JÉSSICA ALVES NOGUEIRA

Instabilidades cinéticas em células a combustível - oscilações de
potencial em PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C ou Pd/C e em
DMFC

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2015

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Wilson Nogueira e Marly
Alves, e aos meus irmãos, Lucas Alves
Nogueira e Leonardo Alves Nogueira.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Hamilton Varela pela orientação durante o mestrado, por ter me dado a oportunidade de fazer parte de um grupo de excelência.

Ao Prof. Dr. Kai Sundmacher pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa no *Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems* (Magdeburg, Alemanha). Agradeço também a Dra. Tanja Vidaković-Koch pela paciência e pela orientação durante esse estágio.

Ao Dr. Pietro Papa Lopes por ter me auxiliado imensamente durante todo o desenvolvimento desse projeto de mestrado, pela paciência, pela valiosa amizade.

Ao Dr. Valdecir Paganin pela ajuda que vai muito além do suporte técnico.

Aos amigos que tive a divertida oportunidade de conviver durante o mestrado. Muito obrigada Alana Aragon Zulke, Ayaz Hassan, Bruno Providello, Débora Salmazo, Eduardo Machado, Gabriel da Silva, Graziela Ferreira, Guilherme Saglietti, Juliana Jacob, Loriz Sallum, Marcelo Delmonde, Melke Nascimento, Murilo Cabral, Nathalia Abe, Nickson Perini, Otávio Beruski, Patrícia Gon Corradini.

A Talita Vilalva Freire por nossa longa amizade, obrigada por simplesmente conversar e me fornecer sempre uma palavra amiga.

Ao Diogo Hosokawa Wordell pela amizade e por ter me encorajado a fazer mestrado no IQSC.

Ao meu querido Bruno Carreira Batista por sua paciência, por sua amizade e por seu amor.

À minha família, que desde sempre me apoia, muito obrigada Marly e Wilson pelo carinho e amor.

Ao Instituto de Química de São Carlos por sua infraestrutura, corpo de docentes e funcionários.

Ao Laboratório de Luz Síncrotron pela utilização da linha de XAS.

A Capes pela bolsa concedida e a FAPESP e o CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Essa dissertação dedica-se ao estudo de instabilidades cinéticas em células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC, do inglês *proton exchange membrane fuel cell*). As PEMFC apresentam baixíssima perda por polarização quando operadas com H_2 . Contudo, quando o processo de produção de H_2 se dá por reforma catalítica de hidrocarbonetos, CO está presente em níveis inaceitáveis para PEMFC equipada com ânodo de Pt/C. Dentre as propostas para superar esse problema, ligas bimetálicas de Pt têm se mostrado uma alternativa promissora para tornar a célula mais tolerante à CO. Além disso, é plausível que um comportamento dinâmico surja nesse tipo de sistema eletroquímico, devido à interação de fatores como transferência de massa, corrente, potencial do eletrodo e a presença de um veneno catalítico, nesse sistema o CO, que pode ser uma impureza do H_2 ou um intermediário de reação (em células a combustível alimentadas diretamente com metanol, ácido fórmico ou etanol). Uma das motivações em se estudar tais instabilidades cinéticas é que uma célula a combustível operando em regime oscilatório pode resultar em um desempenho superior, uma vez que a limpeza auto-organizada da superfície previne que o ânodo seja completamente envenenado por CO. Nesse contexto, estudou-se a emergência de instabilidades cinéticas em PEMFC operando com ânodo de Pd-Pt/C ou Pd/C durante a oxidação de H_2 e H_2/CO , assim como em célula a combustível a metanol direto (DMFC, do inglês *direct methanol fuel cell*) com ânodo de Pt *black*. Os resultados indicaram que oscilações de potencial surgem na PEMFC durante a oxidação H_2/CO sobre Pd-Pt/C assim como sobre Pd/C. Acoplando as medidas de potencial com espectrometria de massas *on line* na saída do ânodo, investigou-se o consumo de CO e a produção de CO_2 durante as oscilações. Observou-se que as oscilações de potencial levam a variações na fração molar de saída de CO e CO_2 . Adicionalmente, identificou-se oscilações de potencial em DMFC, fenômeno até então não relatado na literatura.

