Pietro Papa Lopes

Estudos da Reação de Oxidação de Hidrogênio na Presença
de CO no Sistema Eletrocatalítico Pt-Ru/C.

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

São Carlos
2009

”A melhor maneira de se prever o futuro é inventando-o”.

Autor desconhecido

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli pela amizade, dedicação e disposição na orientação deste trabalho.
- Ao Instituto de Química de São Carlos – USP pela estrutura de pesquisa e ensino.
- A minha família que sempre me deu forças para continuar minha jornada passo a passo.
- Aos meus pais de quem aprendi a viver, conviver e sobreviver a todos os desafios.
- Aos colegas de mestrado que me ajudaram muito quando precisei de ombros amigos, discussões científicas e quando eu os ajudava.
- Aos colegas de laboratório pela colaboração, amizade e compreensão quando não pude compartilhar dos momentos de descontração.
- Ao Valdecir A. Paganin pelo apoio no laboratório, pelas discussões quando não sabia qual caminho tomar primeiro e principalmente pela paciência a minha curiosidade infinita.
- À FAPESP pelo suporte financeiro.

Sumário

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

Resumo

Abstract

Capítulo I – Introdução.....	15
1.1 Tipos de Célula.....	15
1.2 Células de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC).....	16
1.3 A problemática das PEMFC.....	17
1.4 Envenenamento por Monóxido de Carbono (CO).....	18
1.5 Mecanismos de Tolerância ao CO em Eletrocatalisadores Bimetálicos	19
1.6 Métodos de Síntese e os Efeitos Sobre Eletrocatalise.....	22
1.7 Objetivos e Metodologia de Trabalho.....	23
 Capítulo II - Parte Experimental.....	 25
2.1 Eletrodos de Difusão de Gás.....	25
2.1.1 Preparação da Camada Catalisadora do Eletrodo.....	26
2.2 Catalisadores Empregados.....	26
2.2.1 Síntese dos Eletrocatalisadores via Método do Ácido Fórmico	
Modificado.....	27
2.2.2 Configurações Eletródicas de Mistura Física.....	28
2.3 Membrana Trocadora de Prótons (Nafion® 115).....	28
2.4 Montagem do Conjunto Membrana – Eletrodos e Montagem da	
Célula.....	29
2.5 Curvas de Polarização em Estado Estacionário.....	29
2.6 Curvas de Sobrepotencial.....	30
2.7 Espectrometria de Massas on-line.....	30
2.8 Voltametria cíclica e Voltametria de Varredura Linear de <i>Stripping</i> de	

CO.....	31
2.9 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	32
2.10 Difração de Raios-X (DRX).....	32
2.10.1 Determinação do Tamanho de Cristalito e Área Específica.....	33
2.10.2 Determinação do Parâmetro de Rede em Estruturas cfc e hc.....	34
Capítulo III – Modelamento Cinético.....	35
3.1 Reações de Adsorção/Dessorção e Oxidação de Hidrogênio.....	35
3.2 Reação de Adsorção/Dessorção e Oxidação do CO.....	36
3.3 Reação de Formação de OH _{ads}	37
3.4 Reação de Metanação.....	38
3.5 Simulação das Técnicas Experimentais.....	39
3.5.1 Voltametria de Stripping de CO.....	39
3.5.2 Experimento de Troca de Gás.....	41
Capítulo IV – Resultados e Discussão.....	43
4.1 Efeitos de pH e Atmosfera Controlada na Síntese dos Eletrocatalisadores.....	44
4.1.1 Caracterização Física dos Eletrocatalisadores de PtRu/C, Pt/C e Ru/C.....	44
4.1.2 Curvas de Polarização em Estado Estacionário e MS on-line.....	51
4.2 Efeitos eletroquímicos da presença de Ru sobre a Pt no sistema Pt-Ru/C.....	56
4.2.1 Resultados dos Experimentos Eletroquímicos.....	57
4.2.2 Reação de Metanação e Dinâmica Oscilatória do Potencial Anódico.....	60
4.3 Simulação Cinética dos Processos Reacionais dos Ânodos de Células a Combustível.....	65
4.3.1 Simulação de Voltametria Cíclica e de Stripping de CO.....	65
4.3.1.1 Mecanismo de Oxidação do CO via Eley-Rideal.....	66
4.3.1.2 Mecanismo de Oxidação do CO por OH via Lagmuir-Hinshelwood.....	69
4.3.1.3 Comparação entre as Respostas Simuladas e Experimentais....	72

4.3.2 Simulação da Cinética de Metanação em condições Eletroquímicas.....	74
4.3.2.1 Efeitos das Constantes Cinéticas de Metanação em Potencial de Circuito Aberto.....	75
4.3.2.2 Efeitos da Variação da Corrente da Célula sobre a Cinética de Metanação.....	77
Capítulo V - Sumário das Principais Conclusões.....	82
Capítulo VI - Referências Bibliográficas.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS

ROH	Reação de Oxidação de Hidrogênio
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PrOx	<i>Preferential Oxidation</i>
EDG	Eletrodos de Difusão de Gás
WGS	<i>Water Gas-Shift</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
XAS	<i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i>
MAF	Método do Ácido Fórmico
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
DRX	Difração de Raios-X
CFC	Cúbica de Face Centrada
HC	Hexagonal Compacta
ER	Eley-Rideal
LH	Langmuir Hinshelwood
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Structure
T.M.C.	Tamanho Médio de Cristalito

LISTA DE SÍMBOLOS

k_1	Constante de adsorção de H ₂
k_2	Constante de oxidação de H ₂
k_3	Constante de adsorção de CO
k_4	Constante de oxidação de CO
k_5	Constante de Formação de OH
k_{-5}	Constante de Redução do OH
k_6	Constante de Hidrogenação do CO
K_H	Constante de Dessorção de H ₂
K_{CO}	Constante de Dessorção de CO
R	Constante dos Gases Ideais
F	Constante de Faraday
T	Temperatura Absoluta
V	Volume do compartimento anódico
A	Área do Ânodo
C_{dl}	Valor da “pseudo-capacitância do eletrodo”
q	Carga associada a uma monocamada superficial
δ_{atom}	Densidade de átomos na superfície
γ	Fator de rugosidade
α	Coeficiente de transferência
v_0	Fluxo de gás
$P(H_2)$	Pressão parcial de H ₂
x_{CO}	Fração molar de CO em H ₂
θ_{Pt}	Grau de recobrimento de superfície livre
θ_H	Grau de recobrimento por Hidrogênio
θ_{CO}	Grau de recobrimento por CO
θ_{OH}	Grau de recobrimento por OH
a	Inclinação da curva sigmóide
$tp1$ e $tp2$	Tempo de inserção e remoção de CO, respectivamente

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema das reações eletroquímicas que ocorrem na oxidação do hidrogênio na presença de CO. A linha tracejada preta descreve a ROH com o processo de adsorção do CO. No ramo da linha vermelha está mostrado o processo de oxidação do CO pelo mecanismo bifuncional e no ramo delimitado pela linha azul está descrito o processo de tolerância devido ao efeito eletrônico.	20
Figura 4.1	Difratogramas dos materiais de PtRu/C sintetizados pelo MAF em diversas condições reacionais. A) pH 14 e atmosfera de ar (O ₂), H ₂ e CO. B) pH 12,5 e atmosfera de O ₂ , H ₂ e CO.	46
Figura 4.2	Difratogramas de raios-X para os materiais de Pt/C obtidos sob diversas condições de síntese.	48
Figura 4.3	Difratogramas de raios-X para os materiais de Ru/C obtidos sob atmosferas de síntese distintas.	50
Figura 4.4	Difratogramas de raios-X para os materiais de Pt/C, Ru/C, PtRu/C sintetizados em pH 14 e sob atmosfera de H ₂ . Também está mostrado o difratograma do material de PtRu/C tratado termicamente em H ₂ a 550 °C por 1 hora.	50
Figura 4.5	Curvas de sobrepotencial (A) e curvas de produção de CO ₂ (B) dos eletrocatalisadores de PtRu/C sintetizados em pH 14 sob atmosferas de ar, H ₂ e CO. Condições experimentais: T _{célula} = 85 °C, P(H ₂) = 1,0 bar e UR = 100%.	52
Figura 4.6	Curvas de sobrepotencial (A) e curvas de produção de CO ₂ (B) dos eletrocatalisadores de PtRu/C sintetizados em pH 12,5 sob atmosferas de ar, H ₂ e CO. Condições experimentais: T _{célula} = 85 °C, P(H ₂) = 1,0 bar e UR = 100%.	52
Figura 4.7	Curvas de sobrepotencial dos eletrocatalisadores de Pt/C sintetizados em pH 2 e 14 sob atmosferas de ar e H ₂ . Condições experimentais: T _{célula} = 85 °C, P(H ₂) = 1,0 bar e UR = 100%.	53
Figura 4.8	Curvas de sobrepotencial normalizadas pela área específica (A) e curvas de produção de CO ₂ (B) dos eletrocatalisadores de Pt/C sintetizados em pH 2 e 14 sob atmosferas de ar e H ₂ . Condições experimentais: T _{célula} = 85 °C, P(H ₂) = 1,0 bar e UR = 100%.	54
Figura 4.9	Curvas de sobrepotencial por H ₂ e H ₂ /CO (A) e curvas de produção de CO ₂ (B) dos eletrocatalisadores de Ru/C sintetizados sob atmosferas de ar e H ₂ . Condições experimentais: T _{célula} = 85 °C, P(H ₂) = 1,0 bar e UR = 100%.	56
Figura 4.10	Curvas de sobrepotencial (A) e curvas de produção de CO ₂ (B) dos eletrocatalisadores de Pt/C, Ru/C, Pt/C+Ru/C <i>half</i> e <i>dot</i> , PtRu/C e PtRu/C tratado termicamente. Todos os materiais foram sintetizados em meio alcalino e sob atmosfera H ₂ . Condições experimentais: T _{célula} = 85 °C, P(H ₂) = 1,0 bar e UR = 100%. O material de Ru/C foi normalizado por sua área respectiva.	58

Figura 4.11	Resposta de corrente iônica dos experimentos de MS <i>on-line</i> durante o processo de troca de gás (H_2 com e sem CO). Foram monitorados os íons correspondentes às moléculas ionizadas de CO, CO_2 e CH_4 na forma de CH_3^+ . Resultados dos catalisadores de PtRu/C não tratado termicamente (A), Ru/C (B), e misturas Pt/C + Ru/C <i>dot</i> (C) e <i>half</i> (D). $T_{célula} = 85\text{ }^\circ\text{C}$, $P(H_2) = 1,0\text{ bar}$ e UR = 100%.	61
Figura 4.12	Respostas de sobrepotencial e do monitoramento via MS <i>on-line</i> das espécies de CO_2 e CH_4 durante a dinâmica de oscilação do eletrodo Pt/C + Ru/C <i>half</i> . $T_{célula} = 85\text{ }^\circ\text{C}$, $P(H_2) = 1,0\text{ bar}$, $x_{CO} = 100\text{ ppm}$ e UR = 100% e $j = 0,20\text{ A cm}^{-2}$.	63
Figura 4.13	Respostas de sobrepotencial e do monitoramento via MS <i>on-line</i> das espécies de CO_2 e CH_4 durante a dinâmica de oscilação do eletrodo Pt/C + Ru/C <i>dot</i> . $T_{célula} = 85\text{ }^\circ\text{C}$, $P(H_2) = 1,0\text{ bar}$, $x_{CO} = 100\text{ ppm}$ e UR = 100% e $j = 0,22\text{ A cm}^{-2}$.	63
Figura 4.14	Perfil de corrente contra potencial para mecanismo ER. A) curva de <i>stripping</i> com recobrimento inicial de 0,70; B) perfil linear do potencial de pico com a velocidade de varredura. $\alpha = 0,5$; $k_4 = 2,1 \times 10^{-9}\text{ A cm}^{-2}$; $\theta_{CO}^0 = 0,7$.	67
Figura 4.15	Perfil de corrente contra potencial para mecanismo ER. A) curva de <i>stripping</i> para diversos valores da constante de oxidação; B) perfil linear do potencial de pico com logaritmo da constante de oxidação. $\alpha = 0,5$; $\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$; $\theta_{CO}^0 = 0,70$.	67
Figura 4.16	Curvas de stripping para diversos graus de recobrimento inicial por CO considerando o mecanismo ER. $\alpha = 0,5$; $\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$; $k_4 = 2,1 \times 10^{-9}\text{ A cm}^{-2}$.	68
Figura 4.17	Curvas de corrente de oxidação de CO contra potencial para diversas velocidades de varredura (A); perfil do potencial de pico com a velocidade de varredura (B). $\alpha = 0,5$; $\theta_{CO}^0 = 0,70$; $T = 298\text{ K}$; $k_4 = 4,2 \times 10^{-9}\text{ A cm}^{-2}$, $k_5 = 4,2 \times 10^{-9}\text{ A cm}^{-2}\text{ atm}^{-1}$, $k_{-5} = 4,2 \times 10^2\text{ A cm}^{-2}$.	69
Figura 4.18	Curvas de corrente total, oxidação de CO e formação de OH contra potencial para diversos valores da constante de dissociação oxidativa da água em dois recobrimentos por CO distintos. $\alpha = 0,5$; $T = 298\text{ K}$; $k_4 = 4,2 \times 10^{-9}\text{ A cm}^{-2}$, $k_{-5} = 4,2 \times 10^2\text{ A cm}^{-2}$; $\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$. Também são mostradas as respostas de corrente na ausência de CO.	70
Figura 4.19	Curvas de corrente total, oxidação de CO e formação de OH contra potencial para diversos valores da constante de oxidação do CO em dois recobrimentos por CO distintos. $\alpha = 0,5$; $T = 298\text{ K}$; $k_5 = 4,2 \times 10^{-9}\text{ A cm}^{-2}\text{ atm}^{-1}$, $k_{-5} = 4,2 \times 10^2\text{ A cm}^{-2}$; $\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$. Também são mostradas as respostas de corrente na ausência de CO.	71
Figura 4.20	Experimentos de voltametria cíclica e de <i>stripping</i> de CO para os materiais de Pd/C, Pt/C e Ru/C. O eixo de densidade de corrente foi normalizado pela corrente de pico para melhor comparar os diversos perfis de oxidação de CO. As curvas em preto são as respostas de voltametria cíclica na ausência de CO adsorvido, sendo as demais na presença de CO adsorvido. $\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$ e temperatura ambiente.	72

- Figura 4.21 Simulação do experimento de troca de gás sobre a produção de metano para diversos valores das constantes cinéticas envolvidas. A) Curvas simuladas variando a constante da etapa de hidrogenação, k_6 . B) Curvas simuladas variando a constante de velocidade de adsorção do CO, k_3 . As figuras C e D mostram a variação das constantes de adsorção de hidrogênio e CO, respectivamente, e o efeito sobre a produção de metano. As constantes fixas envolvidas são: $k_1 = 90 \text{ A cm}^{-2}$; $k_2 = 90 \text{ A cm}^{-2}$; $k_3 = 0,25 \text{ A cm}^{-2}$; $K_H = 3,0 \text{ atm}$; $K_{CO} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ atm}$; $v_0 = 250 \text{ mL min}^{-1}$; $V = 3,0 \times 10^{-4} \text{ L}$; $T = 358,15$; $\alpha = 0,5$; $q = 55,44 \text{ mC cm}^{-2}$; $C_{dl} = 0,1 \text{ A cm}^{-2}$ (exceto quando indicadas na legenda). 76
- Figura 4.22 Resposta de corrente iônica dos experimentos de MS *on-line* e potencial da célula durante o processo de troca de gás (H_2 com e sem CO) em diversas densidades de corrente. Foram monitorados os íons correspondentes às moléculas ionizadas de CO, CO_2 e CH_4 na forma de CH_3^+ . Experimento do catalisador de Ru/C em circuito aberto (A), $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ (B), $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ (C) e $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$ (D). $T_{\text{célula}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 1,0 \text{ bar}$, $x_{\text{CO}} = 100 \text{ ppm}$ e UR = 100%. 78
- Figura 4.23 Simulação do experimento de troca de gás sobre a produção de metano para diversas densidades de corrente. As curvas A, B e C mostram a simulação do experimento em circuito aberto, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente, desconsiderando a modulação do sobrepotencial. Já as curvas D, E e F mostram os resultados das simulações assumindo um decaimento com o sobrepotencial da constante cinética da reação de hidrogenação. As constantes utilizadas estão mostradas na Tabela 4.5. $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$. 79
- Figura 4.24 Transiente de CH_4 obtidos da simulação do experimento de troca de gás para diversas densidades de corrente. A) constante cinética sem dependência com o sobrepotencial e B) constante de hidrogenação dependente com o sobrepotencial. As constantes utilizadas estão mostradas na Tabela 4.5. 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Padrões de Difração JCPDS da Estrutura <i>cfc</i> da Pt e <i>hc</i> do Ru.	45
Tabela 4.2	Resultados das análises de EDX e parâmetros estruturais obtidos por DRX para os materiais de PtRu/C.	47
Tabela 4.3	Resultados das análises de EDX e parâmetros estruturais obtidos por DRX para os materiais de Pt/C.	48
Tabela 4.4	Parâmetros estruturais obtidos por DRX para os materiais de Ru/C e PtRu/C tratado termicamente sob atmosfera de H ₂ a 550°C por 1 hora.	51
Tabela 4.5	Parâmetros utilizados nas simulações dos experimentos de troca de gás com variação da densidade de corrente.	80

Resumo

Neste trabalho são apresentados resultados de estudos dos efeitos do pH e da atmosfera de síntese de eletrocatalisadores de Pt/C, Ru/C e PtRu/C sobre suas propriedades catalíticas frente à reação de oxidação de hidrogênio (ROH) na presença de CO. Também são comparados os desempenhos destes materiais em configurações eletródicas de misturas físicas de Pt/C + Ru/C, com o intuito de caracterizar o papel de cada catalisador sobre o mecanismo de tolerância ao CO, sobre fenômenos de oscilação do potencial anódico e sobre a produção transiente de metano, particularmente nos materiais de Ru/C. Em conjunto com os resultados experimentais, foram realizadas simulações cinéticas das respostas experimentais de voltametria de *stripping* de CO e dos experimentos de troca de gás, de forma a entender os processos de oxidação do CO e sua redução a metano, bem como dos efeitos sobre a eletrocatalise da ROH. Pode-se observar claramente elevada tolerância ao CO no sistema eletrocatalítico Pt-Ru/C, destacando-se a maior atividade dos materiais de PtRu/C e Ru/C sintetizados sob atmosfera redutora (H_2), assim como a influência dos parâmetros de pH e atmosfera de síntese sobre o desempenho dos materiais de Pt/C. Através dos eletrodos constituídos por misturas físicas de Pt/C + Ru/C, foi possível discutir os efeitos do Ru sobre a atividade catalítica da Pt, verificando-se que a influência do efeito eletrônico é clara sobre os processos de adsorção/dessorção do CO adsorvido na Pt. Os resultados das simulações cinéticas ajudaram a entender os processos de oxidação do CO, identificando-se que em materiais de Pt/C o mecanismo aceito atualmente necessita de revisão em relação às espécies ativas desta reação. As simulações dos experimentos de troca de gás com produção de metano correspondem bem aos resultados experimentais, destacando-se que a influência das variáveis eletroquímicas se dá de forma direta sobre a etapa de hidrogenação do CO.

Abstract

This work shows results of studies regarding the effects of pH and atmosphere of the synthesis on the electrocatalytic properties of Pt/C, Ru/C and PtRu/C materials for the hydrogen oxidation reaction (HOR) in the presence of CO. The performance of these materials were compared for distinct eletroodic configurations of Pt/C + Ru/C physical mixtures, to characterize the role of each catalyst on the CO tolerance mechanisms, the phenomena of anodic potential oscillations, and the transient methane production, particularly for Ru/C. Comparisons of kinetic simulation data with experimental results were carried out for CO stripping voltammetry and gas-exchange results, in order to discuss the CO oxidation and reduction processes, as well as the mechanisms of the HOR electrocatalysis. The CO tolerance effects were clearly observed for all Pt/C-Ru/C electrocatalytic systems, with the PtRu/C and Ru/C materials synthesized under reductive atmosphere (H_2) showing the highest activity and the performance of the Pt/C materials shows large dependence on the pH and the synthesis atmosphere. For the electrodes with Pt/C + Ru/C physical mixtures the CO tolerance properties was discussed in terms of the effect of Ru on the electronic properties of Pt, which affects the CO adsorption/desorption process in the Pt sites. The results of the kinetic simulations were useful to understand the CO oxidation processes and to show that the accepted mechanism for the Pt/C material needs some revision regarding the nature of the active species participating in the reaction. The results of the simulations of the gas exchange responses for methane production agree well with the experiments, also evidencing that the effects of the electrochemical variables occurs directly over the CO hydrogenation step.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, ____/____/____

Pietro Papa Lopes

Capítulo I - Introdução

A preocupação com o meio ambiente, os efeitos climáticos devido ao aquecimento global, o excesso de poluição nos grandes centros urbanos e a alta dependência da sociedade moderna às fontes de combustíveis fósseis têm levado cientistas do mundo a procurarem por fontes de energia limpa e que utilizem combustíveis renováveis ¹. Em conjunto com sistemas conversores de energia solar, eólica e de reações nucleares em energia elétrica, as células a combustível tem ganhado bastante destaque. As células a combustível utilizam a energia química armazenada no combustível e em um oxidante transformando-a em energia elétrica e calor através de reações eletroquímicas. Sua vantagem frente a pilhas e baterias é a contínua geração de eletricidade enquanto os eletrodos forem alimentados pelos reagentes (combustível e oxidante). No entanto, o grande destaque destes sistemas é a baixa emissão de poluentes, eficiência superior à de motores de combustão e a produção de água quando é utilizado hidrogênio como combustível ².

