quad (23)$$

onde:

L = tamanho médio dos cristais na direção do plano de difração;

K = constante de proporcionalidade;

λ = comprimento de onda da radiação;

θ = ângulo de difração

β = parâmetro que depende da largura da meia altura do pico de difração

Os difratogramas de raios X produzidos neste trabalho foram obtidos com um difratômetro URD-6 Carl Zeiss-Jena, a uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} e com intervalo de 2θ entre 20° e 120° . O comprimento de onda da radiação incidente foi de $1,5406 \text{ \AA}$, que corresponde à banda $\text{CuK}\alpha$.

2.2.2 Energia dispersiva de raios X (EDX)

O EDX é uma técnica muito utilizada para estimar a composição atômica dos elementos constituintes de um dado material. A técnica baseia-se na observação de dois parâmetros: a energia específica dos picos de raios X característicos de cada elemento e o conceito de família de

picos de raios X. Na técnica de EDX o amplo espectro de interesse (0,1 a 20 keV) pode ser adquirido em curto intervalo de tempo (10 a 100 s), o que possibilita a aquisição de dados de maneira rápida.

Para a determinação da composição atômica dos materiais fez-se uso de um espectrômetro Zeiss-Leica/440 com detector de SiLi. As amostras consistiram de pastilhas contendo 50 mg do catalisador em estudo, prensadas com 1,6 cm de diâmetro. Estas amostras foram investigadas em três pontos, sendo que os resultados apresentados representam uma média dos valores obtidos.

2.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X [120]

Um fóton pode ser absorvido ou espalhado por um átomo devido a diversos processos, entre eles o efeito Compton, efeito foto-elétrico e geração de pares elétron-pósitron. Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrer que depende da energia do fóton incidente. Na região de raios X, o processo mais comum é o efeito foto-elétrico, onde os fótons são absorvidos por um átomo quando possuem energia suficiente para promover elétrons desse átomo para níveis energéticos superiores ou para o contínuo de energias, conforme representado na **Figura 9**.

Figura 9: Em A é apresentado o diagrama de preenchimento dos níveis energéticos para o átomo no estado fundamental. Em B o fóton foi absorvido e o elétron promovido para um nível superior não preenchido. Em C o fóton tem energia suficiente para extrair o elétron do átomo.

No caso em que o elétron é arrancado do material, vale ressaltar que a energia cinética do mesmo é determinada pela diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia de ligação desse elétron ao átomo. Esta é a base da técnica de fotoemissão de elétrons (UPS, XPS); no caso das técnicas de absorção, o fotoelétron permanece no material e interage com o mesmo.

Define-se o coeficiente de absorção (μ) de um material através de:

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (24)$$

onde I é a intensidade do feixe de fótons que atravessa um material de espessura t quando a intensidade do feixe incidente é I_0 . O coeficiente de absorção (ou coeficiente linear de absorção) depende do material que se estuda e é uma função da energia. O produto μt é chamado absorptância e é uma grandeza adimensional; o gráfico que relaciona a absorptância de uma amostra com a energia é chamado espectro de absorção.

O espectro de absorção de um material decresce monotonicamente com o aumento da energia. Todavia, quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do átomo, a absorção aumenta drasticamente e um salto no espectro de absorção é observado. Esse salto é chamado de borda de absorção, e a energia onde ocorre depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo e é, portanto, uma característica de cada elemento químico. Na **Figura 10(a)** é ilustrado o processo de absorção que ocorre em um átomo isolado em torno de uma borda de absorção: o fóton é absorvido, o fotoelétron é emitido na forma de uma onda propagante a partir do átomo central e, a menos de pequenos detalhes muito próximos à borda, observamos o decaimento contínuo da absorção a partir da borda.

Por outro lado, quando a absorção se dá em um material denso, após a borda de absorção se observam oscilações que se superpõem ao decaimento monotonico do coeficiente de absorção (**Figura 10(b)**).

Figura 10: Diferença dos espectros de absorção para o criptônio no estado gasoso (A) e para o criptônio absorvido em grafite (B). No primeiro caso o espectro decresce monotonicamente após a borda. Em (B), devido aos efeitos de interferência da função de onda do fotoelétron criado, com a reflexão dessa função de onda pelos átomos vizinhos, logo após a borda surgem oscilações no espectro de absorção.

Em resumo, a espectroscopia de absorção de raios X corresponde à medida da seção de choque para a absorção de fótons pelos elétrons de camadas internas. Devido à sua seletividade atômica, ela permite a investigação da ordem estrutural local em torno de um dado átomo em uma matriz complexa, a determinação de sua estrutura eletrônica e o conhecimento da sua estrutura anisotrópica, tanto geométrica quanto magnética. Essa quantidade de informações é obtida pela combinação de estudos próximo à borda de adsorção (XANES, do inglês *X-ray Absorption Near Edge Structure*, **Figura 10(a)**) e da estrutura fina oscilatória estendida a centenas de elétrons-volt acima da borda (EXAFS, do inglês *Extended X-ray Absorption Fine Structure*, **Figura 10(b)**). Detalhes experimentais acerca do tratamento que leva em consideração as oscilações de energia na região de EXAFS podem ser encontrados em Niemantsverdriet [121].

No desenvolvimento deste trabalho os espectros XANES foram obtidos na borda L_3 da Pt no modo transmissão, com o uso de uma célula espectroeletoquímica apropriada [122]. As

amostras consistiam de pastilhas formadas com 10 mg cm^{-2} de metal e politetrafluoretileno. Neste caso, os experimentos foram feitos com as amostras (eletrodos) polarizados a 200 mV *versus* ERH, sendo todos os experimentos conduzidos no Laboratório Nacional Luz Síncrotron (LNLS), Brazil. O sistema de aquisição de dados consistiu de três detectores de ionização (incidente I_0 , transmitida I_t e referência I_r). O canal de referência foi usado para calibração da posição da borda de absorção usando uma folha de Pt. A análise dos dados foi feita utilizando o programa WinXas; para a região de XANES o espectro deve ser primeiramente corrigido pela absorção de fundo pelo ajuste da curva obtida abaixo da borda (-60 a -20 keV) a uma fórmula do tipo linear, seguida pela extrapolação e subtração dos dados do espectro original. Para isto localiza-se o ponto de inflexão da borda, usando-se a segunda derivada do espectro experimental de uma amostra de referência. Finalmente o espectro é normalizado tomando-se como referência um dos pontos de inflexão da oscilação EXAFS [122].

2.2.4 Curvas de polarização em estado estacionário

Quando uma resistência externa, comumente designada carga, é aplicada à célula esta abandona o estado estacionário existente e passa a experimentar um fluxo de corrente através da carga imposta. A velocidade de uma reação eletroquímica é proporcional a densidade de corrente, a qual é definida como a corrente eletroquímica do sistema dividida pela área do eletrodo. Neste caso, à medida que a velocidade reacional aumenta diminui a voltagem da célula devido às perdas irreversíveis (ativação, ôhmica e transporte) [117].

Os estudos de curvas de polarização foram realizados em uma célula a combustível unitária apresentando uma área eletródica geométrica exposta da ordem de 5 cm^2 . A célula foi operada trabalhando-se com H_2 puro e $\text{H}_2/100 \text{ ppm CO}$ no ânodo e O_2 puro no cátodo. Os gases reagentes foram pré-umidificados através da passagem por uma câmara de umidificação, onde a temperatura do H_2 era de 100°C e a do O_2 de 90°C . Em todos os casos, a temperatura da

célula unitária foi mantida em 85 °C e as pressões nos compartimentos anódico e catódico foram mantidas em 2,0 e 1,7 atm, respectivamente [115].

O levantamento sistemático de curvas de polarização em estado estacionário foi efetuado com a utilização de uma estação de testes desenvolvida no laboratório [123] sendo as curvas de polarização obtidas em modo galvanostático. Antes da aquisição dos dados, o sistema foi mantido a 0,7 V com H₂ puro por 2 horas e em seguida a 0,8 V com H₂/100 ppm CO por duas horas a fim de se atingir o estado estacionário. Visando também avaliar a estabilidade dos catalisadores curvas de polarização foram obtidas em dias consecutivos em condições *start/stop*.

2.2.5 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é sem dúvida uma das mais versáteis técnicas eletroanalíticas para estudo eletroativo das espécies. Basicamente a técnica consiste em varrer o potencial do eletrodo em função do tempo e medir a corrente resultante do mesmo (**Figura 11(a)**). O potencial é medido entre o eletrodo de referência/eletrodo de trabalho e a corrente entre o eletrodo de trabalho/contra-eletrodo, sendo os dados (potencial *versus* corrente) conhecidos como voltamograma. Na **Figura 11(b)** tem-se o voltamograma de um eletrodo de platina em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, sendo destacado a presença das três regiões características deste sistema [124].

A técnica de voltametria cíclica permite a obtenção da área efetiva reacional da platina contida na camada catalisadora, após obter-se os valores das cargas envolvidas nos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio. Duas abordagens fundamentais para determinação da área utilizando voltametria cíclica devem ser consideradas: i) a região de potencial na qual o hidrogênio forma uma monocamada sobre a superfície do eletrodo e ii) relação entre as quantidades de hidrogênio adsorvido e de átomos de platina é sempre 1:1. Na determinação da área superficial “real” é conveniente estabelecer um dado valor para a carga de hidrogênio

adsorvida, o valor mais aceitável é $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ e corresponde a uma medida da carga de uma monocamada de hidrogênio adsorvida sobre platina policristalina [125].

Figura 11: a) Desenho representativo de um experimento de voltametria cíclica e b) voltamograma cíclico para um eletrodo de platina em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A análise eletroquímica por voltametria cíclica em uma primeira etapa foi realizada apenas nos ânodos a fim de avaliar o perfil voltamétrico dos eletrodos. Já para os experimentos de estabilidade da célula tais medidas foram realizadas tanto no ânodo como no cátodo com o intuito de diagnosticar possíveis indícios de degradação do sistema. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos utilizando-se um potenciostato-galvanostato (Solartron 1285) e as medidas coletadas no intervalo de potencial entre $0,1 \text{ V}$ e $1,0 \text{ V}$ *versus* ERH. Tais medidas foram também consideradas com o intuito de avaliar os processos de degradação dos catalisadores.

