Luis Gustavo da Silva Pereira

**Estudo da oxidação de hidrogênio na presença de CO em
eletrodos de difusão de gás contendo filtros de metais
particulados dispersos em carbono**

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

**São Carlos
2005**

Mãe, atribuo todas as minhas conquistas ao ensino intelectual e principalmente moral que recebi de você. Obrigado por ter abdicado dos seus sonhos em favorecimento aos meus.

“Amor não é olharem um para o outro,
mas sim olharem ambos numa mesma direção.”
Antonie de Saint-Exupéry

Élida, obrigado por ser minha “Vida” e por
me acompanhar nesta longa caminhada.
Amo você.

AGRADECIMENTOS

- ❑ A Deus que em sua infinita bondade me concedeu o precioso dom da vida.
- ❑ Ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli pela orientação, paciência e amizade dedicados ao longo deste trabalho.
- ❑ A Dra. Elisabete Inácio Santiago pela imensa ajuda nos momentos iniciais do trabalho.
- ❑ Ao Valdecir Paganin pelo incondicional apoio e incentivo nos momentos de “desânimo” frente aos resultados negativos.
- ❑ A Maristela pelos momentos de descontração e pela confecção dos eletrodos “mágicos”.
- ❑ A todos os professores e colegas do Grupo de Eletroquímica.
- ❑ Aos colegas de laboratório: Ana Paula, Cassandra, Flávio, José Ricardo, Pietro, Raimundo, Robson, Ruy e Thiago pela agradável convivência.
- ❑ A todos os funcionários do Instituto de Química de São Carlos pelos ótimos serviços prestados.
- ❑ A “Dindinha”, “Padrinho” e todos os “Pereiras” pela base familiar e pelo irrestrito apoio.
- ❑ Ao Sr. Oswaldo Luiz Tiziotti pela amizade e ajuda nos momentos críticos.
- ❑ Ao meu “irmãozinho”, a todos os meus familiares e amigos (Veteranos) por torcerem e vibrarem com as aventuras deste cidadão guaraense em terras “longínquas”.
- ❑ A Adriano, Alessandra, Andréa, Ana Paula, Avelardo, Boto, Daniela, Erro, Fabiano, Gabi, Jorge, Josy, Kid, Letícia, Lisbete, Marcelle, Márcia, Milena, Miriam, Priscila, Sulfite e Tati... sem sombra de dúvida vocês foram muito importantes nesta etapa de minha vida. Obrigado pela amizade e pelos bons momentos vividos.

- ❑ Aos meus velhos e inúmeros amigos dos tempos de graduação... apesar da inevitável separação ainda trago todos vocês no coração.
- ❑ Ao Eurico, Evandro e Haruo pela convivência harmoniosa na república e pelos gestos de amizade ao longo destes anos.
- ❑ Aos meus grandes irmãos da república Atecubanos... eu simplesmente AMO todos vocês.
- ❑ A todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a concretização deste trabalho.
- ❑ Por fim agradeço ao Instituto de Química de São Carlos pela ótima infraestrutura e a Fapesp pela bolsa de estudo concedida.

Veja

Não diga que a canção está perdida
Tenha em fé em Deus, tenha fé na vida
Tente outra vez

Beba

Pois a água viva ainda está na fonte
Você tem dois pés para cruzar a ponte
Nada acabou, não não não não

Tente

Levante sua mão sedenta e recomece a andar
Não pense que a cabeça agüenta se você parar,
Há uma voz que canta, uma voz que dança, uma voz que gira
Bailando no ar

Queira

Basta ser sincero e desejar profundo
Você será capaz de sacudir o mundo, vai
Tente outra vez

Tente

E não diga que a vitória está perdida
Se é de batalhas que se vive a vida
Tente outra vez

Raul Seixas

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

I. INTRODUÇÃO.....	17
1.1 ANÁLISE DO PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL.....	17
1.2 ANÁLISE DO PANORAMA ENERGÉTICO BRASILEIRO.....	20
1.3 PROJEÇÕES PARA O SETOR ENERGÉTICO BRASILEIRO.....	22
1.4 A REFORMA DO SETOR ENERGÉTICO BRASILEIRO.....	25
1.5 A CÉLULA COMBUSTÍVEL.....	27
1.5.1 Aspectos básicos da célula combustível.....	27
1.5.2 Tipos de célula combustível.....	31
1.5.2.1 Célula combustível alcalina.....	32
1.5.2.2 Célula combustível de ácido fosfórico.....	32
1.5.2.3 Célula combustível de carbonato fundido.....	33
1.5.2.4 Célula combustível de óxido sólido.....	34
1.5.2.5 Célula combustível de membrana de troca protônica.....	35
1.6 ESTADO DA ARTE DAS PEMFCs.....	35
1.7 OBJETIVOS E METODOLOGIA DE TRABALHO.....	39
II. SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	40
2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DISPERSOS.....	40
2.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS.....	42
2.2.1 Tratamento do tecido de grafite.....	42
2.2.2 Preparação da camada difusora “tradicional”.....	42
2.2.3 Preparação da camada difusora contendo metais dispersos em carbono.....	43
2.2.4 Preparação da camada catalisadora.....	44
2.3 MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (ELETROLITO).....	46

2.4 PREPARAÇÃO DO CONJUNTO MEMBRANA – ELETRODOS.....	47
2.5 CÉLULA UNITÁRIA.....	47
2.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	48
2.6.1 Difratometria de raios X (DRX).....	48
2.6.2 Energia dispersiva de raios X (EDX).....	50
2.6.3 Curvas de polarização em estado estacionário.....	50
2.6.4 Voltametria cíclica.....	51
2.6.5 Voltametria de varredura linear de oxidação de CO.....	53
 III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 54
3.1 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX).....	54
3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	56
3.3 VOLTAMETRIAS CÍCLICAS E VOLTAMETRIAS DE VARREDURA LINEAR DE OXIDAÇÃO DE CO.....	61
3.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO.....	68
 IV. CONCLUSÕES.....	 81
 V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Evolução das diferentes fontes de energia na demanda mundial.....	19
Figura 2:	Evolução do consumo final de energia frente à oferta interna de energia [3].....	21
Figura 3:	Produção do setor sucroalcooleiro de 1994 a 2004 (milhões de litros).....	22
Figura 4:	Balanço do petróleo (consumo <i>versus</i> produção) no Brasil, em milhões de barris/dia (mb/d).....	23
Figura 5:	Esquema simplificado de uma célula a combustível alimentada com H_2/O_2	28
Figura 6:	Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível H_2/O_2	29
Figura 7:	Desenho esquemático da curva de polarização de E vs. i de uma célula a combustível mostrando as principais perdas de potencial.....	30
Figura 8:	Representação do EDG em sua configuração convencional, onde M = Sn, Mo, Co, Fe, Ni e W; C = pó de carbono Vulcan XC – 72 com PTFE.....	45
Figura 9:	Representação do EDG em sua nova configuração, onde M = Mo, Cu, Fe e W.....	45
Figura 10:	Estrutura polimérica da membrana de Nafion [®] , onde n=5-13 e x=1000.....	46
Figura 11:	Representação do conjunto membrana – eletrodos, onde ① representa o conjunto (MEA) e ② espaçadores.....	47
Figura 12:	Desenho esquemático mostrando os componentes básicos de uma célula unitária, onde ① MEA, ② Espaçadores, ③ Placas de grafite, ④ Placas de alumínio, ⑤ Resistências elétricas e ⑥ Termopar.....	48
Figura 13:	Esquema simplificado da incidência/difração de raios X sobre um cristal.....	49
Figura 14:	Voltamograma cíclico para um eletrodo de platina em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} [72].....	52
Figura 15:	Padrões de difração de raios X dos catalisadores à base de Pt: Pt/C (E-Tek); PtSn/C, PtCo/C, PtNi/C, PtFe/C, PtW/C(i) e PtMo/C (i) (sintetizados por impregnação/decomposição). O índice (i) corresponde a proporção atômica Pt:Mo (35:65) e Pt:W (75:25). As linhas verticais correspondem aos ângulos teóricos de Bragg para as diferentes faces da estrutura fcc da platina.....	57

- Figura 16: Padrões de difração de raios X dos catalisadores à base de Pt: Pt/C (E-Tek); PtMo/C (ii), PtMo/C (iii), PtW/C (ii) e PtW (iii) (sintetizados por ácido fórmico). Os índices (ii) e (iii) para materiais baseados em Pt-Mo correspondem, respectivamente, à proporção atômica (75:25) e (66:34). Para materiais baseados em Pt-W estes índices correspondem, respectivamente, à proporção atômica (85:15) e (70:30). As linhas verticais correspondem aos ângulos teóricos de Bragg para as diferentes faces da estrutura fcc da platina..... 58
- Figura 17: Padrões de difração de raios X dos agentes filtrantes sintetizados por impregnação/decomposição, onde (a) Fe/C, (b) Mo/C, (c) Cu/C e (d) W/C..... 59
- Figura 18: Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisadores preparados pelo método impregnação/decomposição e eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 62
- Figura 19: Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek) e eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico, onde: PtMo/C (ii) corresponde a razão atômica 75:25 e PtMo/C (iii) corresponde a razão atômica 66:34. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 63
- Figura 20: Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek) e eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico, onde: PtW/C (ii) corresponde a razão atômica 85:15 e PtW/C (iii) corresponde a razão atômica 70:30. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 64
- Figura 21: Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek) e com a camada difusora contendo agente filtrante de Mo/C, onde: Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®]). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 65
- Figura 22: Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek) e com a camada difusora contendo agente filtrante de W/C, onde: Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®]). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 66

- Figura 23: Voltamogramas de varredura linear de oxidação de CO à temperatura ambiente para células unitárias operando com catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, ii e iii (camada difusora contendo agente filtrante de Mo/C), onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®]). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 67
- Figura 24: Voltamogramas de varredura linear de oxidação de CO à temperatura ambiente para células unitárias operando com catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, ii e iii (camada difusora contendo agente filtrante de W/C), onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®]). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 67
- Figura 25: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos alimentados com O₂ no cátodo e H₂ e H₂/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek) e PtSn/C, PtMo/C, PtCu/C, PtCo/C, PtFe/C, PtNi/C e PtW/C preparados pelo método de impregnação/decomposição. Símbolos fechados sistemas alimentados com H₂ puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H₂/CO (100 ppm)..... 69
- Figura 26: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C e PtMo/C alimentados com O₂ no cátodo e H₂ e H₂/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), PtMo/C (i) preparado pelo método de impregnação/decomposição e PtMo/C (ii) e (iii) preparados pelo método do ácido fórmico. PtMo (i) corresponde a 35:65 (% átomos), PtMo (ii) corresponde a 75:25 (% átomos) e PtMo (iii) corresponde a 66:34 (% átomos)..... 70
- Figura 27: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C e PtW/C alimentados com O₂ no cátodo e H₂ e H₂/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), PtW/C (i) preparado pelo método de impregnação/decomposição e PtW/C (ii) e (iii) preparados pelo método do ácido fórmico. PtW (i) corresponde a 75:25 (% átomos), PtW (ii) corresponde a 85:15 (% átomos) e PtW (iii) corresponde a 70:30 (% átomos)..... 73
- Figura 28: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, ii e iii (camada difusora contendo agente filtrante de Fe/C) alimentados com O₂ no cátodo e H₂ e H₂/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®])..... 74

- Figura 29: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, ii e iii (camada difusora contendo agente filtrante de Cu/C) alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®])..... 75
- Figura 30: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, ii e iii (camada difusora contendo agente filtrante de Mo/C) alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®])..... 77
- Figura 31: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, ii e iii (camada difusora contendo agente filtrante de W/C) alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®])..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Demanda de Energia Primária Mundial (Mtep)[2].....	18
Tabela 2:	Tipos de células a combustível.....	31
Tabela 3:	Relação dos principais reagentes e materiais utilizados.....	41
Tabela 4:	Porcentagem atômica dos catalisadores sintetizados por impregnação/decomposição obtida por EDX.....	54
Tabela 5:	Porcentagem atômica dos catalisadores sintetizados por ácido fórmico obtida por EDX.....	55
Tabela 6:	Porcentagem em massa dos agentes filtrantes sintetizados por impregnação/decomposição obtida por EDX.....	56
Tabela 7:	Tamanho médio da partícula e parâmetro de rede (a) obtidos a partir dos padrões de raios X dos catalisadores. Área eletroquimicamente ativa (S) obtida a partir voltametria de oxidação linear de CO.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS

Aneel	Agência Nacional de Energia Elétrica
bmc	bilhões de metros cúbicos
DRX	Difratometria de Raios X
EDG	Eletrodo de difusão de gás
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
ERH	Eletrodo de Referencia de Hidrogênio
GW	gigawatt
mb/d	milhões de barris/dia
MEA	Conjunto membrana-eletrodos, do inglês <i>Membrane Electrode Assembly</i>
Mtep	milhões de toneladas equivalentes de petróleo
OIE	Oferta Interna de Energia
ONS	Operador Nacional do Sistema
PEMFC	Célula a combustível de membrana de troca protônica, do inglês <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PPT	Programa Prioritário de Termelétricas
PTFE	politetrafluoretileno
ROH	reação de oxidação de hidrogênio
TEP	tonelada equivalente de petróleo
TWh	terawatt-hora
WGS	reação de equilíbrio gás-água, do inglês <i>water gas shift</i>

RESUMO

A problemática do envenenamento por CO para o catalisador convencional de platina colocado no ânodo de células a combustível tendo uma membrana de troca protônica como eletrólito (PEMFC) tem sido objeto de inúmeros estudos nos últimos anos. Neste trabalho, foram preparados eletrocatalisadores bimetálicos compostos por Pt-M (onde M = Sn, Mo, Co, Fe, Ni e W) dispersos em carbono visando o desenvolvimento de ânodos para células PEMFC mais tolerantes a este contaminante. Estes eletrocatalisadores bimetálicos foram preparados utilizando dois métodos distintos: impregnação/decomposição e redução com ácido fórmico. Alterações na configuração estrutural dos eletrodos de difusão de gás, com a incorporação de uma camada composta por um agente potencialmente filtrante de CO, foram também consideradas para o mesmo propósito, sendo que estes materiais estiveram presentes sob a forma M/C (onde M = Mo, Cu, Fe e W). Os materiais produzidos foram caracterizados por energia dispersiva de raios-X (EDX) e difração de raios-X (DRX). As avaliações do desempenho eletroquímico foram feitas através do levantamento sistemático de curvas de polarização de estado estacionário, voltametria cíclica e *stripping* CO em células a combustível unitárias. Para os materiais bimetálicos considerados, os melhores resultados com relação à tolerância do contaminante da reação de oxidação de hidrogênio (CO) foram obtidos para PtMo/C e PtW/C preparados via ácido fórmico, que gerou materiais com menores tamanhos de partículas. Tais resultados foram associados à ocorrência do conhecido mecanismo bifuncional, em que o CO adsorvido sobre a Pt é removido por oxidação a CO₂, com participação de óxidos hidratados do metal não nobre. Nos eletrodos com camadas filtrantes, uma maior tolerância ao CO foi verificada para os eletrodos confeccionados a partir de camadas difusoras compostas por Mo/C e W/C, sendo que tal efeito foi atribuído a uma diminuição da concentração de CO nos canais gasosos do eletrodo causada pela reação química de deslocamento do equilíbrio gás-água.