1.1 Tipos de Célula

Para os diferentes tipos de utilização e necessidades de plantas energéticas estacionárias, portáteis e móveis, foram desenvolvidos tipos diferentes de células. Dentre os diversos tipos destacam-se as: Células de Ácido Fosfórico, Alcalinas, Carbonato Fundido, Óxido Sólido e de Eletrólito Polimérico de troca protônica ^{3,4}. As diferenças entre os diversos tipos são relacionadas aos diferentes tipos de eletrólitos empregados e à faixa de temperatura de operação do sistema, sendo a nomenclatura vinculada ao tipo de eletrólito utilizado. Dentre os diversos tipos de células citadas acima, as células de eletrólito polimérico possuem um interesse especial, conforme comentado abaixo.

1.2 Células de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC)

A aplicação das PEMFCs (do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) como fonte primária de energia em residências, veículos elétricos e híbridos, computadores portáteis, telefones celulares etc., tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Os progressos no desenvolvimento destes sistemas têm sido impulsionados devido à combinação de avanços significativos de natureza técnica e à implantação de projetos demonstrativos de veículos (utilitários ou de passeio) baseados nesse tipo de tecnologia.

A membrana polimérica utilizada como eletrólito é excelente condutora de íons hidrogênio, sendo confeccionada a partir de cadeias poliméricas cuja estrutura central é um flúor-carbono similar ao Teflon, onde grupos sulfônicos ácidos estão ligados. Os grupos ácidos encontram-se fixos na rede polimérica, porém os prótons destes grupos estão livres para migrar através da membrana.

As vantagens das células do tipo PEM se dão pela ausência de líquidos livres e corrosivos aumentando sua segurança e pela durabilidade dos materiais, além de permitir grandes gradientes de pressão e fácil manufatura. Em contrapartida, a célula que opera à base de eletrólito polimérico apresenta algumas desvantagens quando comparada àquelas que operam em temperaturas mais elevadas. Os custos superiores relacionados à membrana e os materiais catalíticos, a necessidade de gerenciamento de água para uma operação eficiente e a contaminação do catalisador anódico por CO devido à baixa temperatura de operação, demonstram os desafios tecnológicos a serem superados.

Dentre os principais combustíveis utilizados no ânodo das células, o hidrogênio apresenta maior densidade de potência e menor sobrepotencial anódico frente aos álcoois leves ⁵⁻⁷, sendo este o combustível ideal para esta célula a combustível. As reações eletroquímicas que ocorrem no ânodo e no cátodo são bem estabelecidas na literatura ⁸, sendo descritas como:

Como as temperaturas de operação são da ordem de 85 °C, a água é produzida na forma líquida. A formação de água como produto de uma célula que opera com H_2/O_2 e H_2/ar é um forte atrativo para a futura utilização deste tipo de tecnologia, pois o produto não causa qualquer impacto ambiental.

1.3 A Problemática das PEMFC

Grandes avanços foram obtidos com a utilização de catalisadores nanoparticulados suportados em carbono de alta área superficial e o desenvolvimento da membrana condutora de prótons (Nafion[®]), sendo atingido densidades de potência superiores a 1 W cm^{-2} . Porém, problemas relacionados ao manejo de água na célula tornam o progresso mais lento, já que as membranas podem secar depois de períodos relativamente longos de operação, comprometendo o transporte protônico do ânodo para o cátodo e levando a baixos rendimentos durante o funcionamento destes sistemas ⁹.

Outra questão chave no desempenho das células é a lenta cinética da reação de redução de oxigênio que tem levado a uma grande concentração de pesquisas para o desenvolvimento de eletrocatalisadores catódicos mais eficientes, de forma a minimizar o uso de platina ¹⁰. No momento os trabalhos concentram-se no desenvolvimento de ligas ou compósitos de platina com vários metais diferentes, entre os quais citam-se o Ni, Cr, V, Co, etc ¹⁰, os quais tem-se apresentado promissores tanto no que se refere à atividade eletroquímica quanto à estabilidade química.

A presença de venenos catalíticos provenientes do processo de obtenção do hidrogênio via reforma de hidrocarbonetos inibe a ação eletrocatalítica da platina em sistemas PEMFC. O método mais usual na geração de hidrogênio molecular é através do processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos de baixo peso molecular e/ou álcoois ^{11,12}, onde traços de monóxido de carbono (100 a 2000 ppm) produzido são suficientes para a drástica redução da atividade catalítica do ânodo ^{1,13}. Este fato se deve ao catalisador anódico ser à base de Pt que, apesar de apresentar excelente propriedade catalítica para a reação de oxidação de hidrogênio (ROH), tem seus sítios ativos bloqueados pelo CO de modo quase irreversível, fazendo com que a ROH só ocorra nos sítios superficiais livres.

1.4 Envenenamento por Monóxido de Carbono (CO)

Como comentado acima os sistemas que utilizam hidrogênio, proveniente de reformadores de álcoois ou de outros combustíveis, contêm quantidades de monóxido de carbono que afetam drasticamente o rendimento da célula, sendo que perdas consideráveis de atividade ocorrem mesmo com concentrações da ordem de 10 ppm de CO ¹⁴. A utilização de reatores PrOx ¹⁵ (do inglês, *Preferential Oxidation*) diminui os níveis de CO próximo a 100 ppm, no entanto, encarece o custo final do combustível ¹⁴.

Estudos em platina lisa policristalina indicam que o envenenamento por CO ocorre devido a sua forte adsorção na superfície do catalisador, impedindo a adsorção de hidrogênio. Sob estas condições, as correntes de oxidação de hidrogênio só ocorrem nas vacâncias da monocamada de CO. A adsorção do CO em platina ocorre por duas formas preferenciais ^{13,16}, sendo o CO adsorvido na forma linear (reação 1.1), através de uma ligação σ e π (π sendo uma ligação de retro-doação), e na forma *bridge* (reação 1.2), em que dois sítios de platina são necessários para adsorver uma molécula de CO. A forma de adsorção na Pt depende da cobertura superficial total e do potencial aplicado, sendo o CO linear a espécie dominante a altos potenciais de eletrodo e altos recobrimentos de CO ¹³.

A utilização de ligas binárias ^{1,17-25} e ternárias ^{11,26} à base de Pt são propostas de materiais que apresentam maior tolerância ao CO, sendo que esta se dá através de uma rota de oxidação do CO a potenciais inferiores à Pt pura ou através de efeitos sobre a adsorção/dessorção. Outra proposta de tolerância ao CO é a utilização de filtros contendo Ru e Mo incorporados aos eletrodos de difusão de gás (EDG), que através da reação de Troca Gás-Água (do inglês *Water Gas-Shift*, WGS) diminuem a pressão parcial do CO pela sua oxidação direta com água ^{22,27,28}.

Tanto a utilização de ligas à base de Pt quanto a utilização de filtros nos EDGs se apresentam como métodos eficazes e experimentalmente simples para a redução do sobrepotencial anódico. Apesar de Santiago *et al.* terem utilizado filtros à

base de Mo e conseguido perdas por sobrepotencial da ordem de apenas 100 mV a 1 A cm^{-2} quando o CO está presente no fluxo de hidrogênio^{22,28}, a presença de 25% de CO₂ existente nos combustíveis de reforma pode causar um sobrepotencial anódico mais elevado devido à reversibilidade da reação de WGS:

Dessa forma, os eletrocatalisadores binários e/ou ternários formados à base de Pt são aqueles que se mostram os mais promissores quanto à tolerância ao CO.

1.5 Mecanismos de Tolerância ao CO em Eletrocatalisadores Bimetálicos

Têm sido propostos diversos materiais baseados em Pt, tolerantes ao CO, sendo estes principalmente ligas binárias e ternárias de Pt com Sn, Ru, Pd, Os, Mo, W, Fe e Au^{1,7,11,18,19,22-26,29}. Ligas de PtRu são as mais estudadas tanto para incrementar a tolerância ao CO quanto para promover com mais eficiência a eletrooxidação direta de metanol e etanol^{17,18,30-34}. Devido ao bloqueio dos sítios ativos da ROH pela adsorção de CO, a atividade do catalisador só será recuperada pela eliminação do CO superficial. Neste sentido, processos que aumentem a taxa de dessorção diminuindo a energia de adsorção e/ou oxidem o CO em potenciais inferiores aos observados à Pt pura serão favoráveis ao aumento das vacâncias superficiais para a ROH. As duas propostas para explicar a tolerância ao CO do material de PtRu são: o mecanismo bifuncional^{29,35,36} e o efeito eletrônico³⁷⁻³⁹. Na Figura 1.1 estão esquematizados os princípios destes dois mecanismos e sua ação sobre a ROH.

O mecanismo bifuncional se dá pela eliminação do CO adsorvido através de sua oxidação à CO₂, que ocorre por uma reação do tipo Langmuir-Hinshelwood com espécies óxi-hidróxi formadas na superfície do eletrodo^{29,35,36}. Para eletrocatalisadores de Pt a reação que forma as espécies oxigenadas só acontece em potenciais superiores a 0,7 V vs. ERH à temperatura ambiente^{25,30}, sendo observado no Ru potenciais de oxidação em torno de 0,5 V^{31,34}. Isto se dá pela formação das espécies óxi-hidróxi em potenciais inferiores à Pt. Dessa forma, na liga PtRu o CO adsorvido sobre a Pt será oxidado pelas espécies oxigenadas presentes sobre o Ru (reação 1.4).

Já o efeito eletrônico afeta o processo de adsorção do CO sobre os sítios de Pt. Norskov e colaboradores³⁷⁻³⁹ observaram por cálculos quânticos utilizando Teoria do Funcional da Densidade uma diminuição da energia de adsorção do CO e do hidrogênio sobre os sítios de Pt quando átomos de Ru eram adicionados na liga. Esta menor energia de adsorção refletiria em um menor grau de recobrimento superficial por CO, deixando mais sítios disponíveis à ROH^{30,40}. Experimentos de Absorção de Raios-X mostram que a presença de Ru aumenta as vacâncias da banda 5d da Pt⁴¹⁻⁴³, diminuindo o grau de retro-doação da ligação Pt-CO, fator responsável pela forte adsorção observada^{44,45}. Existem ainda pesquisadores que acreditam que o enfraquecimento da ligação Pt-CO favorece a oxidação à CO₂, aumentando a cinética da etapa de recombinação do CO com as espécies oxigenadas formadas^{46,47}.

Figura 1.1 – Esquema das reações eletroquímicas que ocorrem na oxidação do hidrogênio na presença de CO. A linha tracejada preta descreve a ROH com o processo de adsorção do CO. No ramo da linha vermelha está mostrado o processo de oxidação do CO pelo mecanismo bifuncional e no ramo delimitado pela linha azul está descrito o processo de tolerância devido ao efeito eletrônico.

Estes dois fatores que aumentam a tolerância têm como objetivo disponibilizar mais sítios ativos à ROH, embora ocorram em regiões distintas de sobrepotencial (densidade de corrente). Como mostrado na Figura 1.1, a etapa de adsorção do hidrogênio é parcialmente bloqueada pela adsorção de CO. Lee *et al.* observaram nas curvas de polarização em estado estacionário uma “corrente limite” (j_L) e correlacionaram-na com o grau de sítios superficiais livres³⁰. Em densidades de corrente superiores a j_L , a etapa de adsorção do hidrogênio não consegue suprir o recobrimento necessário para manter a taxa de oxidação. Dessa forma o sobrepotencial irá se elevar até que o processo de oxidação do CO passa a ser ativo (ramo em vermelho na Figura 1.1). O efeito eletrônico mostrado no ramo azul age de modo a deslocar este valor de j_L para valores superiores, refletindo o aumento na área livre de recobrimento por CO. Assim, o sobrepotencial irá aumentar apenas em densidades de corrente mais elevadas aumentando o desempenho do ânodo.

Em conjunto com experimentos que demonstram a existência de vários mecanismos de tolerância, estudos teóricos de simulação das etapas cinéticas oferecem uma metodologia de estudo que ajuda a entender os processos cinéticos existentes nos ânodos das células a combustível. He *et al.* propuseram, em materiais contendo Ru, que o processo de tolerância se dá pela formação de espécies COH_x ¹¹ que se desorvem da superfície mais prontamente que o CO. No entanto, Camara *et al.*⁴⁰ mostraram através da simulação das curvas do sobrepotencial causado pela presença de CO e utilizando modelamento da cinética eletrodica, que as etapas que envolvem espécies adsorvidas do tipo COH_x e COOH não correspondem à realidade em catalisadores de Pt/C. A presença de espécies de CO bicoordenado fornece a solução que permite melhor ajuste com as curvas experimentais. Assim, as curvas teóricas geradas para catalisadores de PtRu/C indicam que espécies como COH_x possuem pouca representatividade no mecanismo de tolerância ao CO.

Maillard *et al.*⁴⁸ também fizeram uso de simulação para propor um modelo para descrever os efeitos de difusão superficial sobre a oxidação do CO em nanopartículas de Pt/C. Norskov e colaboradores³⁷⁻³⁹ utilizaram cálculos mecânico-quânticos para entender os efeitos da presença do Ru na Pt e as consequências sobre a eletrocatalise da ROH na presença de CO. Até mesmo as respostas de dinâmica oscilatória observadas em ânodos de PtRu/C foram melhor compreendidos com a ajuda de simulações cinéticas das condições experimentais⁴⁹⁻⁵¹. Neste

sentido, a comparação entre os resultados experimentais e os da modelagem cinética dos processos aceitos para os fenômenos demonstra a potencialidade desta ferramenta no entendimento da dinâmica eletroquímica das reações de oxidação de hidrogênio e CO.

1.6 Métodos de Síntese e os Efeitos Sobre Eletrocatalise

No esforço de aumentar a tolerância ao CO, o papel dos métodos de preparação das nanopartículas eletrocatalíticas se mostra fundamental pela forte dependência da atividade catalítica com a metodologia de síntese reportados na literatura ⁵²⁻⁵⁶. Watanabe *et al.*⁵² propuseram a síntese de eletrocatalisadores de PtRu a partir da redução do ácido hexacloroplatínico a um complexo de Pt com um intermediário solúvel, seguido da conversão deste complexo a PtO₂ via adição de peróxido de hidrogênio. Após a formação do dióxido de platina é adicionado o precursor de Ru (RuCl₃) na quantidade apropriada à obtenção da composição da liga desejada. A esta mistura é adicionado o pó de carbono seguido de borbulhamento de H₂ para a redução das pequenas partículas coloidais formadas ⁵². Uma alteração do método de Watanabe descrita por Radmilovic *et al.*⁵³ consiste em sintetizar os complexos de Pt e Ru, realizando a decomposição oxidativa destes por adição de H₂O₂ concomitante a adição do pó de carbono. Ao término do procedimento inclui-se uma etapa de tratamento térmico em atmosfera de H₂ a 300 °C por 1 hora a fim de reduzir os óxidos presentes.

Outro método utilizando NaBH₄ como redutor também é bastante empregado na síntese de catalisadores binários dispersos ⁵⁷, mostrando-se particularmente útil na preparação de catalisadores de PtCo/C para a reação de redução de oxigênio ^{58,59}. Este método consiste na preparação de uma suspensão do pó de carbono em água na qual são agregadas às quantidades desejadas dos precursores metálicos de Pt e Ru. Prossegue-se com a adição de solução de NaBH₄ 0,04 mol L⁻¹. A suspensão obtida é então deixada em repouso até o aparecimento de um precipitado escuro, que é separado por filtração, lavado e seco a 60 °C por 12 horas. Um método desenvolvido em nosso laboratório ⁵⁶ utiliza uma solução de ácido fórmico 2 mol L⁻¹ como meio redutor dos precursores de Pt e Ru. Primeiramente é formada uma dispersão do pó de carbono com a solução de ácido fórmico, que é mantida em banho-maria a 80 °C até a estabilização térmica. Os precursores são

então adicionados a esta dispersão lentamente, esperando-se cerca de meia hora após o término da adição dos metais para total redução da Pt. A mistura é então filtrada, lavada várias vezes para eliminar o ácido fórmico no catalisador formado e por fim seca em estufa a 100 °C durante duas horas. Existem também métodos propostos que utilizam a redução eletroquímica dos precursores metálicos ⁵⁴.

Como as propriedades dos materiais usualmente dependem dos métodos de preparação, Camara e colaboradores ⁵⁷ estudaram materiais sintetizados pelos métodos acima descritos, quanto à resposta eletroquímica em células unitárias tipo PEMFC, sendo que aquele sintetizado via o método proposto por Watanabe tratado termicamente fornece desempenhos próximos aos catalisadores comerciais da E-Tek. Os catalisadores sintetizados pelo método do ácido fórmico apresentaram estreita distribuição dos tamanhos de partícula, porém a composição de Ru nominal não era atingida, sendo este um dos problemas do método quando aplicado a materiais bimetálicos. Recentemente, foi proposto por dos Santos ⁶⁰, uma variação do método do ácido fórmico, tendo em vista que a espécie responsável pela redução dos metais é o íon formiato. Assim, observou-se que a alcalinização do meio redutor a pH 14 leva a redução efetiva do precursor de Ru, sendo com isto atingida a composição atômica desejada do catalisador de PtRu/C.

1.7 Objetivos e Metodologia de Trabalho

Os objetivos principais deste trabalho são estudar os efeitos das condições de síntese das nanopartículas para os materiais de Pt/C, Ru/C e PtRu/C, comparando as suas respostas eletroquímicas com eletrodos contendo misturas físicas de Pt/C + Ru/C em diferentes montagens do eletrodo. A meta é compreender os efeitos da presença do Ru sobre a Pt e sua influência nos processos que levam a modificação da tolerância ao CO durante a oxidação de hidrogênio.

Para tanto, os materiais foram obtidos em condições distintas de pH do meio redutor e sob diversas atmosferas de síntese. As propriedades físicas dos catalisadores estudados foram correlacionadas com seus desempenhos eletroquímicos frente à ROH na presença de CO. Foram comparadas as respostas de sobrepotencial e da produção de CO₂, monitorada por experimentos de espectrometria de massas *on-line* dos eletrodos contendo os materiais de Pt/C, Ru/C, e PtRu/C nas diferentes configurações eletródicas. Estes dados foram

empregados no entendimento dos processos de tolerância, fundamentais para o projeto de materiais cada vez mais tolerantes.

Em conjunto com os estudos experimentais, foram realizadas simulações cinéticas dos experimentos de voltametria de *stripping* de CO considerando os diferentes tipos de mecanismo para a reação de oxidação do CO (mecanismo Eley-Rideal e Lagmuir-Hinshelwood) e simulações dos experimentos de troca de gás para o entendimento do processo de produção transiente de metano observado para os eletrodos de Ru/C.

Capítulo II - Parte Experimental

Estudos de eletrocatalise em eletrólito líquido fornecem parâmetros para determinar quais materiais são bons candidatos para o uso no ânodo ou no cátodo das células a combustível. No entanto, estes estudos geralmente não são realizados nas mesmas condições de operação de uma célula a combustível real. No presente trabalho, todos os experimentos foram conduzidos em uma célula a combustível unitária operando nas condições reais.

Neste capítulo serão detalhados os procedimentos de montagem dos experimentos na célula unitária, assim como são descritas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização física e nos estudos eletroquímicos.

2.1 Eletrodos de Difusão de Gás

Os eletrodos de difusão de gás (EDGs) são empregados em células a combustível devido à sua grande área superficial e melhor difusão dos gases reagentes às partículas catalisadoras. Os EDGs consistem em um tecido de grafite sobre o qual são depositadas uma camada difusora e uma camada catalítica que efetua conversão de energia química em elétrica. A camada difusora é preparada de tal forma que possua regiões hidrofílicas e hidrofóbicas para melhor difusão dos gases e garantir uma boa umidificação do polímero condutor protônico. A metodologia de preparação da camada difusora utilizada nos experimentos foi desenvolvida em nosso laboratório ^{4,5,61}, sendo que todos os eletrodos utilizados nos estudos experimentais foram preparados pela deposição da camada catalisadora sobre a camada difusora de aproximadamente 5 cm² de área, previamente fornecida pelo laboratório.

2.1.1 *Preparação da Camada Catalisadora do Eletrodo*

A camada catalisadora continha uma carga de $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ de metal dos catalisadores em estudo. As proporções do condutor iônico e pó catalítico foram tomadas respeitando-se este valor para se calcular o valor da massa. Os catalisadores utilizados estão descritos no item 2.2. Como ligante e condutor iônico foi utilizado o Nafion[®] na quantidade de 35,5% em massa sobre o total da camada catalisadora a ser depositado. Este valor foi estabelecido em um trabalho prévio, apresentado na literatura ⁶¹. Calcula-se o volume correspondente a esta massa a partir de uma solução de álcoois alifáticos contendo Nafion[®] a 5,5% em massa e com densidade de $0,920 \text{ g cm}^{-3}$ (Aldrich).