ABSTRACT

This dissertation deals with kinetic instabilities in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). PEMFCs show very small polarization losses when operating with pure H_2 . However, when the H_2 production takes place by catalytic reforming of hydrocarbons, CO is present in the fuel stream at unacceptable levels for PEMFC equipped with a Pt/C anode. Among the possibilities to overcome this problem, bimetallic Pt alloys have proven to be a promising alternative to increase CO tolerance. Furthermore, it is plausible that a dynamic behavior emerge in such electrochemical system due to the interaction of factors like mass transfer, current, potential, and the presence of a catalyst poison, for this system CO which can be a H_2 impurity or a reaction intermediate (in direct methanol/formic acid/ethanol fuel cells). One of the motivations for studying kinetic instabilities is that a fuel cell operating under oscillatory regime might result in higher performance, because the self-organized cleaning of the surface prevents the anode to be completely poisoned by CO. In this context, kinetic instabilities were studied in PEMFC operating with Pt-Pd/C or Pd/C anode during the oxidation of H_2 and H_2 /CO mixture, as well as in direct methanol fuel cell (DMFC) with Pt black anode. It was observed the emergency of potential oscillations during the H_2 /CO oxidation on both catalysts, Pt-Pd/C and Pd/C. By coupling the potential measurements with on line Mass Spectrometry in the anode outlet it was investigated a variation in the concentration of CO and CO_2 during oscillatory dynamic. It was found that the potential oscillations lead to variations in the output molar fraction of CO and CO_2 . Additionally, it was observed potential oscillations in DMFC, phenomenon not previously reported in the literature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Eficiência termodinâmica de células a combustível em comparação as máquinas térmicas limitadas pelo ciclo de Carnot [1].	13
Figura 2. Esquema simplificado mostrando os principais componentes de uma célula a combustível: 1 - placa metálica; 2 - placa bipolar; 3 - espaçador; 4 - camada difusora; 5 - camada catalítica.	15
Figura 3. Estrutura do Nafion®.	16
Figura 4. (a) Curvas de polarização no formato de N para três valores resistências externas, onde $R_1 < R_2 < R_3$; (b) com resistências maiores que R_3 o sistema passa a ser descontínuo; (c) bifurcação no plano R_{ext} vs E , mostrando a região de biestabilidade do sistema [44].	20
Figura 5. (a) Esboço de uma curva de polarização no estado estacionário de uma célula a combustível e (b) a ilustração da região de N-NDR [41].	21
Figura 6. (a) Atividade do eletrodo na ausência de veneno catalítico (azul), (b) isoterma de adsorção da espécie bloqueante (preto) e (c) o processo resultante em função do potencial (vermelho) [38].	22
Figura 7. (a) Interação entre os ciclos de retroalimentação positivo e negativo responsáveis pela emergência de oscilações, (b) evolução temporal do sobrepotencial do ânodo e do recobrimento de CO; os números 1, 2 e 3 indicam as fases pela quais o sistema passa durante a oscilação [12, 31].	23
Figura 8. Esquema simplificado para a eletro-oxidação de metanol [4, 51].	26
Figura 9. Imagem do conjunto membrana-eletrodos.	33
Figura 10. Difratomogramas de raios X para os catalisadores Pt/C ETEK, Pt/C, Pd-Pt/C, Pd/C; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ($K\alpha$ Cu).	37
Figura 11. Espectros de XANES na borda L_3 da Pt para os eletrocatalisadores Pt/C e Pd-Pt/C com o sistema polarizado a 0,5 V vs ERH.	38
Figura 12. Curvas de polarização no estado estacionário para célula alimentada com a) H_2 e b) H_2/CO com diferentes catalisadores: Pt/C, Pd-Pt/C e Pd/C. Em (c) tem-se o sobrepotencial associado à presença de CO. Cátodo: Pt/C ETEK, fluxo anódico: 150 mL min^{-1} , temperatura: 30°C , carga de metal no ânodo e no cátodo: $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$.	40
Figura 13. Ponto de bifurcação para a PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C (H_2/CO), a 30°C . Diferença de potencial de uma PEMFC, em função da densidade de corrente ou grau de afastamento do equilíbrio. O retângulo vermelho diz respeito à corrente em que o potencial passa a oscilar, ou seja, ponto de bifurcação.	42