ABSTRACT

The CO poisoning problem of the conventional Pt-based anode catalyst of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) has been subject of several investigations in the last years. In this work, bimetallic Pt-M electrocatalysts particles dispersed on a carbon powder (where, M = Sn, Mo, Co, Fe, Ni and W) were prepared aiming to the development CO-tolerant anodes for PEMFC. These bimetallic electrocatalysts were prepared by two different methodologies: impregnation/decomposition and reduction by formic acid. With the same purpose, changes were also made on the configuration of the gas diffusion electrode, by incorporating a potential CO filtering layer formed by several dispersed M/C materials (where M = Mo, Cu, Fe and W). All produced materials were characterized by energy dispersive (EDX) and X-ray diffraction (XRD) analysis. Evaluations of the electrochemical performance were carried out by steady state single cell polarization measurements, cyclic voltammetry and the CO-stripping technique. Regarding the bimetallic materials, the better CO-tolerance results were obtained for Pt-Mo/C and Pt-W/C prepared by the formic acid method, which generated materials with lower particles sizes. This tolerance was associated to the occurrence of the so-called bifunctional mechanism in which the Pt absorbed CO is removed by oxidation to CO₂, with participation of active no-noble metal hydrous oxides. For the electrodes containing the filtering layer, the higher CO-tolerance was seen for Mo/C and W/C, and this was attributed to a lowering of the CO content in the gas channels of the gas diffusion electrode, promoted by the occurrence of the so-called water-gas shift reaction.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 ANÁLISE DO PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL [1-2]

A energia, nas suas mais diversas formas, é indispensável à sobrevivência da espécie humana. E mais do que sobreviver, o homem procurou sempre evoluir, descobrindo fontes e formas alternativas de adaptação ao ambiente em que vive e de atendimento às suas necessidades. Desde o início da civilização humana, os processos de obtenção e utilização de energia pelo homem vêm se transformando. No começo, era a própria força gerada pelos músculos dos indivíduos. Depois, a domesticação de animais, as rodas d'água e moinhos de vento. Mas nada pode ser comparado ao grande salto tecnológico iniciado na Revolução Industrial, quando o homem começou a utilizar o vapor como fonte de energia mecânica. Daí em diante, não pararam de surgir novas alternativas para suprir a crescente demanda de energia: as grandes hidroelétricas, o advento do petróleo, a fissão nuclear, a biomassa, etc.

A demanda global de energia está projetada para ter um crescimento de 1,7% ao ano no período de 2000-2030, alcançando 15,3 bilhões de toneladas equivalente de petróleo (**Tabela 1**). O petróleo, mesmo com uma discreta queda de 38% para 37% (**Figura 1**), terá uma projeção de crescimento anual de 1,6% permanecendo como o principal combustível para a geração de energia. A demanda por gás natural crescerá mais rapidamente que qualquer outro combustível,

saltando de 23% em 2000 para 28% em 2030 e, com um crescimento anual de 2,4% ao ano, o gás natural ocupará o segundo lugar como principal vetor energético antes mesmo de 2010 [2].

Tabela 1: Demanda de Energia Primária Mundial (Mtep)[2].

	Crescimento anual				
	1971	2000	2010	2030	2000-2030 (%)
Carvão	1449	2355	2702	3606	1,4
Petróleo	2450	3604	4272	5769	1,6
Gás	895	2085	2794	4203	2,4
Nuclear	29	674	753	703	0,1
Hidro	104	228	274	366	1,6
Renováveis	73	233	336	618	3,3
TPES*	4999	9179	11132	15267	1,7

A participação do carvão na demanda, como visto na **Tabela 1**, está projetada para ter um crescimento de 1,4% ao ano, entretanto sua porção na demanda mundial cairá de 26% em 2000 para 24% em 2030 (**Figura 1**). O papel da energia nuclear declinará no período considerado (2000-2030) devido a restrições impostas na construção de novos reatores, bem como na manutenção dos já existentes [2].

As hidroelétricas são e serão por muito tempo a maior fonte de produção de eletricidade, mas sua importância no cenário mundial está diminuindo. A produção mundial de energia a partir das hidroelétricas crescerá vagarosamente a uma taxa média de 1,6 % ao ano até 2030 e a sua parcela na geração global de eletricidade cairá de 17% para 14% como pode ser verificado na **Figura 1** [2].

*TPES, do inglês *Total Primary Energy Supply* e é equivalente a demanda de energia primária total.

Com base nos dados da **Tabela 1**, verifica-se que as fontes de energias renováveis (geotérmica, solar, vento e biomassa) terão um crescimento muito expressivo, cerca de 3,3% ao ano no período considerado. Mesmo diante deste crescimento estas fontes de energia ainda não ocuparão uma porção considerável na demanda global de energia em 2030, conforme demonstrado na **Figura 1**; a participação deste tipo de energético foi de aproximadamente 2% em 2000 e em 2030 não passará de 5% [2].

Figura 1: Evolução das diferentes fontes de energia na demanda mundial.

O uso final da energia por setores (indústria, transporte, residencial, serviços, agricultura, etc) está projetado para crescer 1,7% ao ano no período de 2000 a 2030 – a mesma taxa da demanda primária de energia. Dentre todos os usos finais da energia, a eletricidade está projetada para ter o maior crescimento, cerca de 2,4% ao ano no período considerado (2000-2030). O consumo de eletricidade dobrará neste período e sua porção no consumo final de energia aumentará de 18% para 22%. Este aumento considerável no setor de eletricidade permitirá que a energia chegue aos mais recônditos lugares do planeta, permitindo a transformação de regiões desocupadas ou pouco desenvolvidas em pólos industriais e grandes centros urbanos [1].

Apesar dos diversos avanços tecnológicos, novas formas de exploração de energia precisarão ser desenvolvidas para atender a crescente demanda visto que ainda hoje cerca de um terço da população mundial ainda não tem acesso a esse recurso e uma parcela considerável é atendida de forma muito precária.

1.2 ANÁLISE DO PANORAMA ENERGÉTICO BRASILEIRO

No panorama nacional, a situação é menos crítica, mas ainda muito preocupante. Apesar da grande extensão territorial do país e da abundância de recursos hídricos, há uma enorme diversidade regional e forte concentração de pessoas e atividades econômicas em certas regiões o que traz sérios problemas de suprimento energético.

A energia que movimenta a indústria, o transporte, o comércio e demais setores econômicos do País, no Balanço Energético Nacional, recebe a denominação de Consumo Final [3]. Esta energia para chegar ao local de consumo é transportada por gasodutos, linhas de transmissão, rodovias, ferrovias, etc, processos que introduzem perdas de energia. De outro lado, a energia extraída da natureza não se encontra nas formas mais adequadas para os usos finais, necessitando, na maioria dos casos, de passar por processos de transformação (refinarias que transformam o petróleo em óleo diesel ou gasolina, usinas hidroelétricas que aproveitam a energia mecânica da água para produção de energia elétrica, carvoarias que transformam a lenha em carvão vegetal, etc), processos estes que também introduzem perdas de energia. No Balanço Energético Nacional, a soma do consumo final de energia, das perdas nos processos de transformação, armazenagem e distribuição recebe a denominação de Oferta Interna de Energia – OIE [3]. Na **Figura 2** está representada a evolução destas duas variáveis no período 1970 a 2002 em Mtep* (tonelada equivalente de petróleo).

* 1 tep = 10000 kcal

Figura 2: Evolução do consumo final de energia frente à oferta interna de energia [3].

A OIE, em 2002, foi de 198 Mtep, montante 196% superior ao de 1970 e equivalente a 2% da demanda mundial. Importante setor da infraestrutura econômica, a indústria de energia no Brasil responde pelo abastecimento de 86% do consumo nacional. Os 14% restantes são importados - principalmente petróleo e derivados - e em quantidade menor, energia elétrica.

No Brasil, cerca de 41% da OIE tem origem em fontes renováveis, enquanto que no mundo essa taxa é 14% e nos países desenvolvidos é de apenas 6%. Dos 41% de energia renovável, 14% corresponde a geração hidráulica e 27% a biomassa. Os 59% restantes da OIE tem origem em fontes fósseis e outras não renováveis.

Essa característica, bastante particular do Brasil, é consequência do grande desenvolvimento do parque gerador de energia hidrelétrica desde a década de 50 e de políticas públicas adotadas após a primeira crise do petróleo, ocorrida em 1973, visando a redução do consumo de combustíveis oriundos dessa fonte e dos custos correspondentes à sua importação, à época, responsáveis por quase 50% das importações totais do País. Nessa linha, implantou-se em 1975 o programa de produção de álcool combustível, o Proálcool. A produção de álcool, que de 1970 a 1975 não passava de 700 mil m³, passou a 2,85 milhões de m³ em 1979 e, em 1997, registrou um nível máximo de 15,5 milhões de m³. A partir deste ano a produção começou a declinar, chegando a 12,6 milhões de m³ ao final de 2002 [3].

Nos últimos dois anos, o álcool vem ganhando status de *commodity* internacional. As altas recordes dos preços do petróleo, o protocolo de Kyoto (que visa reduzir a emissão de gases

tóxicos responsáveis pelo efeito estufa) e o desenvolvimento de modelos de carros bicom bustíveis elevaram a produção de álcool, como pode ser acompanhado na **Figura 3** [4].

Figura 3: Produção do setor sucroalcooleiro de 1994 a 2004 (milhões de litros).

De outro lado, a produção nacional de petróleo viveu, também, grande desenvolvimento, graças a vultuosos investimentos em prospecção e exploração, que permitiram à Petrobrás a aplicação de tecnologia pioneira no mundo de extração de petróleo em águas profundas.

A indústria de energia elétrica também desenvolveu tecnologia no campo da construção e operação de grandes centrais hidroelétricas, bem como na operação de sistemas de transmissão a grandes distâncias em corrente contínua. Seu parque gerador de eletricidade foi aumentado de 11 GW em 1970 para 30,2 GW em 1979 e para 82,5 GW em 2002 [3]. Em 2003, o parque gerador de eletricidade alcançou a marca de 86,5 GW e em 2004 chegou a 90,7 GW [5-6].

1.3 PROJEÇÕES PARA O SETOR ENERGÉTICO BRASILEIRO

A demanda brasileira por energia crescerá em média 3% ao ano até 2030 atingindo o valor de 332 Mtep. Dentre os combustíveis, o gás natural vem sendo cotado como aquele que terá o crescimento mais expressivo, cerca de 7% ao ano. Em 2000, o gás natural respondia por 5% da matriz energética nacional podendo chegar a 19% em 2030; a produção que em 2000 era de 7 bmc (bilhões de metros cúbicos) chegará em 15 bmc em 2010 e 34 bmc em 2020 [2].

A demanda por carvão crescerá em média 1,9% ao ano e a porção deste combustível como fonte de energia declinará de 10% em 2000 para 7% em 2030. Carvão é usado principalmente na indústria do ferro e aço, com uma pequena quantidade usada na geração de energia elétrica [2].

O Brasil possui uma das maiores reservas de petróleo da América Latina, ficando atrás apenas da Venezuela. O consumo de petróleo aumentará de 1,8 mb/d (milhões de barris/dia) em 2000 para 3,8 mb/d em 2030, ou seja, um crescimento anual de 2,5%. Em 2000, o Brasil produziu 1,3 mb/d de petróleo com a bacia de Campos respondendo por aproximadamente 70% desta produção. Estima-se que a produção de petróleo alcançará 2,3 mb/d em 2010, cerca de 3,2 mb/d em 2020 e 3,9 mb/d em 2030. Atualmente, o país importa petróleo principalmente da Venezuela e Argentina, e segundo projeções da Agência Internacional de Energia, o Brasil se tornará auto-suficiente a partir de 2020 [2] (**Figura 4**).

Figura 4: Balanço do petróleo (consumo *versus* produção) no Brasil, em milhões de barris/dia (mb/d).

A demanda por biomassa representou um quarto da demanda total energética do Brasil em 2000. A cana-de-açúcar ocupa um papel de destaque na produção de etanol para uso no setor

de transporte; em 2000 o consumo de etanol era de 0,13 mb/d e em 2030 estima-se que o consumo deste combustível será de aproximadamente 0,22 mb/d [2].

O consumo final de eletricidade está projetado para crescer em média 3% ao ano de 2000-2030. Em 2000, a geração de eletricidade era 349 TWh, sendo que a energia hidrelétrica era responsável por 87% desta geração; petróleo e carvão contribuíam com 5% e 3%, respectivamente. Biomassa representava 3% de geração (principalmente na forma de bagaço de cana-de-açúcar) e energia nuclear contribuía com menos que 2% da eletricidade.

Traçadas as perspectivas para o setor energético brasileiro, um dos maiores problemas enfrentados pelo país pode ser bem caracterizado por uma variável chave: o risco de déficit. Em linhas gerais, trata-se de um parâmetro que indica a confiabilidade da oferta de energia do sistema elétrico através da estimativa da probabilidade de esse sistema não conseguir atender à demanda nas várias regiões do país [7].

O elevado risco de déficit deriva de características básicas do parque gerador brasileiro atual. Em 2002, cerca de 80% da capacidade instalada de geração elétrica era de origem hidrelétrica e em 2004 ficou próximo a 75% [8]. Assim, o risco de déficit está intimamente relacionado à energia armazenada nos reservatórios das usinas hidroelétricas, energia que, por sua vez, depende basicamente do nível de água.

Conforme já mencionado, o consumo energético no Brasil deverá crescer em média 3% anualmente até 2030. Para atender a essa demanda, o setor vai necessitar de investimentos de cerca de US\$ 450 bilhões no período [9]. Diante de um mercado de energia elétrica em expansão e da falta de investimentos em geração e transmissão, o risco de déficit tende a assumir valores elevados, expondo o país a incertezas e vulnerabilidades relevantes. Dentre estas vulnerabilidades, pode-se citar o racionamento energético que o país sofreu em 2001.

1.4 A REFORMA DO SETOR ENERGÉTICO BRASILEIRO [10]

Diante de um quadro de incertezas o governo brasileiro promoveu a reforma no setor elétrico e nesta reforma diferentes objetivos estiveram presentes: aumento da competição nos segmentos onde não se justificasse manter a estrutura monopolista, meta de levar o serviço de energia elétrica a todo o país, garantia da expansão do setor, diversificação do parque gerador, manutenção dos padrões mínimos de qualidade de serviço e aumento da eficiência na gestão das empresas do setor elétrico.

Na verdade tais objetivos refletiam as dificuldades da economia brasileira nos anos 80 e os processos de reforma empreendidos em outros países. De fato, o setor elétrico brasileiro foi fortemente afetado pelas ações de combate à inflação da época, que impuseram rigorosa contenção de tarifas, reduzindo os ganhos do setor e as taxas de remuneração dos investimentos. Esta contenção diminuía a capacidade de investimentos do setor e estimulava o aumento do consumo e do desperdício de eletricidade. Além disso, a crise do petróleo, seguida da crise financeira do início dos anos 80, afetou dramaticamente a economia brasileira. Esse período foi marcado pela transferência de recursos do Brasil para o exterior e pela queda de preço dos nossos produtos no mercado internacional.

Esse quadro de crise macroeconômica, a falta de crédito internacional e a perda da capacidade de autofinanciamento das empresas do setor elétrico resultaram em um cenário de difícil expansão do parque elétrico gerador. A expansão, porém, se fazia necessária em face a um mercado que dava sinais de melhora e que apresentava altas taxas de crescimento mesmo em períodos de recesso da economia. Assim, a reforma do setor elétrico brasileiro aumentaria a eficácia da gestão de empresas e reduziria as barreiras aos novos investidores, criando um novo ambiente institucional, em que o Estado passaria de empreendedor a regulador. Traria ainda a desverticalização da empresa (levando a competição nos segmentos de geração e comercialização de eletricidade), o livre acesso às redes de transmissão e distribuição e a privatização de empresas públicas federais ou estaduais (com uma transferência direta de recursos para o governo).