A massa de pó catalítico a ser depositada no eletrodo foi pesada e misturada com a solução de Nafion[®] adicionando-se igual volume de álcool isopropílico, solvente da mistura. A dispersão resultante foi levada ao ultra-som por 15 minutos, seguido da evaporação do solvente por arraste de ar em aspiração numa capela. Paralelamente, o tecido contendo a camada difusora previamente preparada é separado e pesado para que se possa determinar a diferença de massa antes e depois de depositada a camada catalítica, e assim estimar a perda de massa que ocorre no processo. O pó que contém o catalisador disperso é finalmente diluído em álcool isopropílico e depositado no tecido de grafite com a ajuda de um pincel. A viscosidade desta dispersão é controlada pela adição de álcool durante o processo de pintura, até que todo o material seja quantitativamente transferido para a camada difusora. O eletrodo contendo a camada catalítica é colocado em uma estufa a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1h para eliminar qualquer traço de solvente ainda presente.

2.2 Catalisadores Empregados

Neste trabalho foram preparados catalisadores de Pt/C, Ru/C e PtRu/C sintetizados pelo Método do Ácido Fórmico (MAF) ⁵⁶, sob diversas condições de síntese. O procedimento da síntese está discutido no item 2.2.1. Para o material de PtRu/C foi realizado tratamento térmico a $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora em atmosfera de hidrogênio para comparar seus efeitos sobre a eletrocatalise da ROH na presença de CO.

Foram empregadas configurações eletródicas formadas por misturas dos materiais de Pt/C e Ru/C de forma a avaliar os efeitos catalíticos da presença do Ru sobre a Pt. As configurações utilizadas estão mostradas na seção 2.2.2. Em todos os materiais de PtRu foi mantida a proporção atômica Pt:Ru 1:1. O material empregado no cátodo das células a combustível utilizadas no estudo foi Pt/C 20% Metal/C E-Tek ($0,4 \text{ mg cm}^{-2}$), contendo 35,5% de Nafion[®] na camada catalisadora.

2.2.1 Síntese dos Eletrocatalisadores via Método do Ácido Fórmico Modificado.

Na síntese dos eletrocatalisadores utilizou-se o MAF e uma variação do mesmo método, que consiste em alterar o pH da solução de ácido fórmico para valores próximos a 14. Este procedimento de alcalinização faz com que o método reconhecidamente efetivo para a obtenção de nanopartículas de Pt/C ⁵⁶, também seja eficaz na síntese de materiais contendo Ru ⁶⁰.

O método consiste da adição do pó de carbono (suporte de alta área superficial para as partículas catalíticas) em solução de ácido fórmico (J.T. Baker, 88%) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, que serve como meio redutor. Após a estabilização da dispersão, esta é mantida a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em banho-maria, onde o meio é então basificado com KOH 6 mol L^{-1} até pH 14. Após a alcalinização são adicionadas as soluções de ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Johnson Matthey) e tricloreto de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) nas concentrações apropriadas e na taxa de 1 mL min^{-1} . Devido a diferentes metodologias de síntese produzirem materiais com atividades catalíticas distintas ⁵⁷, efetuou-se diversas variações no ambiente de síntese. Na síntese dos eletrocatalisadores de PtRu/C foram empregadas soluções redutoras em pH 14 e 12,5 sob atmosferas controladas de ar, H_2 ou CO. Já para os materiais de Pt/C a solução redutora teve o pH fixado em 2 ou 14, sob atmosfera de ar ou H_2 . Devido à síntese de Ru ser efetiva apenas em meio muito alcalino, o pH do meio reacional foi mantido em 14 sob atmosferas de ar ou H_2 . Após a adição dos metais, a mistura foi filtrada e lavada várias vezes para se retirar o excesso de formiato e seca em estufa por $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante duas horas. Foi sintetizado um material de Pd/C em meio alcalino sob atmosfera de ar empregado na comparação entre as respostas experimentais e as simulações cinéticas da técnica de voltametria de stripping de CO.

2.2.2 Configurações Eletródicas das Misturas Físicas

O conhecimento dos reais efeitos do Ru sobre as propriedades catalíticas da Pt é de fundamental importância para projetar catalisadores mais tolerantes ao CO. Para tanto, uma metodologia que torne possível a mistura dos eletrocatalisadores preservando suas propriedades é desejada para contrastar com os catalisadores na forma de liga. Neste sentido, foram empregadas duas configurações eletródicas de mistura física de Pt/C + Ru/C. A primeira configuração consiste da confecção de dois eletrodos, um com Pt/C e o outro contendo Ru/C, ambos com a metade da área de um eletrodo convencional (aproximadamente $2,5 \text{ cm}^2$). Estas duas metades são unidas no processo de montagem do conjunto membrana – eletrodos, formando um eletrodo de área final de 5 cm^2 contendo os eletrocatalisadores em regiões distintas do ânodo. Esta configuração será denominada Pt/C + Ru/C *half*, simbolizando que duas metades de eletrodos formam o ânodo em estudo. A segunda estratégia empregada foi à mistura física de ambos os componentes antes do processo de deposição sobre a camada difusora. Porém, de modo a evitar contato íntimo que favorecesse a formação de liga, os pós catalíticos foram recobertos com o filme de Nafion[®] antes da etapa de mistura física. Seguindo a mesma rotina descrita na seção 2.1, os materiais foram então misturados e efetuou-se o procedimento de deposição quantitativa sobre uma camada catalisadora convencional. Este eletrodo será denominado Pt/C + Ru/C *dot* devido à mistura homogênea das partículas catalíticas sobre o mesmo eletrodo.

2.3 Membrana Trocadora de Prótons (Nafion[®] 115)

Para o transporte de prótons entre o ânodo e o cátodo foram usadas membranas de Nafion[®] 115 (DuPont, 125 μm de espessura) previamente tratadas com solução a 3% de H_2O_2 a 75-80 °C para retirada de impurezas orgânicas. As membranas foram depois lavadas várias vezes com água destilada a quente para eliminação do excesso de H_2O_2 e em seguida colocadas em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a quente (80 °C) para a retirada de impurezas metálicas. Finalmente as membranas foram lavadas e acondicionadas em recipientes contendo água purificada Milli-Q até o seu uso.

2.4 Montagem do Conjunto Membrana – Eletrodos e Montagem da Célula

Para a obtenção do conjunto Membrana – Eletrodos (MEA, do inglês “*Membrane Electrode Assembly*”) um par de eletrodos (cátodo e ânodo) foi unido, um de cada lado, à membrana e a um par de espaçadores através de prensagem a quente ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1000 kgf cm^{-2}) durante dois minutos. Estes espaçadores têm a função de compensar o excesso de volume no centro do conjunto membrana – eletrodos, evitando vazamentos na célula.

Os MEAs são acondicionados entre duas placas de grafite, cada uma com dois orifícios, permitindo a entrada do gás que alimenta a célula e evacuação do excesso de gás que não reagiu. Os gases reagentes passam através de câmaras de umidificação, onde são aquecidos e saturados com vapor d’água. Em seguida são distribuídos uniformemente pelo eletrodo através de canais em forma de serpentina presentes entre os dois orifícios de entrada e saída nas placas de grafite. As placas contêm ainda orifícios para acomodação de um termopar e um conjunto de resistências que permitem o controle da temperatura. O sistema é finalmente compactado por placas de alumínio que, uma vez parafusadas, facilitam o manuseio da célula e servem como coletores de corrente. A célula já montada é monitorada por uma estação de trabalho que permite o controle de temperatura das câmaras de umidificação, pressão e fluxo dos gases reagentes, além de conexões elétricas para controle de potencial.

2.5 Curvas de Polarização em Estado Estacionário

As curvas de polarização foram obtidas com uma célula unitária de 5 cm^2 de área geométrica. H_2 puro e H_2 contendo 100 ppm de CO foram os gases utilizados no ânodo e O_2 puro foi usado no cátodo. Em todas as curvas obtidas, a temperatura da célula foi mantida a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ e as temperaturas das câmaras de umidificação do H_2 e O_2 foram mantidas em 100 e $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. As pressões dos gases nos compartimentos anódico e catódico foram mantidas em 2,0 e 1,7 atm, respectivamente, fixando as pressões parciais de hidrogênio e oxigênio em 1,0 atm. As curvas de polarização com H_2 puro foram levantadas após um período de condicionamento de 2 horas no potencial fixo de 0,7 V. Para as curvas com $\text{H}_2/100\text{ ppm CO}$, o potencial fixado foi de 0,8 V observando o tempo de 2 horas.

As curvas foram obtidas galvanostaticamente, sendo que cada ponto foi anotado depois que o potencial atingiu o valor estacionário. As medidas foram realizadas com o auxílio de um Electronic Load HP – 6050A.

2.6 Curvas de Sobrepotencial

Sendo a dependência do potencial da célula com a densidade de corrente expressa pela equação 1, tem-se que quando o ânodo é alimentado com H₂ puro ou com H₂/100 ppm de CO e assumindo os parâmetros do cátodo e da membrana fixos, a subtração ponto-a-ponto das duas curvas de polarização fornece as perdas de potencial devido à contaminação do ânodo. Como o sobrepotencial do H₂ puro é próximo à zero até densidades de corrente próximas de 3 A cm⁻² ⁶², a subtração das curvas de polarização representa somente o sobrepotencial devido à presença de CO (equação 2). No entanto este procedimento só é válido para catalisadores contendo Pt, sendo que para os ânodos contendo Ru/C um procedimento similar foi empregado para a obtenção da curva de sobrepotencial da ROH. Neste caso utilizaram-se as respostas de potencial com o ânodo contendo Pt e alimentado com hidrogênio puro como referência e efetuando o cálculo de subtração ponto-a-ponto das respostas do ânodo de Ru/C.

$$E = E^0 - \eta_{an} + \eta_{cat} - R_i j \quad [\text{Eq.1}]$$

$$\eta_{H_2/CO} = E_{H_2} - E_{H_2/CO} \quad \text{para} \quad \eta_{H_2} \cong 0 \quad [\text{Eq.2}]$$

2.7 Espectrometria de Massas *on-line*

Os experimentos *on line* de Espectrometria de Massas (MS) foram realizados em conjunto com o levantamento das curvas de polarização em estado estacionário, com o espectrômetro de massas acoplado na saída dos gases do compartimento anódico da célula unitária. As medidas foram realizadas em modo potenciostático fixando o potencial da célula desde o potencial de circuito aberto até 100 mV com passos de 100 mV. O tempo de cada passo foi de aproximadamente 5 minutos para a estabilização do sinal do espectrômetro. As razões massa/carga medidas foram as de 28 (CO), 44(CO₂), 40(Ar) e 15(CH₄) para o monitoramento do consumo de CO,

produção de CO₂ e metano além do acompanhamento da linha de base durante o experimento, já que nenhuma alteração a respeito da produção ou consumo de argônio é esperado. As medidas foram efetuadas em um espectrômetro de massas OmniStar (GSD 301Pfeiffer Vacuum, Prisma QMS 200) com energia de ionização em 70 eV e corrente de emissão de 100 mA. A detecção dos íons foi efetuada por meio de uma multiplicadora de elétrons (voltagem comum = 1000 V) presente no equipamento.

A corrente da razão m/z 44 no experimento foi normalizada de modo a comparar a resposta obtida *via* os experimentos de MS *on line* para os diferentes materiais em estudo. O procedimento de normalização foi efetuado pela subtração da corrente medida (I_{44}) durante o experimento do valor de corrente quando o ânodo está sendo alimentado com H₂ puro (I_{44}^0) e dividindo esta diferença por I_{44}^0 . A corrente normalizada é uma grandeza adimensional correlacionada com a pressão do gás que entra no equipamento. Sendo a corrente medida no espectrômetro proporcional à quantidade de amostra que entra no espectrômetro, ela será proporcional à pressão do gás, como mostrada na equação 3. Rearranjando a equação 3 obtêm-se uma correlação entre a corrente normalizada e a pressão do gás que entra no espectrômetro (equação 4). Desta forma, a normalização da corrente fornece um parâmetro proporcional à pressão parcial do gás analisado, sendo este produzido ou consumido pelas reações químicas que ocorrem no ânodo. Esta corrente normalizada também permite a comparação entre os diversos eletrodos empregados neste trabalho.

$$I_{44} = I_{44}^0(1 + kP_{CO_2}) \quad [\text{Eq.3}]$$

$$\frac{I_{44} - I_{44}^0}{I_{44}^0} = kP_{CO_2} \quad [\text{Eq.4}]$$

2.8 Voltametria Cíclica e Voltametria de Varredura Linear de *Stripping* de CO

As voltametrias cíclicas foram realizadas a 10 mV s⁻¹ à temperatura ambiente. Antes da obtenção dos voltamogramas, os sistemas foram desaerados com argônio por 15 minutos. Os pares ânodo-cátodo foram alimentados com argônio-H₂, respectivamente. Os sistemas foram ciclados até que o perfil voltamétrico se

mostrasse reprodutível. Os experimentos foram conduzidos por um potenciostato/galvanostato da Solartron, modelo 1256.

As curvas de stripping de CO foram obtidas para obter os perfis de oxidação da monocamada de CO nos eletrodos de Pt/C, Pd/C e Ru/C. Estes resultados são de grande valia na discussão das simulações cinéticas desta técnica experimental. Após a realização das voltametrias, passou-se durante 5 minutos CO puro no eletrodo de trabalho (ânodo da célula), sendo o potencial do eletrodo fixado em 0,1 V. A passagem de CO pela célula é feita para a adsorção do mesmo no eletrodo, sendo 5 minutos o tempo necessário para garantir que toda a superfície do catalisador esteja recoberta com CO. Depois, foi borbuhlado argônio para eliminar traços de CO não adsorvidos no eletrodo, durante 30 minutos. Foi realizada uma voltametria a 10 mV s^{-1} logo em seguida para se obter o perfil da oxidação do CO adsorvido.

2.9 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, EDX é muito utilizada na determinação da composição atômica dos elementos constituintes em um dado material. Neste trabalho, a técnica de EDX foi utilizada para a obtenção da proporção Metal/C e Pt:Ru nos materiais sintetizados. Para a determinação da composição atômica das ligas, fez-se uso de um espectrômetro Zeiss-Leica/440 com detector de SiLi. As amostras consistiam de pastilhas de 1,6 cm de diâmetro, contendo cerca de 30 mg de catalisador. Estas amostras foram investigadas em três pontos, sendo que os resultados apresentados representam uma média dos valores obtidos. É importante destacar que a resolução espacial do equipamento está limitada a micrometros, sendo os resultados de EDX melhor avaliados através da média dos diversos pontos analisados do material.

2.10 Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização física quanto à estrutura cristalográfica dos eletrocatalisadores foi efetuada por difração de Raios X. Estes experimentos têm como objetivo a obtenção dos parâmetros de rede das estruturas cristalográficas *cfc* e *hc* observadas nos materiais estudados e a estimativa do tamanho médio dos cristalitos. Os

experimentos foram efetuados com um difratômetro Carl Zeiss-Jena, modelo URD-6 a uma velocidade de varredura de 2 graus por minuto, entre 20 e 100 graus. O comprimento de onda da radiação incidente foi de 1,5406 Å, que corresponde à banda K α do Cu.

2.10.1 Determinação do Tamanho de Cristalito e Área Específica

Na determinação do tamanho médio de cristalito, foi utilizado o pico relativo à face (220) da Pt e o pico de maior intensidade no material de Ru. A equação utilizada nos cálculos foi a equação de Scherrer^{63,64}:

$$d = \frac{(K\lambda)}{(\beta \cos \theta)} \quad [\text{Eq.5}]$$

onde:

d : tamanho médio dos cristalitos na direção do plano de difração;

K : constante de proporcionalidade;

λ : comprimento de onda da radiação incidente;

θ : ângulo de difração;

β : largura da meia altura do pico de difração, aproximado por uma gaussiana.

O tamanho médio de cristalito fornece uma estimativa do valor do tamanho das nanopartículas presentes no catalisador. Para a determinação da área específica dos materiais foi empregada uma equação mostrada na literatura que correlaciona o tamanho médio de cristalito e a densidade do metal presente no eletrocatalisador⁶³:

$$S = \frac{6 \times 10^4}{\rho_{\text{Metal}} d} \quad [\text{Eq.6}]$$

onde:

S : área específica do material em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

d : tamanho médio de cristalito;

ρ : densidade do metal ou da liga presente no eletrocatalisador. Os valores de densidade empregados foram: $\rho \text{ Pt} = 21,5 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho \text{ Ru} = 12,5 \text{ g cm}^{-3}$ e

$\rho_{\text{PtRu}} = 18,5 \text{ g cm}^{-3}$ determinado pela média das densidades individuais dos metais sem nenhuma consideração de contração da rede cristalina.

2.10.2 Determinação do Parâmetro de Rede em Estruturas *cfc* e *hc*

Na determinação do parâmetro de rede “*a*”, em estruturas do tipo *cfc* (*cúbica de face centrada*) típica de materiais de Pt, foi utilizada a seguinte equação:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad [\text{Eq.7}]$$

onde:

a: parâmetro de rede em angstroms;

λ : comprimento de onda da radiação incidente;

θ : ângulo de difração;

h, k, l: índices de Miller, relacionados com a face cristalográfica do cristal.

Já para a estrutura *hc* (*hexagonal compacto*) típica para Ru, os parâmetros “*a*” e “*c*” são dados utilizando a lei de Bragg (equação 8) e pela seguinte relação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [\text{Eq.8}]$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad [\text{Eq.9}]$$

onde:

n: ordem de reflexão (os difratogramas são de reflexões de primeira ordem);

λ : comprimento de onda da radiação incidente;

d: distância interplanar entre as faces cristalográficas em angstroms;

θ : ângulo de difração;

a e *c*: parâmetros de rede para estrutura *hc* em angstroms;

h, k, l: índices de Miller, relacionados com a face cristalográfica do cristal.

Capítulo III - Modelamento Cinético

Estudos teóricos e simulações dos mecanismos propostos são ferramentas muito úteis para o entendimento dos processos cinéticos que operam nos eletrodos das células a combustível. Diversos estudos apresentados na literatura fazem uso de modelagem cinética, para prever os efeitos de diluição e utilização do combustível ⁶⁵, a influência do fluxo de gás na contaminação do eletrodo por CO ⁴⁹, além de investigar os processos que geram os perfis de polarização estacionário ⁴⁰ e oscilatório ^{50,51}.

Neste capítulo serão descritas as principais reações eletroquímicas aceitas para a ROH na presença de CO e seu equacionamento cinético correspondente, incluindo-se a investigação da reação de metanação do CO e seu mecanismo. As equações geradas serão empregadas nas simulações das respostas das técnicas experimentais de voltametria de *stripping* de CO e inserção e remoção do CO presente no combustível anódico (experimentos de troca de gás).

3.1 Reações de Adsorção/Dessorção e Oxidação de Hidrogênio

No equacionamento cinético dos processos de adsorção e oxidação de hidrogênio foram consideradas as etapas de Tafel (3.1) e Volmer (3.2), respectivamente, sendo estas largamente aceitas na literatura como as responsáveis pela ROH ^{8,40,49-51,62,65,66}.

Considerando que a corrente de oxidação de hidrogênio é produzida exclusivamente pela etapa de Volmer e como o aumento da corrente leva a um consumo significativo do hidrogênio adsorvido, a variação temporal do grau de recobrimento por hidrogênio (θ_H) pode ser calculada como segue abaixo:

$$q \frac{d\theta_H}{dt} = k_1 P_{H_2} \theta_{Pt}^2 - k_1 K_H \theta_H^2 - 2k_2 \theta_H \text{Senh} \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] \quad [\text{Eq.10}]$$

$$j_H = 2k_2 \theta_H \text{Senh} \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right], \quad q = \delta_{atom} F \gamma$$

As constantes cinéticas k_1 e k_2 são dadas em $A \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ e $A \text{ cm}^{-2}$ respectivamente, a constante de equilíbrio do processo de dessorção K_H é dada em atm , δ_{atom} é a densidade de átomos superficiais de Pt dada em mol cm^{-2} e γ o fator de rugosidade do eletrodo expresso de forma que o valor de corrente seja dado em $A \text{ cm}^{-2}$ (geométrico) e as constantes α , F , R e T são respectivamente o coeficiente de transferência, a constante de Faraday em $C \text{ mol}^{-1}$, constante dos gases ideais em $J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e a temperatura absoluta em K . O valor de $\delta_{atom} F$ foi escolhido para fornecer o valor de $210 \mu C \text{ cm}^{-2}_{\text{real}}$ e $\gamma = 100$ (valor típico para um catalisador com $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, carga de metal = $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ (geométrico) e utilização de 50%). O valor do grau de superfície livre θ_{Pt} foi assumido como $(1 - \theta_H)$. Os dois primeiros termos da equação 10 são as taxas de adsorção e dessorção respectivamente, sendo o terceiro termo a taxa de oxidação do hidrogênio, assumindo a dependência com o sobrepotencial pela equação de Butler-Volmer^{8,40,49-51,65,66,62}. O valor do terceiro termo é multiplicado por 2 devido à necessidade de ocorrer duas vezes à reação 3.2 para cada molécula de H_2 a ser oxidada. A corrente de oxidação de hidrogênio mostrada na equação 10 é válida tanto em condições estacionárias como não-estacionárias, sendo necessário calcular o grau de recobrimento por hidrogênio para obter os valores de densidade de corrente da ROH.