2.2.6 Voltametria de varredura linear de oxidação de CO

Neste tipo de técnica o analito (CO) é primeiramente adsorvido sobre o eletrodo e então removido (*stripping*) eletroquimicamente enquanto a corrente é monitorada em função do potencial aplicado (**Figura 12**).

Os experimentos de voltametria de varredura linear foram realizados apenas nos ânodos do MEA, sendo que ao cátodo, que atuou como eletrodo de referência e contra-eletrodo foi

injetado continuamente o gás H_2 . Ao ânodo foi injetado CO puro por 20 minutos e em seguida nitrogênio por 40 minutos, para eliminação do excesso de CO, mantendo um potencial constante ($E = 100$ mV). Os voltamogramas de varredura linear foram obtidos no mesmo intervalo de potencial usado para a voltametria cíclica.

Figura 12: Desenho representativo de um experimento de voltametria de varredura linear de oxidação de CO.

As voltametrias de varredura linear de oxidação de CO (“*stripping*” de CO) foram obtidas utilizando um potenciostato-galvanostato (Solartron 1285), sendo estas medidas consideradas primordiais para identificação dos sobrepotenciais de oxidação de CO nos diferentes eletrocatalisadores em estudo e também para a determinação da área ativa dos materiais.

As condições para a determinação da área superficial ativa de um eletrodo usando esta técnica são essencialmente as mesmas em relação à voltametria cíclica que se baseia na adsorção de hidrogênio, ou seja, a molécula em questão (CO) deve ocupar praticamente todos os sítios disponíveis para a reação eletrocatalítica. No entanto, a determinação da área reacional por *stripping* CO apresenta certa limitação, visto que o adsorvente pode ocupar os sítios do catalisador de duas maneiras diferentes: mono e bi-coordenado, sendo que a última forma não satisfaz a condição de 1:1 para catalisador/adsorvente [125].

2.2.7 Espectrometria eletroquímica de massas (EMS) [126,127]

A espectroscopia eletroquímica de massas (EMS) é uma técnica que permite a identificação de produtos gasosos e intermediários voláteis em tempo real e que, por esta razão, tem sido muito utilizada em sistemas eletroquímicos visando primordialmente a elucidação de mecanismos complexos de oxirredução de compostos orgânicos.

Por estar fortemente vinculada a sistemas eletroquímicos, esta técnica é geralmente associada à voltametria cíclica. Desta forma, a análise em tempo real do espectro de massas e a sua comparação com o voltamograma cíclico permitem o vínculo direto entre os parâmetros eletroquímicos (como a corrente que circula no sistema ou o potencial do eletrodo) com a natureza da(s) espécie(s) gerada(s). Conseqüentemente, o uso simultâneo destas técnicas permite um profundo entendimento dos fenômenos ocorridos nas superfícies eletródicas.

O diagrama de blocos (**Figura 13**) apresenta o princípio básico de funcionamento de um espectrômetro de massa. Moléculas da amostra são introduzidas em uma câmara sob alto vácuo e bombardeadas com elétrons para provocar sua ionização. A seguir as diferentes espécies iônicas são separadas em função da relação carga/massa e detectadas. Em função das frações e da quantidade relativa de cada espécie iônica detectada, o sistema de tratamento de dados fornece informação qualitativa e quantitativa sobre os componentes analisados.

Figura 13: Diagrama em blocos de um espectrômetro de massas.

No desenvolvimento deste trabalho, o uso da técnica de EMS apresentou-se como uma poderosa ferramenta de investigação do mecanismo de oxidação do CO a CO₂, pois através do monitoramento do espectro de massas foi possível conhecer precisamente o potencial de início de formação do dióxido de carbono. Estas medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de massas (Omnistar), o qual foi conectado a célula unitária para medidas *on line* da quantidade de CO₂ formado na saída do ânodo em diversos potenciais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de melhor organizar a apresentação dos resultados obtidos esta seção da Tese foi dividida em duas partes. Na Parte A são apresentados os resultados de caracterização física dos materiais (DRX, EDX e XAS). O escopo central desta Parte A está relacionado aos resultados dos sistemas baseados em Pt-Mo, Pt-W, Pt-Fe e Pt-Ru e sua eficiência em oxidar hidrogênio quando na presença de monóxido de carbono. Os resultados de voltametria cíclica, voltametria de varredura linear de oxidação de CO, curvas de polarização e espectrometria eletroquímica de massas apresentados nesta seção, juntos, forneceram informações valiosas acerca dos mecanismos envolvidos na tolerância ao monóxido de carbono frente aos materiais em estudo.

Como já relatado anteriormente, além da perda de desempenho da célula a combustível decorrente do contaminante da reação (CO), a durabilidade dos componentes também dificulta a efetiva comercialização de tais sistemas. É justamente neste tópico, compreensão dos fatores que afetam a durabilidade/estabilidade dos sistemas, que se baseia a Parte B. Os resultados apresentados nesta seção é um indicativo de como uma técnica eletroquímica relativamente simples (voltametria cíclica) pode fornecer indícios sobre mecanismos de degradação.

Parte A

A composição atômica dos catalisadores foi avaliada por EDX sendo tais parâmetros apresentados na **Tabela 3**. Os resultados mostram que a composição atômica Pt:M foi da ordem de 70-65:35-30; para os catalisadores em estudo pode-se observar a alta eficiência da redução de Pt e dos demais metais, indicando que ambos os métodos empregados (impregnação/decomposição e ácido fórmico) formaram catalisadores com composição atômica próxima à composição nominal. Para o sistema Pt-Ru observa-se um ligeiro desvio em relação à composição nominal, sendo tal dificuldade de redução para materiais baseados em PtRu/C já reportada previamente [128].

Tabela 3: Composição atômica dos catalisadores obtida por EDX.

Catalisador	Composição nominal		Composição obtida	
	(% atômica)		(% atômica)	
	Pt	M	Pt	M
Pt-Mo	60	40	66	34
Pt-W	60	40	70	30
Pt-Fe	60	40	65	35
Pt-Ru	50	50	64	36

Na **Figura 14** estão apresentados os difratogramas de raios X obtidos para os eletrocatalisadores binários. O primeiro pico do difratograma das ligas em estudo ($2\theta \cong 25^\circ$) está associado ao suporte de carbono e os picos subsequentes $2\theta \cong 40^\circ, 46^\circ, 67^\circ, 81^\circ$ e 85° correspondem respectivamente às faces cristalográficas (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt policristalina. Analisando os resultados da **Figura 14** fica somente evidente a difração de picos associados a Pt (fcc), indicando em

princípio que o segundo metal está incorporado na estrutura cristalina da Pt e não segregado na forma de fase metálica. Este comportamento é padrão para todos os materiais, com exceção feita ao catalisador baseado em Pt-W o qual apresentou pequenos picos de difração relativos à presença de alguma fase minoritária de WO_x [129].

Figura 14: Padrões de difração de raios X dos catalisadores baseados em Pt/C (E-Tek), PtMo/C, PtW/C, PtFe/C e PtRu/C.

A partir dos padrões de difração de raios X dos catalisadores bimetálicos o tamanho médio das partículas foi determinado empregando a equação de Scherrer [119]. Neste caso, o pico (220) da estrutura fcc da platina foi tomado para os cálculos após ajuste gaussiano do referido pico de difração. Tomando-se também como base o pico (220) foi estimado o parâmetro de rede dos materiais, sendo os resultados do tamanho médio dos cristalitos e parâmetro de rede apresentados na **Tabela 4**.

Para todos os catalisadores em estudo pode-se inferir que os valores dos parâmetros de rede são essencialmente os mesmos quando comparados com o catalisador de Pt. A não alteração do parâmetro de rede para estes materiais é um indicativo da pouca mudança na estrutura fcc da Pt e conseqüentemente do baixo grau de formação de liga

[130]. Os resultados também evidenciam a formação de partículas com tamanho de cristalito da ordem de 3,0 a 4,0 nm.

Tabela 4: Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede obtidos a partir dos padrões de raios X dos catalisadores.

Eletrocatalisador	Tamanho médio de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)
Pt (E-Tek)	2,6	$3,92 \pm 0,01$
PtRu/C	4,2	$3,89 \pm 0,01$
PtMo/C	3,0	$3,94 \pm 0,03$
PtW/C	3,2	$3,93 \pm 0,03$
PtFe/C	3,9	$3,89 \pm 0,01$

Na **Figura 15** são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos formados com os catalisadores de Pt-M/C, os quais são comparados com aquele obtido para Pt/C (E-Tek). Pode-se observar que as correntes envolvidas nos voltamogramas para os catalisadores bimetálicos são inferiores às de Pt/C (E-Tek). Tal comportamento é consistente com uma menor carga de Pt presente nestes catalisadores e com os resultados de tamanho médio de cristalito (**Tabela 4**). Para PtFe/C, um par redox é observado em torno de 0,6 – 0,7 V *versus* ERH, sendo a ocorrência do mesmo já reportada previamente [49]. A região da dupla camada do voltamograma para o catalisador baseado em PtRu/C é maior do que para Pt/C, sendo este efeito atribuído à presença de espécies de óxido de rutênio [131]. O voltamograma do catalisador PtMo/C (**Figura 15(b)**) mostra um comportamento redox na janela de potencial de 0,4 – 0,5 V *versus* ERH, o qual pode estar relacionado a algum processo redox do Mo [32,33,55,56]. A atribuição de um processo redox a este pico é um pouco contraditória; a comparação com o diagrama de Pourbaix

para Mo indica que este comportamento redox é devido a transição Mo (IV) $\rightarrow$ Mo(VI) [132]. Entretanto, Mukerjee e colaboradores [133] utilizando espectroscopia na região de XANES *in situ* propuseram que o estado de oxidação muda de Mo (V) $\rightarrow$ Mo(VI). PtW/C (**Figura 15(b)**) apresenta característica de processo redox envolvendo óxido de tungstênio. Enyo [57] estudando sistemas baseados em bronze/tungstênio observou processos redox envolvendo WO_3/WO_2 , sendo que a similaridade das respostas voltamétricas indica a ocorrência de tais processos também no catalisador aqui em estudo.

Figura 15: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores em estudo, onde em (a) ânodos formados por Pt/C, PtFe/C e PtRu/C; (b) ânodos formados por Pt/C, PtMo/C e PtW/C. Cátodo: Pt/C. Membrana Nafion[®] 115; T=27±2 °C; v = 10 mV s⁻¹.