A reforma foi então iniciada e em 1995, o governo federal lançou um processo de privatização visando transferir para a iniciativa privada o papel de agente financiador do setor elétrico.

Em 1996, o governo criou a Agência Nacional de Energia Elétrica – Aneel, à qual cabia a concessão e autorização, a regulação dos contratos de concessão e a fiscalização dos segmentos regulados. Foi também instituído o Operador Nacional do Sistema (ONS) como a autoridade responsável pela coordenação centralizada da entrada em operação das usinas geradoras de eletricidade. Além disso, os condutores das privatizações e da reforma adotaram garantias para os investidores, como a especificação de tarifação com reajustes anuais e a garantia do equilíbrio econômico-financeiro das concessionárias.

Apesar das inovações, as barreiras para a atração de investimentos privados na expansão da geração não foram totalmente removidas. A falta de recursos e a demora na construção de novas hidroelétricas forçaram o Ministério de Minas e Energia, em fevereiro de 2000, a lançar o Programa Prioritário de Termelétricas (PPT), que previa a instalação de 49 termelétricas a gás natural até 2005. O plano, porém, não foi bem sucedido devido a dificuldades ligadas ao preço do gás natural, cotado em dólar e sob cláusulas contratuais rígidas. Para piorar o PPT “minou” as bases da reforma do setor elétrico, ao conceder incentivos de longo prazo a essas termelétricas. Essa confusa diretriz revelou ao mercado as fragilidades do modelo, enfraquecendo o objetivo de criar competitividade. Assim, a urgência de expansão da capacidade de geração se sobrepôs à meta de competitividade. Essa pluralidade resultou em um adiamento de investimentos pela iniciativa privada, que ficou à espera de novas concessões e subsídios.

Como visto, diversas tentativas de ampliação do parque gerador de eletricidade foram concebidas, mas entraves políticos e econômicos exauriram as perspectivas de expansão e transmissão da rede elétrica brasileira. Diante do quadro apresentado até aqui, aliado ao limitado tempo de vida das reservas de petróleo, fica claro que novas tecnologias devem ser desenvolvidas para obtenção ou transformação de energia. Frente a estes obstáculos, cientistas de todo mundo,

órgãos governamentais e instituições de financiamento à pesquisa estão convencidos que o hidrogênio pode e deve ser considerado um novo vetor energético para o futuro da economia mundial [11-12].

As tecnologias atualmente disponíveis de geração, armazenamento e conversão do hidrogênio em eletricidade (motores a combustão) permitem alcançar uma eficiência energética global da ordem de 20%; já com a tecnologia das células a combustível esta eficiência global pode chegar a 50-60% [12]. Conseqüentemente, muitos países estão investindo maciçamente no aprimoramento da tecnologia destes sistemas, desenvolvendo protótipos para diversas aplicações práticas [13]. Recentemente, o Ministério da Ciência e Tecnologia anunciou investimento da ordem de R\$ 8 milhões no programa brasileiro de células a combustível [14].

1.5 A CÉLULA COMBUSTÍVEL

1.5.1 Aspectos básicos da célula combustível

Células a combustível são células galvânicas que convertem a energia química de um combustível (por exemplo, hidrogênio) e de um oxidante (por exemplo, oxigênio) diretamente em energia elétrica [15]. Um esquema simplificado de uma célula a combustível alimentada com H_2/O_2 é dado na **Figura 5**. O gás hidrogênio atravessa o eletrodo de difusão de gás anódico e encontra os sítios ativos de platina na camada catalisadora onde é oxidado a H^+ :

Os elétrons são transportados através do circuito externo e os prótons através do eletrólito (ácido) até o cátodo, onde reagem com o oxigênio para formar água através da reação:

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

Figura 5: Esquema simplificado de uma célula a combustível alimentada com H_2/O_2 .

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

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (4)$$

Na **Figura 6** são apresentados os valores de η para a reação apresentada anteriormente (Eq. 3) segundo o processo eletroquímico em comparação ao ciclo de Carnot. A eficiência teórica eletroquímica diminui de 86% a 70% na faixa de temperaturas de 100 a 1000 °C. A eficiência de Carnot, por sua vez, eleva-se de 0 a 70% na mesma faixa e somente em temperaturas superiores a

1000 °C é maior que a eficiência eletroquímica. Portanto, células a combustível a hidrogênio apresentam uma eficiência teórica significativamente maior que máquinas de Carnot, principalmente a baixas temperaturas. Enquanto a eficiência termodinâmica das células a combustível está próxima a 90%, nas máquinas térmicas esta eficiência não passa de 40% [16], nas condições operacionais típicas de ambos os sistemas.

Figura 6: Comparação entre a eficiência termodinâmica de uma máquina térmica e uma célula a combustível H_2/O_2 .

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

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (5)$$

onde, n é o número de elétrons envolvidos na reação global, F a constante de Faraday e E^0 potencial circuito aberto para reagentes e produtos em seus estados-padrão [16].

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

da célula para vencer várias resistências ao fluxo de corrente. A **Figura 7** mostra esquematicamente as características da curva de polarização, potencial *versus* corrente, de uma célula a combustível.

Figura 7: Desenho esquemático da curva de polarização de E vs. i de uma célula a combustível mostrando as principais perdas de potencial.

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

1.5.2 Tipos de célula combustível

As células a combustível representam um dos mais atrativos sistemas em estudo da eletroquímica moderna, mas um entrave imediato está relacionado ao combustível a ser utilizado para sua alimentação - hidrogênio - usualmente relacionado com problemas de manuseio e armazenamento. Há várias tentativas de direcionar o uso de células a combustível a partir de álcoois (metanol/etanol), outras tendem a focar seu uso a partir do hidrogênio obtido por reforma de hidrocarbonetos. Estes desafios têm concentrado esforços de pesquisadores para construir sistemas de células a combustível atrativos comercialmente e tecnicamente.

Assim, diferentes tipos de células a combustível estão sendo desenvolvidas: alcalina, membrana de troca iônica, ácido fosfórico, carbonato fundido e óxido sólido. A diferença fundamental destes sistemas diz respeito ao eletrólito utilizado e temperatura de operação da célula, conforme verificado na **Tabela 2**.

Tabela 2: Tipos de células a combustível.

Tipo	Eletrólito	Temperatura de Operação (°C)
Alcalina	Hidróxido de potássio	50 – 90
Membrana de troca iônica	Membrana polimérica	50 – 125
Ácido fosfórico	Ácido ortofosfórico	190 – 210
Carbonato fundido	Mistura de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	600 – 650
Óxido sólido	Zircônia	900 – 1000

Nos tópicos seguintes serão abordadas com maiores detalhes as características principais da tecnologia dos diferentes tipos de células a combustível.

1.5.2.1 Célula combustível alcalina [17, 18]

Este tipo de sistema utiliza hidrogênio puro como combustível, KOH 6,0 mol L⁻¹ como eletrólito e a temperatura de operação é por volta de 70 °C. Dentre as vantagens desses sistemas pode-se citar: a) o desempenho do cátodo é melhor do que para as células a combustível ácidas, uma vez que a redução de oxigênio é mais rápida e b) podem ser utilizados materiais não nobres para a confecção dos eletrodos. As desvantagens associadas à célula combustível alcalina são: a) a operação com ar atmosférico é problemática devido à presença de CO₂, o qual é absorvido pelo eletrólito alcalino gerando um sal insolúvel (K₂CO₃) que se deposita no cátodo bloqueando o acesso do gás reagente; b) a operação com hidrogênio obtido por reforma é inviabilizada, a menos que haja um cuidadoso passo de remoção do CO₂ (~25%) formado como subproduto; c) o envenenamento dos eletrodos pode se dar através de traços de CO contido no hidrogênio obtido por reforma ou por compostos de enxofre derivados de combustíveis primários e d) a não remoção do principal produto da reação, água, pode levar a diluição do KOH, reduzindo assim a performance da célula.

1.5.2.2 Célula combustível de ácido fosfórico [17, 19]

As dificuldades associadas ao uso de ar como oxidante em células do tipo alcalina tem despertado forte interesse na exploração de sistemas ácidos, onde o CO₂ presente apresenta poucos problemas. Entretanto, os ácidos minerais mais comuns apresentam alguns problemas: o ácido perclórico é instável e pode ser explosivo quando em contato com o combustível; já os ácidos halogenados são extremamente corrosivos.

Dessa forma, o ácido fosfórico surge como uma alternativa viável, pois apresenta uma excelente estabilidade térmica, química e eletroquímica, na temperatura operacional de 180-200 °C. O fator limitante ao uso destes sistemas está relacionado com a cinética de redução do oxigênio que é muito lenta em meio ácido. Conseqüentemente, um metal catalisador nobre é necessário, por exemplo, platina.

Dentre as vantagens deste tipo de sistema pode-se destacar: a) estabilidade do eletrólito utilizado e b) temperatura de operação favorece o desempenho do ânodo, permitindo o uso de combustíveis contendo até 1% de monóxido de carbono.

1.5.2.3 Célula combustível de carbonato fundido [18]

Estes sistemas utilizam como eletrólito uma mistura de carbonatos de metais alcalinos retidos numa matriz de LiAlO_2 . As células de carbonato fundido apresentam características que as diferenciam das demais células no que diz respeito à temperatura de operação (600 - 650 °C) e natureza das reações eletroquímicas. A semi-reação anódica é dada por:

enquanto que a semi-reação catódica é dada por:

As células de carbonato fundido apresentam vantagens sobre as células ácidas ou alcalinas, visto que as altas temperaturas requeridas para o funcionamento permitem grande flexibilidade no que se refere à natureza dos combustíveis, mesmo contaminados por CO. Adicionalmente, estes sistemas apresentam melhor desempenho, pois o calor gerado pela célula pode ser reaproveitado em sistemas de co-geração. Os eletrodos utilizados podem ser confeccionados a partir de catalisadores não nobres, sendo o metal mais comum o Ni que é colocado na forma de uma esponja. Como desvantagens pode-se citar as altas temperaturas de operação que impõem limitações à escolha dos materiais e a necessidade de uma fonte de CO_2 para completar a reação catódica.

1.5.2.4 Célula combustível de óxido sólido [17, 20 – 21]

A temperaturas elevadas, toda limitação cinética do cátodo desaparece, e isto eleva o interesse da utilização de óxidos sólidos cerâmicos como eletrólitos que mostram alta condutividade a 900 °C. O material tipicamente utilizado é ZrO_2 dopado com Y_2O_3 ; além de estabilizar a estrutura cristalina, o Y_2O_3 também confere ao material uma substancial condutividade iônica dada pela presença dos seus íons O^{2-} . Quando Y_2O_3 é adicionado à ZrO_2 alguns Y^{3+} substituem Zr^{4+} na estrutura cristalina, sendo que alguns dos sítios tornam-se vacantes em virtude da substituição de três O^{2-} por quatro O^{2-} quando dois Zr^{4+} são substituídos por dois Y^{3+} .

Intensa pesquisa tem sido realizada visando a melhora do eletrólito e dos materiais que compõem os eletrodos (ânodo/cátodo). A semi-reação anódica é descrita abaixo, sendo que as exigências para o ânodo são: a) oxidação catalítica efetiva; b) expansão térmica compatível com o eletrólito e/ou outros componentes da célula e c) estabilidade química e física.

Ao cátodo é necessário: a) boa atividade eletrocatalítica para a redução de O_2 e b) boa condutividade eletrônica e iônica para que a semi-reação catódica se processe de maneira efetiva.

As vantagens deste tipo de sistema são equivalentes às daquelas das de carbonato fundido, ou seja, bom desempenho com combustíveis impuros (CO), aproveitamento do calor gerado e utilização de catalisadores não nobres. Sua principal desvantagem está relacionada a sua elevada temperatura de operação, o que faz com que os problemas de expansão térmica e estabilidade destes materiais sejam difíceis de serem resolvidos.

1.5.2.5 Célula combustível de membrana de troca protônica

As células que usam um polímero condutor protônico como eletrólito (células a combustível de membrana de troca protônica - PEMFC) tem-se mostrado as mais promissoras para aplicações residenciais, conjuntos integrados ou veículos elétricos [22-26]. Este tipo de sistema é conhecido desde os tempos iniciais do desenvolvimento da pesquisa de células a combustível, mas somente com a introdução da membrana do tipo Nafion[®], bastante resistente quimicamente, obteve-se sucesso em relação ao desempenho em longo prazo [15].

As desvantagens deste tipo de sistema estão relacionadas ao custo da membrana e menor tolerância ao CO devido à baixa temperatura de operação (~ 80 °C). Dentre as suas vantagens pode-se citar a ausência de líquidos e partes móveis no seu interior, densidades de potência elevadas, temperaturas de operação relativamente baixas e vida útil de milhares de horas.

Em virtude das suas vantagens, a PEMFC foi tomada como objeto de estudo deste trabalho.

1.6 ESTADO DA ARTE DAS PEMFCs

Em princípio, muitos combustíveis mostram-se eletroquimicamente ativos para oxidação e entre eles pode-se destacar o H₂, metanol, etanol, hidrazina e hidrocarbonetos de baixa massa molar [27]. O combustível ideal para as células a combustível do tipo PEMFC é o hidrogênio puro, mas seu uso é pouco favorecido por causa das dificuldades de armazenamento e manuseio. Mesmo na forma líquida ou ainda na forma de um hidreto metálico, há uma enorme preocupação e severas exigências de medidas de segurança. Uma alternativa a este problema seria que o hidrogênio utilizado na célula fosse produzido “a bordo” através da reforma do gás natural, metanol ou etanol. No entanto, o processo de reforma, além de hidrogênio, produz também CO, um potente veneno para o desempenho do catalisador convencional de Pt/C [28] usado no ânodo das PEMFC, mesmo quando traços deste contaminante estão presentes [29-33]. Desta

forma, a tolerância ao monóxido de carbono é um fator importante na escolha de um catalisador para a oxidação anódica de hidrogênio em células a combustível de membrana trocadora de prótons alimentadas com o gás reformado.

Algumas abordagens significantes têm sido propostas para solucionar o problema de contaminação do eletrodo por CO. Uma destas abordagens está relacionada à presença de um segundo elemento além da Pt, como Ru [34-41], Sn [36, 37], Mo [42-46] e Os [47, 48], formando ligas ou co-depósitos dispersos em carbono, resultando em um incremento significativo na tolerância ao CO quando comparado ao catalisador que é formado por partículas de platina pura. Vários tipos de mecanismos têm sido adotados para explicar a melhor eletrooxidação de H₂ contaminado por CO sobre Pt-Ru, dentre os quais destacam-se o mecanismo bifuncional (mecanismo promovido) [49] e o efeito eletrônico (mecanismo intrínseco) [50]. De acordo com o mecanismo bifuncional, a espécie reagente (H₂) e o contaminante (CO) se adsorvem preferencialmente nos átomos de Pt (Eq. 10-12), enquanto que o outro metal, menos nobre e conseqüentemente mais oxidável (M = Sn, Ru, etc), produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados que atuam diretamente na oxidação do contaminante (Eq. 13-14).

A forte adsorção do CO nos sítios de Pt faz com que a corrente elétrica no ânodo seja originada da oxidação do reagente que ocorre apenas nas poucas regiões livres de CO. Estas áreas se formam ao redor dos átomos do outro metal, sendo que o restante da área de Pt permanece coberto pela compacta monocamada de CO adsorvido. Recentemente, foi mostrado que a

polarização do eletrodo de hidrogênio em baixas densidades de corrente é limitada essencialmente pela velocidade máxima de quimissorção dissociativa de hidrogênio em uma pequena fração da superfície do catalisador que se encontra livre de CO [51, 52].