3.2 Reação de Adsorção/Dessorção e Oxidação do CO.

Os processos de adsorção/dessorção do CO (3.3) e de sua oxidação (3.4 e 3.5) são equacionados de maneira similar ao realizado para a ROH, destacando que

o CO pode se adsorver de diversas formas ^{13,16}, assumindo neste estudo apenas a forma de adsorção linear.

$$q \frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = k_3 P_{\text{CO}} \theta_{\text{Pt}} - k_3 K_{\text{CO}} \theta_{\text{CO}} - k_4 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{OH}}^m \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] \quad [\text{Eq.11}]$$

$$j_{\text{CO}} = n k_4 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{OH}}^m \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right]$$

As constantes cinéticas k_3 e k_4 são dadas em $\text{A cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$ e A cm^{-2} , respectivamente, e a constante de equilíbrio do processo de dessorção K_{CO} é dada em atm com as demais constantes com seus significados usuais já descritos. Como foi considerado que o processo de oxidação do CO se dá pelo mecanismo Langmuir-Hinshelwood ou Eley-Rideal, o valor da respectiva constante cinética será k_4 para ambos os mecanismos. O valor do grau de superfície livre θ_{Pt} depende do mecanismo de oxidação operante, descrito pelo valor do parâmetro m , assumindo o valor igual a 1 para o mecanismo de Lagmuir-Hinshelwood (LH, reação 3.4) e m igual a 0 no mecanismo Eley-Rideal (ER, reação 3.5). Dessa forma o valor de θ_{Pt} é igual a $(1 - \theta_{\text{CO}})$ no mecanismo ER e $(1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{OH}})$ para o mecanismo de oxidação LH.

3.3 Reação de Formação de OH_{ads}

De acordo com o mecanismo Lagmuir-Hinshelwood de oxidação do CO, é necessária uma reação de formação das espécies oxigenadas para a etapa de recombinação que leva o CO à CO_2 , sendo a espécie considerada neste estudo o OH formado por uma reação de dissociação oxidativa da água (reação 3.6).

Devido à reação 3.6 ser uma reação de oxidação, a taxa de formação é dependente do sobrepotencial eletródico. Dessa forma na equação 12 está mostrada a equação diferencial do recobrimento por OH e sua respectiva corrente de oxidação.

$$q \frac{d\theta_{OH}}{dt} = k_5 P_{H_2O} \theta_{Pt} \exp\left[\frac{\alpha F \eta}{RT}\right] - k_{-5} \theta_{OH} \exp\left[-\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right] - k_4 \theta_{OH} \theta_{CO} \exp\left[\frac{\alpha F \eta}{RT}\right] \quad [\text{Eq.12}]$$

$$j_{OH} = k_5 P_{H_2O} \theta_{Pt} \exp\left[\frac{\alpha F \eta}{RT}\right] - k_{-5} \theta_{OH} \exp\left[-\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right]$$

As constantes k_5 e k_{-5} possuem as unidades $A \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ e $A \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Considerando a oxidação do CO em conjunto com a formação da espécie OH, o grau de superfície livre assume o valor de $(1 - \theta_{CO} - \theta_{OH})$.

3.4 Reação de Metanação

Diversas reações com participação de CO podem se apresentar como rotas alternativas que aumenta a tolerância a este veneno em ânodos de células a combustível, destacando-se aqui a reação de hidrogenação do CO com formação de metano (3.7), que tem sua maior atividade em catalisadores de Ru. Baseado no mecanismo proposto na literatura para a reação de metanação⁶⁷⁻⁶⁹ e levando em consideração as condições experimentais totalmente distintas dos resultados apresentados na literatura, é proposto que a etapa determinante é uma reação de Langmuir-Hinshelwood entre uma molécula de CO adsorvida com 6 átomos de hidrogênio adsorvidos. Esta etapa é sugerida como uma simplificação do processo de hidrogenação, a fim de reduzir o número de constantes cinéticas envolvidas na modelagem do fenômeno.

$$\begin{aligned}
q \frac{d\theta_H}{dt} &= k_1 P_{H_2} (1 - \theta_H - \theta_{CO})^2 - k_1 K_H \theta_H^2 - k_6 \theta_{CO} \theta_H^6 \\
q \frac{d\theta_{CO}}{dt} &= k_3 P_{H_2} x_{co} (1 - \theta_H - \theta_{CO}) - k_3 K_{CO} \theta_{CO} - k_6 \theta_{CO} \theta_H^6 \\
V \frac{dP_{CH_4}}{dt} &= -v_0 P_{CH_4} + B k_6 \theta_{CO} \theta_H^6, \quad B = RTA/F
\end{aligned}
\tag{Eq.13}$$

As constantes k_6 , V e v_0 são dadas em $A \text{ cm}^{-2}$, L e $L \text{ s}^{-1}$ respectivamente. O parâmetro x_{CO} representa a fração de CO presente no fluxo de hidrogênio. Os parâmetros de R , T e F possuem seus significados usuais e A é a área do eletrodo. A pressão de metano formado foi obtida pelo balanço de massa considerando apenas a entrada e saída do gás e as reações que o consumam ou produzam. Dessa forma, estas equações descrevem os processos e as taxas cinéticas envolvidas nas reações dos ânodos das células a combustível.

3.5 Simulação das Técnicas Experimentais

De posse das equações cinéticas descritas para cada processo envolvendo as espécies de H_2 , CO , H_2O e CH_4 , serão obtidas as curvas teóricas para simular as respostas das técnicas de voltametria de *stripping* de CO , de forma a estudar os distintos mecanismos de oxidação de uma monocamada de CO . Também serão simuladas as respostas dos experimentos de troca de gás (H_2 com e sem CO no fluxo de gás) de modo a avaliar a reação de metanação e a influência das variáveis cinéticas e eletroquímicas.

3.5.1 Voltametria de *Stripping* de CO

Para simular as curvas de voltametria de *stripping* de CO e estudar seus diferentes mecanismos de oxidação, serão utilizadas as equações 11 e 12 para o mecanismo LH e apenas a equação 11 no mecanismo ER com m igual a 0. Apesar da equação 11 considerar os efeitos de adsorção e dessorção do CO , tais termos serão desconsiderados devido ao fato deste processo ocorrer antes da varredura de potencial, que define o grau de cobertura inicial. Assim, o equacionamento cinético utilizado para descrever a oxidação pelo mecanismo ER é dado pela seguinte relação:

$$vq \frac{d\theta_{CO}}{d\varphi} = -k_4 \theta_{CO} \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \varphi}{RT} \right]$$

$$j(\varphi) = nk_4 \theta_{CO}(\varphi) \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \varphi}{RT} \right]$$

Para simplificar os cálculos, efetuou-se uma troca de variáveis de tempo para potencial elétrico, onde o parâmetro v representa a velocidade de varredura em $V s^{-1}$ e n é número de elétrons transferidos (igual a 2 para ER). A equação diferencial acima é simples de ser resolvida e pode ser integrada fornecendo a relação corrente/potencial dada por:

$$j(\varphi) = 2k_4 \theta_{CO}^0 \text{Exp} \left[\frac{v\beta^2 \varphi - (k_4/q)e^{\beta\varphi}}{v\beta} \right] \quad [\text{Eq.14}]$$

$$\beta = \frac{\alpha F}{RT}$$

onde θ_{CO}^0 representa o valor do recobrimento inicial por CO da superfície eletródica.

De maneira análoga à realizada para o mecanismo ER, foram também simuladas as curvas de stripping de CO para o mecanismo LH, o qual considera a etapa de dissociação oxidativa da água para a formação da espécie que atuará na oxidação do CO. Para a construção das equações diferenciais foram utilizadas as equações 11 e 12 retirando os termos referentes à adsorção e dessorção do CO, obtendo-se o seguinte sistema de equações:

$$vq \frac{d\theta_{CO}}{d\varphi} = -k_4 \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \varphi}{RT} \right],$$

$$vq \frac{d\theta_{OH}}{d\varphi} = k_5 (1 - \theta_{CO} - \theta_{OH}) \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \varphi}{RT} \right] - k_{-5} \theta_{OH} \text{Exp} \left[\frac{-(1-\alpha)F\varphi}{RT} \right] - k_4 \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \varphi}{RT} \right]$$

$$j_{CO}(\varphi) = k_4 \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \varphi}{RT} \right]$$

$$j_{OH}(\varphi) = k_5 (1 - \theta_{CO} - \theta_{OH}) \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \varphi}{RT} \right] - k_{-5} \theta_{OH} \text{Exp} \left[\frac{-(1-\alpha)F\varphi}{RT} \right]$$

$$j_{total} = j_{CO} + j_{OH}$$

Todas as constantes possuem os mesmos significados que os apresentados para a simulação do mecanismo ER. Este sistema de equações não possui soluções analíticas triviais, sendo então os valores de θ_{OH} e θ_{CO} em função do potencial calculados numericamente com o auxílio do programa *Mathematica 5.2* utilizando a ferramenta *NDSolve*.

3.5.2 Experimento de Troca de Gás

As simulações da técnica de voltametria de *stripping* de CO oferecem informação dos processos específicos envolvidos na oxidação do CO. No entanto, para uma avaliação completa da reação de metanação e da influência das variáveis eletroquímicas é necessário não só o equacionamento específico do processo de hidrogenação, como também de todas as etapas combinadas que envolvem as reações de oxidação de hidrogênio e CO e de formação da espécie OH envolvida na oxidação do CO.

Desta forma, as equações 10 a 13, em conjunto com a variação temporal das pressões parciais de CO, CO₂ e CH₄ e do sobrepotencial anódico (descritas abaixo), fornecem o sistema de equações diferenciais a ser resolvido para a avaliação das distintas reações que ocorrem nos ânodos:

$$\begin{aligned}
 q \frac{d\theta_H}{dt} &= k_1 P_{H_2} (1 - \theta_H - \theta_{CO} - \theta_{OH})^2 - k_1 K_H \theta_H^2 - 2k_2 \theta_H \text{Senh} \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] - k_6 \theta_{CO} \theta_H^6 \\
 q \frac{d\theta_{CO}}{dt} &= k_3 P_{CO} (1 - \theta_H - \theta_{CO} - \theta_{OH}) - k_3 K_{CO} \theta_{CO} - k_4 \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] - k_6 \theta_{CO} \theta_H^6 \\
 q \frac{d\theta_{OH}}{dt} &= k_5 P_{H_2O} (1 - \theta_H - \theta_{CO} - \theta_{OH}) \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] - k_{-5} \theta_{OH} \text{Exp} \left[-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT} \right] - k_4 \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] \\
 V \frac{dP_{CO}}{dt} &= v_0 P_{CO}^0 - v_0 P_{CO} - B(k_3 P_{CO} \theta_{Pt} - k_3 K_{CO} \theta_{CO}) \\
 V \frac{dP_{CO_2}}{dt} &= -v_0 P_{CO_2} + B \left(k_4 \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp} \left[\frac{\alpha F \eta(t)}{RT} \right] \right) \\
 V \frac{dP_{CH_4}}{dt} &= -v_0 P_{CH_4} + B k_6 \theta_{CO} \theta_H^6 \\
 C_{dl} \frac{d\eta}{dt} &= (j - j_H - j_{CO} - j_{OH})
 \end{aligned}$$

[Eq. 15]

A constante C_{dl} representa a pseudo-capacitância do eletrodo dada em $F\text{ cm}^{-2}$ geométrico. Devido à competição pelos sítios ativos entre as espécies de hidrogênio, monóxido de carbono e hidróxido, o balanço dos graus de recobrimento é dado por:

$$\theta_{Pt} = 1 - \theta_H - \theta_{CO} - \theta_{OH} \quad [\text{Eq.16}]$$

A simulação do experimento de inserção e remoção do CO do fluxo de gás necessita de uma variação temporal do parâmetro P_{CO}^0 para descrever os súbitos aumento e diminuição da pressão inicial de CO neste processo. Para tanto foi utilizada uma função “sigmoidal” de alta inclinação descrita abaixo:

$$P_{CO}^0(t) = \frac{P_{CO}^0}{1 + \text{Exp}\left[\frac{-t + tp1}{a}\right]} + \frac{P_{CO}^0}{1 + \text{Exp}\left[\frac{t - tp2}{a}\right]} - P_{CO}^0 \quad [\text{Eq.17}]$$

onde os parâmetros $tp1$ e $tp2$ são os tempos de inserção e remoção do CO, respectivamente, e o parâmetro a é a inclinação da curva sigmóide empregada para simular a troca do gás. Assim, o sistema de sete equações diferenciais foi resolvido numericamente com o auxílio do programa *Mathematica 5.2* através da ferramenta “*NDSolve*” ajustando os valores adequados para todas as constantes cinéticas e físicas envolvidas.

Capítulo IV - Resultados e Discussão

Eletrocatalisadores de PtRu/C vem sendo estudados desde meados dos anos 60 para a eletrooxidação de metanol e CO ^{29,35,36} dando ênfase em sua aplicação como catalisador para ânodos de células a combustível. Seu melhor desempenho para estas reações em relação à Pt pura é reconhecido pela ocorrência do mecanismo bifuncional: oxidação em potenciais mais negativos com a formação de espécies oxigenadas sobre os sítios de Ru ^{29,35,36} e alteração da densidade eletrônica da Pt que enfraquece a ligação Pt-CO ^{37-39,41-43}. Apesar de consenso quanto a ocorrência destes processos, ainda se discute qual o papel do efeito eletrônico ^{37-39,43,46-48,70}. Embora o mecanismo bifuncional seja considerado uma das principais rotas de tolerância ao CO nos ânodos alimentados com H₂ contaminado, diversas outras reações químicas também se apresentam como caminhos alternativos para melhorar o desempenho destes sistemas. As reações de Troca Gas-Água (do inglês *Water Gas-Shift*, WGS) ^{22,71} e a oxidação preferencial ^{72,73} se mostram as mais promissoras. No entanto a reação de metanação observada em catalisadores de Ru se apresenta potencialmente como mais uma via alternativa de se obter tolerância ao CO.

Para determinar os efeitos do Ru sobre eletrocatalisadores de Pt/C no sistema PtRu/C, foram estudadas diversas condições de síntese dos eletrocatalisadores em estudo e os efeitos de mistura física e tratamento térmico. Foram realizados estudos de simulação cinética para as respostas de várias técnicas experimentais para compreender os mecanismos que governam a dinâmica dos ânodos.

4.1 Efeitos de pH e Atmosfera Controlada na Síntese dos Eletrocatalisadores.

As propriedades eletrocatalíticas dos materiais utilizados em células *PEM* são extremamente dependentes dos métodos de síntese das nanopartículas. Dentre os diversos processos existentes na literatura ⁵²⁻⁵⁶, o Método do Ácido Fórmico (MAF) se mostra vantajoso pela fácil execução, pouca formação de resíduos químicos que possam contaminar o material final e a formação de eletrocatalisadores homogêneos e com tamanho das nanopartículas na faixa de interesse para seu uso em células a combustível ⁵⁶. No entanto, a síntese pelo MAF de materiais binários como PtRu/C só é efetivamente possível quando as condições reacionais de pH são elevadas a valores próximos a 14 ⁶⁰. Dessa forma, o entendimento dos efeitos decorrentes da variação de pH e da atmosfera reacional sobre o eletrocatalisador final é de fundamental importância para o controle de suas propriedades físicas e catalíticas.

Para tanto, na síntese do material de PtRu/C os pHs empregados foram de 14 e 12,5, em três distintas composições da atmosfera de síntese; ar (O₂), hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO). Já para o material de Pt/C o pH reacional foi de 14 ou 2 sob atmosferas de ar e de hidrogênio. Por fim, os materiais de Ru/C foram obtidos em condição fixa de pH = 14 sob as condições atmosféricas de H₂ e ar.

4.1.1 Caracterização Física dos Eletrocatalisadores de PtRu/C, Pt/C e Ru/C.

Nas Figuras 4.1 A e B estão mostrados os difratogramas dos materiais de PtRu/C sintetizados sob diversas condições reacionais. Pode-se observar que para todos os materiais obtidos os perfis de difração são similares, apresentando os picos de difração das faces cristalográficas da estrutura cúbica de face centrada (*cfc*) da Pt. Tal perfil de difração similar a Pt é corroborado pelo diagrama de fases do sistema PtRu ⁷⁴, onde composições acima de 30% em átomos de Pt na liga apresentam a estrutura da célula unitária *cfc*. Na Figura 4.1 A é notável a assimetria do pico de difração centrado próximo a $2\theta = 40$ graus para o material obtido sob atmosfera de H₂, sendo este fato menos pronunciado para o catalisador sintetizado sob ar.

Na Tabela 4.1 estão listados os picos de difração das faces cristalográficas das estruturas *cfc* da Pt e hexagonal compacta (*hc*) do Ru e seus valores correspondentes de parâmetro de rede obtidos na base JCPDS. Nota-se que na

região de 30 a 50 graus existem dois picos de difração das faces (111) e (200) da Pt e o pico principal do Ru correspondente à face (101), sendo esta a razão da assimetria observada na Figura 4.1 A, que é portanto devida à presença de uma fase segregada de Ru. Como o alargamento dos picos é devido ao pequeno tamanho dos cristalitos e a efeitos de tensão entre estes ⁶⁴, não se torna clara a presença de três picos nos difratogramas dos materiais de PtRu/C pH 14 H₂ e PtRu/C pH 14 O₂. Porém, a ausência da definição do pico da face (200) da Pt e a altura do pico da face (111) no material PtRu/C H₂ indica claramente a presença de uma fase segregada de Ru cristalino. Tal fase não é tão evidente no material obtido sob ar, possivelmente devido a uma menor cristalinidade do material pela presença de óxidos no Ru. Já na Figura 4.1 B pode-se observar que apenas o material de PtRu/C pH 12,5 H₂ apresenta uma pequena assimetria na região de 40 a 50 graus. Apesar do alargamento dos picos de difração dificultar a identificação do pico da face (101) do Ru, é notado que a possível presença da fase segregada de Ru ocorre em menor extensão que a observada no mesmo material obtido sob pH superior.

Tabela 4.1 – Padrões de Difração JCPDS da Estrutura *cfc* da Pt e *hc* do Ru.

Metal	Face Cristalográfica	2θ (graus)	I/I ⁰ (u.a.)	Parâmetro de rede (Å)
Pt (<i>cfc</i>)	(111)	39,763	100	a = 3,9231
	(200)	46,243	53	
	(220)	67,454	31	
	(311)	81,286	33	
	(222)	85,712	12	
Ru (<i>hc</i>)	(100)	38,387	40	a = 2,7058; c = 4,2819
	(002)	42,152	35	
	(101)	44,005	100	
	(102)	58,323	25	
	(110)	69,405	25	
	(103)	78,388	25	
	(112)	84,703	25	
	(201)	85,957	20

Figura 4.1 – Difractogramas dos materiais de PtRu/C sintetizados pelo MAF em diversas condições reacionais. A) pH 14 e atmosfera de ar (O_2), H_2 e CO. B) pH 12,5 e atmosfera de O_2 , H_2 e CO.

Os resultados das análises de EDX dos diversos materiais de PtRu/C estão listados na Tabela 4.2, em conjunto com os parâmetros estruturais e tamanho médio dos cristalitos obtidos pela análise dos resultados de DRX. Pode-se observar que as proporções atômicas Pt:Ru e metal/carbono estão muito próximas aos valores nominais, sendo este um indicativo na eficácia de redução dos precursores metálicos no processo de síntese. Porém é notável que para os materiais sintetizados em pH inicial de 12,5 houve uma variação significativa no pH reacional, o que pode explicar os desvios da proporção atômica observada para estes materiais. Tal variação de pH é devida à acidez dos metais precursores, principalmente do reagente H_2PtCl_6 .

Os valores de parâmetro de rede dos diversos materiais de PtRu/C mostrados na Tabela 4.2 estão muito próximos ao valor de 3,92 Å do padrão JCPDS para Pt. Os desvios para menor valor indicam uma inserção de átomos de Ru dentro da célula unitária da Pt, considerando que o menor raio atômico do Ru frente ao da Pt causa um encurtamento da aresta da célula unitária da estrutura *cfc* da Pt. Dessa forma, um menor valor de parâmetro de rede frente ao da Pt pura indica um maior teor de Ru na liga Pt-Ru, sendo verificado que o material sintetizado em pH 14 e atmosfera de H_2 apresenta o menor valor de *a* dentre os demais.

Tabela 4.2 – Resultados das análises de EDX e parâmetros estruturais obtidos por DRX para os materiais de PtRu/C.

PtRu/C - 50:50 (Pt:Ru) e 30% Metal/C							
pH inicial	pH final	Atmosfera	Pt:Ru	Metal/C	Parâmetro de rede, <i>cfc a</i> (Å)	T.M.C.* (nm)	S [DRX] (m ² g ⁻¹)
12,5	9	O ₂	51:49	30%	3,91	3,44	94
	4,5	H ₂	61:39	35%	3,89	2,42	134
	5	CO	66:34	33%	3,94	1,49	218
14	13	O ₂	45:55	31%	3,91	4,62	70
	9	H ₂	54:46	30%	3,88	2,79	116
	13	CO	57:43	34%	3,91	4,24	76

*T.M.C. = Tamanho Médio de Cristalito.