A fim de avaliar o desempenho dos catalisadores frente à reação de oxidação de hidrogênio na ausência e na presença de CO foram obtidas curvas de polarização (potencial *versus* corrente) para os materiais bimetálicos em estudo. Estes resultados são apresentados na **Figura 7**, sendo a resposta típica do catalisador Pt/C (E-Tek) também acrescentada para fins de comparação.

Figura 16: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias com anodos formados por Pt/C, PtRu/C, PtMo/C, PtW/C e PtFe/C. Cátodos com Pt/C. Símbolo fechado sistema alimentado com H₂ puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H₂/CO (100 ppm).

As curvas de polarização de todos os materiais em estudo quando na presença de H₂ puro é praticamente a mesma, e por esta razão somente a resposta do catalisador Pt/C foi inserida. Como esperado, os resultados mostram que o desempenho da célula cai consideravelmente quando H₂ contaminado com CO é introduzido no ânodo, principalmente para Pt/C. Já para os catalisadores bimetálicos os resultados mostram que o desempenho da célula operando com H₂/CO é muito melhor do que para Pt/C. Corroborando resultados prévios [112], o sistema PtRu/C foi o que apresentou melhor resposta com uma perda de sobrepotencial de apenas 110 mV a 1 A cm⁻². Dentre os

catalisadores bimetálicos em estudo, o sistema baseado em Pt-Fe foi o que apresentou a menor tolerância ao CO. Como mencionado anteriormente, a tolerância observada para estes materiais é usualmente explicada em termos da ocorrência do mecanismo bifuncional ou efeito eletrônico [133], conforme será discutido mais adiante.

Experimentos de voltametria de varredura linear de oxidação de CO (**Figura 17**) com a célula unitária a 85 °C foram considerados com o intuito de avaliar a ocorrência do mecanismo bifuncional. Nestes, a resposta voltamétrica do catalisador Pt/C (E-Tek) foi adicionada para efeito de comparação

Figura 17: Voltamogramas de varredura linear de oxidação de CO dos catalisadores em estudo, onde em (a) ânodos formados por Pt/C, PtFe/C e PtRu/C; (b) ânodos formados por Pt/C, PtMo/C e PtW/C. Cátodo: Pt/C. Adsorção a 100 mV (*versus* ERH). Membrana Nafion[®] 115; T=85±2 °C; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode-se observar que para o catalisador baseado em PtRu/C (**Figura 17(a)**) o pico referente a oxidação de CO aparece em menor potencial quando comparado a Pt/C, indicando, conforme já observado em trabalhos prévios, a formação de espécies Ru-OH_{ads} que auxiliam na oxidação de CO adsorvido a baixos potenciais (mecanismo bifuncional). Para PtFe/C (**Figura 17(a)**), PtMo/C e PtW/C (**Figura 17(b)**), bem como para Pt/C, a corrente de oxidação de CO é observada em 0,50 – 0,55 V *versus* ERH, sugerindo que este processo ocorre primordialmente nos sítios de Pt. O pico observado a 0,40 V *versus* ERH (**Figura 17(b)**) é associado ao processo redox do Mo, conforme já observado anteriormente [134]. A ausência de um pico de oxidação a baixos potenciais para PtFe (**Figura 17(a)**), PtMo e PtW (**Figura 17(b)**) indica que a tolerância ao CO observada nas curvas de polarização para estes materiais (**Figura 17**) pode não estar relacionada a formação de espécies M-OH, descaracterizando em princípio a ocorrência do mecanismo bifuncional.

Visando ainda confirmar a ocorrência do mecanismo bifuncional, a produção de CO₂ nestes ânodos foi monitorada *on line* por espectrometria eletroquímica de massas sendo os resultados apresentados na **Figura 18(a)** em termos do ganho de corrente de CO₂ ($m/z = 44$) em função do sobrepotencial do eletrodo de hidrogênio. O ganho de corrente foi definido como $\Delta I/I_0$, onde ΔI é a diferença da corrente medida com a célula alimentada com H₂/CO (I) e H₂ (I_0). O sobrepotencial foi calculado como $\eta_{H_2/CO} = E_{H_2} - E_{H_2/CO}$, onde E_{H_2} e $E_{H_2/CO}$ é o potencial da célula na ausência e presença de CO, respectivamente.

Para os eletrocatalisadores baseados em Pt-M/C pode-se observar que a produção de CO₂ inicia-se a menores sobrepotenciais quando comparado ao sistema Pt/C. Isto explica a maior tolerância destes materiais em relação ao catalisador Pt/C, e confirma a ocorrência do mecanismo bifuncional a 85 °C. Para PtMo/C e PtRu/C um ganho em sinal relativo a $m/z = 44$ foi observado com a célula mesmo a circuito aberto, indicando que

estes materiais são promotores de reação química representada anteriormente (Eq. 9) que oxida CO a CO₂.

Figura 18: (a) ganho de corrente (ΔI) *versus* sobrepotencial e (b) densidade de corrente *versus* sobrepotencial de ânodos formados por Pt/C, PtFe/C, PtW/C, PtMo/C e PtRu/C. T=85±2 °C.

Analisando ainda os resultados da **Figura 18(a)** observa-se que a produção de CO₂ para ânodos formados por PtMo/C e PtRu/C inicia-se a menores sobrepotenciais quando comparado aos experimentos de voltametria de varredura linear de oxidação de CO para estes mesmos materiais (**Figura 17**). Este fato sugere que a reação apresentada anteriormente (Eq. 9) pode ocorrer durante a operação do sistema, aumentando sua velocidade em função do sobrepotencial do ânodo de forma similar a um mecanismo Eley-Rideal [135]:

Tais processos não podem ser observados nos experimentos de voltametria de varredura linear de oxidação de CO, pois neste caso o CO não está fortemente adsorvido nos sítios de Pt.

Na **Figura 18(a)** pode-se ainda observar que para PtFe/C a produção de CO₂ inicia-se a 150 mV, mas pelos resultados da **Figura 18(b)** nota-se que o processo de oxidação de hidrogênio na presença de CO para este catalisador já é acentuado mesmo em sobrepotencial inferior ao de formação de CO₂. Para Pt/C (**Figura 18(b)**) as correntes de oxidação de hidrogênio são da ordem 0,2 – 0,3 mA cm⁻² e para PtFe/C estas correntes são da ordem de 0,6 mA cm⁻². Tal comportamento pode ser um indicativo da menor cobertura superficial de CO sobre o catalisador bimetalico, o qual com mais sítios vacantes gerariam as correntes observadas. Assim, a tolerância observada ao CO para PtFe/C pode ser melhor explicada em termos do mecanismo eletrônico [49].

Afim de avaliar esta hipótese espectros XANES de PtFe/C, PtMo/C e PtW/C foram obtidos na borda L₃ da Pt, sendo tais resultados apresentados na **Figura 19**, juntamente com aqueles obtidos para Pt/C e para uma folha padrão de Pt. A absorção de raios X na borda L₃ da Pt corresponde a transição eletrônica 2p_{3/2}-5d (linha branca) e a magnitude dessa transição centrada em 5 eV está diretamente relacionada à ocupação da banda 5d. Um importante aspecto é observado na **Figura 19(a)**, onde fica evidente um aumento de intensidade da linha branca do sistema PtFe/C comparado ao catalisador Pt/C. Isto indica, que os átomos de Pt no catalisador baseado em Pt-Fe apresentam estados 5d vacantes provavelmente devido a um efeito de doação de elétrons ao Fe causando um esvaziamento da banda 5d da Pt.

Figura 19: Espectro XANES da borda L_3 da platina para: a) PtFe/C, b) PtMo/C e c) PtW/C em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . $E = 200$ mV *versus* ERH.

Resultados similares de XANES obtidos previamente para PtRu/C [45] e PtMo/C [136,137] também evidenciaram um aumento de vacância na banda $5d$ da Pt. No presente estudo um aumento da linha branca foi confirmada para o catalisador PtMo/C (**Figura 19(b)**), entretanto a magnitude deste aumento é menor quando comparado ao catalisador baseado em PtFe/C. Para PtW/C (**Figura 19(c)**) um pico em -15 eV é observado no espectro, sendo este referente a borda L_1 do tungstênio oriundo provavelmente de espécies do tipo WO_x [138]. A presença deste pico dificulta um pouco o ajuste da linha de base, entretanto um pequeno aumento de intensidade da linha branca e conseqüentemente um aumento de vacância na banda $5d$ da Pt parece ter sido também evidenciado.

O efeito eletrônico nos processos de adsorção de CO sobre ligas de Pt tem sido discutido por Norskov [42,139] em termos da mudança da energia do centro da banda 5*d* da Pt. O aumento da tolerância ao CO observada pelos autores foi explicado por este efeito eletrônico, no qual uma diminuição da energia do centro da banda *d* diminui a energia de adsorção de CO sobre Pt resultando em uma maior disponibilidade de sítios livres [42]. Neste trabalho, em todos os casos, os resultados de XANES evidenciam que a presença de um segundo elemento leva a um esvaziamento da banda 5*d* da Pt, sendo este efeito mais pronunciado para o catalisador PtFe/C. Como proposto anteriormente [49], isto leva a uma diminuição da energia de ligação Pt-CO contribuindo para a tolerância ao CO.

Para confirmar a ocorrência da conversão de CO a CO₂ através de uma etapa química, conforme proposto para os catalisadores PtRu/C e PtMo/C, o ganho em corrente associado a $m/z = 28$ e 44, relativos, respectivamente, as massas de CO e CO₂ foi monitorado por espectrometria de massas. Neste caso a célula foi mantida em circuito aberto a 85 °C e o ânodo alimentado alternadamente com H₂ puro e H₂/CO (100 ppm), sendo os resultados destas medidas apresentados na **Figura 20**. A corrente iônica relativa a $m/z = 28$ é essencialmente idêntica para ambos sistemas e por este motivo apenas a resposta para o sistema Pt-Ru foi apresentada (curva (a)). Um ganho em corrente relativo a $m/z = 44$ é observado, respectivamente, nas curvas (b) e (c) para PtRu/C e PtMo/C quando o sistema é alimentado com H₂/CO.