O mecanismo intrínseco postula que a presença do segundo metal causa uma mudança do centro da banda *d* da platina, sendo que a posição do centro da banda *d* é uma medida da energia de absorção de um absorvato (por exemplo CO). Quanto maior a energia do centro da banda *d* maior será a interação Pt-CO. O aumento da tolerância ao CO para Pt-Ru em relação à Pt pura pode ser atribuído a uma menor energia de absorção do CO sobre Pt em razão desta mudança do centro da banda *d* da platina. O efeito da adição de um segundo elemento (metal) à platina tem sido analisado por espectroscopia de absorção de Raios X (XAS) “*in situ*”, sendo observado que, os átomos de Pt nas ligas apresentam alterações tanto no ordenamento atômico (distância da ligação Pt-Pt, número de coordenação, etc) como nos níveis eletrônicos (ocupação da banda 5-d) quando comparados ao sistema que utiliza Pt pura nas mesmas condições [53-55]. Estes fatores podem influenciar as energias de quimissorção de H₂ e de CO, contribuindo para a menor ação do veneno catalítico sobre a cinética da reação eletródica de interesse.

Dentre os eletrocatalisadores binários, Pt-Ru tem-se destacado como um material promissor para o ânodo quando o combustível é obtido por reforma. No entanto, quando este eletrocatalisador é aplicado em células a combustível unitárias, na presença de baixas concentrações de CO (100 ppm), observa-se uma perda de sobrepotencial para a ROH de 270 mV a 1 A cm⁻², o que tem limitado a aplicação de eletrocatalisadores de Pt-Ru/C (liga de Pt-Ru dispersa em carbono) em sistemas práticos [56].

Além da formação de liga, outra abordagem para reduzir os efeitos do envenenamento por CO consiste na aplicação de pulsos de corrente na célula durante sua operação com CO. De maneira simplificada, esta proposta está fundamentada no fato de que aumentando a densidade de corrente da célula durante a aplicação do pulso há uma redução do potencial da célula. Assim, como consequência do pulso o material anódico é forçado a operar transientemente em valores

mais positivos de potencial, suficiente para proceder a oxidação eletroquímica do CO adsorvido sobre a Pt a CO₂ [57].

Outra abordagem envolve a inserção de uma pequena quantidade de ar (1 a 6% em volume) juntamente com o fluxo de combustível, sendo dessa maneira o CO adsorvido sobre a Pt cataliticamente oxidado a CO₂ [58]. Trabalhos recentes relatam que o uso de óxidos de metais de transição suportado em carbono proporciona uma oxidação mais efetiva do CO a CO₂ quando na presença de ar [59, 60].

Recentemente, tem sido proposta [61, 62] a aplicação de eletrodos de difusão de gás contendo filtros do contaminante (CO) baseados em Mo/C como forma de aumentar a tolerância ao envenenador da reação. Os autores observaram um aumento significativo na tolerância ao CO em eletrocatalisadores de Pt/C (perda de potencial de 140 mV a 1 A cm⁻² em relação ao hidrogênio puro) e atribuíram este efeito à diminuição da concentração de CO causada pela reação de deslocamento do equilíbrio gás-água (WGS) apresentada por:

Apesar do aumento no desempenho eletrocatalítico para eletrodos de difusão de gás baseados em Pt/C e filtros de Mo/C, observou-se um efeito adicional de envenenamento por CO na presença de CO₂, decorrente do provável deslocamento do equilíbrio no sentido reverso (Eq. 15). Esta é uma limitação para o uso de filtros de Mo/C, em ânodos alimentados com gás reformado, onde uma elevada concentração de CO₂ (20-25 %) está sempre presente.

Apesar dos avanços na área de células a combustível de membrana de troca protônica, o desenvolvimento de novos materiais eletrocatalisadores e sistemas eletródicos mais tolerantes ao CO ainda é imperioso. Esta é a principal fundamentação sobre a qual apoia-se o presente trabalho de pesquisa.

1.7 OBJETIVOS E METODOLOGIA DE TRABALHO

Diante do quadro apresentado, este trabalho tem como objetivo verificar a influência do método de preparação de eletrocatalisadores baseados em Pt-M/C (onde M = Sn, Mo, Co, Fe, Ni e W) nas propriedades físicas e eletroquímicas dos mesmos, destacando-se em particular a atuação destes materiais na reação de oxidação de hidrogênio em presença de CO. Outro importante aspecto considerado é o estudo sistemático de eletrodos de difusão de gás com Pt/C na camada catalisadora e contendo potenciais filtros de CO formados por catalisadores dispersos em carbono baseados em Mo e W, que apresentam uma elevada atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO e também em Fe e Cu que são conhecidos catalisadores da reação de WGS, e que atuam diretamente na reação de deslocamento do equilíbrio gás-água (Eq. 15).

Para o cumprimento destes objetivos gerais, as seguintes etapas específicas foram desenvolvidas: i) preparação de agentes particulados de Mo, Fe, Cu, W e Pt-M (onde M = Sn, Mo, Co, Fe, Ni e W) dispersos em carbono; ii) caracterização física dos mesmos por energia dispersiva de raios-X (EDX) e difração de raios-X (DRX); iii) preparação de eletrodos de difusão de gás (ânodos) compostos por uma camada difusora contendo os agentes filtrantes em estudo e a camada catalisadora baseada em Pt/C; iv) preparação de eletrodos de difusão de gás (ânodos) a partir de camada difusora “tradicional” (carbono + PTFE) e a camada catalisadora baseada em Pt/C e Pt-M/C (onde M = Sn, Mo, Co, Fe, Ni e W) e v) caracterização eletroquímica dos eletrodos de difusão de gás por voltametria cíclica, voltametria de varredura linear de oxidação de CO (“*stripping*” de CO) e curvas de polarização em estado estacionário para sistemas alimentados com H₂ puro e misturas de H₂/CO.

A meta final dos estudos é a identificação do mecanismo de atuação dos agentes filtrantes e dos catalisadores Pt-M/C frente a ROH na presença do contaminante CO, por interpretação dos resultados das análises físicas e eletroquímicas.

CAPÍTULO II

SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DISPERSOS

Neste trabalho foram preparados catalisadores binários formados por Pt-M (onde M = Sn, Mo, Co, Fe, Ni e W), sendo a relação atômica Pt:M igual a 4:1 em todos os casos. Além desta composição atômica, alguns materiais foram preparados na proporção Pt:M igual a 3:2. Genericamente, o método envolveu a redução dos metais, seguida da deposição das partículas dos mesmos sobre pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC – 72).

Para preparação dos catalisadores foram utilizados os métodos de impregnação/decomposição [63] e do ácido fórmico [64]. O primeiro consiste na dissolução do sal do segundo metal constituinte do compósito em meio de álcool etílico, com posterior adição de ácido hexacloroplátinico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e pó de carbono. A suspensão formada é mantida em ultra-som por 3 horas, seguida de evaporação do solvente (álcool etílico). O material resultante é tratado a 100 °C em atmosfera de argônio por 1 hora e em seguida 550 °C em atmosfera de hidrogênio por 3 horas. No segundo método de preparação, o pó de carbono é posto em contato com ácido fórmico 2 mol L⁻¹ que servirá como meio redutor. Sobre esta dispersão adiciona-se quantias apropriadas de ácido hexacloroplátinico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e do sal do outro metal constituinte do compósito; esta mistura é então mantida em banho-maria a 80 °C

até que toda platina em solução tenha sido reduzida. A seguir a mistura é filtrada, lavada várias vezes para retirada do excesso de ácido fórmico e seca em estufa a 100 °C durante 2 horas.

Os agentes filtrantes em estudo foram preparados pelo método de impregnação/decomposição e estão sob a forma M/C (onde M = Mo, Cu, Fe e W), sendo os procedimentos idênticos ao descrito anteriormente.

Na **Tabela 3** estão listados os principais reagentes e materiais utilizados, bem como seu respectivo fabricante e especificação.

Tabela 3: Relação dos principais reagentes e materiais utilizados.

Reagente	Fabricante	Especificação
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	98%
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mallinckrodt	P.A
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck	99%
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth	P.A
FeSO_4	Carlo Erba	89%
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel – deHaën	97 %
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Riedel – deHaën	99,8%
WCl_6	Aldrich	99,9%
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99,9%
Carbono Vulcan	Cabot	XC – 72
Politetrafluoretileno	DuPont	TE - 306A
Nafion [®]	DuPont	SE - 5112
Alcool isopropílico	J. T. Baker	99,9%
Tecido de grafite	Stakpole	PWB - 3

2.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS

Os eletrodos de difusão de gás (EDG) aqui preparados consistem normalmente em um suporte de grafite (usualmente na forma de papel ou tecido) sobre o qual é depositada uma camada difusora e uma camada catalisadora, sendo a última formada por uma dispersão que contém um polímero condutor protônico [65].

No presente trabalho, além da configuração tradicional dos EDG, propôs-se uma nova configuração para este eletrodo. A diferença fundamental destas configurações reside no fato de que no sistema tradicional a camada difusora é formada somente por pó de carbono e politetrafluoretileno, enquanto que na nova configuração tem-se a camada difusora formada por metais não nobres dispersos em carbono (agentes filtrantes de CO acima descritos).

Nos tópicos seguintes (Seções 2.2.1 a 2.2.4) serão apresentados maiores detalhes acerca dos vários componentes dos EDGs.

2.2.1 Tratamento do tecido de grafite

Peças do tecido de grafite usado como suporte dos EDG, com dimensões de 10x10 cm², foram tratadas termicamente a 450 °C por uma hora em um forno e posteriormente imersas em uma solução de HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ à temperatura de 80 °C por uma hora, sendo em seguida lavadas com água purificada. O tratamento ácido visa a eliminação de impurezas presentes no tecido, já o tratamento térmico objetiva reduzir a hidrofobicidade do material [66].

2.2.2 Preparação da camada difusora “tradicional”

A camada difusora “tradicional” foi preparada usando-se o método de filtração já bem estabelecido no IQSC/USP [66] e que fornece resultados bastante reprodutíveis. Os materiais utilizados foram pó de carbono e uma suspensão de politetrafluoretileno (PTFE) na proporção de 85 e 15% em massa, respectivamente, e com uma cobertura de 6 mg cm⁻² dividida igualmente nas duas faces do tecido de grafite.

Quantidades apropriadas de pó de carbono e PTFE foram pesadas separadamente em dois béqueres, sendo que a estes foi adicionada cerca de 15 – 20 mL de água visando a formação de uma dispersão homogênea. Esta dispersão aquosa foi levada ao ultra-som por aproximadamente 7 minutos e posteriormente adicionou-se H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (gota-a-gota) até que se atingisse $\text{pH} = 3$. A diminuição de pH visa a formação de flocos que auxiliam no processo de filtração [67]. Em seguida, a suspensão foi deixada em repouso por cerca de uma hora até a completa sedimentação do material.

A primeira das suspensões foi então depositada por filtração sobre uma das faces do tecido previamente tratado, sendo o processo de filtração repetido até que o sobrenadante (água) se tornasse transparente e conseqüentemente livre de flocos. Após esta etapa, a segunda suspensão foi depositada do outro lado do tecido, usando procedimento semelhante ao descrito anteriormente.

Ao término do processo de filtração, o compósito foi tratado em forno a 280 °C por meia hora para remoção do agente dispersante contido na solução de politetrafluoretileno e finalmente sinterizado a 330 °C por meia hora em atmosfera de ar.

2.2.3 Preparação da camada difusora contendo metais dispersos em carbono

O processo de preparação da camada difusora contendo metais dispersos em carbono (agentes filtrantes) é muito semelhante ao processo descrito anteriormente. Quantidades apropriadas de pó de carbono e PTFE foram pesadas em um béquer ①. Em um béquer ② pesou-se quantias apropriadas de PTFE e dos agentes filtrantes M/C (onde M = Mo, Cu, Fe e W); em ambos béqueres a quantidade de PTFE foi de 15% em massa.

Como no caso da camada difusora convencional, aos dois béqueres foi adicionada cerca de 20mL de água, sendo esta suspensão aquosa levada ao ultra-som por aproximadamente 7

minutos; posteriormente foi adicionado H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até que se atingisse $\text{pH} = 3$. As duas suspensões foram mantidas em repouso por cerca de uma hora até a completa sedimentação do material. A suspensão contida no béquer ① foi então depositada por filtração sobre uma das faces do tecido previamente tratado e em seguida filtrou-se a suspensão contida no béquer ② sobre o outro lado do tecido. Ao término do processo de filtração, o tecido foi tratado a 280°C por trinta minutos e finalmente sinterizado a 330°C por mais trinta minutos em atmosfera inerte.

2.2.4 Preparação da camada catalisadora

Na preparação da camada catalisadora quantias apropriadas de Pt/C ou de compósitos binários à base de Pt dispersos em carbono, solução de Nafion[®] e isopropanol foram misturadas, sendo a suspensão resultante mantida em ultra-som por 10 minutos visando a formação de uma mistura homogênea. O solvente desta suspensão foi evaporado por arraste de ar em uma capela, sendo que, ao pó resultante foi adicionado isopropanol até que se obtivesse a textura de uma tinta. Este material foi então quantitativamente depositado por pintura em uma das faces da camada difusora preparada previamente, constituindo o eletrodo de difusão de gás. Finalmente, a camada catalisadora foi curada a 80°C por uma hora para fixação do Nafion[®].

No presente trabalho, utilizou-se em todos os casos um teor de Pt e dos materiais binários à base de Pt que compõem a camada catalisadora, uma carga de metal de $0,4 \text{ mg/cm}^2$ e de Nafion[®] de $1,1 \text{ mg/cm}^2$ [66].

A **Figura 8** fornece uma ilustração da estrutura de um EDG em sua configuração original, ou seja, com a camada difusora formada somente por pó de carbono e politetrafluoretileno. Neste sistema tem-se a camada catalisadora de Pt/C ou Pt-M/C aplicada em uma das faces da camada difusora.

Figura 8: Representação do EDG em sua configuração convencional, onde M = Sn, Mo, Co, Fe, Ni e W; C = pó de carbono Vulcan XC – 72 com PTFE.

Na **Figura 9** tem-se uma representação esquemática de um EDG em sua nova configuração, onde a camada difusora foi formada pelos diversos metais dispersos em carbono (agentes filtrantes) e a camada catalisadora aplicada sobre a camada difusora de três maneiras distintas:

- i) com a camada catalisadora (Pt/C) em contato com a face da camada difusora que contém o agente filtrante (M/C);
- ii) com a camada catalisadora (Pt/C) do lado oposto ao da face da camada difusora que contém o agente filtrante (M/C);
- iii) com a camada catalisadora (Pt/C) em contato com a camada difusora que contém o agente filtrante (M/C), interfaciadas por uma camada de Nafion[®].

Figura 9: Representação do EDG em sua nova configuração, onde M = Mo, Cu, Fe e W.

2.3 MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (ELETRÓLITO)

O eletrólito polimérico mais largamente empregado em células tipo PEMFC é o Nafion[®], comercializado pela DuPont na forma de membranas com espessuras entre 25 e 175 μm . A membrana de Nafion[®] é fabricada a partir de um copolímero de tetrafluoretileno e ácido perfluorosulfônico, sendo sua estrutura representada na **Figura 10**.

Como o Teflon[®] a membrana de Nafion[®] apresenta uma extraordinária estabilidade química e térmica, entretanto, enquanto o Teflon[®] é hidrofóbico a membrana de Nafion[®] é hidrofílica. As membranas de Nafion[®] absorvem água e algumas moléculas orgânicas polares rapidamente, mesmo a temperatura ambiente, em quantidade dependente do número de grupos ácidos sulfônicos. Seus grupos sulfônicos são essencialmente imóveis e imersos na matriz polimérica [68]. Esta estrutura polimérica é um isolante eletrônico, mas um excelente condutor de prótons, que na célula são transportados no sentido ânodo $\rightarrow$ cátodo, através dos grupos sulfônicos ácidos presentes na cadeia do polímero.