Os valores de tamanho médio de cristalito observados na Tabela 4.2 se encontram na faixa de 1 a 5 nm, notando-se pequenas variações devidas a mudanças no pH e atmosferas durante o processo de síntese. Verifica-se que a redução do pH inicial de síntese, leva a um material final com menor tamanho de cristalito; porém, observa-se um abaixamento mais significativo do T.M.C. quando o material é sintetizado em atmosfera de CO. Este efeito também pode ser observado com menos ênfase no material obtido sob a mesma atmosfera, porém em pH mais alto. Tal efeito pode ser explicado pela adsorção do CO sobre a superfície das nanopartículas, que após certo tamanho da partícula bloqueia o processo de crescimento que originaria partículas maiores. No entanto, o efeito da variação do pH sob o tamanho de cristalito parece ser maior que aquele relativo à presença de CO durante o processo de síntese.

Na Figura 4.2 estão mostrados os difratogramas de raios-X para os materiais de Pt/C obtidos em condições distintas de pH e atmosfera de síntese. Já na Tabela 4.3 estão listados os valores do parâmetro de rede, tamanho médio de cristalito e área superficial específica (S). A análise de EDX para os materiais de Pt/C demonstra que os valores da proporção metal/C encontram-se muito próximos ao valor esperado de 30% M/C. Pode-se observar que o perfil geral dos difratogramas corresponde muito bem ao padrão de difração da Pt, notando a grande diferença entre o alargamento dos picos entre os materiais obtidos em pH 2 daqueles em pH 14. Este fato é um reflexo de um maior T.M.C. para os materiais obtidos em meio alcalino frente aos obtidos em meio ácido, como observado na Tabela 4.3, confirmando também neste caso a dependência do tamanho médio de cristalito do

pH da síntese. Comparando os resultados das Tabelas 4.2 e 4.3, nota-se que apesar da variação do pH durante a síntese dos materiais de PtRu/C, a simples presença de Ru no material favorece a formação de partículas menores, ainda que em alto pH inicial de síntese. Tal efeito do Ru sobre o tamanho de partícula já foi observado na literatura ⁷⁵, corroborando estes resultados.

Figura 4.2 – Difratomogramas de raios-X para os materiais de Pt/C obtidos sob diversas condições de síntese.

Tabela 4.3 – Resultados das análises de EDX e parâmetros estruturais obtidos por DRX para os materiais de Pt/C.

Pt/C – 30% Metal/C					
pH inicial	Atmosfera	Metal/C	Parâmetro de rede, <i>cfc a</i> (Å)	T.M.C.* (nm)	S [DRX] (m ² g ⁻¹)
2	O ₂	31%	3,923	3,24	86
	H ₂	29%	3,913	3,97	70
14	O ₂	30%	3,914	7,79	36
	H ₂	32%	3,917	7,76	36

Na Figura 4.3 estão mostrados os difratogramas de raios-X obtidos para os materiais de Ru/C preparados em condições distintas de atmosfera de síntese. Foi subtraída dos perfis de difração a linha de base devida ao carbono. Pode ser observado que os materiais de Ru/C sintetizados em diferentes atmosferas possuem perfis de difração totalmente distintos, notando-se que apenas o perfil do material obtido sob atmosfera de H₂ é similar ao padrão de difração de Ru *hc* (Tabela 4.1). Tal fato evidencia o pronunciado efeito da presença da atmosfera redutora (H₂) durante o processo de síntese em meio alcalino.

Devido ao MAF ser eficaz na redução de Ru apenas em meio muito alcalino, a presença de excesso de íons hidroxila em conjunto com atmosfera oxidante de ar poderia favorecer a presença de óxidos inativos, o que reduziria a superfície ativa para a oxidação do CO. Como observado no perfil de difração do material de Ru/C sintetizado sob ar, os picos correspondentes à fase Ru metálico não são nítidos, sendo apenas evidente dois picos largos em torno de 35 e na região de 50 a 70 graus. Tais picos podem ser devido a uma fase de óxidos de Ru pouco cristalina, o que explicaria os picos mais largos. No material sintetizado sob H₂ a presença da fase amorfa de óxido de Ru é pouco evidente.

Dessa forma, estes resultados podem ajudar a explicar o perfil de difração do material de PtRu/C sintetizado em pH 14, sob atmosfera de H₂. Na Figura 4.4 estão apresentados os difratogramas dos materiais de Pt/C, Ru/C e PtRu/C sintetizados em pH 14 sob atmosfera de H₂. Também está mostrado o difratograma do mesmo material de PtRu/C tratado termicamente em atmosfera de H₂ a 550°C por 1 hora. Como observado nas Figuras 4.3 e 4.4, a assimetria na região entre 40 a 50 graus no perfil do material de PtRu/C é devida aos dois picos da fase rica em Pt ligeiramente deslocados para maiores ângulos em relação ao material de Pt/C e ao pico de difração centrado próximo a 42 graus da fase *hc* do Ru. Devido à atmosfera de H₂ durante a síntese favorecer a formação da fase cristalina *hc* do Ru, ocorre a convolução dos picos de Pt e Ru na região de 40 a 50 graus, conforme observado no perfil de difração deste material. O perfil de difração do material de PtRu/C tratado termicamente deixa ainda mais evidente a presença de uma fase segregada de Ru, já que em altas temperaturas as nanopartículas tendem a coalescer formando partículas maiores, que apresentam menores larguras dos picos de difração. Deste modo picos de difração sobrepostos podem ser resolvidos, como observado para o material de PtRu/C tratado termicamente. É notável ainda o deslocamento dos picos de difração para ângulos superiores frente ao material de Pt/C e PtRu/C não tratado, evidenciando um aumento no grau de formação de liga na fase rica em Pt.

Os valores dos parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito para os materiais de Ru/C e PtRu/C T.T. estão mostrados na Tabela 4.4. Observa-se na Tabela 4.4 que o tratamento térmico no material PtRu/C ocasionou um aumento no tamanho de partícula e uma diminuição no parâmetro de rede da estrutura *cfc* rica em Pt. Tais valores se mostram condizentes aos observados na literatura para o

mesmo tipo de tratamento, em material de PtRu/C comercial (E-Tek) ^{18,43}. Já os parâmetros de rede da estrutura *hc* do Ru para o material obtido sob H₂ estão muito próximos aos valores do padrão JCPDS.

Figura 4.3 – Difratomogramas de raios-X para os materiais de Ru/C obtidos sob atmosferas de síntese distintas.

Figura 4.4 – Difratomogramas de raios-X para os materiais de Pt/C, Ru/C, PtRu/C sintetizados em pH 14 e sob atmosfera de H₂. Também está mostrado o difratograma do material de PtRu/C tratado termicamente em H₂ a 550 °C por 1 hora.

Tabela 4.4 – Parâmetros estruturais obtidos por DRX para os materiais de Ru/C e PtRu/C tratado termicamente sob atmosfera de H₂ a 550°C por 1 hora.

Material	Parâmetro de rede (Å)	T.M.C. (nm)	S [DRX] (m ² g ⁻¹)
Ru/C pH 14 O ₂	---	---	---
Ru/C pH 14 H ₂	<i>hc</i> <i>a</i> = 2,73; <i>c</i> = 4,27	3,81	126
PtRu/C T.T.	<i>cfc</i> <i>a</i> = 3,86	5,98	54

4.1.2 Curvas de Polarização em Estado Estacionário e MS *on-line*.

Na Figura 4.5 estão mostrados os resultados das curvas de sobrepotencial (A) e as curvas de produção de CO₂ (B) para os eletrocatalisadores de PtRu/C obtidos em pH 14 nas diversas atmosferas. Pode-se observar que o perfil das curvas de sobrepotencial está de acordo com os resultados apresentados na literatura para as ligas de PtRu/C^{18,19,30,40,43} no entanto havendo algumas poucas diferenças entre as respostas dos materiais obtidos nas diferentes atmosferas de síntese. O catalisador sintetizado em atmosfera de hidrogênio apresentou a melhor performance de tolerância ao CO, porém nota-se uma melhora no desempenho do material obtido na atmosfera de ar em correntes elevadas. Tal comportamento está relacionado com a taxa de oxidação de CO, conforme observado nas curvas de produção de CO₂ mostrada na Figura 4.5 B. Nota-se que o material de PtRu/C sintetizado sob ar consegue oxidar o CO adsorvido em potencial inferior ao observado para o material obtido sob atmosfera de hidrogênio, sendo esta taxa de oxidação superior somente alcançada em altas densidades de corrente quando o eletrodo já está altamente polarizado. Tal comportamento também é observado para o material sintetizado sob atmosfera de CO, o qual necessita de um potencial superior aos demais para iniciar a oxidação do CO adsorvido.

Nas Figuras 4.6 A e B estão mostrados os resultados das curvas de sobrepotencial e das curvas de produção de CO₂ para os materiais de PtRu/C sintetizados em pH 12,5 nas distintas atmosferas. Os perfis das curvas de polarização dos eletrocatalisadores mostrados na Figura 4.6 A estão muito próximos, sendo notado um desempenho superior para o material sintetizado em atmosfera de H₂. Já nas curvas de produção de CO₂ não se observa diferenças distintas no comportamento dos materiais. Em ambos os pHs de síntese os materiais obtidos em atmosfera de H₂ apresentaram os melhores resultados, sendo este efeito

correlacionado tanto com um menor parâmetro de rede da estrutura *cfc* da Pt, indicando um maior grau de presença de liga Pt-Ru, quanto à menor presença de óxidos inativos de Ru para estes materiais.

Figura 4.5 – Curvas de sobrepotencial (A) e curvas de produção de CO₂ (B) dos eletrocatalisadores de PtRu/C sintetizados em pH 14 sob atmosferas de ar, H₂ e CO. Condições experimentais: T_{célula} = 85 °C, P(H₂) = 1,0 bar e UR = 100%.

Figura 4.6 – Curvas de sobrepotencial (A) e curvas de produção de CO₂ (B) dos eletrocatalisadores de PtRu/C sintetizados em pH 12,5 sob atmosferas de ar, H₂ e CO. Condições experimentais: T_{célula} = 85 °C, P(H₂) = 1,0 bar e UR = 100%.

Nas Figuras 4.7 A e B estão mostradas as curvas de sobrepotencial e as curvas de produção de CO₂ para os eletrocatalisadores de Pt/C sintetizados nos diversos ambientes de síntese. Nota-se claramente na Figura 4.7 o perfil do tipo S^{30,40} das curvas de sobrepotencial para todos os materiais de Pt/C, sendo evidente

as diferenças de comportamento entre os mesmos. Pode ser observado na Figura 4.7 que para os materiais obtidos em meio ácido o perfil de polarização anódico só se inicia em correntes superiores aos observados para os materiais obtidos em meio alcalino. Tal fato pode ser explicado pela diferença nos tamanhos médios de cristalito listados na Tabela 4.3, onde a mudança do meio ácido para alcalino faz com que o cristalito aumente drasticamente de tamanho. Com uma área superficial menor nos materiais de Pt/C pH alcalino, é esperado que o perfil de polarização das curvas de sobrepotencial seja observado em densidades de corrente inferiores. De modo a eliminar os efeitos de área superficial foi construída a Figura 4.8 A onde a corrente foi normalizada pela área específica (S, Tabela 4.3) de cada material. A Figura 4.8 B mostra as correspondentes curvas de produção de CO₂.

Figura 4.7 – Curvas de sobrepotencial dos eletrocatalisadores de Pt/C sintetizados em pH 2 e 14 sob atmosferas de ar e H₂. Condições experimentais: T_{célula} = 85 °C, P(H₂) = 1,0 bar e UR = 100%.

Nota-se na Figura 4.8 A que todos os materiais apresentam o início do aumento do sobrepotencial na mesma região de corrente específica, sendo observada uma correlação entre o tamanho médio dos cristalitos e os pequenos desvios observados. Os materiais com tamanho de cristalito menor apresentam um retardamento do início da polarização (correntes superiores) e cristalito de tamanho superior apresenta a polarização anódica em corrente inferiores. Como observado por Lee *et al.*, a densidade de corrente na qual se inicia a polarização anódica está diretamente relacionada com a cobertura superficial por CO³⁰, onde um maior

recobrimento acarretará no surgimento da “corrente limite” em densidades de corrente inferior. Dessa forma, estes resultados indicam que tamanho de partícula menor leva a um menor recobrimento por CO e vice-versa. Este efeito pode ser racionalizado em termos da densidade de defeitos superficiais devido à geometria das nanopartículas distorcer a estrutura cubo-octaedro com a diminuição do tamanho de partícula^{76,77}. Considerando que sítios de Pt como “arestas” e “vértices” adsorvem preferencialmente CO bicoordenado, a maior proporção destes na superfície de partículas menores⁴⁸ irá desfavorecer a adsorção na forma linear, diminuindo o grau de recobrimento por CO nestas nanopartículas. Desta forma, uma estrutura que desfavorece a adsorção de CO via linear aumenta o valor da densidade de corrente limite observada nas curvas de sobrepotencial (Figura 4.8 A).

Figura 4.8 – Curvas de sobrepotencial normalizadas pela área específica (A) e curvas de produção de CO_2 (B) dos eletrocatalisadores de Pt/C sintetizados em pH 2 e 14 sob atmosferas de ar e H_2 . Condições experimentais: $T_{célula} = 85\ ^\circ C$, $P(H_2) = 1,0\ bar$ e $UR = 100\%$.

Um menor recobrimento por CO irá favorecer a formação de espécies oxigenadas (que competem pelo mesmo sítio ativo que o CO) aumentando a taxa de oxidação de CO pelo mecanismo Langmuir-Hinshelwood. No entanto, esta correlação não é diretamente observada nas curvas de produção de CO_2 da Figura 4.8 B. Observa-se que o material sintetizado em meio ácido sob atmosfera de ar inicia o processo de oxidação do CO em potenciais mais positivos que os demais materiais. Este fato faz com que o eletrodo atinja sobrepotenciais mais elevados que os demais para recuperar a superfície catalítica. Isto pode estar relacionado à formação de óxidos superficiais inativos durante a síntese do material, sendo notado

que este processo seria bloqueado na presença de H_2 , observando-se então que o material obtido em meio ácido e atmosfera redutora leva à produção de CO_2 em potenciais mais negativos. Já para os materiais obtidos em meio alcalino, a atmosfera de ar favorece a presença de espécies oxigenadas ativas para a oxidação de CO, sendo estas inibidas quando a síntese ocorre na presença de H_2 . Desta forma, a presença de H_2 na atmosfera de síntese leva a prevenção da formação das espécies oxigenadas sobre a superfície catalítica, sendo este efeito desfavorável à oxidação do CO quando as espécies oxigenadas são provenientes de meio alcalino.

Na Figura 4.9 estão os resultados das curvas de sobrepotencial de H_2/CO e H_2 (A) e as curvas de produção de CO_2 para os eletrocatalisadores de Ru/C sintetizados sob atmosferas de ar e H_2 . As curvas de sobrepotencial de H_2 foram obtidas pela subtração da curva de polarização com hidrogênio puro quando o ânodo contém Ru/C de uma curva padrão de polarização com o ânodo de Pt/C. Tal procedimento foi necessário para determinar com maior exatidão o perfil de polarização da curva de sobrepotencial quando o gás anódico está contaminado com CO, já que a aproximação da polarização nula até densidades de corrente de $3,0 A cm^{-2}$ só é válida para Pt ⁶². Isto porque a cinética da ROH em Pt/C é muito superior a observada para Ru/C. Pode-se observar que o material Ru/C H_2 apresenta maior atividade catalítica para a ROH e maior tolerância ao CO que o material obtido sob atmosfera de ar. Este fato pode ser racionalizado pela clara distinção entre os perfis de difração dentre os materiais de Ru/C.

Como pode ser observado na Figura 4.3, o catalisador sintetizado sob H_2 apresenta um perfil indicativo de que se trata de Ru/C com conteúdo da fase metálica muito superior ao outro material obtido em atmosfera de ar. Porém, estudos de Absorção de Raio-X em temperaturas operacionais de uma célula a combustível ⁷⁸ demonstram que eletrocatalisadores de Ru/C na presença de hidrogênio sofrem redução dos óxidos superficiais presentes, ativando a superfície catalítica. Embora esta limpeza superficial certamente ocorra no material de Ru/C O_2 , a superfície catalítica não será tão ativa quanto uma superfície de Ru limpa, com estrutura de Ru metálico. Portanto, a maior atividade catalítica observada para o material sintetizado em atmosfera de H_2 é devida tanto ao fato de ser Ru metálico quanto à limpeza superficial dos óxidos que ocorre no ânodo devido a presença de hidrogênio ⁷⁸. Já nas curvas de produção de CO_2 mostradas na Figura 4.9 B

observa-se a mesma diferença de atividade catalítica que na Figura 4.9 A, porém em menor intensidade.

Figura 4.9 – Curvas de sobrepotencial por H₂ e H₂/CO (A) e curvas de produção de CO₂ (B) dos eletrocatalisadores de Ru/C sintetizados sob atmosferas de ar e H₂. Condições experimentais: T_{célula} = 85 °C, P(H₂) = 1,0 bar e UR = 100%.

O perfil do tipo S da curva de sobrepotencial quando o hidrogênio está contaminado com CO também é evidente para os materiais de Ru/C, indicando que os mesmos processos cinéticos que ocorrem nos materiais de Pt/C e PtRu/C também estão em ação, mas em taxas reacionais distintas. De modo a explorar as diferenças entre os eletrocatalisadores de Pt/C, Ru/C e PtRu/C e entender os processos que levam a tolerância ao CO neste tipo de liga binária, foram estudadas misturas físicas dos catalisadores de Ru/C e Pt/C em diferentes configurações eletródicas, sendo estes resultados apresentados a seguir.

4.2 Efeitos eletroquímicos da presença de Ru sobre a Pt no sistema Pt-Ru/C.

O entendimento dos processos de tolerância ao CO que agem em ligas binárias, em especial as ligas de PtRu/C, é de fundamental importância para o projeto de eletrocatalisadores mais tolerantes a tal veneno. Porém ainda existe muita discussão a respeito dos efeitos químicos e eletrônicos que agem efetivamente para aumentar o desempenho dos ânodos frente à ROH na presença de CO. Em linhas gerais, dois processos são considerados os mais efetivos: a eletrooxidação do CO via o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, ou seja, através de espécies

oxigenadas adsorvidas, e o efeito eletrônico que altera a densidade eletrônica dos elétrons da banda 5d da Pt, enfraquecendo a ligação Pt-CO. Para estudar os efeitos combinados destes processos, eletrodos contendo misturas dos eletrocatalisadores de Pt/C e Ru/C de forma a manter suas propriedades individuais foram preparados em duas configurações eletródicas: um eletrodo constituído de duas metades de área geométrica igual somando a área de um eletrodo comum de 5 cm², sendo em uma metade colocado o catalisador de Pt/C e na outra o catalisador de Ru/C com cargas equivalentes a um material de Pt-Ru 50:50. Este eletrodo será denominado Pt/C + Ru/C *half*. Outra estratégia de mistura efetuada foi realizar a mistura dos eletrocatalisadores, cada qual previamente recoberto pelo filme de Nafion[®], e distribuí-los homogeneamente sobre um eletrodo de difusão de gás nas dimensões usuais. Novamente as cargas empregadas foram calculadas para manter a proporção atômica Pt:Ru em 50:50, sendo esta configuração denominada Pt/C + Ru/C *dot*. Todos os materiais comparados foram obtidos em pH 14 sob atmosfera de H₂ de modo que os efeitos observados sobre a Pt fossem exclusivamente devidos à ação de espécies metálicas. Estes resultados, em conjunto com aqueles obtidos com os catalisadores individuais e as ligas de PtRu/C tratada e não-tratada termicamente, são apresentados nas seções a seguir.

4.2.1 Resultados dos Experimentos Eletroquímicos.

Os resultados das curvas de sobrepotencial e das curvas de produção de CO₂ para os materiais do sistema Pt-Ru/C são mostrados na Figura 4.10 A e B. Os resultados da Figura 4.10 A foram normalizados pela sua área específica (S) de forma a eliminar os efeitos decorrentes dos diversos tamanhos de cristalito. Observa-se claramente que o perfil de polarização anódico em todos os materiais são similares, sendo destacado duas regiões nas curvas de sobrepotencial (Figura 4.10 A): a região de início da polarização eletródica descrita por uma “corrente limite” e o platô de sobrepotencial descrito pelo aumento da corrente do eletrodo acompanhado pela oxidação de CO, conforme observado nas curvas de produção de CO₂ (Figura 4.10 B). Como apresentado na seção 3.1, as reações aceitas para a oxidação do hidrogênio são a etapa de adsorção dissociativa da molécula de H₂ (reação de Tafel) concomitantemente à etapa de oxidação do hidrogênio adsorvido (reação de Volmer). Na presença de CO, os sítios ativos para a adsorção de

hidrogênio são limitados às vacâncias do recobrimento por CO, tornando a etapa de Tafel a limitante cinética. Lee *et al.* atribuiu este fato ao aparecimento de uma “corrente limite”³⁰, já que com o aumento da corrente gerada pelo ânodo haverá uma taxa exigida superior ao que os sítios de hidrogênio podem fornecer. Dessa forma, alterações na corrente limite são decorrentes de alterações do grau de recobrimento superficial por CO. Já o platô de sobrepotencial é característico do processo de oxidação do CO adsorvido, sendo ditado pela reação de formação das espécies oxigenadas sobre a superfície catalítica.