Figura 14. Oscilação no potencial da célula para duas densidades de corrente, $j = 0,32 \text{ A cm}^{-2}$ e $j = 0,40 \text{ A cm}^{-2}$. PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C, cátodo: Pt/C ETEK, fluxo anódico (H_2/CO): 150 mL min^{-1} , temperatura: 30°C , carga de metal no ânodo e no cátodo: $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ 43

Figura 15. Séries temporais para o sobrepotencial anódico associado à presença de CO (primeira linha) e para as frações molares de CO e CO_2 no fluxo de saída obtidas por OLMS (segunda linha) em diferentes densidades de corrente com PEMFC usando Pd-Pt/C como catalisador anódico. O consumo relativo de H_2 é dado na terceira linha, no texto encontram-se maiores detalhes. 44

Figura 16. Balanço de massa anódico para PEMFC. 46

Figura 17. Série temporal para concentração de CO_2 (a) e CO (b) na saída do canal anódico para o sistema com Pd-Pt/C ($j = 0,32 \text{ A cm}^{-2}$). A curva em vermelho é a linha de base com relação à produção ou consumo de CO_2 e CO, respectivamente, quando a célula se encontra em circuito aberto. 48

Figura 18. (a) Produção relativa média de CO_2 e (b) consumo relativo médio de CO obtidos através da integração das respectivas curvas, sendo a área obtida dividida pelo espaço de tempo utilizado como limite de integração. 49

Figura 19. Amplitude de χ_{CO_2} e o subsequente tempo de envenenamento; o círculo em vermelho indica o pico de χ_{CO_2} de grande amplitude e o quadrado em preto, os de pequena amplitude (oscilações de período-2). O sentido em que a densidade de corrente da célula com ânodo de Pd-Pt/C aumenta é indicado pela seta. 51

Figura 20. Oscilação no potencial da célula para três densidades de corrente, $j = 0,10 \text{ A cm}^{-2}$, $j = 0,22 \text{ A cm}^{-2}$ e $j = 0,26 \text{ A cm}^{-2}$. PEMFC com ânodo de Pd/C, cátodo: Pt/C ETEK, fluxo anódico (H_2/CO): 150 mL min^{-1} , temperatura: 30°C , carga de metal no ânodo e no cátodo: $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ 53

Figura 21. Séries temporais para o sobrepotencial anódico associado à presença de CO (primeira linha) e para as frações molares de CO e CO_2 no fluxo de saída obtidas por OLMS (segunda linha) em diferentes densidades de corrente com PEMFC usando Pd/C como catalisador anódico. O consumo relativo de H_2 é dado na terceira linha. 55

Figura 22. Amplitude de χ_{CO_2} e o subsequente tempo de envenenamento, para célula com ânodo de Pd/C; os triângulos indicam oscilações de período-1, enquanto que o círculo indica o pico de grande amplitude e o quadrado, os de pequena amplitude para as oscilações de período-2. O sentido em que a densidade de corrente aumenta é indicado pela seta. 57

Figura 23. Voltametria de stripping de CO para os ânodos formados por Pd-Pt/C e Pd/C. O ciclo em vermelho diz respeito ao primeiro ciclo após a saturação com CO e a remoção do excesso de CO com argônio, enquanto que a curva em preto é o ciclo após o stripping de CO. Temperatura = 25°C 59

Figura 24. *Curvas de polarização no estado estacionário para DMFC operando com diferentes concentrações de metanol. Catalisador Pt black tanto no ânodo quanto no cátodo (carga de metal = 1 mg cm^{-2}); fluxo anódico = 2 mL min^{-1} ; fluxo catódico (ar seco) = 200 mL min^{-1} , temperatura = 25°C .* 60

Figura 25. *Oscilações de potencial para DMFC - $[\text{MeOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ - em duas densidades de corrente: a) 20 mA cm^{-2} e b) 25 mA cm^{-2} . A série do lado direito é uma ampliação para se obter maiores detalhes.*..... 61