No presente trabalho foram utilizadas membranas com espessura de 125 μm (Nafion[®] 115); estas foram previamente tratadas a quente (75-80 $^{\circ}\text{C}$) com H_2O_2 e H_2SO_4 . Em seguida, as membranas foram lavadas várias vezes com água purificada (Milli-Q) e mantidas em recipiente com água até o seu posterior uso. O tratamento com H_2O_2 visa a retirada de impurezas orgânicas, ao passo que o tratamento com H_2SO_4 objetiva a eliminação de impurezas metálicas [66].

Figura 10: Estrutura polimérica da membrana de Nafion[®], onde $n=5-13$ e $x=1000$.

2.4 PREPARAÇÃO DO CONJUNTO MEMBRANA – ELETRODOS

O conjunto membrana-eletrodos (MEA) foi preparado usando-se uma membrana de Nafion[®] 115 e um par de eletrodos que são justapostos, um em cada face da membrana. O conjunto membrana-eletrodos, **Figura 11**, foi então colocado em uma prensa previamente aquecida a 105 °C alojados em um suporte com espaçadores. Todo o sistema foi mantido na prensa até que a mesma atingisse a temperatura de 125 °C para em seguida realizar-se a prensagem a 5 MPa por 2 minutos [66]. Os espaçadores desempenham a função de compensar o excesso de volume no centro do conjunto membrana-eletrodos, evitando vazamentos [65].

Figura 11: Representação do conjunto membrana – eletrodos, onde ① representa o conjunto (MEA) e ② espaçadores.

2.5 CÉLULA UNITÁRIA

A **Figura 12**, adaptada de Passos [69], mostra os componentes de uma célula a combustível unitária. O sistema membrana-eletrodo-espaçadores foi acondicionado entre placas de grafite que permitem o contato elétrico e a distribuição uniforme do fluxo dos gases que alimentam a célula. O conjunto todo foi acondicionado entre placas terminais de alumínio, sendo que através destas ocorrem a coleta da eletricidade e o controle de aquecimento da célula unitária.

Figura 12: Desenho esquemático mostrando os componentes básicos de uma célula unitária, onde ① MEA, ② Espaçadores, ③ Placas de grafite, ④ Placas de alumínio, ⑤ Resistências elétricas e ⑥ Termopar.

2.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os catalisadores produzidos foram caracterizados fisicamente com relação ao tamanho e à composição das partículas metálicas através de análises de difração de raios X (DRX) e energia dispersiva de raios X (EDX), respectivamente.

A caracterização do comportamento eletroquímico se deu através de curvas de polarização em estado estacionário, voltametria cíclica e voltametria de varredura linear de oxidação de CO (*stripping* de CO).

2.6.1 Difratometria de raios X (DRX)

Quando um feixe de raios X com uma dada frequência incide sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Estes elétrons emitirão raios X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios X em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras.

A **Figura 13** mostra um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d .

Figura 13: Esquema simplificado da incidência/difração de raios X sobre um cristal.

Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância $PO + OQ$ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \sin\theta \quad (16)$$

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

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

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

O método de difração de raios X é de grande importância na análise microestrutural, pois fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Neste trabalho a estimativa do tamanho de partícula foi feita tomando-se como base o plano (220) da Pt e a equação de Scherrer [70]:

$$L = \frac{(K\lambda)}{(\beta \cos \theta)} \quad (17)$$

onde:

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

K = constante de proporcionalidade;

λ = comprimento de onda da radiação;

θ = ângulo de difração

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

2.6.2 Energia dispersiva de raios X (EDX)

O EDX é uma técnica muito utilizada para determinar a composição atômica dos elementos constituintes de um dado material. A técnica baseia-se na observação de dois parâmetros: a energia específica dos picos de raios X característicos de cada elemento e o conceito de família de picos de raios X. Na técnica de EDX o amplo espectro de interesse (0,1 a 20 keV) pode ser adquirido em curto intervalo de tempo (10 a 100 s), o que possibilita a aquisição de dados de maneira rápida.

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

2.6.3 Curvas de polarização em estado estacionário

Estes estudos foram realizados em uma célula a combustível unitária apresentando uma área eletródica geométrica exposta da ordem de 5 cm² [66]. A célula foi operada trabalhando-se com H₂ puro e H₂/100 ppm CO no ânodo e O₂ puro no cátodo. Os gases reagentes foram pré-umidificados através da passagem por uma câmara de umidificação, onde a temperatura do H₂ era de 100 °C e a do O₂ de 90 °C. Em todos os casos, a temperatura da célula unitária foi mantida em 85 °C e as pressões nos compartimentos anódico e catódico foram mantidas em 2,0 e 1,7 atm, respectivamente.

O levantamento sistemático de curvas de polarização em estado estacionário foi efetuado com a utilização de uma estação de testes desenvolvida anteriormente [71]. As curvas de polarização foram obtidas galvanostaticamente e antes da aquisição dos dados, o sistema foi mantido a 0,7 V com H₂ puro por 2 horas e em seguida a 0,8 V com H₂/100 ppm CO por duas horas a fim de se atingir o estado estacionário.

2.6.4 Voltametria cíclica

Na **Figura 14** tem-se o voltamograma característico de um eletrodo de platina em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Observa-se na **Figura 14** a presença de três regiões características, a saber [72]:

- i) região A que corresponde à faixa de potenciais de 0 a 0,4 V *versus* ERH é denominada de região de hidrogênio pois tem origem nos processos que antecedem o desprendimento de H₂.
- ii) região B na faixa de potencial de 0,4 a 0,8 V *versus* ERH consiste de processos não faradaicos em que o eletrodo é idealmente polarizável, conseqüentemente as correntes medidas são originárias da carga da dupla camada;
- iii) região C, entre 0,8 e 1,4 V *versus* ERH, relaciona-se ao sistema Pt/O₂. Nesta região, as correntes observadas na varredura anódica (parte superior) originam-se dos processos de oxidação superficial do eletrodo de platina, inicialmente relacionados com a adsorção de OH⁻ formado pela oxidação da água, e posteriormente em potenciais superiores com a formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados. Na varredura catódica (parte inferior) o pico observado corresponde à redução dos óxidos formados na varredura anódica.

Figura 14: Voltamograma cíclico para um eletrodo de platina em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ [72].

A técnica de voltametria cíclica permite a obtenção da área efetiva reacional da platina contida na camada catalisadora, após obter-se os valores das cargas envolvidas nos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio. Duas abordagens fundamentais para determinação da área utilizando voltametria cíclica devem ser consideradas: i) a região de potencial na qual o hidrogênio forma uma monocamada sobre a superfície do eletrodo e ii) relação entre as quantidades de hidrogênio adsorvido e de átomos de platina é sempre 1:1. Na determinação da área superficial “real” é conveniente estabelecer um dado valor para a carga de hidrogênio adsorvida, o valor mais aceitável é $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ e corresponde a uma medida carga de uma monocamada de hidrogênio adsorvida sobre platina policristalina [73].

A análise eletroquímica por voltametria cíclica foi realizada apenas nos ânodos sendo que ao cátodo baseado em Pt/C, que atuou como eletrodo de referência ($\text{Pt, H}_2/\text{H}^+$ ERH) e como contra-eletrodo, foi injetado o gás H_2 . Ao ânodo (eletrodo de trabalho) foi injetado nitrogênio constantemente para desoxigenação do sistema. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos no intervalo de potencial entre 0,1 V e 1,0 V *versus* ERH.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos utilizando um potenciostato-galvanostato, Solartron 1285.

2.6.5 Voltametria de varredura linear de oxidação de CO

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

O princípio básico para a determinação da área superficial ativa de um eletrodo usando esta técnica é praticamente o mesmo para a adsorção de hidrogênio, ou seja, a molécula em questão (CO) deve ocupar praticamente todos os sítios disponíveis para a reação eletrocatalítica. A determinação da área reacional por *stripping* CO apresenta uma certa limitação, visto que o adsorvente pode ocupar os sítios do catalisador de duas maneiras diferentes: mono e bicordenado, sendo que a última forma não satisfaz a condição de 1:1 para catalisador/adsorvente [73].

O experimento de voltametria de varredura linear de oxidação de CO consiste na adsorção de monóxido de carbono ao eletrodo e a sua posterior oxidação por meio da varredura do seu potencial. Estas medidas foram também realizadas apenas nos ânodos do MEA, sendo que ao cátodo, que atuou como eletrodo de referência e contra-eletrodo foi injetado continuamente o gás H₂. Ao ânodo foi injetado CO puro por 20 minutos e em seguida nitrogênio por 40 minutos, para eliminação do excesso de CO, mantendo um potencial constante ($E = 100$ mV). Os voltamogramas de varredura linear foram obtidos no mesmo intervalo de potencial usado para a voltametria cíclica.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

Os resultados das análises de EDX dos materiais a base de Pt-M/C sintetizados por impregnação/decomposição e por ácido fórmico encontram-se reunidos, respectivamente, nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Porcentagem atômica dos catalisadores sintetizados por impregnação/decomposição obtida por EDX.

Catalisador	Composição nominal		Composição obtida	
	(% atômica)		(% atômica)	
	Pt	M	Pt	M
Pt-Sn	80	20	70	30
Pt-Co	80	20	79	21
Pt-Ni	80	20	70	30
Pt-Fe	80	20	70	30
Pt-W (i)	80	20	75	25
Pt-Mo (i)	80	20	35	65

Exceto para o caso do Pt-Mo (i) os resultados da **Tabela 4** mostram a alta eficiência da redução de Pt e dos demais metais em estudo, indicando que o método proposto (impregnação/decomposição) forma catalisadores com composição atômica próxima à composição nominal. No caso do Pt-Mo deve ter havido alguma dificuldade não notada durante o processo de síntese do catalisador o que ocasionou um baixo rendimento em Pt. Frente a esta dificuldade, o método do ácido fórmico [64] foi utilizado no preparo de materiais a base de Pt-Mo em diferentes proporções atômicas. Os catalisadores baseados em Pt-W foram também preparados via ácido fórmico com o objetivo de avaliar a influência do método de preparação no desempenho eletrocatalítico destes materiais.

Tabela 5: Porcentagem atômica dos catalisadores sintetizados por ácido fórmico obtida por EDX.

Catalisador	Composição nominal		Composição obtida	
	(% atômica)		(% atômica)	
	Pt	M	Pt	M
Pt-Mo (ii)	80	20	75	25
Pt-Mo (iii)	60	40	66	34
Pt-W (ii)	80	20	85	15
Pt-W (iii)	60	40	70	30

Os resultados das análises de EDX para os materiais confeccionados pelo método do ácido fórmico (**Tabela 5**) mostram que em todos os casos a composição atômica é próxima à nominal. Corroborando resultados de Bortholin [74], materiais mais concentrados em W apresentam um ligeiro desvio em relação à composição nominal, entretanto, a eficiência do agente redutor no preparo foi satisfatoriamente confirmada.

Na **Tabela 6** estão reunidos os resultados das análises de EDX dos agentes filtrantes em estudo, pode-se verificar que o método empregado (impregnação/decomposição) na preparação

dos agentes filtrantes foi altamente eficiente na síntese destes materiais uma vez que a composição obtida para os mesmos se encontra próxima à composição nominal, exceção feita ao material que contém Fe em sua composição. Uma possível explicação do desvio da composição obtida em relação à nominal para o agente filtrante baseado em Fe/C pode estar relacionada à presença de impurezas no precursor utilizado (FeSO_4), tendo em vista que o mesmo apresenta um grau de pureza da ordem de 90%.

Tabela 6: Porcentagem em massa dos agentes filtrantes sintetizados por impregnação/decomposição obtida por EDX.

Agente	Composição nominal		Composição obtida	
filtrante	(% massa)		(% massa)	
	M	C	M	C
Mo	20	80	19	81
Cu	20	80	16	84
Fe	20	80	9	91
W	20	80	30	70

3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Nas **Figuras 15** e **16** estão representados os difratogramas obtidos para os eletrocatalisadores Pt-M/C preparados pelo método de impregnação/decomposição e pelo método do ácido fórmico, respectivamente. O primeiro pico do difratograma das ligas em estudo ($2\theta \cong 25^\circ$) está associado ao suporte de carbono e os picos subsequentes $2\theta \cong 40^\circ$, 46° , 67° , 81° e 85° correspondem respectivamente às faces cristalográficas (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt policristalina.

Analisando os difratogramas das **Figuras 15** pode-se verificar o alto grau de cristalinidade e a presença de apenas picos de difração associados a Pt (fcc), indicando em princípio que o segundo metal está incorporado na estrutura cristalina da Pt e não segregado na forma de fase

metálica. Este comportamento é padrão para todos os materiais, com exceção feita ao catalisador baseado em Pt-Sn, o qual apresenta fases polimórficas baseadas em SnO.

Figura 15: Padrões de difração de raios X dos catalisadores à base de Pt: Pt/C (E-Tek); PtSn/C, PtCo/C, PtNi/C, PtFe/C, PtW/C(i) e PtMo/C (i) (sintetizados por impregnação/decomposição). O índice (i) corresponde a proporção atômica Pt:Mo (35:65) e Pt:W (75:25). As linhas verticais correspondem aos ângulos teóricos de Bragg para as diferentes faces da estrutura fcc da platina.

Analisando os padrões de difração de raios X dos materiais sintetizados pelo método do ácido fórmico (**Figura 16**) observa-se que os materiais baseados em Pt-Mo e Pt-W apresentam também somente os picos de difração da estrutura fcc da platina policristalina. Tal comportamento pode indicar a ausência de fases metálicas segregadas, mas a possibilidade da segregação de uma fase de Mo ou W na forma de um óxido amorfo não pode ser descartada. Alterações no parâmetro de rede (a) destes materiais indicam que a inserção do segundo metal gerou pequenas distorções da célula unitária, conforme evidenciado mais adiante. Pode-se notar também um alargamento dos picos de difração para os materiais sintetizados via ácido fórmico,

sendo que tal alargamento está relacionado à formação de materiais com menor tamanho de partícula [61, 77].

Figura 16: Padrões de difração de raios X dos catalisadores à base de Pt: Pt/C (E-Tek); PtMo/C (ii), PtMo/C (iii), PtW/C (ii) e PtW (iii) (sintetizados por ácido fórmico). Os índices (ii) e (iii) para materiais baseados em Pt-Mo correspondem, respectivamente, à proporção atômica (75:25) e (66:34). Para materiais baseados em Pt-W estes índices correspondem, respectivamente, à proporção atômica (85:15) e (70:30). As linhas verticais correspondem aos ângulos teóricos de Bragg para as diferentes faces da estrutura fcc da platina.

Os padrões de difração de raios X dos agentes filtrantes, sintetizados por impregnação/decomposição, estão apresentados na **Figura 17**. Através de pesquisa junto às fichas cristalográficas do JCPDS (do inglês, *The Joint Committee for Powder Diffraction Studies*), observa-se que o material baseado em Fe/C apresenta reflexões características de Fe_2O_3 (óxido de ferro) e FeC (carbeto de ferro). Para o agente filtrante que contém Mo em sua composição (Mo/C) apenas reflexões características de MoO_2 foram verificadas. Analisando o material baseado em Cu/C observa-se a presença de picos de difração de CuO e Cu. Tais resultados indicam que as condições experimentais (atmosfera H_2 e temperatura 550 °C) do método proposto (impregnação/decomposição) gera materiais com estrutura baseada em MO_x .