Figura 4.10 – Curvas de sobrepotencial (A) e curvas de produção de CO₂ (B) dos eletrocatalisadores de Pt/C, Ru/C, Pt/C+Ru/C *half* e *dot*, PtRu/C e PtRu/C tratado termicamente. Todos os materiais foram sintetizados em meio alcalino e sob atmosfera H₂. Condições experimentais: T_{célula} = 85 °C, P(H₂) = 1,0 bar e UR = 100%. O material de Ru/C foi normalizado por sua área.

Pode ser observado que os materiais de Pt/C e as configurações Pt/C + Ru/C *half* e *dot* apresentam valores de corrente limite muito próximos com uma clara distinção quanto ao platô sobrepotencial. Como em catalisadores de Pt a oxidação do CO é limitada pela formação de espécies OH em altos sobrepotenciais, a região de platô será observada apenas em valores de sobrepotencial elevado. No entanto, as configurações de mistura de Pt/C + Ru/C apresentam a mesma região de platô que o material de Ru/C, indicando que os processos de oxidação do CO é devido aos sítios de Ru presente na mistura. Como o valor de sobrepotencial atingido é inferior ao necessário para oxidar o CO sobre os sítios de Pt, a corrente no platô é gerada exclusivamente nos sítios de Ru/C. Tal fato leva ao surgimento de processos de dinâmica oscilatória que serão descritos na próxima seção.

É evidente que nos catalisadores de mistura física não houve nenhum processo sinérgico que alterasse drasticamente o comportamento individual dos sítios de Pt/C ou Ru/C. Porém, comparando os eletrodos Pt/C + Ru/C *half* e *dot* com as respostas dos catalisadores de PtRu/C tratado e não tratado termicamente é nítida a alteração da corrente limite para valores superiores nos materiais de PtRu/C. Estes resultados claramente indicam que a presença de átomos de Ru intimamente em contato com a Pt favorecem a diminuição do recobrimento por CO, sendo destacado que com a diminuição do parâmetro de rede da estrutura *cfc* da Pt (aumento do grau de liga; Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4) há um deslocamento mais pronunciado da corrente limite para valores superiores. Este fato deve ser causado pelo efeito eletrônico do Ru de esvaziar a banda 5d da Pt, diminuindo a retro-doação da ligação Pt-CO e assim diminuindo a força de ligação^{37-39,41-43}.

Alguns autores acreditam que o efeito eletrônico ocorre sobre o processo de oxidação, de modo a aumentar a taxa da reação de recombinação dos adsorbatos de OH e CO^{46,47}. No entanto, observa-se na Figura 4.10 B que a produção de CO₂ para todos os materiais contendo Ru se inicia quase na mesma região de sobrepotencial. Isto se deve ao fato de que o processo de oxidação do CO via o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood tem como etapa determinante a formação das espécies oxigenadas e não a etapa de recombinação dos adsorbatos. Os materiais de PtRu/C tratado e não tratado termicamente apresentam a oxidação do CO em potenciais ligeiramente inferiores aos demais, mas tal fato deve estar relacionado com o aumento das vacâncias pelo menor recobrimento por CO nestes materiais, que favorece a formação das espécies óxi/hidróxi em potenciais inferiores. Assim verifica-se que o efeito eletrônico sobre o processo de oxidação do CO é resultado da diminuição da cobertura por CO e não do aumento da mobilidade.

Estes resultados mostram claramente o papel de cada mecanismo de tolerância, destacando-se que apesar de ser necessário um material capaz de oxidar o CO em sobrepotenciais cada vez menores, catalisadores que alteram a estrutura eletrônica da Pt, enfraquecendo a ligação Pt-CO, são mais importantes por evitar a polarização anódica excessiva do eletrodo.

4.2.2 Reação de Metanação e Dinâmica Oscilatória do Potencial Anódico.

Como discutido na seção anterior, foram observados alguns fenômenos interessantes do ponto de vista dinâmico que ajudam a entender os processos cinéticos e fornecem novas rotas de estudo para se desenvolver materiais mais tolerantes ao CO. Reações de hidrogenação do CO em catalisadores de Ru, Fe, Ni, Co, entre outros são bem estabelecidas em catálise heterogênea, havendo uma boa descrição dos processos envolvidos em temperaturas elevadas (450 a 700 K) ⁶⁹. Diversos estudos da catálise de hidrogenação do CO sobre Ru em diversos suportes ou em liga com Pt ^{67-69,79-81} demonstram a maior atividade do Ru para a reação de metanação, destacando-se a necessidade de temperaturas superiores a 400 K para que a atividade catalítica seja mais elevada (reação 3.4).

Para os materiais contendo Ru foi feito o monitoramento da formação de metano durante experimentos de troca de gás (H₂ com e sem CO presente) sendo estes resultados mostrados nas Figuras 4.11 A-D. Pode ser observado, nos materiais contendo o eletrocatalisador de Ru/C, o surgimento de picos transientes de formação de metano, tendo seu início no momento da troca do gás combustível (B a D). Tais transientes são muito mais pronunciados quando se retira o CO do fluxo de gás, indicando que a produção contínua de metano é desfavorecida. Já para o catalisador de PtRu/C mostrado na Figura 4.11 A é pouco evidente a formação de metano no processo de inserção ou remoção do CO do fluxo de alimentação do ânodo.

Este resultado está de acordo com os estudos realizados por Miura *et al.* sobre a reação de metanação sobre clusters de PtRu suportados em sílica ⁶⁸. Os autores mostram que a atividade catalítica do material é ditada pela composição da liga, obtendo-se a maior atividade para o material de Ru puro ⁶⁸. Considerando que os resultados aqui apresentados estão em condições experimentais totalmente distintas dos da literatura (temperaturas inferiores, presença de água e meio ácido) é de se esperar que a atividade observada para a reação de metanação em Ru/C seja modificada pela presença da Pt na liga. No entanto, os resultados dos materiais de Pt/C e PtRu/C tratado termicamente (não mostrados) não apresentam a formação dos transientes observados para os materiais contendo Ru/C. Isto indica claramente que os processos responsáveis pela hidrogenação do CO estão relacionados apenas à superfície do Ru.

Figura 4.11 – Resposta de corrente iônica dos experimentos de MS *on-line* durante o processo de troca de gás (H_2 com e sem CO). Foram monitorados os íons correspondentes às moléculas ionizadas de CO, CO_2 e CH_4 na forma de CH_3^+ . Resultados dos catalisadores de PtRu/C não tratado termicamente (A), Ru/C (B), e misturas Pt/C + Ru/C *dot* (C) e *half* (D). $T_{célula} = 85\text{ }^\circ\text{C}$, $P(H_2) = 1,0\text{ bar}$ e UR = 100%.

O mecanismo de reação de formação de metano em materiais de Ru foi proposto na literatura^{68,69}, ocorrendo pela adsorção dissociativa da molécula de CO formando carbono e oxigênio sobre a superfície catalítica. Os sítios contendo carbono adsorvido reagem com o hidrogênio adsorvido em uma etapa de Langmuir-Hinshelwood formando a molécula de metano. Já a espécie de oxigênio é eliminada pela reação com outra molécula de CO, similar a uma reação de desproporcionamento do CO (reação 4.1):

No entanto, nestes casos a reação de metanação tem sua temperatura de operação entre 450 a 700 K porque em baixas temperaturas a reação de

dissociação do CO é desfavorecida, não formando a espécie de carbono ativo para a hidrogenação ⁶⁹. Observa-se na Figura 4.11 (B a D) a formação de CO₂ na presença de CO no combustível anódico. Este processo pode estar relacionado à etapa de desproporcionamento do CO ou então a uma reação de Troca Gás-Água (reação 4.2) como sugerido por Pereira et al. em eletrocatalisadores de PtRu/C ¹⁹. De maneira simplista, a produção transiente de metano pode ser racionalizada considerando a ocorrência do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood entre hidrogênio e CO adsorvido sobre os sítios de Ru, desconsiderando-se desta forma a etapa de dissociação do CO adsorvido já que esta seria pouco favorecida nas condições experimentais empregadas.

Para que ocorra a formação de metano é necessária à adsorção conjunta de CO e H, porém a adsorção de hidrogênio é altamente desfavorecida pela presença de CO. Portanto, quando o CO é retirado do fluxo de gás a produção de CH₄ se inicia já que à medida que o CO é eliminado da superfície, tanto pela dessorção térmica quanto pela sua redução a metano, a adsorção de hidrogênio torna-se cada vez maior aumentando à taxa de hidrogenação. Dessa forma o metano será gerado em uma taxa cada vez mais elevada resultando em máximo que depois decai até eliminação total do CO adsorvido. De modo similar, quando o CO é reintroduzido no ânodo a taxa de formação de metano será elevada pela alta concentração de hidrogênio na superfície do catalisador. Assim que o CO for ocupando os sítios de hidrogênio a reação de hidrogenação torna-se desfavorecida, até que não seja mais observada.

Para os eletrodos de mistura física outro fenômeno observado foi à oscilação espontânea do potencial anódico. Este fenômeno já foi relatado por diversos autores em condições eletroquímicas distintas ^{82,83} e discutida por Datta e colaboradores em condições similares às empregadas neste estudo ^{50,51}. Estes últimos autores verificaram oscilação do potencial anódico quando o gás continha CO (108 ppm), para eletrodo de PtRu/C comercial. Através de modelamento cinético eles conseguiram reproduzir os perfis da oscilação, o que permitiu sugerir as etapas responsáveis pela dinâmica característica do sistema ^{50,51}. No presente trabalho, embora nos eletrodos de mistura física tenha sido observada uma dinâmica oscilatória do potencial anódico, os perfis de oscilação mostrados nas Figuras 4.12 e 4.13 são completamente distintos daqueles da literatura.

Figura 4.12 – Respostas de sobrepotencial e do monitoramento via MS *on-line* das espécies de CO₂ e CH₄ durante a dinâmica de oscilação do eletrodo Pt/C + Ru/C *half*. T_{célula} = 85 °C, P(H₂) = 1,0 bar, x_{CO} = 100 ppm e UR = 100% e j = 0,20 A cm⁻².

Figura 4.13 – Respostas de sobrepotencial e do monitoramento via MS *on-line* das espécies de CO₂ e CH₄ durante a dinâmica de oscilação do eletrodo Pt/C + Ru/C *dot*. T_{célula} = 85 °C, P(H₂) = 1,0 bar, x_{CO} = 100 ppm e UR = 100% e j = 0,22 A cm⁻².

Observa-se claramente que na oscilação do sobrepotencial ocorre um processo que rapidamente leva ao aumento do potencial até próximo a 500 mV, que imediatamente decresce até próximo 150 mV no eletrodo *half* e 50 mV no eletrodo *dot*. Nesta súbita mudança de uma região de alto sobrepotencial para baixo sobrepotencial nota-se a formação de uma quantidade considerável de CO₂ em cada

ciclo. É menos evidente, porém consistente, a pequena formação de CH_4 durante os ciclos de potencial em ambos os eletrodos.

Considerando o fato de que os eletrodos na configuração de mistura Pt/C + Ru/C *half* e *dot* devem preservar as atividades catalíticas originais dos eletrocatalisadores isolados, ao se exigir uma corrente superior ao que os sítios de Ru são capazes de gerar pela ROH que está ocorrendo apenas nas vacâncias do recobrimento por CO, o sobrepotencial irá se elevar. Se esta elevação for suficiente para iniciar a oxidação do CO adsorvido sobre a Pt, esta liberará sítios ativos para a ROH sem necessitar de sobrepotenciais tão elevados, pois a cinética de oxidação do hidrogênio é muito superior sobre Pt que sobre Ru. Assim, o potencial anódico irá diminuir até que o processo de readsorção do CO tanto na superfície do Ru quanto da Pt bloqueie novamente os sítios para a ROH. O ciclo se repete com um novo aumento do sobrepotencial decorrente do processo de envenamento superficial pela readsorção do CO.

Em linhas gerais, os processos descritos na literatura para a dinâmica oscilatória sobre o eletrocatalisador de PtRu/C são similares aos descritos para os resultados das Figuras 4.12 e 4.13, sendo importante destacar que o perfil de um sobrepotencial “quase-estacionário” antes da etapa de ativação, se deve a configuração de mistura que permitiu manter as propriedades individuais dos catalisadores de Pt/C e Ru/C, o que não é o caso dos resultados da literatura^{50,51}. Outro ponto importante a ser comentado é a pouco evidente oscilação da produção de CH_4 observada em ambas as configurações eletródicas. Este fato corrobora a proposta da etapa de hidrogenação ser devida a um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood sobre o Ru, limitada pelo baixo grau de recobrimento de hidrogênio quando o CO está presente no combustível anódico.

Por fim, os resultados discutidos nesta seção demonstram que simples estratégias experimentais podem ajudar a elucidar e identificar a dinâmica dos processos cinéticos dos ânodos de células a combustível, aumentando o conhecimento para o projeto de novos materiais mais tolerantes e ativos.

4.3 Simulação Cinética dos Processos Reacionais dos Ânodos de Células a Combustível.

Todos os resultados até aqui apresentados demonstram a importância de se conhecer os processos cinéticos envolvidos nas reações dos ânodos de células a combustível alimentadas com hidrogênio contaminado por CO. Desde as evidências do mecanismo bifuncional (Figura 4.10) como a reação de metanação e a dinâmica oscilatória do sobrepotencial anódico observados nos resultados das Figuras 4.11 a 4.13, os princípios que governam as respostas às perturbações impostas são fundamentalmente os mesmos operantes em cada um dos eletrocatalisadores. Portanto, simulações cinéticas das etapas envolvidas em cada um dos processos podem ajudar a elucidar o papel de cada etapa e identificar a melhor estratégia para o desenvolvimento de materiais mais ativos.

Neste sentido foram simuladas as respostas experimentais dos experimentos de voltametria de stripping de CO considerando diferentes mecanismos operantes no processo de oxidação do CO à CO₂ e dos experimentos de troca de gás sugerindo um equacionamento cinético da reação de metanação em condições eletroquímicas de circuito aberto e com corrente elétrica sendo gerada pela ROH.

4.3.1 Simulação de Voltametria Cíclica e de Stripping de CO.

Uma ferramenta eletroquímica muito poderosa na elucidação dos mecanismos reacionais é a voltametria. Por exemplo, Conway e colaboradores^{84,85} desvendaram os processos de formação de óxidos em Pt em altos potenciais através de voltametria utilizando varreduras até diferentes potenciais finais. Mayrhofer *et al.* utilizou a técnica de voltametria cíclica e de *stripping* de CO para entender os efeitos de tamanho de partícula de catalisadores de Pt/C sobre a catálise de CO à CO₂⁷⁶. Com isto, a geração da resposta de corrente *versus* potencial para esta técnica, resultante do equacionamento dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução possibilita tratar os diversos mecanismos reacionais e verificar, por comparação com as respostas experimentais, quando estão presentes e sob quais condições estão operando.

Nesta seção serão apresentados os resultados das simulações do perfil voltamétrico de *stripping* de CO levando-se em consideração dois mecanismos

possíveis para a reação de oxidação de CO e as espécies oxigenadas envolvidas nesta oxidação. Os estudos compreenderam a variação dos parâmetros fundamentais como velocidade de varredura, constantes de velocidade e recobrimento inicial por CO. Cabe ressaltar que os modelos aqui considerados são indistintos em relação à espécie química do eletrocatalisador, sendo que a diferenciação entre catalisadores de Pt e PtRu é feita pelos valores atribuídos as constantes cinéticas dos processos superficiais considerados. Dessa forma, o modelo se apresenta de forma mais geral tendo aplicabilidade para diversos sistemas catalíticos.

4.3.1.1 Mecanismo de Oxidação do CO via Eley-Rideal.

Nas Figuras 4.14 A e B estão mostrados os resultados das curvas de corrente contra potencial para o mecanismo de ER com $k_4 = 2,1 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$, para diversas velocidades de varredura (v). O valor da constante k_4 foi escolhido de modo que o potencial de pico fosse próximo aos observados para o catalisador de Pt/C⁷⁶. O recobrimento inicial de CO foi escolhido igual 0,7 já que trabalhos na literatura reportam este valor como o recobrimento máximo⁸⁶.

Pode-se observar na Figura 4.14 (a) que o pico de stripping possui um caráter assimétrico, indicando que o processo de oxidação se inicia em baixos potenciais até apresentar um máximo cuja posição depende da velocidade de varredura. Isto é devido ao fato da oxidação do CO *via* ER depender exclusivamente da etapa bimolecular de recombinação do CO com a água presente na dupla camada. Dessa forma, a posição do pico de stripping será determinada pelo valor da constante de velocidade (k_4), do coeficiente de transferência e da velocidade de varredura. Nas Figuras 4.15 A e B estão apresentadas às curvas de corrente contra potencial para diversos valores de k_4 . É notável o efeito da constante cinética sobre o potencial de pico, porém a magnitude do deslocamento de potencial é também regulada pelo coeficiente de transferência (α). Utilizando-se um valor de $\alpha = 0,5$ obtêm-se um coeficiente de Tafel correspondente a $118,3 \text{ mV dec}^{-1}$. Este valor representa quanto o potencial se deslocará quando a constante cinética se alterar em uma ordem de grandeza.

Figura 4.14 - Perfil de corrente contra potencial para mecanismo ER. A) curva de *stripping* com recobrimento inicial de 0,70; B) perfil linear do potencial de pico com a velocidade de varredura. $\alpha = 0,5$; $k_4 = 2,1 \times 10^{-9}$ A cm⁻²; $\theta_{CO}^0 = 0,7$.

Figura 4.15 - Perfil de corrente contra potencial para mecanismo ER. A) curva de *stripping* para diversos valores da constante de oxidação; B) perfil linear do potencial de pico com logaritmo da constante de oxidação. $\alpha = 0,5$; $v = 10$ mV s⁻¹; $\theta_{CO}^0 = 0,70$.

Para se obter a relação entre o potencial de pico e os parâmetros v e k_4 supracitados basta obter qual o valor do potencial no qual a derivada da corrente é nula. Calculando a derivada da corrente e fazendo esta ser nula, obtêm-se:

$$\phi_{pico} = \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{v\beta}{k_4}\right) \quad [\text{Eq.18}]$$

Através da equação 18 nota-se que há variação linear do potencial de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura, ou da constante cinética de oxidação como observado nas Figuras 4.14 B e 4.15 B.

Para se avaliar o perfil de stripping em diversos recobrimentos de CO foi construída a Figura 4.16 com valores de θ_{CO}^0 variando de 0,7 a 0,1. Na Figura 4.16 observa-se que o único efeito da variação do grau de recobrimento é relativo à área do *stripping*, não havendo qualquer alteração referente ao potencial de pico ou ao formato da curva. Tal efeito era esperado já que a equação 14 mostra que o efeito do grau de recobrimento se dá sobre os valores de corrente e não sobre os valores de potencial ou a largura do pico.

Mesmo sendo aceito na literatura que o mecanismo LH é o atuante na oxidação do CO, as curvas de stripping simuladas pelo mecanismo ER evidenciam algumas características importantes da reação. Nota-se que a velocidade de varredura e o coeficiente de transferência são parâmetros importantes na definição dos potenciais de pico, o quê implica que este valor não é dependente apenas da atividade dos catalisadores para oxidação de CO. A constante de oxidação também se mostrou determinante para definir se a reação de oxidação irá ocorrer em baixos ou altos potenciais.

Figura 4.16 - Curvas de stripping para diversos graus de recobrimento inicial por CO considerando o mecanismo ER. $\alpha = 0,5$; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $k_d = 2,1 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$.

4.3.1.2 Mecanismo de Oxidação do CO por OH via Langmuir-Hinshelwood.

Os perfis do pico de oxidação via LH são apresentados na Figura 4.17, observando-se que os mesmos apresentam certos aspectos similares aos observados para o mecanismo ER. A curva de *stripping* também possui uma assimetria em torno do potencial de máximo, porém o pico é mais estreito do que para ER. A velocidade de varredura também influencia no valor do potencial de pico, destacando-se que, independentemente do mecanismo considerado, a utilização deste parâmetro como medidor da atividade de um eletrodo deve ser criterioso e as comparações devem ser realizadas para a mesma v . Nota-se ainda que com a variação da velocidade de varredura o potencial de início da oxidação também é afetado, ao contrário do mecanismo ER, observando-se que em menor velocidade há um deslocamento do potencial de início para valores mais negativos.

Figura 4.17 - Curvas de corrente de oxidação de CO contra potencial para diversas velocidades de varredura (A); perfil do potencial de pico com a velocidade de varredura (B). $\alpha = 0,5$; $\theta_{CO}^0 = 0,70$; $T = 298\text{ K}$; $k_4 = 4,2 \times 10^{-9}\text{ A cm}^{-2}$, $k_5 = 4,2 \times 10^{-9}\text{ A cm}^{-2}\text{ atm}^{-1}$, $k_{-5} = 4,2 \times 10^2\text{ A cm}^{-2}$.