Para avaliar a possibilidade de formação de CO₂ a partir da oxidação de CO devido ao cruzamento de O₂ proveniente do cátodo, medidas com o sistema alimentado com argônio foram consideradas (curva d). Resultados de espectrometria eletroquímica de massas com o sistema Pt/C (curva e) foram também obtidos com o objetivo de verificar alguma contaminação de CO₂ no fluxo do gás de alimentação (H₂ e H₂/CO), sendo tais resultados negligenciáveis. As curvas (c) e (d) demonstram claramente que o ganho em corrente relativo à formação de CO₂ não está relacionado a oxidação de CO pelo O₂.

Assim, os resultados obtidos demonstram claramente a ocorrência de uma etapa química de conversão de CO a CO₂ (WGSR, Eq. 12). Este fenômeno já havia sido previamente reportado para PtMo/C [55,56], entretanto a possibilidade do sistema Pt-Ru operar *via* WGSR não havia ainda sido reportada na literatura.

Figura 20: Intensidade da corrente iônica obtida por EMS, onde: (a) $m/z = 28$, PtRu/C, cátodo com oxigênio, (b) $m/z = 44$, PtRu/C, cátodo com oxigênio, (c) $m/z = 44$, PtMo/C, cátodo com oxigênio, (d) $m/z = 44$, PtMo/C, cátodo com argônio e (e) $m/z = 44$, Pt/C, cátodo com oxigênio. $T=85 \pm 2$ °C. Célula a circuito aberto e alimentada alternadamente com H₂ e H₂/CO.

Parte B

B.1) Estabilidade do eletrocatalisador Pt/C (E-Tek)

Os resultados a seguir (curvas de polarização e voltametrias cíclicas) dizem respeito à estabilidade do eletrocatalisador baseado em Pt disperso em carbono. Estes resultados foram obtidos em uma célula unitária em dias consecutivos (*start/stop*) e nas condições experimentais (temperatura, pressão, umidade relativa, potencial e velocidade de varredura) citadas na Seção Experimental.

Na **Figura 21** são apresentadas curvas de polarização típica do sistema eletrocatalítico baseado em Pt/C alimentados com H_2 ou H_2/CO (ânodo) e O_2 (cátodo), obtidas em dias consecutivos. Como já amplamente discutido, uma característica marcante deste sistema está relacionada com a acentuada queda de desempenho quando H_2/CO é introduzido no mesmo [75-77].

Com respeito à estabilidade do material uma ligeira queda de desempenho é observada mesmo operando-se com hidrogênio puro. A razão para este efeito pode estar relacionada a diversos processos de degradação, os quais incluem: i) perda da área superficial ativa devida à aglomeração/dissolução das partículas do catalisador provavelmente do cátodo [95]; ii) corrosão do carbono no cátodo [73] e iii) decomposição (química e/ou física) da membrana polimérica (Nafion[®]) [91,92].

Observa-se também na **Figura 21**, que em presença de H_2/CO esta queda de desempenho em função do tempo de operação não é muito evidente. Tal comportamento é explicado em função de um processo reversível, neste a ação do CO sobre o desempenho da célula está baseada em um equilíbrio de adsorção reversível e desse modo as implicações do efeito da durabilidade se tornam menos importantes que a reprodutibilidade dos processos de envenenamento por CO [73].

Figura 21: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias em dias consecutivos (*start/stop*) com ânodo formado por Pt/C (E-Tek) e cátodo com Pt/C (E-Tek). Símbolos fechados sistemas alimentados com H₂ puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H₂/CO (100 ppm).

Experimentos de voltametria cíclica foram realizados no eletrodo anódico a fim de avaliar uma possível perda de área ativa do catalisador em decorrência do processo de dissolução/aglomeração das partículas do catalisador, sendo estes resultados apresentados na **Figura 22**. Pode-se observar, na região dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio, uma pequena diminuição da área ativa do catalisador em função do tempo de operação da célula. Esses resultados estão em concordância com trabalhos recentes e corrobora a idéia da dissolução/aglomeração das partículas de Pt e tendo como consequência a redução na área superficial eletroquimicamente ativa [83,84,95,140].

Outra característica observada na região da dupla camada (0,3 – 0,55 V *versus* ERH) dos voltamogramas da **Figura 22** é o aumento de corrente com o tempo de operação do sistema. Isto é devido provavelmente à deterioração do suporte de carbono, o qual pode sofrer um processo de oxidação (vide Eq. 21) gerando grupos superficiais

eletroquimicamente ativos cujos processos redox levam ao aumento das correntes observadas [140].

Figura 22: Voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador anódico de Pt/C (E-Tek) em dias consecutivos (*start/stop*), onde em (a) 1º ciclo e (b) 30º ciclo. Cátodo: Pt/C. Membrana Nafion[®] 115; $T=27\pm 2$ °C; $v = 10$ mV s⁻¹.

Na **Figura 22** são também apresentados resultados de voltametria cíclica após diferentes ciclos voltamétricos (1º ciclo e 30º ciclo). O objetivo principal desse

experimento, já amplamente relatado na literatura, foi acelerar os mecanismos de degradação da célula em função do processo de ciclagem [84]. Os valores de área superficial eletroquimicamente ativa, obtidos a partir da **Figura 22**, são apresentados na **Tabela 5**. Os resultados mostram uma diminuição dos valores de área ativa, indicando que os processos de degradação do catalisador são afetados pelo tempo de operação da célula e pelo processo de ciclagem.

Tabela 5: Área eletroquimicamente ativa, dada em m^2/g metal, obtida a partir da voltametria cíclica do catalisador Pt/C (E-Tek) em função do tempo de operação e processo de ciclagem.

	Área ativa (m^2/g)	Área ativa (m^2/g)
	1º ciclo	30º ciclo
1º dia	32,2	30,1
2º dia	28,3	26,8
3º dia	25,6	18,8

B.2) Estabilidade do eletrocatalisador PtW/C

Como no caso da Pt/C, a estabilidade do eletrocatalisador PtW/C foi também avaliada através de curvas de polarização e voltametrias cíclicas fazendo-se uso de uma célula unitária operando em dias consecutivos (*start/stop*). As curvas de polarização foram obtidas com a célula unitária operando a 85 °C e alimentadas com H_2 puro ou uma mistura de $\text{H}_2/100$ ppm CO. As voltametrias cíclicas, obtidas com o intuito de diagnosticar possíveis mecanismos de degradação, foram realizadas nos eletrodos anódico e catódico a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Na **Figura 23** são apresentadas as curvas de polarização do sistema PtW/C alimentados com H_2 e $\text{H}_2/100$ ppm CO. Pode-se notar claramente uma perda de

desempenho em função do tempo de operação do sistema, tanto em presença de H_2 como de H_2/CO .

Figura 23: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias em dias consecutivos (*start/stop*) com ânodo formado por PtW/C e cátodo com Pt/C (E-Tek). Símbolos fechados sistemas alimentados com H_2 puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H_2/CO (100 ppm).

Na **Figura 24(a)** são apresentados os resultados de voltametria cíclica para o eletrodo anódico; como no caso da Pt/C a queda no desempenho do sistema quando operado com hidrogênio puro em função do tempo de operação pode estar ligado à perda de área superficial gerada pela dissolução/aglomeração das partículas do catalisador [38]. Outro fator que pode ser responsável pela deterioração do sistema é o processo de degradação do suporte de carbono em decorrência da operação da célula [73], o qual pode ser observado em virtude do aumento de corrente na região da dupla camada da **Figura 24(a)** [140]. Processos de decomposição (química e/ou física) da membrana polimérica podem também afetar a estabilidade da célula a combustível [92]. Por fim, um

possível cruzamento de espécies de tungstênio no sentido ânodo → cátodo pode também afetar o desempenho do cátodo e assim diminuir o desempenho global do sistema [62]. Este importante efeito será discutido a seguir com mais detalhes.

Figura 24: Voltamogramas cíclicos em dias consecutivos (*start/stop*), onde em (a) PtW/C (ânodo) e (b) Pt/C (cátodo). Membrana Nafion[®] 115; $T=27\pm2$ °C; $v = 10$ mV s⁻¹.

Os resultados dos experimentos de voltametrias cíclicas do eletrodo catódico são apresentados na **Figura 24(b)**. Observa-se para os resultados do segundo dia um perfil

voltamétrico diferente para este eletrodo em relação ao resultado referente ao primeiro dia. Um pico correspondente a um processo redox ($0,3 - 0,4 \text{ V}$ *versus* ERH) envolvendo óxido de tungstênio é observado [57], o que indica de forma inequívoca a migração de espécies de tungstênio do ânodo para o cátodo.

Na **Figura 24(b)** pode-se ainda verificar uma perda de área ativa decorrente da dissolução/aglomeração das partículas de platina e um aumento de corrente na região da dupla camada ocasionado pela degradação do suporte. A combinação dos fatores acima descritos induz um incremento significativo no processo de degradação da célula afetando drasticamente o desempenho da mesma [140].

Experimentos com a célula operando com Pt/C no anodo e PtW/C no cátodo foram considerados (vide **Figura 25**) com o objetivo de verificar se a presença de tungstênio no compartimento catódico pode ser responsável pela queda de desempenho da célula por induzir uma queda de atividade frente à reação de redução de oxigênio (RRO). Este fenômeno já foi reportado por Piela e colaboradores [103] trabalhando com catalisadores baseados em Pt-Ru em células a combustível de metanol direto; neste trabalho os autores relataram que o efeito do cruzamento resultou em uma diminuição da atividade frente à RRO.

Analisando os resultados da **Figura 25** pode-se notar que a eletrocatalise da RRO do eletrodo PtW/C na ausência de CO é inferior ao do eletrodo usado como referência (Pt/C). Os resultados também apontam que o decréscimo da atividade da RRO é manifestado por um deslocamento quase paralelo da curva de polarização causado provavelmente pela menor carga de Pt. Estes experimentos provêm evidências conclusivas de que a presença de tungstênio no compartimento catódico não afeta a estabilidade operacional da célula, uma vez que a resposta eletroquímica em presença de H_2 se mantém praticamente constante em função dos dias de operação.

Figura 25: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias em dias consecutivos (*start/stop*) com ânodo formado por Pt/C e cátodo com PtW/C (E-Tek). Símbolos fechados sistemas alimentados com H₂ puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H₂/CO (100 ppm). Símbolos formados por linhas correspondem a uma célula unitária usada como referência formada por Pt/C (ânodo e cátodo).