Entretanto, para o agente filtrante baseado em W/C o tratamento térmico em atmosfera de H_2 não se mostrou eficaz, uma vez que as reflexões observadas para este material estão relacionadas às do agente precursor utilizado (Na_2WO_4).

Figura 17: Padrões de difração de raios X dos agentes filtrantes sintetizados por impregnação/decomposição, onde (a) Fe/C, (b) Mo/C, (c) Cu/C e (d) W/C.

A partir dos padrões de raios X dos catalisadores bimetálicos em estudo o tamanho médio das partículas foi determinado empregando a equação de Scherrer [70]. Neste caso, o pico (220) da estrutura fcc da platina foi tomado para os cálculos após ajuste gaussiano do referido pico de difração. Tomando-se também como base o pico (220) foi estimado o parâmetro de rede (a) dos materiais. A **Tabela 7** reúne os dados do tamanho médio das partículas, parâmetro de rede e área eletroquimicamente ativa dos catalisadores em estudo.

Tabela 7: Tamanho médio da partícula e parâmetro de rede (a) obtidos a partir dos padrões de raios X dos catalisadores. Área eletroquimicamente ativa (S) obtida a partir voltametria de oxidação linear de CO.

Catalisador	diâmetro (nm)	a (nm)	S (m ² / g metal)
Pt (E-Tek)	3,5	0,3914	67,4
Pt-Sn	8,3	0,3940	32,9
Pt-Fe	24,4	0,3913	24,1
Pt-Ni	24,0	0,3913	12,9
Pt-Co	24,5	0,3917	10,9
Pt-Mo (i)	27,1	0,3915	9,7
Pt-Mo (ii)	3,0	0,3933	77,0
Pt-Mo (iii)	2,5	0,3944	62,1
Pt-W (i)	21,8	0,3912	10,4
Pt-W (ii)	3,5	0,3920	58,6
Pt-W (iii)	3,2	0,3935	64,2

Para a maioria dos materiais produzidos pelo método de impregnação/decomposição o tamanho médio das partículas resultou da ordem de 20-30 nm, que é significativamente superior ao de outros catalisadores preparados por outras metodologias [75, 76], em particular do material de Pt/C (E-Tek) empregado neste trabalho que apresenta tamanho médio de 3,5 nm. Para Pt-Sn o tamanho médio das partículas foi da ordem de 8 nm, contrastando com alguns trabalhos [77, 78] em que o tamanho das partículas está entre 2-3 nm. Estes resultados indicam que o método proposto (impregnação/decomposição) gera catalisadores com tamanhos de partículas elevados, o que é uma desvantagem em relação a outras metodologias. Já os materiais sintetizados pelo método do ácido fórmico (PtMo/C (ii), PtMo/C (iii), PtW/C (ii) e PtW/C (iii)) apresentam tamanho de partícula da ordem de 2-4 nm.

No catalisador Pt-Sn preparado por impregnação/decomposição o parâmetro de rede (a) é claramente maior quando comparado à Pt pura, indicando que o Sn expande a estrutura fcc da platina. Este comportamento foi também verificado por outros autores [77, 78], e evidencia que a interação entre Pt e Sn é contrária àquela entre Pt e Ru [79, 80]. Nos demais materiais preparados por impregnação/decomposição os valores do parâmetro de rede obtidos são essencialmente idênticos quando comparados com o da Pt/C (E-Tek), indicando pouca mudança na estrutura fcc da Pt devido à inserção do outro metal. A expansão do parâmetro de rede (a) foi também verificada para os materiais sintetizados por ácido fórmico, entretanto, este comportamento é totalmente distinto dos resultados reportados na literatura, onde a presença do segundo metal causa uma contração da célula unitária da platina. Uma possível explicação para este efeito pode advir do fato de que o método utilizado (ácido fórmico) não produza catalisadores na forma de liga e sim na forma de uma solução sólida do tipo Pt-MO_x/C. Como consequência uma expansão da estrutura fcc da platina surgiria em função destas espécies do tipo MO_x.

3.3 VOLTAMETRIAS CÍCLICAS E VOLTAMETRIAS DE VARREDURA LINEAR DE OXIDAÇÃO DE CO

Na **Figura 18** são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos formados com os catalisadores de Pt-M/C, os quais são comparados com aquele obtido para Pt/C (E-Tek). Verifica-se na **Figura 18** que as correntes envolvidas nos voltamogramas para os catalisadores bimetálicos sintetizados por impregnação/decomposição são significativamente inferiores às de Pt/C (E-Tek). Tal comportamento é consistente com os resultados de área específica (S) apresentados anteriormente (**Tabela 7**), confirmando que estes materiais preparados por impregnação/decomposição apresentam área ativa bastante inferior quando comparada à área eletroquímica do catalisador Pt/C (E-Tek). Uma possível explicação para este fato pode estar relacionada à sinterização das partículas de Pt-M decorrente do tratamento térmico a 550 °C que levaria a formação de partículas com maiores dimensões para os materiais sintetizados pelo método de impregnação/decomposição.

Figura 18: Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisadores preparados pelo método impregnação/decomposição e eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Nas **Figuras 19 e 20** são apresentados, respectivamente, os perfis voltamétricos para os eletrocatalisadores de PtMo/C e PtW/C preparados pelo método do ácido fórmico em relação ao catalisador Pt/C (E-Tek). Embora a região de hidrogênio não se encontre bem definida como no material à base de Pt/C, os voltamogramas cíclicos da **Figura 19** apresentam claramente a evidência da presença dos picos de oxi-redução envolvendo Pt e Mo. Esta indefinição da região de hidrogênio é mais pronunciada para o material com razão atômica mais pobre em Pt, ou seja,

PtMo/C (iii) o qual apresenta razão atômica 66:34. Em contrapartida, fica também evidenciado que o pico referente ao Mo é mais pronunciado no PtMo/C (iii), uma vez que neste material a concentração de Mo é mais elevada. Estes voltamogramas apresentam um comportamento redox em torno de 0,4-0,5 V *versus* eletrodo de referência de hidrogênio atribuído ao Mo [43-45, 61-62, 81-84]. A atribuição a este pico é um pouco contraditória; comparação com diagrama de Pourbaix para Mo indica que este comportamento redox é devido a Mo (IV) $\rightarrow$ Mo(VI) [81]. Mukerjee *et al* [82] utilizando espectroscopia na região de XANES *in situ* propuseram que o estado de oxidação muda de Mo (V) $\rightarrow$ Mo(VI).

Figura 19: Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek) e eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico, onde: PtMo/C (ii) corresponde a razão atômica 75:25 e PtMo/C (iii) corresponde a razão atômica 66:34. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A partir dos resultados de voltametria cíclica para os materiais baseados em Pt-W (**Figura 20**) nota-se que também neste caso há uma maior indefinição da região de adsorção/dessorção de hidrogênio em relação à Pt/C e surgimento de um pico em torno de 0,35 V que pode estar relacionado a algum processo do W [85]. Analisando o perfil voltamétrico destes materiais pode-se observar que as áreas ativas dos eletrodos preparados a partir dos catalisadores sintetizados por ácido fórmico, em concordância com os dados da **Tabela 7**, são da mesma ordem de grandeza,

porém um pouco inferiores em relação ao eletrodo confeccionado a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek).

Figura 20: Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek) e eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico, onde: PtW/C (ii) corresponde a razão atômica 85:15 e PtW/C (iii) corresponde a razão atômica 70:30. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Conforme descrito na Seção 1.7 (objetivos e metodologia) foram também preparados e utilizados agentes filtrantes na estrutura dos EDGs, sendo os resultados de voltametria cíclica para os eletrodos contendo filtros de Mo/C e W/C apresentados a seguir. Na **Figura 21** são mostrados os voltamogramas cíclicos para os eletrodos que contém as camadas filtrantes de Mo/C. Analisando os perfis voltamétricos verifica-se que para os eletrodos Pt/C – i e Pt/C – iii há um pico bem definido em torno de 0,5 V que, como no caso da **Figura 19**, tem sido atribuído por alguns autores ao processo redox $\text{Mo (IV)} \rightarrow \text{Mo(VI)}$ ou $\text{Mo (V)} \rightarrow \text{Mo(VI)}$ [61, 84]. Observa-se também que a região de hidrogênio não se encontra definida nos eletrodos Pt/C – i e Pt/C – iii. Em tais sistemas têm-se a camada catalítica de Pt/C em contato com a camada difusora de Mo/C (vide **Figura 9**) e é conclusivo que a presença do Mo deve ter bloqueado alguns dos sítios de Pt disponíveis para adsorção/dessorção de hidrogênio. No eletrodo com a camada difusora de Mo/C aplicada do lado oposto à camada catalítica (Pt/C – ii), além do pico referente ao Mo ser muito menos pronunciado, constata-se também uma melhor definição da

região de hidrogênio indicando uma menor contaminação do catalisador de Pt/C. No entanto, fica evidenciado uma pequena migração do Mo para a camada catalítica, fato que pode influenciar o desempenho do eletrodo frente a ROH e a tolerância ao monóxido de carbono.

Figura 21: Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek) e com a camada difusora contendo agente filtrante de Mo/C, onde: Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®]). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Na **Figura 22** tem-se os voltamogramas cíclicos para os eletrodos contendo filtros de W/C. Observa-se que estes eletrodos apresentam um perfil voltamétrico semelhante ao que contém filtros de Mo/C, destacando-se em particular:

- i) a região de adsorção/dessorção de hidrogênio está relativamente definida, principalmente para o material que contém o agente filtrante do lado oposto a camada catalítica (Pt/C – ii). Para os eletrodos Pt/C – i e Pt/C – iii o íntimo contato da camada de Pt/C com o W/C dificultou o processo de adsorção/dessorção do hidrogênio sobre os sítios de Pt.
- ii) surgimento de um pico em torno de 0,35 V relacionado a algum processo do W [85] para todas as configurações eletródicas em estudo.

Figura 22: Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para células unitárias operando com eletrodos de difusão de gás obtidos a partir de catalisador comercial (Pt/C, E-Tek) e com a camada difusora contendo agente filtrante de W/C, onde: Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®]). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

As voltametrias de varredura linear de oxidação de CO para diferentes eletrodos contendo agentes filtrantes de Mo/C e W/C são apresentadas, respectivamente, nas **Figuras 23 e 24**. Para efeito de comparação a resposta voltamétrica do catalisador Pt/C (E-Tek) no eletrodo convencional foi adicionada às Figuras.

Analisando os resultados apresentados na **Figura 23** observa-se que os eletrodos Pt/C – i e Pt/C – iii apresentam um largo pico de oxidação de CO em torno de 0,7 - 0,8 V *versus* ERH, potencial próximo ao observado para o catalisador Pt/C e referente à oxidação do CO sobre os sítios de Pt. Para estas duas configurações eletródicas nota-se também a presença de dois picos próximos a 0,3 V e 0,6 V *versus* ERH correspondentes a processos redox do Mo [61, 81-84]. Pt/C – ii apresenta resposta similar ao catalisador Pt/C (E-Tek); tal comportamento é condizente com a configuração eletródica deste material, ou seja, camada catalítica do lado oposto à camada difusora de Mo/C.

Figura 23: Voltamogramas de varredura linear de oxidação de CO à temperatura ambiente para células unitárias operando com catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, ii e iii (camada difusora contendo agente filtrante de Mo/C), onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®]). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Na **Figura 24** são apresentados os voltamogramas de varredura linear de oxidação de CO para os eletrodos com o agente filtrante baseado em W/C. Comportamento semelhante ao Mo/C é observado, ou seja, para todas as configurações eletródicas em estudo constata-se que a oxidação do CO ocorre no mesmo potencial da Pt/C.

Figura 24: Voltamogramas de varredura linear de oxidação de CO à temperatura ambiente para células unitárias operando com catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, ii e iii (camada difusora contendo agente filtrante de W/C), onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®]). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

3.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO

A fim de avaliar o desempenho dos catalisadores frente à reação de oxidação de hidrogênio na ausência e presença de CO foram obtidas curvas de polarização (potencial *versus* corrente) em células unitárias nas condições experimentais citadas na Seção 2.6.3. Estes resultados são apresentados na **Figura 25** para todos os materiais bimetálicos preparados pelo método de impregnação/decomposição, sendo que em todos os casos a resposta típica do catalisador Pt/C (E-Tek) é acrescentada para fins de comparação. Pode-se observar claramente pelos gráficos da **Figura 25** que para todas as amostras em estudo, exceto para PtFe/C e PtNi/C, houve uma grande perda de desempenho da célula unitária na presença de H₂ puro. Como o cátodo é o mesmo em todos os casos este comportamento indica que a atividade anódica dos catalisadores bimetálicos são inferiores à do catalisador de Pt/C (E-Tek). Tal comportamento demonstra que a presença do segundo metal afeta as propriedades das partículas do eletrocatalisador produzido, prejudicando assim a cinética do processo de oxidação de H₂.

Em primeira análise pode-se propor que a redução da atividade frente à ROH deve estar relacionada à menor área específica dos materiais bimetálicos, comparados ao catalisador de Pt/C, conforme visto na **Tabela 6**. Este problema é acentuado pelo fato de se ter usado uma carga constante de 0,4 mg/cm² de metal na camada catalisadora, o que corresponde a uma menor carga de Pt no caso dos materiais bimetálicos. Nos casos do PtFe/C e PtNi/C, os melhores desempenhos devem estar relacionados com uma maior atividade intrínseca dos materiais frente à ROH, fato que deve compensar os problemas causados pela menor área específica.

Analisando as repostas eletroquímicas dos materiais na presença de H₂/CO (**Figura 25**) nota-se que em todos os casos, o segundo metal não contribui para a tolerância do contaminante da ROH (CO) no desempenho da célula; ao contrário, na maioria dos casos há uma queda no desempenho do ânodo. O comportamento apresentado por estes materiais (confeccionados pelo método de impregnação/decomposição) contraria resultados já publicados para PtFe/C, PtNi/C, PtCo/C, PtSn/C, PtMo/C e PtW/C (confeccionados a partir de outras metodologias), para os

quais observou-se que a presença do segundo metal leva a um aumento da tolerância dos catalisadores em relação à reação de oxidação de hidrogênio quando na presença de CO [61, 62, 86-88]. Este fato evidencia que o método de preparação dos catalisadores influi fortemente nas propriedades do material e conseqüentemente na sua tolerância ao CO.

Uma possível explicação para o comportamento negativo frente à ROH em presença de CO dos materiais compostos por Pt-M preparados pelo método de impregnação/decomposição pode estar relacionada ao fato destes materiais apresentarem menor área ativa decorrente do elevado tamanho de partículas, fato que é acentuado pela menor carga líquida de platina.

Figura 25: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos alimentados com O₂ no cátodo e H₂ e H₂/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek) e PtSn/C, PtMo/C, PtCu/C, PtCo/C, PtFe/C, PtNi/C e PtW/C preparados pelo método de impregnação/decomposição. Símbolos fechados sistemas alimentados com H₂ puro e símbolos abertos sistemas alimentados com H₂/CO (100 ppm).

Com o intuito de avaliar a influência do método de preparação dos catalisadores sobre o desempenho da célula frente à ROH em presença de CO, materiais a base de Pt-Mo e Pt-W foram sintetizados utilizando outra metodologia (redução com ácido fórmico). Os resultados das curvas de polarização para estes materiais (Pt-Mo e Pt-W) encontram-se representados graficamente nas **Figuras 26 e 27**. Para os demais catalisadores em estudo a redução com ácido fórmico não se mostrou eficiente, pois forneceu catalisadores sem o metal não nobre. Conclui-se desse modo que para a produção destes materiais, o método necessitaria de desenvolvimentos adicionais, o que está fora dos objetivos do presente trabalho.