Apesar de uma relação entre a velocidade de varredura e o potencial de pico existir de modo similar ao mecanismo ER, sua correlação exata com as constantes cinéticas é limitada por ser necessário conhecer os graus de recobrimento por CO e por OH no potencial de pico (equação 19). Desta forma, a correlação é válida para cada grau de recobrimento, não sendo tão geral quanto à prevista pela equação 18.

$$v\beta = k_4\theta_{OH}(\varphi_{\max})\text{Exp}[\beta\varphi_{\max}] - k_5(1 - \theta_{CO}(\varphi_{\max}) - \theta_{OH}(\varphi_{\max}))\text{Exp}[\beta\varphi_{\max}] + k_{-5}\text{Exp}[-\beta\varphi_{\max}] \quad [\text{Eq.19}]$$

Nas Figuras 4.18 A a F estão apresentadas às curvas de densidade de corrente contra potencial para diversos valores da constante de dissociação oxidativa da água em dois valores de recobrimento por CO inicial distintos. Diferentemente do mecanismo ER, a densidade de corrente da oxidação do CO via LH é constituída pelas correntes individuais de formação de OH e da oxidação do CO, no entanto somente é acessada experimentalmente a corrente total gerada na reação. Nota-se que a variação da constante da etapa de formação de OH não acarreta em grandes alterações no perfil da curva no que se refere à sua largura, sendo evidente uma diminuição do valor de corrente máxima com o aumento da constante k_5 .

Figura 4.18 - Curvas de corrente total, oxidação de CO e formação de OH contra potencial para diversos valores da constante de dissociação oxidativa da água em dois recobrimentos por CO distintos. $\alpha = 0,5$; $T = 298 \text{ K}$; $k_4 = 4,2 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$; $k_5 = 4,2 \times 10^2 \text{ A cm}^{-2}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Também são mostradas as respostas de corrente na ausência de CO. — j total; — j OH; — j CO; - - j OH sem CO.

Com o aumento do recobrimento por CO (de 0,7 para 0,98), observa-se claramente um deslocamento do potencial do pico e o aumento significativo do pico de corrente em conjunto com uma redução na largura, além de desaparecer completamente o pico de corrente correspondente à formação de uma pré-cobertura de OH antes do pico principal de oxidação. Todos estes fatores estão ligados à extensão das vacâncias do recobrimento por CO, de forma que menos sítios

disponíveis para a quebra de água retardam o início da reação de recombinação. Assim todo o processo é deslocado para potenciais mais positivos, iniciando-se a oxidação de forma mais súbita e com perfil mais afinado, e atingindo-se correntes de oxidação superiores. É importante destacar o fato de que independente do valor da taxa de formação de OH, todos os picos de oxidação aparecem após a corrente indicativa da formação das espécies de OH sobre a superfície do eletrodo (curvas tracejadas). Tal efeito será discutido em conjunto com a resposta experimental de voltametria de *stripping* de CO de eletrodos de Pt/C, Ru/C e Pd/C.

Nas Figuras 4.19 A a F estão às curvas de voltametria de stripping simuladas com diversos valores da constante de oxidação do CO. Observa-se que com o aumento da constante k_4 o pico de oxidação apresenta uma queda abrupta da corrente na região acima do potencial de máximo, que induz uma diminuição da largura e um aumento da corrente de máximo. Nota-se também que este fenômeno é mais significativo com a cobertura inicial por CO de 0,7, sendo que para o recobrimento de 0,98 o pico de oxidação se torna tão fino que as distorções não são aparentes. O efeito observado pode ser explicado pelo fato da etapa determinante do processo de oxidação da Figura 4.19 ser a reação de formação de OH.

Figura 4.19 - Curvas de corrente total, oxidação de CO e formação de OH contra potencial para diversos valores da constante de oxidação do CO em dois recobrimentos por CO distintos. $\alpha = 0,5$; $T = 298 \text{ K}$; $k_3 = 4,2 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$, $k_{-3} = 4,2 \times 10^2 \text{ A cm}^{-2}$; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Também são mostradas as respostas de corrente na ausência de CO. — j total; — j OH; — j CO; - - j OH sem CO.

O início da oxidação depende apenas da formação de OH em baixos potenciais, sendo que esta taxa será a mesma para os diversos valores da

constante de oxidação do CO. Ao se atingir uma taxa de formação de OH suficiente para que a reação de oxidação do CO seja determinada pela etapa de recombinação (reação 3.4), valores cada vez maiores para esta etapa farão que o CO reaja cada vez mais prontamente. Com isso o pico assume um caráter assimétrico, havendo uma diminuição repentina na corrente de oxidação após o potencial de pico, restando apenas a corrente do processo de formação das espécies OH. Esta assimetria não é tão aparente quando a superfície está inicialmente recoberta por 98% de CO devido à reação 3.6 estar muito limitada, o que faz com que o pico seja muito estreito e mascare a súbita queda de corrente após a corrente máxima. Já na Figura 4.18 observa-se que se a etapa de oxidação do CO é a determinante do processo de oxidação, o pico tende a apresentar caráter mais simétrico e largo. Em ambos os conjuntos de resultados observa-se que os perfis tendem a um limite quando as respectivas constantes são muito maiores do que a da etapa limitante, porém havendo um perfil característico para cada caso.

Nota-se nas curvas obtidas para a constante de oxidação elevada e recobrimento inicial reduzido, uma sobreposição dos picos de oxidação do CO com a corrente de formação de OH na ausência de CO, fato totalmente distinto dos observados na Figura 4.18. Este efeito e suas implicações serão melhores discutidos na próxima seção.

4.3.1.3 Comparação entre as Respostas Simuladas e Experimentais.

Na Figura 4.20 estão mostradas as respostas experimentais das voltametrias de *stripping* de CO e das voltametrias cíclicas para eletrodos de Pd/C, Pt/C e Ru/C sintetizados em meio alcalino sob atmosfera de ar. O material de Pd/C foi obtido pelo mesmo método e procedimento empregado aos catalisadores sintetizados neste trabalho. Para melhor comparar as respostas dos diversos eletrodos em estudo a corrente foi normalizada pelo valor de máximo característico de cada catalisador. Os efeitos da adsorção do CO sobre a reação de oxidação de hidrogênio podem ser notados pela supressão das correntes características deste processo em potenciais inferiores a 0,35 V. Já para o eletrodo de Ru/C a diferença entre a linha correspondente a “pseudo-capacitância” da dupla camada nos experimentos com e sem adsorção de CO é muito significativa. Tal fato indica que os processos correspondentes à dessorção de hidrogênio que ocorrem na varredura

anódica são sobrepostos aos processos de ativação de água sobre a superfície do eletrodo. Estes processos que levam à formação das espécies oxigenadas sobre o Ru são característicos por resultar em valores de “pseudo-capacitância” muito superiores aos observados para os demais materiais, sendo este efeito explorado para obtenção de supercapacitores ⁸⁷.

Figura 4.20 – Experimentos de voltametria cíclica e de *stripping* de CO para os materiais de Pd/C, Pt/C e Ru/C. O eixo de densidade de corrente foi normalizado pela corrente de pico para melhor comparar os diversos perfis de oxidação de CO. As curvas em preto são as respostas de voltametria cíclica na ausência de CO adsorvido, sendo as demais na presença de CO adsorvido. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e temperatura ambiente.

Observando as curvas de oxidação do CO, algumas características podem ser destacadas. Para o material de Pt/C o início do pico de oxidação se dá antes do início da região de formação de óxidos ⁸⁸. No entanto, para o material de Pd/C tal efeito é oposto, observando-se que o pico de oxidação do CO se inicia após o começo da região de óxidos sobre o Pd. No material de Ru/C tais observações ficam comprometidas pela diferença nas correntes capacitivas na presença e na ausência de CO adsorvido. Este efeito de deslocamento dos processos de oxidação do CO com o de formação de óxidos é o mesmo observado nas simulações do mecanismo LH mostrado nas Figuras 4.18 e 4.19. Apenas as simulações com a constante de oxidação muito superior à de formação de OH e recobrimento inicial de CO de 0,7 apresentaram o pico de oxidação sobreposto ao pico de formação de óxidos. Porém o pico de *stripping* na Pt aparece bem deslocado do início da região de óxidos, indicando que o mecanismo de oxidação do CO não está diretamente ligado à formação de espécies OH, porém ainda vinculado com processos de ativação de

água nos defeitos superficiais das nanopartículas ^{49,76}. Da mesma forma, não se pode considerar plenamente o mecanismo ER devido ao perfil do pico ser estreito, porque isto é conflitante com os resultados observados nas simulações (Figura 4.16). Em resumo, o confronto entre os resultados experimentais com as simulações claramente indica que o modelo de oxidação do CO sobre Pt considerando espécies de Pt-OH ou até mesmo Pt-O necessita de revisão. Uma proposta mecanística pode ser feita considerando a participação de água adsorvida e empregando uma isoterma de adsorção de moléculas neutras para descrever este processo.

Já os resultados para o material de Pd demonstram claramente a participação das espécies Pd-OH ou Pd-O (devido ao primeiro platô observado antes do pico de *stripping*) no mecanismo Langmuir-Hinshelwood da oxidação do CO. Como não é clara a presença de assimetrias no pico de oxidação sobre Pd, torna-se difícil estimar se a etapa de recombinação possui taxas cinéticas próximas ou muito superiores a de formação das espécies oxigenadas. Para o material de Ru não se pode excluir a participação de espécies OH no mecanismo de oxidação nem definir apenas a participação de água ativada, levando em consideração que os processos são mascarados pela corrente capacitiva. Porém, devido ao pico de oxidação ser largo, este seria um possível indicativo do mecanismo ER de oxidação do CO, sendo isto apenas mera especulação.

Em suma, as simulações cinéticas dos mecanismos ER ou LH na oxidação de CO contrastados com os resultados experimentais de catalisadores distintos como Pt/C, Pd/C e Ru/C demonstram a potencialidade desta metodologia na investigação das reações eletroquímicas, destacando que os resultados do *stripping* de CO sobre a Pt indicam a necessidade de uma revisão no modelo de oxidação hoje considerado.

4.3.2 Simulação da Cinética de Metanação em condições Eletroquímicas.

No capítulo 3 foram descritas as reações e equações para a reação de metanação observada em materiais contendo Ru/C. De forma a comparar as respostas do modelo proposto com os resultados experimentais, nesta seção serão apresentados os resultados simulando os experimentos de troca de gás para diversos valores das constantes envolvidas. Também serão apresentados os

resultados experimentais e as curvas simuladas para o procedimento da troca de gás em diversas densidades de corrente.

4.3.2.1 Efeitos das Constantes Cinéticas de Metanação em Potencial de Circuito Aberto.

Nas Figuras 4.21 de A a D estão mostradas as curvas simuladas da produção de metano na troca de gás para diversas constantes cinéticas. Em todas as figuras as linhas em azul escuro indicam o período de tempo em que houve suprimento do CO (100 ppm no fluxo de hidrogênio) ao sistema (entre 1000 s e 4000 s). O perfil das curvas de produção de metano concorda bem com o observado experimentalmente nos materiais de Ru/C, indicando que a competição entre os processos de adsorção de H_2 , CO e a etapa de hidrogenação são as responsáveis pelo transiente observado, conforme já discutido.

Observa-se na Figura 4.21 A dois picos de produção de metano, sendo um transiente fino após a inserção de CO e outro pico mais largo após a remoção do CO, ambos de mesma intensidade máxima. Estes dois picos também são observados nos resultados experimentais para o material de Ru/C, sendo que o pico de formação após a inserção de CO apresenta menor intensidade e largura superior aos observados nas curvas simuladas. O processo de formação deste pico já foi discutido anteriormente, correspondendo ao processo de bloqueio superficial por CO que diminui a taxa de formação de metano. Porém, a distinção entre os perfis deste pico pode ser devido tanto às condições experimentais empregadas no monitoramento das pressões parciais quanto a efeitos decorrentes dos valores das constantes cinéticas.

Nota-se na Figura 4.21 A que para $t > 4000$ s o aumento da constante de hidrogenação produz um aumento significativo no valor da pressão parcial máxima de CH_4 além de diminuir a largura do pico deslocando-o para tempos menores, mais próximos à retirada do CO. Este efeito continua até o processo tornar-se praticamente instantâneo, o que leva à produção contínua de metano durante o período de alimentação com CO (desaparecimento do pico após remoção do CO e transformação do pico de inserção de CO em produção contínua de CH_4). Este mesmo efeito só se apresenta quando a constante de dessorção de hidrogênio favorece a presença de um maior grau de recobrimento superficial por H, não sendo

observado nas variações das constantes relacionadas ao processo de adsorção do CO. Este efeito se dá porque o processo transiente ocorre devido ao baixo recobrimento por hidrogênio (caracterizado pela constante de dessorção K_H) e pela etapa de hidrogenação ser lenta. Como o mecanismo de metanação em altas temperaturas apresentado na literatura envolve a adsorção dissociativa do CO, formando uma espécie de carbono ativo sobre a superfície^{68,69}, este carbono é o responsável pela alta taxa de hidrogenação. Como nas condições aqui simuladas a etapa de dissociação do CO é termicamente desfavorecida, este é o principal motivo pela baixa taxa de hidrogenação empregada. No entanto, é importante destacar que constantes baixas ou altas dependem dos valores das outras constantes envolvidas no processo global.

Figura 4.21 – Simulação do experimento de troca de gás sobre a produção de metano para diversos valores das constantes cinéticas envolvidas. A) Curvas simuladas variando a constante da etapa de hidrogenação, k_6 . B) Curvas simuladas variando a constante de velocidade de adsorção do CO, k_3 . As figuras C e D mostram a variação das constantes de dessorção de hidrogênio e CO, respectivamente, e o efeito sobre a produção de metano. As constantes fixas envolvidas são: $k_1 = 90 \text{ A cm}^{-2}$; $k_2 = 90 \text{ A cm}^{-2}$; $k_3 = 0,25 \text{ A cm}^{-2}$; $K_H = 3,0 \text{ atm}$; $K_{CO} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ atm}$; $v_0 = 250 \text{ mL min}^{-1}$; $V = 3,0 \times 10^{-4} \text{ L}$; $T = 358,15$; $\alpha = 0,5$; $q = 55,44 \text{ mC cm}^{-2}$; $C_{dl} = 0,1 \text{ A cm}^{-2}$ (exceto quando indicadas na legenda).

Nas Figuras 4.21 B e D nota-se que a diminuição das constantes de velocidade de adsorção e de equilíbrio do CO causa um deslocamento do pico transiente para tempos superiores. Isto se deve ao alto recobrimento superficial por CO, que atrasa a adsorção de hidrogênio e que ocorre apenas nas vacâncias superficiais. Com o processo de adsorção ocorrendo mais lentamente, a etapa de hidrogenação também será afetada, deslocando para tempos mais longos o pico transiente. Da mesma forma, valores mais baixos da velocidade de adsorção do CO tornam o processo de dessorção respectivo mais lento, de tal forma que as vacâncias superficiais são criadas em tempos mais longos, retardando assim, a etapa de hidrogenação.

4.3.2.2 Efeitos da Variação da Corrente da Célula sobre a Cinética de Metanação.

De acordo com a reação global de metanação, a molécula de CO é reduzida pela oxidação do hidrogênio sem produção ou consumo de elétrons. No entanto, em condições eletroquímicas, variáveis como o potencial ou a corrente do sistema podem alterar o perfil do transiente de metano de modo significativo. Para estudar este fenômeno foram realizados experimentos de troca de gás em diversas densidades de corrente para o eletrodo de Ru/C sendo os resultados mostrados na Figura 4.22. Três efeitos são observáveis com o aumento da densidade de corrente da célula: aumento da diferença entre o potencial da célula sem CO e com CO; alterações no perfil do pico de metano e de produção de CO₂, em altas correntes (altos sobrepotenciais). O aumento do sobrepotencial com geração de CO₂ com o aumento da corrente era esperado, como observado pelas curvas de sobrepotencial e de produção de CO₂ (Figura 4.10). Porém, as mudanças observadas no pico de transiente de metano sugerem que as variáveis de corrente ou sobrepotencial possuem grande influência na reação de metanação. Nota-se claramente um alargamento do pico com o aumento da corrente máxima, em particular quando a densidade de corrente atinge 200 mA cm⁻².

Outro fato importante a destacar é o acompanhamento do perfil de recuperação do potencial da célula com o transiente de metano. Tal fato está relacionado ao processo de desbloqueio da superfície do eletrodo, sendo vinculada aos processos que levam à diminuição da cobertura por CO. Assumindo que o processo de dessorção térmica é pouco efetivo e lento (dado ao alto recobrimento

por CO mesmo em baixas pressões parciais ^{13,40}), o único processo que leva a uma diminuição do recobrimento por CO apreciável é a reação de metanação. Pode-se ainda pensar na reação de oxidação do CO, porém este processo só é favorável em altos potenciais anódicos. Com a remoção do CO do fluxo de gás, o sobrepotencial diminui desfavorecendo ainda mais a oxidação do CO, o que gradativamente reduziria a taxa de limpeza da superfície do eletrodo. Dessa forma, como a reação de metanação é ativa na presença de hidrogênio adsorvido, a formação de metano com consumo de CO presente na superfície é autocatalítico em relação à adsorção de hidrogênio. Portanto, a taxa de remoção do CO superficial pela reação de metanação ditará a taxa de recuperação do sobrepotencial, como observado na Figura 4.22.

Figura 4.22 – Resposta de corrente iônica dos experimentos de MS *on-line* e potencial da célula durante o processo de troca de gás (H_2 com e sem CO) em diversas densidades de corrente. Foram monitorados os íons correspondentes às moléculas ionizadas de CO, CO_2 e CH_4 na forma de CH_3^+ . Experimento do catalisador de Ru/C em circuito aberto (A), $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ (B), $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ (C) e $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$ (D). $T_{\text{célula}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$, $P(H_2) = 1,0 \text{ bar}$, $x_{CO} = 100 \text{ ppm}$ e UR = 100%.

Dadas as evidências da influência das variáveis eletroquímicas (densidade de corrente ou sobrepotencial) sobre o processo de metanação, é importante identificar se este efeito se dá de forma direta ou indireta; ou seja, se a constante cinética de metanação é alterada pelo sobrepotencial anódico ou apenas as variações nos recobrimentos iniciais de hidrogênio e CO são os responsáveis pelas alterações no

perfil do transiente. Para tanto foram simuladas as respostas dos experimentos de troca de gás em circuito aberto e nas densidades de corrente de 20 e 200 mA cm⁻² considerando a taxa de hidrogenação sendo ou não afetada pelo sobrepotencial (Figura 4.23). Esta dependência com o sobrepotencial foi descrita por uma relação exponencial similar à empregada na constante de redução do OH (equação 20). Os valores das constantes cinéticas empregadas nas simulações estão listados na Tabela 4.5. Os valores de pressão parcial inicial para os gases CO, CO₂ e CH₄ foram deslocados para 10, 2 e 1 ppm, respectivamente, para melhor visualização dos resultados.

Figura 4.23 – Simulação do experimento de troca de gás sobre a produção de metano para diversas densidades de corrente. As curvas A, B e C mostram a simulação do experimento em circuito aberto, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente, desconsiderando a modulação do sobrepotencial. Já as curvas D, E e F mostram os resultados das simulações assumindo um decaimento com o sobrepotencial da constante cinética da reação de hidrogenação. As constantes utilizadas estão mostradas na Tabela 4.5. $T = 85 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nota-se nas curvas da Figura 4.23 de A a C uma boa correspondência entre os perfis dos processos envolvidos nas diversas densidades de corrente. As respostas simuladas obtidas desconsiderando-se o efeito do potencial (curvas de A a C) não demonstram nenhuma influência das variáveis eletroquímicas sobre o transiente de metano, que permanece inalterado nas diferentes densidades de corrente empregadas. No entanto tal fato não é observado para as curvas simuladas obtidas quando se inclui a influência do sobrepotencial anódico sobre a constante de hidrogenação. A relação de decaimento da constante cinética com o aumento do

sobrepotencial (equação 20) foi escolhida tendo como base que a reação de metanação corresponde à redução do CO. Apesar deste mecanismo proposto ser uma simplificação das diversas etapas de hidrogenação que são necessárias para ligar os 4 átomos de hidrogênio ao carbono ativo, o fato da metanação ser um processo redutivo do CO poderia explicar a dependência da constante de hidrogenação com o sobrepotencial do eletrodo.

$$k_6 = k_6^0 \exp \left[-\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] \quad [\text{Eq.20}]$$

Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados nas simulações dos experimentos de troca de gás com variação da densidade de corrente.

Constantes Cinéticas		Parâmetros Físicos	
k_1	50 A atm ⁻¹ cm ⁻²	α	0,5
k_2	0,2 A cm ⁻²	v_0	250 mL min ⁻¹
k_3	100 A atm ⁻¹ cm ⁻²	V	3x10 ⁻⁴ L
k_4	2,5x10 ⁻³ A cm ⁻²	T	358,15 K
k_5	1,0x10 ⁻³ A atm ⁻¹ cm ⁻²	q	55,44 mC cm ⁻²
k_{-5}	1,0x10 ⁴ A cm ⁻²	C_{dl}	0,1 F cm ⁻²
k_6	50 A cm ⁻²	A	5 cm ⁻²
K_H	30 atm	$P(H_2)$	1,0 atm
K_{CO}	7,5x10 ⁻⁶ atm	x_{CO}	100 ppm

Observa-se claramente uma grande diferença no pico transiente do metano em função da densidade de corrente (Figura 4.23 A-C), destacando-se a diminuição do valor de máximo e o seu alargamento. Este efeito se apresenta também no pico transiente na inserção de CO sendo afetado de maneira similar ao pico principal. Outro fato a ser notado é a correspondência entre o tempo de recuperação do potencial da célula com a largura do pico de metano, indicando que o processo de metanação é útil no desbloqueio superficial do eletrodo de forma a recuperar sua atividade catalítica na ausência de CO. Por fim, na Figura 4.24 estão mostrados apenas os picos de transiente de CH₄ para os dois tipos de constante de hidrogenação nas diversas densidades de corrente empregadas.