Outro interessante fato observado na **Figura 25** diz respeito à melhora do desempenho da célula em função do tempo quando o sistema é alimentado com H₂/CO. Neste caso a explicação é equivalente àquela apresentada anteriormente, ou seja, o cruzamento de espécies de tungstênio no sentido cátodo → ânodo auxilia no processo de oxidação do CO. Com o tempo de operação da célula o eletrodo anódico torna-se mais concentrado em tungstênio, saindo de um estado de completa intolerância ao CO (1º dia) para um estado de alta tolerância ao contaminante da reação (3º dia) com perda de sobrepotencial a 1 A cm⁻² de 230 mV.

Para avaliar a hipótese levantada em relação ao cruzamento de espécies tungstênio (cátodo → ânodo) experimentos de voltametria cíclica com a célula unitária com Pt/C no ânodo e PtW/C no cátodo foram realizados, sendo os resultados de tais experimentos

apresentados na **Figura 26**. Os resultados demonstram claramente que espécies de tungstênio deixam o eletrodo catódico em direção ao ânodo o que pode ser facilmente mensurável pela mudança do perfil voltamétrico do ânodo em função do tempo: no 1º dia de operação da célula a resposta voltamétrica é típica de um eletrodo de Pt pura, em contrapartida nos 2º e 3º dias uma pequena mudança dos perfis voltamétricos na região dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio são observadas e o surgimento de pico em torno de 0,3 – 0,4 V *versus* ERH, ausente no 1º dia de experimento. Conforme já relatado anteriormente a presença do referido pico é relativa a um processo redox envolvendo WO_3/WO_2 , ratificando o argumento do cruzamento de espécies de tungstênio do cátodo para o ânodo.

Figura 26: Voltamogramas cíclicos em dias consecutivos (*start/stop*) do catalisador anódico formado por Pt/C. Cátodo: PtW/C. Membrana Nafion[®] 115; T=27±2 °C; v = 10 mV s⁻¹.

Visando minimizar o efeito do cruzamento de tais espécies (ânodo → cátodo ou cátodo → ânodo), os quais geram variações na resposta eletroquímica da célula quando na presença de H_2/CO , confeccionou-se um conjunto membrana-eletrodos com a camada catalítica à base de PtW/C tanto no ânodo como no cátodo. Nas **Figuras 27 e 28** são

apresentados, respectivamente, as curvas de polarização em estado estacionário e os voltamogramas cíclicos para este arranjo experimental.

Figura 27: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias em dias consecutivos (*start/stop*) com ânodo e cátodo formados por PtW/C. Símbolos fechados sistemas alimentados com H₂ puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H₂/CO (100 ppm).

Pode-se observar a partir dos resultados da **Figura 27** que o desempenho inicial da célula quando em presença de H₂ é um pouco inferior em relação à Pt/C (**Figura 21**). No entanto, tanto para H₂ como H₂/CO o desempenho apresenta-se praticamente constante com o tempo de operação da célula, sendo que pequenas flutuações são decorrentes do processo de aquisição dos dados. Experimentos de voltametria cíclica apresentados na **Figura 28** corroboram tais resultados, uma vez que o perfil voltamétrico do eletrodo é praticamente constante em função do tempo de operação da célula. Diferentemente do apresentado nas **Figuras 23 e 25**, onde significativas variações nas curvas de polarização em presença de H₂/CO foram observadas em decorrência do cruzamento de tungstênio, os

resultados da **Figura 27** denotam desempenho constante. Tal comportamento pode estar relacionado ao equilíbrio no cruzamento das espécies de W, ou seja, uma espécie de equilíbrio químico se estabelece minimizando o cruzamento de tungstênio do ânodo para o cátodo e vice versa. Estes resultados também evidenciam que as propriedades da membrana não se alteram apesar do fluxo destas espécies ao longo de sua espessura.

Figura 28: Voltamogramas cíclicos em dias consecutivos (*start/stop*) do catalisador anódico formado por PtW/C. Cátodo: PtW/C. Membrana Nafion[®] 115; T=27±2 °C; v = 10 mV s⁻¹.

B.3) Estabilidade do eletrocatalisador PtRu/C

Os resultados das curvas de polarização (**Figura 29**) e voltametrias cíclicas (**Figura 30**) estão relacionados com o processo de estabilidade do sistema PtRu/C sintetizado *via* impregnação/decomposição. As curvas de polarização e voltametrias cíclicas foram obtidas nas condições experimentais já citadas anteriormente, sendo as últimas obtidas ora para o ânodo (PtRu/C) ora para o cátodo (Pt/C).

A partir dos resultados da **Figura 29** pode-se notar uma melhor atividade na oxidação de hidrogênio no segundo dia de operação do sistema em comparação ao primeiro dia. Por outro lado, os resultados de voltametria cíclica (**Figura 30(a)**) mostram

uma menor área ativa do ânodo no primeiro dia de operação. Assim, o desempenho inferior no primeiro dia de operação deve estar relacionado a uma menor disponibilidade de sítios ativos para oxidação de hidrogênio. Durante a síntese (impregnação/decomposição) do eletrocatalisador, algumas partículas metálicas e/ou óxidos de rutênio podem ter bloqueado alguns sítios de platina ocasionando um menor desempenho na oxidação do hidrogênio (1º dia). Com a operação continuada da célula, devido ao ambiente eletroquímico, tais partículas podem ter se dissolvido e/ou difundido, desbloqueando os sítios de platina para a oxidação de hidrogênio.

Figura 29: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias em dias consecutivos (*start/stop*) com ânodo formado por PtRu/C e cátodo com Pt/C (E-Tek). Símbolos fechados sistemas alimentados com H_2 puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H_2/CO (100 ppm).

Na voltametria apresentada na **Figura 30(a)** observa-se uma diminuição da área ativa dos catalisadores anódicos e catódicos a partir do segundo dia de operação da célula, confirmando assim o processo de dissolução/aglomeração das partículas de Pt [140].

Figura 30: Voltamogramas cíclicos em dias consecutivos (*start/stop*), onde em (a) PtRu/C (ânodo) e (b) Pt/C (cátodo). Membrana Nafion[®] 115; $T=27\pm2$ °C; $v = 10$ mV s⁻¹.

Uma queda constante do desempenho da célula foi verificada em função dos dias de operação, quando o sistema foi alimentado com H₂/CO (**Figura 29**). Isto corrobora a idéia de dissolução/difusão das partículas de rutênio, uma vez que as mesmas têm um papel fundamental na tolerância ao CO (mecanismo bifuncional). Voltametrias cíclicas do cátodo foram obtidas com o intuito de avaliar o processo de difusão das partículas de

rutênio (**Figura 30(b)**) sendo o perfil voltamétrico de um catalisador Pt/C adicionado para efeito de comparação. Pode-se notar claramente uma resposta voltamétrica distinta do cátodo em relação à Pt/C (referência), principalmente na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, o que realmente demonstra o cruzamento de espécies de rutênio no sentido ânodo $\rightarrow$ cátodo [103]. Outro indicativo da migração de rutênio pode ser verificado analisando a região da dupla camada (0,3 – 0,55 V *versus* ERH) do voltamograma cíclico, onde se observa um alargamento da referida região em comparação ao voltamograma de referência, sendo que isto tem sido atribuído à presença de espécies de óxido de rutênio [131]. Analisando ainda a **Figura 30(b)** pode-se observar uma perda de área ativa e aumento de corrente na região da dupla camada do cátodo em função dos dias de operação da célula. Como nos casos anteriores, as causas apontadas para a perda de área estão relacionadas à dissolução das partículas de platina e conseqüente aglomeração das mesmas [73] e o aumento da corrente capacitiva relacionado à degradação do suporte [140].

4. CONCLUSÕES

A seguir são sumarizadas as principais conclusões acerca dos resultados apresentados para os eletrocatalisadores binários (PtMo/C, PtW/C, PtFe/C e PtRu/C) operando em presença de H_2/CO , bem como dos testes de estabilidade apresentados para Pt/C, PtW/C e PtRu/C.

- ✚ Através dos resultados de EDX pôde-se inferir que os métodos de preparação empregados (impregnação/decomposição e ácido fórmico) foram eficientes na redução dos metais, uma vez que geraram catalisadores com composição atômica próxima à nominal.
- ✚ Para todos os materiais bimetálicos em estudo (PtMo/C, PtW/C, PtFe/C e PtRu/C) uma maior tolerância ao CO foi observada em relação ao catalisador Pt/C convencional. O sistema PtRu/C foi o que apresentou melhor desempenho quando na presença de H_2/CO , com a célula apresentando uma perda de potencial de apenas 110 mV a $1 A cm^{-2}$.
- ✚ Em uma primeira análise a tolerância ao CO observada para PtRu/C e PtMo/C foi atribuída a formação de espécies oxí-hidróxidas de Ru e Mo que auxiliam na oxidação de CO a baixos potenciais, como previsto pelo mecanismo bifuncional. Entretanto, este não é o único fator e para todos os bimetálicos em estudo o efeito eletrônico observado por XANES também contribui para a tolerância ao CO, conforme mais claramente evidenciado para PtFe/C. Os resultados apresentados também apontam a possibilidade de uma reação química atuar paralelamente sobre

os catalisadores PtRu/C e PtMo/C aumentando a tolerância observada ao CO, uma vez que medidas de EMS com a célula a circuito aberto mostram a conversão efetiva de CO a CO₂.

✚ Para todos os materiais em estudo uma ligeira queda de desempenho do ânodo no processo de oxidação de hidrogênio foi verificada em função do tempo de operação da célula. As causas dessa queda de desempenho foram atribuídas principalmente à perda da área superficial ativa devida à aglomeração/dissolução das partículas do catalisador e corrosão do carbono. Experimentos de voltametria cíclica sustentam a hipótese de dissolução/aglomeração das partículas do catalisador, bem como da corrosão do suporte de carbono. Os resultados mostram ainda uma diminuição dos valores de área ativa, indicando que os processos de degradação do catalisador são afetados pelo tempo de operação da célula e pelo processo de ciclagem. A queda de desempenho do sistema pode também estar relacionada em parte a fenômenos semelhantes que ocorrem no cátodo e também a um processo de decomposição (química e/ou física) da membrana polimérica.