Figura 26: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C e PtMo/C alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), PtMo/C (i) preparado pelo método de impregnação/decomposição e PtMo/C (ii) e (iii) preparados pelo método do ácido fórmico. PtMo (i) corresponde a 35:65 (% átomos), PtMo (ii) corresponde a 75:25 (% átomos) e PtMo (iii) corresponde a 66:34 (% átomos).

As respostas eletroquímicas dos materiais quando na presença de H_2 puro são similares para todos os catalisadores, sendo que apenas o comportamento para o material PtMo/C (ii) é apresentado. Já para o catalisador Pt/C (E-Tek) e PtMo/C (i) as curvas de polarização em presença de H_2/CO (100 ppm) são apresentadas para efeitos de comparação. Os resultados apresentados na **Figura 26** evidenciam claramente que os catalisadores PtMo/C preparados pelo

método do ácido fórmico apresentam uma alta performance para ROH na presença de CO em relação ao sistema que utiliza Pt/C (E-Tek) e PtMo/C sintetizado através de impregnação/decomposição. Estes resultados deixam claro que o método de preparação influi fortemente na tolerância do contaminante da reação (CO).

Avaliando o desempenho dos materiais PtMo/C produzidos pelo método do ácido fórmico observa-se que o catalisador com razão atômica 66:34 (Pt:Mo) apresenta uma maior tolerância ao CO quando comparado ao catalisador 75:25 (Pt:Mo). Este comportamento foi também observado por Santiago *et al* [61], ou seja, eletrocatalisadores mais ricos em Mo apresentam uma menor queda de potencial em relação ao H₂ puro. No presente trabalho, o catalisador com razão atômica 75:25 (PtMo/C (ii)) apresenta uma queda de potencial em relação ao H₂ puro de 185 mV a 1 A cm⁻². Para o catalisador PtMo/C (iii), razão atômica 66:34, uma melhor tolerância com respeito ao CO foi observada com uma queda de potencial de apenas 100 mV a 1 A cm⁻². Independentemente da razão atômica do catalisador a base de PtMo/C, nota-se que há uma maior tolerância frente ao CO em relação à do PtRu/C considerado um dos mais promissores materiais para esta finalidade [89].

Esta maior tolerância ao CO de catalisadores baseados em PtMo foi também verificada por diversos autores. Grgur *et al* [42-43, 81] relataram que a cinética de eletrooxidação de misturas H₂/CO sobre a superfície de PtMo em H₂SO₄ é favorecida devido a presença de espécies oxidizadas de Mo que contribuem para a remoção oxidativa de CO. Em recente trabalho Ioroi *et al* [44] estudaram a atividade de Pt/MoO_x suportado em carbono usando um eletrodo de disco rotatório em H₂SO₄ 0,5 M. Através de medidas de voltametria de varredura linear de oxidação de CO (*stripping* CO) os autores observaram que o potencial de oxidação de CO é menor que para PtRu/C. Mukerjee *et al* [45, 82] comparando dados de polarização em estado estacionário (meia célula e célula unitária) para alguns catalisadores demonstraram que PtMo/C (87:13) apresenta melhor atividade para oxidação de CO em relação a PtRu/C (50:50) a 85° C. Papageorgopoulos *et al* [83] analisaram o efeito de eletrocatalisadores anódicos de Pt_xM/C (M = Mo, Nb ou Ta) e

PtRu/C sobre a tolerância ao CO e observaram que PtMo/C (80:20) apresenta o melhor resultado.

No presente trabalho, o melhor desempenho dos materiais baseados em PtMo/C produzidos pelo método do ácido fórmico deve estar relacionada ao menor tamanho de partícula gerado por esta metodologia (~ 2 nm) em contraste com o método de impregnação/decomposição que gerou partículas da ordem de 25 nm. Aliada ao efeito de tamanho de partícula, a maior tolerância frente ao CO deve ainda estar relacionada aos seguintes fatores que influenciam a eficiência do mecanismo bifuncional atuante no presente caso: i) formação de um catalisador mais propenso à produção das espécies oxi-hidróxidas de Mo o que favorece a eletrooxidação de CO e ii) melhor distribuição destas espécies de Mo sobre a superfície do eletrocatalisador, o que permite a formação de lacunas na compacta monocamada de CO adsorvido facilitando a adsorção e posterior oxidação de hidrogênio sobre os sítios de Pt. Deve ser também considerado que para catalisadores contendo Mo o mecanismo de tolerância ao CO pode ser distinto dos demais catalisadores, podendo este estar relacionado à reação de deslocamento de equilíbrio gás-água (WGS) representada anteriormente (Eq. 15, pag. 38) que ocorre por ação de um catalisador à base de Mo com características específicas.

Comportamento semelhante ao anterior pode ser verificado para o material baseado em Pt-W (**Figura 27**), ou seja, catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico apresentam uma melhor performance para ROH na presença de CO em relação ao sistema que utiliza catalisadores preparados por impregnação/decomposição. As causas deste efeito devem ser análogas às apresentadas anteriormente (menor tamanho de partículas e síntese de catalisadores mais propensos à formação de espécies oxi-hidróxidas). Analisando as curvas de polarização dos materiais baseados em PtW, observa-se que o catalisador mais rico em W (PtW/C (iii)) apresenta um melhor desempenho frente à oxidação de hidrogênio contaminado por CO. Tal comportamento pode ser explicado com base na maior disponibilidade deste metal para formação das espécies oxigenadas e conseqüentemente na oxidação do contaminante da reação

(CO), conforme indicado pelo mecanismo bifuncional apresentado anteriormente (p. 36). Não obstante, a presença de uma etapa química na remoção do CO (via WGS) sobre o catalisador PtW/C não pode ser descartada.

Figura 27: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C e PtW/C alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), PtW/C (i) preparado pelo método de impregnação/decomposição e PtW/C (ii) e (iii) preparados pelo método do ácido fórmico. PtW (i) corresponde a 75:25 (% átomos), PtW (ii) corresponde a 85:15 (% átomos) e PtW (iii) corresponde a 70:30 (% átomos).

Conforme descrito na Seção 1.7 foram também preparados e utilizados agentes filtrantes na estrutura dos EDGs, uma vez que trabalhos prévios [61, 62] têm mostrado que estes agentes filtrantes apresentam um bom papel quanto da remoção de parte do CO contido no fluxo de H_2 .

As curvas de polarização para sistemas eletródicos contendo agentes filtrantes à base de Fe/C, Cu/C, Mo/C e W/C incorporados na camada difusora (ver **Figura 9**) estão apresentadas nas **Figuras 28 a 31**. Cabe ressaltar que estes materiais foram também obtidos pelo método de impregnação e que todos os eletrodos continham Pt/C na camada catalítica. Para efeito de comparação em todas as figuras foi apresentada a resposta típica do eletrodo convencional com o catalisador de Pt/C (E-Tek).

Figura 28: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, ii e iii (camada difusora contendo agente filtrante de Fe/C) alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion[®]).

Figura 29: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, ii e iii (camada difusora contendo agente filtrante de Cu/C) alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion®).

Analisando os resultados das **Figuras 28 e 29** nota-se claramente que para os materiais a base de Fe e Cu há uma perda da atividade catalítica em relação ao eletrodo convencional de Pt/C (E-Tek) mesmo na presença de H₂ puro. Isto indica que a presença dos agentes filtrantes em questão (Fe/C e Cu/C) afetam de maneira negativa a reação de oxidação de hidrogênio em relação ao eletrodo convencional de Pt com carbono na camada difusora. A piora no desempenho dos eletrodos modificados em relação ao do eletrodo convencional na presença de hidrogênio deve ser consequência de um ou mais dos seguintes fatores:

- i) o aparecimento de problemas de queda ôhmica, conforme indicado pela maior inclinação da região linear da curva de polarização no domínio de densidades de correntes intermediárias. Este fenômeno pode estar associado à presença de óxidos metálicos não condutores eletrônicos nos materiais dispersos de M/C;
- ii) o aparecimento de problemas difusionais, conforme indicado pela maior curvatura das curvas de polarização em altas densidades de corrente. Isto pode ser decorrente de uma acentuada diminuição da porosidade da camada de M/C;
- iii) o envenenamento da camada catalisadora de Pt/C, conforme indicado pelo menor desempenho do eletrodo em baixas densidades de corrente. Isto pode ter sido causado pela dissolução parcial da fase metálica na camada de M/C, com adsorção/deposição na superfície das partículas ativas de Pt.

Os resultados das **Figuras 28 e 29** também indicam que o comportamento observado para os eletrodos com os agentes filtrantes de Fe e Cu na presença de H₂/CO (100 ppm) não favorece a ocorrência do mecanismo representado na reação WGS (Eq. 15, p. 38) [61, 62].

Figura 30: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, ii e iii (camada difusora contendo agente filtrante de Mo/C) alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion®).

Figura 31: Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias utilizando catalisadores anódicos de Pt/C (camada difusora tradicional) e Pt/C – i, e iii (camada difusora contendo agente filtrante de W/C) alimentados com O_2 no cátodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo, onde: Pt/C (E-Tek), Pt/C – i (agente filtrante em contato com camada catalítica), Pt/C – ii (agente filtrante do lado oposto à camada catalítica) e Pt/C – iii (agente filtrante em contato com camada catalítica interfaciado por Nafion®).

Analisando as **Figuras 30 (a) e (c)** verifica-se que para os eletrodos confeccionados a partir da camada difusora contendo Mo/C há uma discreta perda da atividade com relação ao

eletrodo convencional quando na presença de H_2 puro, cabendo ressaltar que nestes casos o agente filtrante está diretamente em contato com a camada catalítica. Como nos casos anteriores, este fato pode estar relacionado com o envenenamento da camada catalítica em decorrência do contato íntimo com a camada difusora composta por Mo/C. No caso em que a camada de Mo/C não está em contato com a de Pt/C (**Figura 30 b**) e conseqüentemente com o eletrólito o desempenho do eletrodo frente à ROH na ausência de CO é similar ao do eletrodo convencional, fato que deve decorrer de uma menor contaminação da camada catalítica devido à maior estabilidade química com a camada de Mo/C.

Na **Figura 30**, um aumento da tolerância ao CO é observado para todas as configurações eletródicas confirmando a ocorrência da reação WGS, fato que é evidenciado principalmente pela não necessidade de contato direto entre o Mo e o eletrólito. A ausência de processos de oxidação de CO a valores mais baixos de potenciais (**Figura 23**) é um forte indício que a tolerância ao CO observada para estes materiais é devida a uma diminuição da concentração deste contaminante promovida por uma etapa química (WGS). Pode-se verificar também que o fenômeno é qualitativamente independente do método de preparação do agente filtrante a base de Mo/C, ácido fórmico [61] ou o de impregnação usado neste trabalho [63].

Analisando a **Figura 31** observa-se que o material contendo agente filtrante a base de W/C resultou em comportamento muito semelhante ao do Mo/C. Comparado à Pt pura observa-se um aumento da tolerância ao CO para todas as configurações eletródicas do catalisador quando na presença do filtro. Assim pode-se inferir que além do Mo, o W também favorece a ocorrência da reação WGS, fato que ainda não havia sido mencionado na literatura. Apesar da tolerância dos eletrodos com agentes filtrantes baseados em W/C, os eletrodos que apresentam Mo/C na camada difusora (agentes filtrantes) mostram-se mais efetivos na ROH em presença de CO. Nestes a perda de potencial em relação ao H_2 puro está entre 100-170 mV a 1 A cm^{-2} , enquanto que para o W/C a perda de potencial está entre 200-290 mV a 1 A cm^{-2} .

Em resumo, a maior tolerância ao CO nos ânodos com a camada catalítica contendo PtMo/C ou PtW/C pode decorrer do mecanismo bifuncional; neste a formação de espécies oxigenadas de Mo ou W leva à oxidação do contaminante da reação (CO). Para os agentes filtrantes baseados em Mo/C e W/C a tolerância ao CO ocorre em virtude da diminuição da concentração de CO causada pela reação de deslocamento do equilíbrio gás-água apresentada anteriormente (Eq. 15, p. 38).

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

A seguir são sumarizadas as principais conclusões acerca do trabalho desenvolvido, bem como eventuais contribuições no que tange à problemática do uso de hidrogênio contaminado por monóxido de carbono em células PEMFC:

- ❑ O método de preparação dos catalisadores influi fortemente nas propriedades físicas e eletroquímicas dos mesmos. Deve-se ressaltar que um dos métodos propostos (impregnação/decomposição) resultou em partículas da ordem de 20-30 nm. Já o método que utiliza ácido fórmico como agente redutor gerou catalisadores com tamanho médio de partículas da ordem de 2-3 nm.
- ❑ Em decorrência do menor tamanho de partícula dos materiais sintetizados pelo método do ácido fórmico (PtMo/C e PtW/C), estes mostraram-se mais efetivos no que diz respeito à tolerância ao CO para a ROH quando comparado aos materiais sintetizados por impregnação/decomposição.
- ❑ Esta melhor tolerância dos catalisadores baseados em Pt-Mo e Pt-W foi tanto maior quanto maior a concentração do segundo metal constituinte do composto (Mo ou W), podendo este comportamento estar relacionado a uma maior disponibilidade do metal não nobre para formação de espécies oxi-hidróxidas que contribuem para a remoção oxidativa do CO. Adicionalmente, para estes materiais

a presença de uma etapa química na remoção do CO contido no fluxo do gás H_2 não pode ser descartada.

- ❑ A tolerância frente ao CO para os eletrodos confeccionados a partir da camada difusora baseada em Mo/C (agente filtrante) deu-se através de uma etapa química (WGS); o mesmo não foi válido para os materiais a base de Fe e Cu, que devem ser catalisadores pobres para esta reação.
- ❑ Eletrodos de Pt/C formados pela camada difusora a base de W/C (agente filtrante) demonstraram uma maior tolerância frente ao CO em relação ao eletrodo confeccionado a partir da camada difusora convencional. Assim pode-se inferir que além do Mo, que já havia sido considerado em trabalhos prévios, a tolerância frente ao CO para os materiais que contém W em sua estrutura eletródica ocorreu em virtude de uma etapa química (reação WGS), fato que ainda não havia sido mencionado na literatura.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília: ANEEL, 2002. 153 p.
- [2]. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2002**. Londres: IEA, 2002. 530 p.
- [3]. BRASÍLIA. Ministério de Minas e Energia. **Balanço Energético Nacional**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2003. 168 p.
- [4]. BRASÍLIA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Dados do setor sucroalcooleiro**. Brasília: Secretaria de Produção e Comercialização, 2005. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/pls/portal/docs/PAGE/MAPA/ESTATISTICAS/PRODUCAO/PRODUCAO_US_PTB_1.PDF>. Acesso em: 6 jun. 2005
- [5]. BRASÍLIA. Ministério de Minas e Energia. **Balanço Energético Nacional**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2004. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/frontSide/site/view.do?viewPublicationId=1589&viewPublicationTypeId=9&queryUrl=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fsite%2Fsearch.do%3Fquery%3Dben%2B2003>>. Acesso em: 20 jan. 2005.
- [6]. BRASÍLIA. Ministério de Minas e Energia. **Balanço Energético Nacional**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2005. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/frontSide/site/view.do?viewPublicationId=4060&viewPublicationTypeId=9&queryUrl=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fsite%2Fsearch.do%3FpreviousQuery%3Dben%2B2004%26pageNum%3D2>>. Acesso em: 13 jun. 2005.
- [7]. SZKLO, A.S.; OLIVEIRA, R.G. Incertezas e riscos da reforma do setor elétrico. **Ciência Hoje**, v. 28, n. 168, p. 24-31, 2001.