Figura 4.24 – Transiente de CH_4 obtidos da simulação do experimento de troca de gás para diversas densidades de corrente. A) constante cinética sem dependência com o sobrepotencial e B) constante de hidrogenação dependente com o sobrepotencial. As constantes utilizadas estão mostradas na Tabela 4.5.

Na Figura 4.24 A observa-se uma pequena diminuição do pico de metano para a densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} . Este fato indica que efeitos decorrentes apenas dos recobrimentos iniciais também estão presentes na atenuação da reação de metanação, apesar de muito menos significativos que os efeitos observados quando a constante de hidrogenação é alterada pelo sobrepotencial (Figura 4.24 B).

Os resultados das simulações dos experimentos de troca de gás mostram que apesar de simplificada, a etapa de hidrogenação proposta neste estudo mimetiza os principais efeitos observados nos experimentos. As correlações entre as curvas simuladas com os resultados experimentais ajudaram a compreender a influência dos parâmetros eletroquímicos na reação de metanação, especificamente identificando uma influência do sobrepotencial sobre a constante de hidrogenação, k_0 .

Capítulo V – Sumário das Principais Conclusões

Neste trabalho foram apresentados os resultados de estudos da eletrocatalise da reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO em materiais do sistema Pt-Ru/C (Pt/C, Ru/C, Pt/C + Ru/C e PtRu/C). Através da variação das condições de síntese dos eletrocatalisadores estudados foi possível avaliar os efeitos do pH sobre o tamanho médio das partículas e da segregação de fases. Observou-se uma grande variação de tamanho das partículas nos materiais de Pt/C e a presença de liga mas com segregação de fases em alguns materiais de PtRu/C. O uso de atmosferas de síntese redutoras (H_2 e CO), mostrou-se efetivo no bloqueio da formação de espécies metálicas oxidadas, que resultou tanto no favorecimento quanto no desfavorecimento da catálise da oxidação do CO nos materiais de Pt/C. A formação de uma fase metálica no material de Ru/C foi também favorecida para o material obtido sob atmosfera de H_2 .

Os desempenhos eletroquímicos dos materiais estudados apresentaram resultados significativos no que se refere aos processos de oxidação e adsorção do CO e aos efeitos da presença do Ru sobre as propriedades da Pt, além de ajudar a compreender os fenômenos que ocorrem nos ânodos das células a combustível quando alimentados com H_2/CO . Dentre os diversos materiais de Pt-Ru sintetizados, aqueles obtidos sob atmosfera de hidrogênio apresentaram maior desempenho na célula, decorrentes de efeitos de limpeza superficial, formação de liga e de maior área superficial. É notável o efeito da presença do CO no ambiente de síntese em pH menos alcalinos, que leva à formação de partículas muito pequenas. Este resultado se mostra promissor e indica a necessidade de melhorias nas metodologias de síntese de modo que materiais com tolerâncias superiores às observadas atualmente para PtRu/C sejam obtidos. Para os eletrocatalisadores de Pt/C observa-se uma gama de efeitos decorrentes da atmosfera de síntese, notando

variações no tamanho de partícula e limpeza superficial afetando as etapas de adsorção/dessorção do CO e eletrooxidação. Já os materiais de Ru/C apresentaram respostas similares de desempenho, destacando que aquele obtido em atmosfera redutora apresentou maior atividade para a ROH tanto na ausência quanto na presença de CO.

Os estudos efetuados para o entendimento dos efeitos causados pelo Ru sobre as propriedades catalíticas da Pt, forneceram informações a respeito da melhor rota para incrementar a tolerância ao CO e uma diversidade de fenômenos não relatados em trabalhos prévios. A comparação dos resultados obtidos para configurações eletródicas formadas por misturas físicas dos materiais individuais e pelas ligas de PtRu/C tratada e não tratada termicamente demonstram claramente a presença do efeito eletrônico sobre o processo de adsorção/dessorção do CO e de forma indireta sobre a oxidação do CO adsorvido, fatos que confirmam as previsões dos cálculos teóricos apresentados na literatura. Fenômenos de oscilação espontânea do potencial anódico também foram observados para os eletrodos de Pt/C + Ru/C em ambas as configurações, destacando-se a presença de uma dinâmica distinta à observada usualmente neste tipo de sistema eletroquímico. Também foram observados fenômenos de produção transiente de metano nos materiais contendo Ru/C, sendo o processo muito bem descrito pela competição de adsorção e hidrogenação do CO sobre os sítios catalíticos deste material.

Em conjunto com os resultados experimentais, estudos de simulação para as técnicas de voltametria de *stripping* de CO, considerando dois mecanismos reacionais distintos, Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood, foram realizados e os resultados contrastados com as respostas experimentais dos materiais de Pt/C, Pd/C e Ru/C. Estes resultados indicaram que o processo de oxidação do CO sobre Pd deve obedecer ao mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH) com participação ativa de espécies como Pd-OH ou PdO. Já os resultados para Pt demonstram a ocorrência do mecanismo LH, embora evidenciem que a espécie oxigenada ativa presente na superfície catalítica não seja OH e provavelmente água adsorvida. Para o material de Ru/C, a identificação do mecanismo de oxidação não se torna clara devido a efeitos de “pseudo-capacitância” que mascaram algumas características necessárias à identificação ao longo do processo de oxidação do CO.

De forma a compreender a dinâmica da produção transiente de metano, foram simulados os experimentos de inserção e remoção do CO no fluxo do

combustível (experimento de troca de gás), utilizando-se um mecanismo simplificado para a etapa de hidrogenação do CO adsorvido. As curvas simuladas foram comparadas com os resultados experimentais obtidos por espectrometria de massa nas condições eletroquímicas de circuito aberto e em duas densidades de corrente (20 e 200 mA cm⁻²). Os resultados simulados apresentam perfis similares aos observados experimentalmente, destacando-se que os efeitos decorrentes das variáveis eletroquímicas sobre a reação de metanação são melhores descritos quando se admite uma dependência da constante cinética da etapa de hidrogenação com o sobrepotencial anódico. Assim, conclui-se que as curvas simuladas decorrem dos mesmos processos observados nos experimentos.

Por fim, pode-se considerar que este trabalho apresenta um conjunto de resultados experimentais e teóricos que fornecem as bases para o projeto de eletrocatalisadores mais efetivos para a ROH na presença de CO, com destaque na descrição do efeito eletrônico e de rotas químicas alternativas para eliminação da contaminação por CO dos eletrocatalisadores anódicos para células PEMFC.

Capítulo VI - Referências Bibliográficas

- [1] COLMATI-JÚNIOR, F.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 13, p. 474, 2002.
- [2] PEREIRA, Luís 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.
- [3] KORDESK, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and their applications**. Weinheim: VCH, 1996. p. 375
- [4] CAMARA, Giuseppe Abíola. **Estudos teóricos e experimentais da reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO em células a combustível de membrana de troca protônica**. 2003. Tese 112 f. (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [5] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Fundamental kinetics/ transport processes in MEAs. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Eds.) **Handbook of Fuel Cell Technology**. New York: Wiley-VCH, 2003. v. 2, p. 490-501.
- [6] LIZCANO-VALBUENA, W. H.; AZEVEDO, D. C.; GONZALEZ, E. R. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 1289, 2004.
- [7] LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new Platinum-Tin electrocatalysts. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 3901, 2004.

- [8] MELLO, R. M. Q.; TICIANELLI, E. A. Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on Platinum and Nafion[®] covered Platinum electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 42, p. 1031, 1997.
- [9] PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E. A. Effects of the operational conditions on the membrane and electrode properties of a polymer electrolyte fuel cell. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 13, p. 483, 2002.
- [10] SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 17767, 2004.
- [11] HE, C.; KUNZ, H. R.; FENTON, J. M. Electro-oxidation of hydrogen with carbon monoxide on Pt-Ru ternary catalysts. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, n. 8, p. A1017, 2003.
- [12] BATISTA, M. S.; SANTOS, R. K. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; TICIANELLI, E. A. High efficiency steam reforming of ethanol by Cobalt-based catalysts. **J. Power Sources**, v. 134, p. 27, 2004.
- [13] IGARASHI, H.; FUJINO, T.; WATANABE, M. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. **J. Electroanal. Chem.**, v. 391, p. 119, 1995.
- [14] 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, p. A862, 2002.
- [15] KOTOBUKI, M.; WATANABE, A.; UCHIDA, H.; YAMASHITA, H.; WATANABE, M. Reaction mechanism of preferential oxidation of carbon monoxide on Pt, Fe, and Pt-Fe/mordenite catalysts. **J. Catal.**, v. 236, p. 262, 2005.
- [16] RUSH, B. M.; REIMER, J. A.; CAIRNS, E. J. Nuclear magnetic resonance and voltammetry studies of carbon monoxide adsorption and oxidation on a carbon-supported Platinum fuel cell electrocatalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, n. 2, p. A137, 2001.
- [17] 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, p. 3250, 1999.

- [18] LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A. Estudo do efeito de tratamentos térmicos em catalisadores de PtRu/C frente à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO. **Quím. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1256, 2007.
- [19] PEREIRA, L. G. S.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 1992, 2008.
- [20] GRGUR, B. N.; ZHUANG, G.; MARKOVIC, N. M.; ROSS-JR, P. N. Electrooxidation of H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₅Mo₂₅ alloy surface. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, p. 3910, 1997.
- [21] GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS JR., P. N. Electrooxidation of CO and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₃Sn electrode surface. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 8945, 1995.
- [22] 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, p. 3527, 2003.
- [23] SANTIAGO, E. I.; TICIANELLI, E. A. The performance of carbon supported PtOs electrocatalysts for hydrogen oxidation in the presence of CO. **Inter. J. Hydrogen Energy**, v. 30, p. 159, 2005.
- [24] 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, p. 607, 2003.
- [25] GARCIA, A. C.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO Tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 4309, 2008.
- [26] VENKATARAMAN, R.; KUNZ, H. R.; FENTON, J. M. Development of new CO tolerant anode catalysts for proton exchange membrane fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, n. 3, p. A278, 2003.
- [27] PEREIRA, L. G. S.; PEREIRA, M. E.; TICIANELLI, E. A. Influência de M/C (M = Mo, Cu, Fe e W) incorporado à camada difusora do eletrodo de difusão de gás frente à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO. **Quím. Nova**, v. 30, n. 7, p. 1644, 2007.

[28] SANTIAGO, E. I.; PAGANIN, V. A.; DO 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, p. 53, 2005.

[29] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms - Part III: enhancement of the oxidation of carbon monoxide on Platinum by Ruthenium ad-atoms. **Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.**, v. 60, p. 275, 1975.

[30] LEE, S. J.; MUKERJEE, S.; TICIANELLI, E. A. MCBREEN, J. Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 3283, 1999.

[31] GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 617, 1994.

[32] JUSYS, Z.; KAISER, J.; BEHM, R. J. Composition and activity of high area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation – A DEMS study. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 3693, 2002.

[33] CAMARA, G. A.; DE LIMA, R. B.; IWASITA, T. The Influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. **J. Electroanal. Chem.**, v. 585, p. 128, 2005.

[34] KAISER, J.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; MÖRTEL, R.; BÖNNEMANN, H.; KOHL, G.; MODROW, H.; HORMES, J.; BEHM, R. J. On the role of reactant transport and (surface) alloy formation for the CO tolerance of carbon supported PtRu polymer electrolyte fuel cell catalyst. **Fuel Cells**, v. 6, n. 3-4, p. 190, 2006.

[35] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms - Part I: enhancement of the oxidation of methanol on Platinum and Palladium by Gold ad-atoms. **J. Electroanal. Chem.**, v. 60, p. 259, 1975.

[36] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms - Part II: enhancement of the oxidation of methanol on Platinum by Ruthenium ad-atoms. **J. Electroanal. Chem.**, v. 60, p. 267, 1975.

[37] LIU, P.; NORSKOV, J. K. Kinetics of the anode processes in PEM fuel cells – the promoting effect of Ru in PtRu anodes. **Fuel Cells**, v. 1, n. 3-4, p. 192, 2001.

- [38] 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. Catal.**, v. 199, p. 123, 2001.
- [39] 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, p. 3731, 2003.
- [40] 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, 2002.
- [41] MCBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 10, p. 3399, 1995.
- [42] MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. An in situ X-ray absorption spectroscopy investigation of the effect of Sn additions to carbon-supported Pt electrocatalysts Part I. **J. Electrochem. Soc.**, v. 146, n. 2, p.600, 1999.
- [43] 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, p. 21, 2002.
- [44] GIORGI, L.; POZIO, A.; BRACCHINI, C.; GIORGI, R.; TURTU, S. H₂ and H₂/CO oxidation mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C electrocatalysts. **J. Applied Electrochem.**, v. 31, p. 325, 2001.
- [45] 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, p. 306, 2001.
- [46] KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules. **J. Electroanal. Chem.**, v. 379, p. 307, 1994.
- [47] TONG, Y. Y.; KIM, H. S.; BABU, P. K.; WASZCZUJ, P.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 468, 2002.

- [48] MAILLARD, F.; EIKERLING, M.; CHERSTIOUK, O. V.; SCHREIER, S.; SAVINOVA, E.; STIMMING, U. Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: the role of surface mobility. **Faraday Discuss.**, v. 125, p. 357, 2004.
- [49] ZHANG, J.; THAMPAN, T.; DATTA, R. Influence of anode flow rate and cathode oxygen pressure on CO poisoning of proton exchange membrane fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 6, p. A765, 2002.
- [50] ZHANG, J.; DATTA, R. Sustained potential oscillations in proton exchange membrane fuel cells with PtRu as anode catalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 11, p. A1423, 2002.
- [51] ZHANG, J.; FEHRIBACH, J. D.; DATTA, R. Mechanistic and bifurcation analysis of anode potential oscillations in PEMFCs with CO in anode feed. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, n. 5, p. A689, 2004.
- [52] WATANABE, M.; UCHIDA, M.; MOTOO, S. Preparation of highly dispersed Pt+Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol. **J. Electroanal. Chem.**, v. 229, p. 395, 1987.
- [53] RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru catalyst for methanol oxidation. **J. Catal.**, v. 154, p. 98, 1995.
- [54] SHUKLA, A. K.; NEERGAT, M.; BERA, P.; JAYARAM, V.; HEDGE, M. S. An XPS study of binary and ternary alloy of transition metal with platinized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 504, p. 111, 2001.
- [55] SASAKI, K.; MO, Y.; WANG, J. X.; BALASUBRAMANIAN, M.; URIBE, F.; MCBREEN, J.; ADZIC, R. R. Pt submonolayers on metal nanoparticles - novel electrocatalysts for H₂ oxidation and O₂ reduction. **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 3841, 2003.
- [56] PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA-NETO, A.; DE SOUZA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. **J. New Mat. Electrochem. Sys.**, v. 6, p. 1, 2003.

[57] CASTRO LUNA, A. M.; CAMARA, G. A.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer fuel cells. **Electrochem. Commun.**, v. 2, n. 4, p. 222, 2000.

[58] SALGADO, J.R.C.; ANTOLLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction. **J. Phys. Chem. B.**, v. 108, p. 17767, 2004.

[59] ZIGNANI, S. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Evaluation of the stability and durability of Pt/C and Pt-Co/C catalyst for PEM fuel cells. **J. Power Sources**, 2008, in-press.

[60] dos SANTOS, L.; COLMATI, F.; GOZALEZ, E.R. Preparation and characterization of supported Pt–Ru catalysts with a high Ru content **J. Power Sources**, v. 159, p. 869, 2006.

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

[62] NEYERLIN, K. C.; GU, W.; JORNE, J.; GASTEIGER, H. A. Study of the exchange current density for the hydrogen oxidation and evolution reactions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 154, n. 7, p. B631, 2007.

[63] SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclet. Quím.**, v. 28, n. 2, p. 77, 2003.

[64] SURYANARAYANA. C.; GRANT NORTON, M. **X-ray diffraction**: a practical approach. New York: Plenum Press. 1998, p. 207

[65] SPRINGER, T. E.; ROCKWARD, T.; ZAWODZINSKI, T. A.; GOTTESFELD, S. Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell operation on reformat feed. Effects of CO, H₂ dilution, and high fuel utilization. **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, n. 1, p. A11, 2001.

[66] FARRELL, C. G.; GARDNER, C. L.; TERNAN, M. Experimental and modelling studies of CO poisoning in PEM fuel cells. **J. Power Sources**, v. 171, p. 282, 2007.

[67] MILLS, G. A.; STEFFGEN, F. W. Catalytic methanation. **Catal. Rev.**, v. 8, p. 159, 1973.

[68] MIURA, H.; GONZALEZ, R. D. Methanation studies over well-characterized silica-supported Pt-Ru bimetallic clusters. **J. Catal.**, v. 74, p. 216, 1982.

[69] SOMORJAI, G. A. **Introduction to surface chemistry and catalysis**. New York: Wiley-Interscience, 1994. p. 483

[70] GENERAL discussion. **Faraday Discuss.**, v. 121, p. 331, 2002.

[71] LADEBECK, J. R.; WAGNER, J. P. "Catalyst Development for Water-Gas Shift", In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Eds.). **Handbook of Fuel Cell Technology**. New York: Wiley-VCH, Vol. 3, p. 190-200, 2003.

[72] ALAYOGLU, S.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; EICHHORN, B. Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. **Nature Mat.**, v. 7, p. 333, 2008.

[73] ZHANG, J.; DATTA, R. Electrochemical preferential oxidation of CO in reformat. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, n. 6, p. A1180, 2005.

[74] Software de computador. **Binary Alloy Phase Diagram - 2º edition**. The Materials Information Society, 2005.

[75] HOGARTH, M. P.; RALPH, T. R. Catalysis for low temperature fuel cells. Part III: challenges for the direct methanol fuel cell. **Platinum Metals Rev.**, v. 46, n. 4, p. 146, 2002.

[76] MAYRHOFER, K. J. J.; ARENZ, M.; BLIZANAC, B. B.; STAMENKOVIC, V.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. CO surface electrochemistry on Pt-nanoparticles: a selective review. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 5144, 2005.

[77] ARENZ, M.; MAYRHOFER, K. J. J.; STAMENKOVIC, V.; BLIZANAC, B. B.; TOMOYUKI, T.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The effect of the particle size on the kinetics of CO electrooxidation on high surface area Pt catalysts. **J. Am. Chem Soc.**, v. 127, p. 6819, 2005.

[78] WILTSHIRE, R. J. K.; KING, C. R.; ROSE, A.; WELLS, P. P.; HOGARTH, M. P.; THOMPSETT, D.; RUSSELL, A. E. A PEM fuel cell for in situ XAS studies. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 5208, 2005.

[79] WASYLENKO, W.; FREI, H. Direct observation of the kinetically relevant site of CO hydrogenation on supported Ru catalyst at 700 K by time-resolved FT-IR spectroscopy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, p. 5497, 2007.

[80] GUERRERO-RUIZ, A.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Carbon monoxide hydrogenation over carbon supported Cobalt or Ruthenium catalysts. promoting effects of Magnesium, Vanadium and Cerium oxides. **Appl. Catal. A: General**, v. 120, p. 71, 1994.

[81] GUPTA, N. M.; KAMBLE, V. S.; ANNAJI RAO, K.; IYER, R. M. On the mechanism of CO and CO₂ methanation over Ru/ molecular-sieve catalyst. **J. Catal.**, v. 60, p. 57, 1979.

[82] SIGMEIER, J.; BABA, N.; KRISCHER, K. Bistability and oscillations during electrooxidation of H₂-CO mixtures on Pt: modeling and bifurcation analysis. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 13481, 2007.

[83] WOLF, W.; KRISCHER, K.; LÜBKE, M.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Modelling oscillations in galvanostatic H₂ oxidation at Pt in the presence of metal ions. **J. Electroanal. Chem.**, v. 385, p. 85, 1995.

[84] TREMILIOSI-FILHO, G.; JERKIEWICZ, G.; CONWAY, B. E. Characterization and significance of the sequence of stages of oxide film formation at Platinum generated by strong anodic polarization. **Langmuir**, v. 8, p. 658, 1992.

[85] CONWAY B. E. Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process. **Prog. Surf. Sci.**, v. 49, n. 4, p. 331, 1995.

[86] VIDA KOVIC, T.; CHRISTOV, M.; SUNDMACHER, K. The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 5606, 2007.

[87] JANG, J. H.; KATO, A.; MACHIDA, K.; NAOI, K. Supercapacitor performance of hydrous Ruthenium oxide electrodes prepared by electrophoretic deposition. **J. Electrochem. Soc.**, v. 153, n. 2, p. A321, 2006.

[88] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2005. p. 77