✚ Para o catalisador baseado em Pt-W (ânodo) uma queda de desempenho do sistema quando em presença de H₂/CO foi atribuída a um processo de dissolução de espécies de tungstênio e conseqüente migração para o cátodo. Contrariamente, para o catalisador baseado em Pt-W (cátodo) uma melhora do desempenho da célula quando o sistema é alimentado com H₂/CO foi observada com o tempo de operação, sendo que neste caso a explicação é semelhante àquela apresentada anteriormente, ou seja, o cruzamento de espécies de tungstênio no sentido cátodo → ânodo auxiliando assim no processo de oxidação do CO. Voltametrias

cíclicas destes arranjos experimentais corroboram a idéia do cruzamento de tungstênio no sentido cátodo → ânodo e ânodo → cátodo.

- ✚ O desempenho da célula operando com catalisador anódico e catódico baseado em Pt-W, quando em presença de H_2/CO , é praticamente constante com o tempo de operação. Tal comportamento pode estar relacionado ao estabelecimento de uma espécie de equilíbrio químico que minimiza o cruzamento líquido de tungstênio do ânodo para o cátodo e vice versa.
- ✚ Para Pt-Ru uma queda no desempenho da célula foi também verificada em função dos dias de operação quando o sistema é alimentado com H_2/CO . Voltametrias cíclicas obtidas para o cátodo indicam um processo de difusão de rutênio, o que justifica a queda do desempenho uma vez que tais espécies são fundamentais na tolerância ao CO (mecanismo bifuncional).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. MUSSER, G. O clímax da humanidade. **Sci. Amer. Brasil**, n. 41, p. 36-39, 2005.
- [2]. STIX, G. Como consertar o clima. **Sci. Amer. Brasil**, n. 53, p. 26-37, 2005.
- [3]. ANDUJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 13, n. 9, p. 2309-2322, 2009.
- [4]. HARTMUT, W.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Quim. Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- [5]. LUTZ, A. E.; LARSON, R. S.; KELLER, J. O. Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 27, n. 10, p. 1103-1111.
- [6]. VIELSTICH, W. Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to Carnot cycles. In: VIELSTICH, W. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 1, p. 26-30.
- [7]. KIM, T.; KWON, S. MEMS fuel cell system integrated with a methanol reformer for a portable power source. **Sensor. Actuat. A-Phys.**, v. 154, n. 2, p. 204-211, 2009.
- [8]. HAUG, A. T.; WHITE, R. E.; WEIDNER, J. W.; HUANG, W. Development of a novel CO tolerant proton exchange membrane fuel cell anode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 7, p. A862-A867, 2002.

- [9]. ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Mater. Chem. Phys.**, v. 78, n. 3, p. 563-573, 2003.
- [10]. ANTOLINI, E. Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 34, n. 6, p. 563-576, 2004.
- [11]. DHAR, H. P.; CHRISTNER, L. G.; KUSH, A. K. Nature of CO adsorption during H₂ oxidation in relation to modeling for CO poisoning of a fuel cell anode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 134, n. 12, p. 3021-3026, 1987.
- [12]. STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cells technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 345-352, 2001.
- [13]. MURTHY, M.; ESAYIAN, M.; HOBSON, A.; MACKENZIE, S.; LEE, W.; VZN ZEE, J.W. Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell exposed to transient CO concentrations. **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, n. 10, p. A1141-A1147, 2001.
- [14]. ELEZOVIC, N. R.; GAJIC-KRSTAJIC, L.; RADMILOVIC, V.; VRACAR, L.; KRSTAJIC, N. V. Effect of chemisorbed carbon monoxide on Pt/C electrode on the mechanism of the hydrogen oxidation reaction. **Electrochim. Acta**, v. 54, n. 4, p. 1375-1382, 2009.
- [15]. FARRAUTO, R. J. The generation of hydrogen for the solid polymer membrane fuel cell. **C. R. Chim.**, v. 3, n. 7, p. 573-575, 2000.
- [16]. ZHDANOV, V. P.; KASEMO, B. Simulation of CO electrooxidation on nm-sized supported Pt particles: stripping voltammetry. **Chem. Phys. Lett.**, v. 376, n. 1-2, p. 220-225, 2003.
- [17]. CARRETTE, L. P. L.; FRIEDRICH, K. A.; HUBER, M.; STIMMING, U. Improvement of CO tolerance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells by a pulsing technique. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, n. 3, p. 320-324, 2001.

- [18]. GOTTESFELD, S.; PAFFORD, J. A new approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperatures. **J. Electrochem. Soc.**, v. 135, n. 10, p. 2651-2652, 1988.
- [19]. URIBE, F. A.; VALERIO, J. A.; GARZON, F. H.; ZAWODZINSKI, T. A. PEMFC reconfigured anodes for enhancing CO tolerance with air bleed. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 7, n. 10, p. A376-A379, 2004.
- [20]. ADCOCK, P. A.; PACHECO, S. V.; NORMAN, K. M.; URIBE, F. A. Transition metal oxides as reconfigured fuel cell anode catalysts for improved CO tolerance: polarization data. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, n. 2, p. A459-A466, 2005.
- [21]. SCHMIDT, V. M.; OETJEN, H. F.; DIVISEK, J. Performance Improvement of a PEMFC Using fuels with CO by addition of oxygen-evolving compounds. **J. Electrochem. Soc.**, v. 144, n. 9, p. L237-L238, 1997.
- [22]. LI, Q.; JENSEN, J. O.; SAVINELL, R. F.; BJERRUM, N. J. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 5, p. 449-477, 2009.
- [23]. ANTOLINI, E. GONZALEZ, E. R. Polymer supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, n. 1, p. 1-19, 2009.
- [24]. POZIO, A.; GIORGI, L.; BRACHINI, C.; GIORGI, R.; TURTU, S. H₂ and H₂/CO oxidation mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C electrocatalysts. **J. Appl. Electrochem.**, v. 31, n. 3, p. 325-334, 2001.
- [25]. LIN, W. F.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Catalysis of CO electrooxidation at Pt, Ru, and PtRu alloy. An in situ FTIR study. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, n. 16, p. 3250-3257, 1999.
- [26]. CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; MUKERJEE, S.; LEE, S. J.; MCBREEN, J. The CO poisoning mechanism of the hydrogen oxidation reaction in proton exchange membrane fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 6, p. A748-A753, 2002.

- [27]. BARRANCO, J.; PIERNA, A. R. On the enhancement of methanol and CO electro-oxidation by amorphous (NiNb)PtSnRu alloys versus bifunctional PtRu and PtSn alloys. **J. Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 47-51, p. 5153-5155, 2008.
- [28]. GE, Q.; DESAI, S.; NEUROCK, M.; KOURTAKIS, K. CO adsorption on Pt-Ru surface alloys and on the surface of Pt-Ru bulk alloy. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, n. 39, p. 9533-9536, 2001.
- [29]. ALAYOGLU, S.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; EICHHORM, B. Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. **Nature Mat.** v. 7, n. 4, p. 333-338, 2008.
- [30]. LEE, D.; HWANG, S.; LEE, I. A study on composite PtRu(1:1)-PtSn(3:1) anode catalyst for PEMFC. **J. Power Sources**, v. 145, n. 2, p. 147-153, 2005.
- [31]. LUNA, A. M. C.; CAMARA, G. A.; PAGANIN, V. A. Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochem. Commun.**, v. 2, n. 4, p. 222-225, 2000.
- [32]. GRGUR, B. N.; ZHUANG, G.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Electrooxidation of H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₅Mo₂₅ alloy surface. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, n. 20, p. 3910-3913, 1997.
- [33]. GRGUR, B. N.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N. Electrooxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₀Mo₃₀ bulk alloy electrode. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, n. 14, p. 2494-2501, 1998.
- [34]. IOROI, T.; YASUDA, K.; SIROMA, Z.; FUJIWARA, N.; MIYAZAKI, Y. Enhanced CO-tolerance of carbon-supported platinum and molybdenum oxide anode catalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, n. 9, p. A1225-A1230, 2003.
- [35]. MUKERJEE, S.; LEE, S. J.; TICIANELLI, E. A.; MCBREEN, J.; GRGUR, B. N.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; GIALLOMBARDO, J. R.; DE CASTRO, E. S. Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 2, n. 1, p. 12-15, 1999.

[36]. BALL, S.; HODGKINSON, A.; HOOGERS, G.; MANIGUET, S.; THOMPSETT, D.; WONG, B. The proton exchange membrane fuel cell performance of a carbon supported PtMo catalyst operating on reformat. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 5, n. 2, p. A31-A34, 2002.

[37]. SANTIAGO, E. I.; TICIANELLI, E. A. The performance of carbon-supported PtOs electrocatalysts for the hydrogen oxidation in the presence of CO. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, n. 2, p. 159-165, 2005.

[38]. SANTIAGO, E. I.; GIZ, M. J.; TICIANELLI, E. A. Studies of carbon monoxide oxidation on carbon-supported platinum-osmium electrocatalysts. **J. Solid State Electrochem.**, v. 7, n. 9, p. 607-613, 2003.

[39]. SANTOS-ALVAREZ, N.; ALDEN, L. R.; RUS, E.; WANG, H. DiSALVO, F. J.; ABRUÑA, H. D. CO tolerance of ordered intermetallic phases. **J. Electroanal. Chem.**, v. 626, n. 1-2, p. 14-22, 2009.

[40]. KIM, B.; KWON, K.; RHEE, C. K.; HAN, J. Modification of Pt nanoelectrodes dispersed on carbon support using irreversible adsorption of Bi to enhance formic acid oxidation. **Electrochim. Acta**, v. 53, n. 26, p. 7744-7750, 2008.

[41]. WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms enhancement of oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **J. Electroanal. Chem.**, v. 60, n. 3, p. 267-273, 1975.

[42]. CHRISTOFFERSEN, E.; LIU, P.; RUBAN, A.; SKRIVER, H. L.; NORSKOV, J. K. Anode materials for low-temperature fuel cells: A density functional theory study. **J. Catalysis**, v. 199, n. 1, p. 123-131, 2001.

[43]. McBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 10, p. 3399-3404, 1995.

[44]. McBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of carbon-supported Pt and Pt alloy nanoparticles. In: WIECKOWSKI, A. (Ed.). **Interfacial Electrochemistry: theory, experimental, and application**. New York: Marcel Dekker, 1999. v. 1, p. 895-914.

[45]. CAMARA, G. A.; GIZ, M. J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 537, n. 1-2, p. 21-29, 2002.