- [8]. BRASÍLIA. Ministério de Minas e Energia. **Banco de Informações de Geração**. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2005. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/15.htm>>. Acesso em: 8 set. 2005.
- [9]. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2004**. Londres: IEA, 2004. 550 p.
- [10]. SZKLO, A.S.; MATHIAS, M.; OLIVEIRA, R.G. A polifonia da reforma do setor energético. **Ciência Hoje**, v. 33, n. 197, p. 18-26, 2003.
- [11]. SILVA, E.P. **Introdução à tecnologia e economia do hidrogênio**. Campinas: UNICAMP, 1991. 204 p.
- [12]. SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 353-358, 2001.
- [13]. HOOGERS, G. Portable Applications. In: HOOGERS, G. (Ed.). **Fuel Cell Technology Handbook**. New York: CRC, 2003. v. 1, p. 1-13.
- [14]. BRASÍLIA. Ministério da Ciência e Tecnologia, 2004. Disponível em: <http://agenciact.mct.gov.br/index.php?action=/content/view&cod_objeto=2010>. Acesso em: 17 nov. 2004.
- [15]. HARTMUT, W.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Quim. Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- [16]. VIELSTICH, W. Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to Carnot cycles. In: VIELSTICH, W. (Ed.). **Handbook of Fuel Cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 1, p. 26-30.
- [17]. BLOMEN, L.J.M.J.; MUGERWA, M.N. **Fuel Cell Systems**. New York: Plenum Press, 1993. 614 p.
- [18]. KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and their Applications**. Weinheim: VCH, 1996. 375 p.
- [19]. LOVERING, D.G. **Fuel Cells**. Barking: Elsevier, 1990. 280 p.
- [20]. HALL, N. **The New Chemistry**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 493 p.
- [21]. YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cell. In: BRUCE, P.G. (Ed.). **Solid-State Electrochemistry**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. v. 1, p. 315-321.
- [22]. SINGHAL, S.C. Solide oxide fuel cells for stationary, mobile and military applications. **Solid State Ionics**, v. 152, p. 405-410, 2002.
- [23]. SHIM, J.; YOO, D.Y.; LEE, J.S. Characteristics for electrocatalytic properties and hydrogen-oxygen adsorption on platinum ternary alloy catalysts in polymer electrolyte fuel cell. **Electrochim. Acta**, v. 45, n. 12, p. 1943-1951, 2000.

- [24]. HAUG, A.T.; WHITE, R.E.; WEIDNER, J.W.; HUANG, W. Development of a novel CO tolerant proton exchange membrane fuel cell anode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 7, p. A862-A867, 2002.
- [25]. ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Mater. Chem. Phys.**, v. 78, n. 3, p. 563-573, 2003.
- [26]. ANTOLINI, E. Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 34, n. 6, p. 563-576, 2004.
- [27]. GHENCIU, A.F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Curr. Opin. Sol. St. Mat. Sci.**, v.6, n. 5, p. 389-399, 2002.
- [28]. DHAR, H.P.; CHRISTNER, L.G.; KUSH, A.K. Nature of CO adsorption during H₂ oxidation in relation to modeling for CO poisoning of a fuel cell anode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 134, n. 12, p. 3021-3026, 1987.
- [29]. STEELE, B.C.H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cells technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 345-352, 2001.
- [30]. MURTHY, M.; ESAYIAN, M.; HOBSON A.; MACKENZIE, S.; LEE, W.; VZN ZEE, J.W. Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell exposed to transient CO concentrations. **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, n. 10, p. A1141-A1147, 2001.
- [31]. CHALK, S.G.; MILLER, J.F.; WAGNER, F.W. Challenges for fuel cells in transport applications. **J. Power Sources**, v. 86, n. 1-2, p. 40-51, 2000.
- [32]. FARRAUTO, R.J. The generation of hydrogen for the solid polymer membrane fuel cell. **C. R. Chim.**, v. 3, n. 7, p. 573-575, 2000.
- [33]. ZHDANOV, V.P.; KASEMO, B. Simulation of CO electrooxidation on nm-sized supported Pt particles: stripping voltammetry. **Chem. Phys. Lett.**, v. 376, n. 1-2, p. 220-225, 2003.
- [34]. POZIO, A.; GIORGI, L.; BRACHINI, C.; GIORGI, R.; TURTU, S. H₂ and H₂/CO oxidation mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C electrocatalysts. **J. Appl. Electrochem.**, v. 31, n. 3, p. 325-334, 2001.
- [35]. LIN, W.F.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Catalysis of CO electrooxidation at Pt, Ru, and PtRu alloy. An in situ FTIR study. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, n. 16, p. 3250-3257, 1999.
- [36]. CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A.; MUKERJEE, S.; LEE, S.J.; MCBREEN, J. The CO poisoning mechanism of the hydrogen oxidation reaction in proton exchange membrane fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 6, p. A748-A753, 2002.
- [37]. GÖTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. **Electrochim. Acta**, v. 43, n. 24, p. 3637-3644, 1998.

- [38]. GE, Q.; DESAI, S.; NEUROCK, M.; KOURTAKIS, K. CO adsorption on Pt-Ru surface alloys and on the surface of Pt-Ru bulk alloy. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, n. 39, p. 9533-9536, 2001.
- [39]. LIU, R.X.; IDDIR, H.; FAN, Q.B.; HOU, G.Y.; BO, A.L.; LEY, K.L.; SMOTKIN, E.S.; SUNG, Y.E.; KIM, H.; THOMAS, S.; WIECKOWSKI, A. Potential-dependent infrared absorption spectroscopy of adsorbed CO and X-ray photoelectron spectroscopy of arc-melted single-phase Pt, PtRu, PtOs, PtRuOs, and Ru electrodes. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, n. 15, p. 3518-3531, 2000.
- [40]. IGARASHI, H.; FUJINO, T.; ZHU, Y.M.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. CO tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, n. 3, p. 306-314, 2001.
- [41]. LUNA, A.M.C.; CAMARA, G.A.; PAGANIN, V.A. Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochem. Commun.**, v. 2, n. 4, p. 222-225, 2000.
- [42]. GRGUR, B. N.; ZHUANG, G.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Electrooxidation of H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₅Mo₂₅ alloy surface. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, n. 20, p. 3910-3913, 1997.
- [43]. GRGUR, B.N.; MARKOVIC, N.; ROSS, P.N. Electrooxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₀Mo₃₀ bulk alloy electrode. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, n. 14, p. 2494-2501, 1998.
- [44]. IOROI, T.; YASUDA, K.; SIROMA, Z.; FUJIWARA, N.; MIYAZAKI, Y. Enhanced CO-tolerance of carbon-supported platinum and molybdenum oxide anode catalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, n. 9, p. A1225-A1230, 2003.
- [45]. MUKERJEE, S.; LEE, S.J.; TICIANELLI, E.A.; MCBREEN, J.; GRGUR, B.N.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P.N.; GIALLOMBARDO, J.R.; DE CASTRO, E.S. Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 2, n. 1, p. 12-15, 1999.
- [46]. BALL, S.; HODGKINSON, A.; HOOGERS, G.; MANIGUET, S.; THOMPSETT, D.; WONG, B. The proton exchange membrane fuel cell performance of a carbon supported PtMo catalyst operating on reformat. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 5, n. 2, p. A31-A34, 2002.
- [47]. SANTIAGO, E.I.; TICIANELLI, E.A. The performance of carbon-supported PtOs electrocatalysts for the hydrogen oxidation in the presence of CO. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, n. 2, p. 159-165, 2005.
- [48]. SANTIAGO, E.I.; GIZ, M.J.; TICIANELLI, E.A. Studies of carbon monoxide oxidation on carbon-supported platinum-osmium electrocatalysts. **J. Solid State Electrochem.**, v. 7, n. 9, p. 607-613, 2003.
- [49]. WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms enhancement of oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **J. Electroanal. Chem.**, v. 60, n. 3, p. 267-273, 1975.

- [50]. CHRISTOFFERSEN, E.; LIU, P.; RUBAN, A.; SKRIVER, H.L.; NORSKOV, J.K. Anode materials for low-temperature fuel cells: A density functional theory study. **J. Catalysis**, v. 199, n. 1, p. 123-131, 2001.
- [51]. MUKERJEE, S.; URIAN, R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. **Electrochim. Acta**, v. 47, n. 19, p. 3219-3231, 2002.
- [52]. SPRINGER, T.; ZAWODZINSKI, T.; GOTTESFELD, S. Modeling of polymer electrolyte fuel cell performance with reformat feed streams: effects of low levels of CO. In: Meeting of Electrochemical Society 97-17, 191., 1997, Montreal. **Proceedings...** Quebec Canada: The Electrochemical Society, 1997. p. 15-24.
- [53]. McBRENN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 10, p. 3399-3404, 1995.
- [54]. McBRENN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of carbon-supported Pt and Pt alloy nanoparticles. In: WIECKOWSKI, A. (Ed.). **Interfacial Electrochemistry: theory, experimental, and application**. New York: Marcel Dekker, 1999. v. 1, p. 895-914.
- [55]. CAMARA, G.A.; GIZ, M.J.; PAGANIN, V.A.; TICIANELLI, E.A. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 537, n. 1-2, p. 21-29, 2002.
- [56]. OETJEN, H.F.; SCHMIDT, V.M.; STIMMING, U.; TRILA F. Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/CO as fuel gas. **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, n. 12, p. 3838-3842, 1996.
- [57]. CARRETTE, L.P.L.; FRIEDRICH, K.A.; HUBER, M.; STIMMING, U. Improvement of CO tolerance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells by a pulsing technique. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, n. 3, p. 320-324, 2001.
- [58]. GOTTESFELD, S; PAFFORD, J. A new approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperatures. **J. Electrochem. Soc.**, v. 135, n. 10, p. 2651-2652, 1988.
- [59]. URIBE, F.A.; VALERIO, J.A.; GARZON, F.H.; ZAWODZINSKI, T.A. PEMFC reconfigured anodes for enhancing CO tolerance with air bleed. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 7, n. 10, p. A376-A379, 2004.
- [60]. ADCOCK, P.A.; PACHECO, S.V.; NORMAN, K.M.; URIBE, F.A. Transition metal oxides as reconfigured fuel cell anode catalysts for improved CO tolerance: polarization data. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, n. 2, p. A459-A466, 2005.
- [61]. SANTIAGO, E.I.; CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochim. Acta**, v. 48, n. 23, p. 3527-3534, 2003.
- [62]. SANTIAGO, E.I.; BATISTA, M.S.; ASSAF, E.M.; TICIANELLI, E.A. Mechanism of CO tolerance on molybdenum-based electrocatalysts for PEMFC. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, n. 7, p. A944-A949, 2004.

- [63]. SANTIAGO, E.I.; PAGANIN, V.A.; CARMO, M.; GONZALEZ, E.R.; TICIANELLI, E.A. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. **J. Electroanal. Chem.**, v. 575, n. 1, p. 53-60, 2005.
- [64]. GONZALEZ, E.R.; TICIANELLI, E.A.; PINHEIRO, A.L.N.; PEREZ, J. **Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido**. BR n. PI 9.702.816-9, 02 set. 1997.
- [65]. SILVA, Giuseppe Abíola Câmara. **Estudos teóricos e experimentais da reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO em células a combustível de membrana de troca protônica**. 2003. 114 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- [66]. PAGANIN, V.A.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **J. Appl. Electrochem.**, v. 26, n. 3, p. 297-304, 1996.
- [67]. PAGANIN, Valdecir Antonio. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo Nafion como eletrólito**. 1997. 120 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- [68]. DUPONT. **Safe handling and use of sulfonic acid membranes**. Fayetteville: DuPont Nafion® Products, 2000. 4 p.
- [69]. PASSOS, Raimundo Ribeiro. **Estudos teóricos e experimentais do transporte de água na membrana em células a combustível de eletrólito polimérico sólido**. 2001. 106 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [70]. WEST, A.R. **Solid State Chemistry and its Applications**. New York: John Wiley, 1984. 732 p.
- [71]. PAGANIN, V.A.; FREIRE, T.J.P.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. A test station facility for research and development on fuel cell components and materials. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 68, n. 9, p. 3540-3543, 1997.
- [72]. TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: Edusp, 1998. 232 p.
- [73]. NART, F.C.; VIELSTICH, W. Normalization of porous active surfaces. In: VIELSTICH, W. (Ed.). **Handbook of Fuel Cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2003. v. 2, p. 302-314.
- [74]. BORTHOLIN, Érica de Camargo. **Preparação e avaliação de eletrocatalisadores suportados para a oxidação de metanol**. 2003. 91 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

- [75]. PINHEIRO, A.L.N.; OLIVEIRA NETO, A.; 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. Syst.**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2003.
- [76]. SALGADO, J.R.C; GONZALEZ, E.R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partícula de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 77-85, 2003.
- [77]. ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; KONTOU, S.; POULIANITIS, K.; TSIKAKARAS, P. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1-4, p. 797-803, 2004.
- [78]. ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKAKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **J. Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50-58, 2005.
- [79]. ANTOLINI, E.; GIORGI, L.; CARDELLINI, F.; PASSALACQUA, E. Physical and morphological characteristics and electrochemical behaviour in PEM fuel cell of PtRu/C catalysts. **J. Solid State Electrochem.**, v. 5, n. 2, p. 131-140, 2001.
- [80]. ANTOLINI, E.; CARDELLINI, F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis. **J. Alloys Compd.**, v. 315, n. 1-2, p. 118-122, 2001.
- [81]. GRGUR, B.N.; MARKOVIC, M.N.; ROSS, P.N. The electro-oxidation of H₂ and H₂/CO mixtures on carbon-supported Pt_xMo_y alloy catalysts. **J. Electrochem. Soc.**, v. 146, n. 5, p. 1613-1619, 1999.
- [82]. MUKERJEE, S.; URIAN, R.C.; LEE, S.J.; TICIANELLI, E.A.; McBRENN, J. Electrocatalysis of CO tolerance by carbon-supported PtMo electrocatalysts in PEMFCs. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, n. 7, p. A278-A284, 2003.
- [83]. PAPAGEORGIOPOULOS, D.C.; KEIJZER, M.; DE BRUIJN, F.A. The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported 3electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes. **Electrochim. Acta**, v. 48, n. 2, p. 197-204, 2002.
- [84]. LI, W.S.; TIAN, L.P.; HUANG, Q.M.; LI, H.; CHEN, H.Y.; LIAN, X.P. Catalytic oxidation of methanol on molybdate-modified platinum electrode in sulfuric acid solution. **J. Power Sources**, v. 104, n. 2, p. 281-288, 2002.
- [85]. MACHIDA, K.; ENYO, M.; ADACHI, G.; SHIOKAWA, J. Methanol oxidation characteristics of rare earth tungsten bronze electrodes doped with platinum. **J. Electrochem. Soc.**, v. 135, n. 8, p. 1955-1961, 1988.
- [86]. WATANABE, M. New CO-tolerant catalyst concepts. In: VIELSTICH, W. (Ed.). **Handbook of Fuel Cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2003. v. 2, p. 408-415.
- [87]. VENKATARAMAN, R.; KUNZ, H.R.; FENTON, J.M. Development of new CO tolerant ternary anode catalysts for proton exchange membrane fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, n. 3, p. A278-A284, 2003.

[88]. CRABB, E.M.; MARSHALL, R. THOMPSETT, D. Carbon monoxide electro-oxidation properties of carbon-supported PtSn catalysts prepared using surface organometallic chemistry. **J. Electrochem. Soc.**, v. 147, n. 12, p. 4440-4447, 2000.

[89]. RALPH, T.R.; HOGARTH, M.P. Catalysis for low temperature fuel cells. **Platinum Metals Rev.**, v. 46, n. 3, p. 117-135, 2002.