[46]. INOUE, M.; NISHIMURA, T.; AKAMARU, S.; TAGUCHI, A.; UMEDA, M.; ABE, TAKAYUKI. CO oxidation on non-alloyed Pt and Ru electrocatalysts prepared by the polygonal barrel-sputtering method. **Electrochim. Acta**, v. 54, n. 21, p. 4764-4771, 2009.

[47]. KAISER, J.; COLMENARES, L.; BEHM, J. On the role of reactant transport and (surface) alloy formation for the CO tolerance of carbon supported PtRu polymer electrolyte fuel cell catalysts. **Fuel Cells**, v. 6, n. 3-4, p. 190-202, 2006.

[48]. ROTH, C.; MARTZ, N.; FUESS, H. Characterization of different Pt-Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. **Phys. Chem. Phys.**, v. 3, n. 3, p. 315-319, 2001.

[49]. IGARASHI, H.; FUJINO, T.; ZHU, Y.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. CO tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, n. 3, p. 306-314, 2001.

[50]. LEE, K. R.; JEON, M. K.; WOO, S. I. Composition optimization of PtRuM/C (M = Fe and Mo) catalysts for methanol electro-oxidation via combinatorial method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 1-2, p. 428-433, 2009.

[51]. LUO, J.; KARIUKI, N.; HAN, L.; WANG, L.; ZHONG, C. J.; HE, T. Preparation and characterization of carbon-supported PtVFe electrocatalysts. **Electrochim. Acta**, v. 51, n. 23, p. 4821-4827, 2006.

[52]. XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Nanostructured Pt-M/C (M = Fe and Co) catalysts prepared by a microemulsion method for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 50, n. 11, p. 2323-2329, 2005.

[53]. LI, W. Z.; ZHOU, W. J.; LI, H. Q.; ZHOU, Z. H.; ZHOU, B.; SUN, G. Q.; XIN, Q. Nano-structured Pt-Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. **Electrochim. Acta**, v. 49, n. 7, p. 1045-1055, 2004.

- [54]. WANG, J. G.; HAMMER, B. Theoretical study of H₂O dissociation and CO oxidation on Pt₂Mo(111) **J. Catal.**, v. 243, n. 1, p. 192-198, 2006.
- [55]. SANTIAGO, E. I.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochim. Acta**, v. 48, n. 23, p. 3527-3534, 2003.
- [56]. SANTIAGO, E. I.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; TICIANELLI, E. A. Mechanism of CO tolerance on molybdenum-based electrocatalysts for PEMFC. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, n. 7, p. A944-A949, 2004.
- [57]. MACHIDA, K.; ENYO, M.; ADACHI, G.; SHIOKAWA, J. Methanol oxidation characteristics of rare-earth tungsten bronze electrodes doped with platinum. **J. Electrochem. Soc.**, v. 135, n. 8, p. 1955-1961, 1988.
- [58]. MAILLARD, F.; PEYRELADE, E.; SOLDI-OLIVIER, Y.; CHAINET, E.; FAURE, R. Is carbon-supported Pt-WO_x composite a CO-tolerant material? **Electrochim. Acta**, v. 52, n. 5, p. 1958-1967, 2007.
- [59]. HAM, D. J.; KIM, Y. K.; HAN, H. S.; LEE, J. S. Pt/WC as an anode catalyst for PEMFC: Activity and CO tolerance. **Catal. Today**, v. 132, n. 1-4, p. 117-122, 2008.
- [60]. MICOUD, F.; MAILLARD, F.; GOURGAUD, M.; CHATENET, M. Unique CO-tolerance of Pt-WO_x materials. **Electrochem. Communications**, v. 11, n. 3, p. 651-654, 2009.
- [61]. SHUKLA, A. K.; RAVIKUMAR, M. K.; ARICÓ, A. S.; CANDIANO, G.; ANTONUCCI, V.; GIORDANO, N.; HAMNETT, A. Methanol electrooxidation on carbon-supported Pt-WO_{3-x} electrodes in sulfuric-acid electrolyte. **J. Appl. Electrochem.**, v. 25, n. 6, p. 528-532, 1995.
- [62]. PEREIRA, L. G. S.; SANTOS, F. R.; PEREIRA, M. E.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance effects of tungsten-based PEMFC. **Electrochim. Acta**, v. 51, n. 19, p. 4061-4066, 2006.

- [63]. MELLINGER, Z. J. ; WEIGERT, E. C.; STOTTLEMYER, A. L.; CHEN, J. G. Enhancing CO tolerance of electrocatalysts: electro-oxidation of CO on WC and Pt-modified WC. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 11, n. 5, p. B63-B67, 2008.
- [64]. HAM, D. J.; KIM, Y. K.; HAN, S. H.; LEE, J. S. Pt/WC as an anode catalyst for PEMFC: Activity and CO tolerance. **Catal. Today**, v. 132, n. 1-4, p. 117-122, 2008.
- [65]. SCHULZE, M.; WAGNER, N.; KAZ, T.; FRIEDRICH, K. A. Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 52, n. 6, p. 2328-2336, 2007.
- [66]. CHU, D.; JIANG, R.; GARDNER, K.; JACOBS, R.; SCHMIDT, J.; STEPHENS, J. Polymer electrolyte membrane fuel cells for communication applications. **J. Power Sources**, v. 96, n. 1, p. 174-178, 2001.
- [67]. KINUMOTO, T.; TAKAI, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; INABA, M.; OGUMI, Z. Stability of Pt-catalyzed highly oriented pyrolytic graphite against hydrogen peroxide in acid solution. **J. Electrochem. Soc.**, v. 153, n. 1, p. A58-A63, 2006.
- [68]. SCHMITTINGER, W.; VAHIDI, A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. **J. Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 1-14, 2008.
- [69]. PEREIRA, L. G. S.; PEREIRA, M. E.; TICIANELLI, E. A. The effect of M/C (M = Mo, Cu, Fe and W) in the diffusion layer of gas diffusion electrodes on the hydrogen oxidation reaction in the presence of carbon monoxide. **Quím. Nova**, v. 30, n. 7, p. 1644-1648, 2007.
- [70]. SANTOS, L. G. R. A.; FREITAS, K. S.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction and hydrogen oxidation in platinum dispersed on tungsten carbide in acid medium. **J. Solid State Electrochem.**, v.11, n. 11, p. 1541-1548, 2007.
- [71]. KIM, J. D.; MORI, T.; HONMA, I. Organic-inorganic hybrid membranes for a PEMFC operation at intermediate temperatures. **J. Electrochem. Soc.**, v. 153, n. 3, p. A508-A514, 2006.

- [72]. XU, H.; KUNZ, H. R.; BONVILLE, L. J.; FENTON, J. M. Improving PEMFC performance using low equivalent weight PFSA ionomers and Pt-Co/C catalyst in the cathode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 154, n. 2, p. B271-B278, 2007.
- [73]. BORUP, R.; PIVOVAR, B.; MYERS, D.; GARZON, F.; BONCELLA, J.; MIYATAKE, K.; OTA, K.; YASUDA, K.; IWASHITA, N. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. **Chem. Rev.**, v. 107, n. 10, p. 3904-3951, 2007.
- [74]. GARZON, F.; BROSHA, E.; PIVOVAR, B.; SPRINGER, T.; URIBE, F.; VALERIO J. Effect of fuel and air impurities on PEM fuel cell performance. In: DOE FUEL CELL PROGRAM REVIEW, 2006, Virginia. **Anais...**, 2006. Disponível em: < http://www.hydrogen.energy.gov/annual_review06_fuelcells.html >. Acesso em: 04 Nov. 2009.
- [75]. YAN, W. M. CHU, H. S.; LU, M. X. Degradation of proton exchange membrane fuel cells due to CO and CO₂ poisoning. **J. Power Sources**, v. 188, n. 1, p. 141-147, 2009.
- [76]. DAS, S. K.; REIS, A.; BERRY, K. J. Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell. **J. Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 691-698, 2009.
- [77]. FARRELL, C. G.; GARDNER, C. L.; TERNAN, M. Experimental and modelling studies of CO poisoning in PEM fuel cells. **J. Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 282-293, 2007.
- [78]. CHALK, S. G.; MILLER, J. F.; WAGNER, F. W. Challenges for fuel cells in transport applications. **J. Power Sources**, v. 86, n. 1-2, p. 40-51, 2000.
- [79]. URIBE, F. A.; GOTTESFELD, S.; ZAWODZINSKI JR, T. A. Effect of ammonia as potential fuel impurity on proton exchange membrane fuel cell performance. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 3, p. A293-A296, 2002.
- [80]. MOHTADI, R.; LEE, W. K.; VAN ZEE, J. W. Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities. **J. Power Sources**, v. 138, n. 1-2, p. 216-225, 2004.

[81]. MYERS D.; AHLUWALIA, R.; KUMA, R. Impurity Effects on Membrane-Electrode Assembly Components. In: DOE FUEL CELL PROGRAM REVIEW, 2006, Virginia. **Anais...**, 2006. Disponível em: <http://www.hydrogen.energy.gov/annual_review06_fuelcells.html> Acesso em: 04 Nov. 2009.

[82]. MATSUOKA, S.; SAKAMOTO, S.; NAKATO, K.; HAMADA, A.; ITOH, Y. Degradation of polymer electrolyte fuel cells under the existence of anion species. **J. Power Sources**, v. 179, n. 2, p. 560-565, 2008.

[83]. ZHANG, S.; YUAN, X.; HIN, J. N. C.; WANG, H.; FRIEDRICH, K. A.; SCHULZE, M. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. **J. Power Sources**, v. 194, n. 2, p. 588-600, 2009.

[84]. WU, J.; MARTIN, J. J.; WANG, H.; ZHANG, J.; SHEN, J.; WU, S.; MERIDA, W. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. **J. Power Sources**, v. 184, n. 1, p. 104-119, 2008.

[85]. SCHULZE, M.; WAGNER, N.; KAZ, T.; FRIEDRICH, K. A. Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 52, n. 6, p. 2328-2336, 2007.

[86]. MEYERS, J. P.; DARLING, R. M. Model of carbon corrosion in PEM fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 153, n. 8, p. A1432-A1442, 2006.

[87]. YAN, X. Q.; HOU, M.; SUN, L. Y.; CHENG, H. B.; HONG, Y. L.; MING, P. W.; YI, B. L. The study on transient characteristic of proton exchange membrane fuel cell stack during dynamic loading. **J. Power Sources**, v. 163, n. 2, p. 966-970, 2007.

[88]. KUSOGLU, A.; KARLSSON, A. M.; SANTARE, M. H.; CLEGHORN, S.; JOHNSON, W. B. Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle. **J. Power Sources**, v. 161, n. 2, p. 987-996, 2006.

[89]. BORUP, R. L.; DAVEY, J. R.; GARZON, F. H.; WOOD, D. L.; INBODY, M. A. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. **J. Power Sources**, v. 163, n. 1, p. 76-81, 2006.

- [90]. LaCONTI, A. B; MAMDAN, M.; MCDONALD, R. C. Mechanisms of membrane degradation. In: VIELSTICH, W. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 3, p. 647-662
- [91]. CURTIN, D. E.; LOUSENBERG, R. D.; HENRY, T. J.; TANGEMAN, P. C.; TISACK, M. E. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. **J. Power Sources**, v. 131, n. 1-2, p. 41-48, 2004.
- [92]. STUCKI, S.; SCHERER, G. G.; SCHLAGOWSKI, S.; FISCHER, E. PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants. **J. Appl. Electrochem.**, v. 28, n. 10, p. 1041-1049, 1998.
- [93]. YU, J. R.; YI, B. L.; XING, D. M.; LIU, F. Q.; SHAO, Z. G.; FU, Y. Z. Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes in fuel cells. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 5, n. 3, p. 611-615, 2003.
- [94]. DARLING, R. M.; MEYERS, J. P. Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, n. 11, p. A1523-A1527, 2003.
- [95]. FERREIRA, P. J.; MORGAN, D.; MAKHARIA R.; KOCHA, S.; GASTEIGER, H. A. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells - A mechanistic investigation. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, n. 11, p. A2256-A2271, 2005.
- [96]. WANG, X. P.; KUMAR, R.; MEYERS, D. J. Effect of voltage on platinum dissolution relevance to polymer electrolyte fuel cells. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 9, n. 5, p. A225-A227, 2006.
- [97]. KIN, J. H.; ISHIHARA, A.; MITSUSHIMA, S.; KAMIYA, N.; OTA K. Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEFC. **Electrochim. Acta**, v. 52, n. 7, p. 2492-2497, 2007.
- [98]. YASUDA, K.; TANIGUCHI, A.; AKITA, T.; IOROI, T.; SIROMA, Z. Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, n. 6, p. 746-752, 2006.

- [99]. XIE, J.; WOOD, D. L.; MORE, K. L.; ATANASSOV, P.; BORUP, R. L. Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, n. 5, p. A1011-A1020, 2005.
- [100]. SCHULZE, M.; SCHNEIDER, A.; GULZOW, E. Alteration of the distribution of the platinum catalyst in membrane-electrode assemblies during PEFC operation. **J. Power Sources**, v. 127, n. 1-2, p. 213-221, 2004.
- [101]. LIMA, F. H. B.; CASTRO, J. F. R.; SANTOS, L. G. R. A.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt-Co nanoparticles with low Pt content. **J. Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 293-300, 2009.
- [102]. LIMA, F. H. B.; ZHANG, J.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; TICIANELLI, E. A.; ADZIC, R. R. Catalytic activity-d-band center correlation for the O₂ reduction reaction on platinum in alkaline solutions. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, n. 1, p. 404-410, 2007.
- [103]. PIELA, P.; EICKES, C.; BROSHA, E.; GARZON, F.; ZELENAY, P. Ruthenium crossover in direct methanol fuel cell with Pt-Ru black anode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, n. 12, p. A2053-A2059, 2004.
- [104]. ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells - A literature review and tests on a Pt-Co catalyst. **J. Power Sources**, v. 160, n. 2, p. 957-968, 2006.
- [105]. YU, P.; PEMBERTON, M.; PLASSE, P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. **J. Power Sources**, v. 144, n. 1, p. 11-20, 2005.
- [106]. COLON-MERCADO, H. R.; POPOV, B. N. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. **J. Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 253-263, 2006.
- [107]. POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. New York: Pergamon Press, 1966. 644 p.

[108]. LEE, K.; ZHANG, J. J.; WANG, H. J.; WILKINSON, D. P. Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. **J. Appl. Electrochem.**, v. 36, n. 5, p. 507-522, 2006.

[109]. IOROI, T.; SIROMA, Z.; FUJIWARA, N.; YAMAZAKI, S.; YASUDA, K. Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochem. Commun.**, v. 7, n. 2, p. 183-188, 2005.

[110]. LEFEBVRE, M. C.; QI, Z. G.; PICKUP, P. G. Electronically conducting proton exchange polymers as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells - Electrocatalysis of oxygen reduction, hydrogen oxidation, and methanol oxidation. **J. Electrochem. Soc.**, v. 146, n. 6, p. 2054-2058, 1999.

[111]. WANG, J.; SWAIN, G. M. Fabrication and evaluation of platinum/diamond composite electrodes for electrocatalysis - Preliminary studies of the oxygen-reduction reaction. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, n. 1, p. E24-E32, 2003.

[112]. SANTIAGO, E. I.; PAGANIN, V. A.; CARMO, M.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. **J. Electroanal. Chem.**, v. 575, n. 1, p. 53-60, 2005.

[113]. GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A.; PINHEIRO, A. L. N.; PEREZ, J. **Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido**. BR n. PI 9.702.816-9, 02 set. 1997.

[114]. SILVA, Giuseppe Abíola Câmara. **Estudos teóricos e experimentais da reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO em células a combustível de membrana de troca protônica**. 2003. 114 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

[115]. PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **J. Appl. Electrochem.**, v. 26, n. 3, p. 297-304, 1996.

- [116]. PEREIRA, Luis Gustavo da Silva. **Estudo da oxidação de hidrogênio na presença de CO em eletrodos de difusão de gás contendo filtros de metais particulados dispersos em carbono**. 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- [117]. COOPER, K. R.; RAMANI, V.; FENTON, J. M.; KUNS, K. R. **Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells**. North Carolina: Scribner Associates, 2007. 149 p.
- [118]. CLEARFIELD, A.; REIBENSPIES, J. H.; BHUVANESH, N. **Principles and applications of powder diffraction**. New York: John Wiley, 2008. 386 p.
- [119]. WEST, A.R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: John Wiley, 1984. 732 p.
- [120]. CEZAR, J. C.; VICENTIN, F. C. Aplicação de técnicas de absorção de raios X no estudo de materiais magnéticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 363-377, 2000.
- [121]. NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Spectroscopy in catalysis: an introduction**. New York: VCH, 1995. 312 p.
- [122]. LIMA, F. H. B.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; TEIXEIRA NETO, E.; NART, F. C.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in H_2SO_4 and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ electrolytes. **Electrochim. Acta**, v. 52, n. 2, p. 385-393, 2006.
- [123]. PAGANIN, V. A.; FREIRE, T. J. P.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. A test station facility for research and development on fuel cell components and materials. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 68, n. 9, p. 3540-3543, 1997.
- [124]. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: Edusp, 1998. 232 p.

- [125]. NART, F. C.; VIELSTICH, W. Normalization of porous active surfaces. In: VIELSTICH, W. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2003. v. 2, p. 302-314.
- [126]. TORRESI, R. M.; WASMUS, S. In: VIELSTICH, W. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2003. v. 2, p. 163-190.
- [127]. SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; NART, F. C. Uso de espectrometria de massas em medidas eletroquímicas – a técnica de DEMS. **Quim. Nova**, v. 23, n. 3, p. 384-391, 2000.
- [128]. SANTOS, L.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Preparation and characterization of supported Pt-Ru catalysts with a high Ru content. **J. Power Sources**, v. 159, n. 2, p. 869-877, 2006.
- [129]. McLEOD, E. J.; BIRSS, V. I. Sol-gel derived WO_x and WO_x/Pt films for direct methanol fuel cell catalyst applications. **Electrochim. Acta**, v. 51, n. 4, p. 684-693, 2005.
- [130]. ANTOLINI, E.; GIORGI, L.; CARDELLINI, F.; PASSALACQUA, E. Physical and morphological characteristics and electrochemical behaviour in PEM fuel cell of PtRu/C catalysts. **J. Solid State Electrochem.**, v. 5, n. 2, p. 131-140, 2001.
- [131]. CARMO, M.; PAGANIN, V. A.; ROSOLEN, J. M.; GONZALEZ, E. R. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. **J. Power Sources**, v. 142, n. 1-2, p. 169-176, 2005.
- [132]. GRGUR, B. N.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. The electro-oxidation of H_2 and H_2/CO mixtures on carbon-supported Pt_xMo_y alloy catalysts. **J. Electrochem. Soc.**, v. 146, n. 5, p. 1613-1619, 1999.
- [133]. MUKERJEE, S.; URIAN, R. C.; LEE, S. J.; TICIANELLI, E. A.; McBREEN, J. Electrocatalysis of CO tolerance by carbon-supported PtMo electrocatalysts in PEMFCs. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, n. 7, p. A1094-A1103, 2004.

- [134]. PAPA-KONSTANTINO, G.; PALOUKIS, F.; SIOKOU, A.; NEOPHYTIDES, S.G. The electrokinetics of CO oxidation on Pt₄Mo(20 wt %)/C interfaced with Nafion membrane. **J. Electrochem. Soc.**, v. 154, n. 10, p. B989-B997, 2007.
- [135]. KUIPERS, E. W.; VARDI, A.; DANON, A.; AMIRAV, A. Surface-molecule proton transfer: A demonstration of the Eley-Rideal mechanism. **Phys. Rev. Letters**, v. 66, n. 1, p. 116-119, 1991.
- [136]. OLIVEIRA NETO, A.; GIZ, M. J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 3, p. A272-A279, 2002.
- [137]. MUKERJEE, S.; URIAN, R. C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. **Electrochim. Acta**, v. 47, n. 19, p. 3219-3231, 2002.
- [138]. KHYZHUN, O. Y. XPS, XES and XAS studies of the electronic structure of tungsten oxides. **J. Alloys Compd.**, v. 305, n. 1-2, p. 1-6, 2000.
- [139]. LIU, P.; LOGADOTTIR, A.; NORSKOV, J. K. Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn. **Electrochim. Acta**, v. 48, n. 25-26, p. 3731-3742, 2003.
- [140]. YODA, T.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Effects of operating potential and temperature on degradation of electrocatalyst layer for PEFCs. **Electrochim. Acta**, v. 52, n. 19, p. 5997-6005, 2007.