Figura 26. *Oscilações de potencial para DMFC - $[\text{MeOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ - em duas densidades de corrente: a) 25 mA cm^{-2} e b) 30 mA cm^{-2} .*..... 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros físicos para eletrocatalisadores Pt/C ETEK, Pt/C, Pd-Pt/C, e Pd/C (20 % em massa de metal) obtidos através das análises de EDX e XDR. 36

Tabela 2. Produção relativa média de CO₂ e consumo relativo médio de CO para PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C em diferentes densidades de corrente. 50

Tabela 3. Produção relativa média de CO₂ e consumo relativo médio de CO para PEMFC com ânodo de Pd/C em diferentes densidades de corrente. 56

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	13
2.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS	14
2.2.1 Reação de oxidação de H_2 e o envenenamento por CO	17
2.2.2 Instabilidades dinâmicas - Regime oscilatório	19
2.3 ELETRO-OXIDAÇÃO OSCILATÓRIA DE METANOL e DMFC	25
3. OBJETIVOS	29
4. PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	30
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	30
4.2.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)	30
4.2.2 Difratometria de Raios X (DRX)	31
4.2.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) na região de XANES	32
4.3 CONJUNTO MEMBRANA-ELETRODOS (MEA)	32
4.4 TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA - PEMFC	33
4.5 STRIPPING DE CO	35
4.6 TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA - DMFC	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA - DRX, EDX E XAS	36
5.2 PEMFC - CURVAS DE POLARIZAÇÃO NO ESTADO ESTACIONÁRIO	39
5.3 PEMFC - OSCILAÇÕES DE POTENCIAL e OLMS	41
5.4 DMFC - OSCILAÇÕES DE POTENCIAL	60
6. CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS	65

1. INTRODUÇÃO

A invenção da célula a combustível é atribuída a William Grove em 1839 [1], sendo que ao longo das últimas décadas muitos recursos têm sido investidos no seu desenvolvimento. Síntese de melhores eletrocatalisadores para oxidação de H_2 na presença de CO [2] ou para reação de redução de O_2 [3], estudos mecanísticos da eletro-oxidação de moléculas orgânicas usadas como combustível (metanol, etanol, ácido fórmico) [4], transporte dos reagentes pela camada de difusão [5], distribuição de corrente ao longo dos eletrodos [6, 7], durabilidade [8], entre vários outros quesitos são desafios que trazem à tona questões multidisciplinares em Ciência. Concomitantemente, o estudo desses dispositivos não é apenas de interesse fundamental, mas é também essencial para torná-los viáveis.

Ao contrário das baterias, em que os reagentes são armazenados no seu interior, células a combustível são sistemas termodinâmicos abertos que operam com base em reações eletroquímicas e consomem reagentes de um provedor externo [9]. Dentre os diferentes tipos de células a combustível, as de membrana trocadora de prótons (PEMFC do inglês, *proton exchange membrane fuel cell*) que se baseiam na reação de oxidação de hidrogênio (ROH) e na reação de redução de oxigênio (RRO) são tidas como as mais eficientes atualmente. Catalisadores à base de platina são normalmente utilizados para ambas as reações. No entanto, mesmo pequenas quantidades de CO, que se formam como um subproduto na reforma de hidrocarbonetos para obtenção de hidrogênio, podem causar uma diminuição drástica na atividade eletrocatalítica do ânodo de Pt/C [2].

As PEMFC também podem ser alimentadas diretamente com metanol, sendo que essas células em específico são chamadas de células a combustível a metanol direto (DMFC do inglês, *direct methanol fuel cell*). Uma vez que a produção, o armazenamento e o transporte de hidrogênio ainda apresentam empecilhos, o uso de combustíveis líquidos, como o metanol, tem algumas vantagens sobre a célula operando com hidrogênio. Contudo, a DMFC apresenta apenas um terço do desempenho da PEMFC alimentada com hidrogênio puro, isso porque o metanol possui um complexo mecanismo reacional e sua oxidação se processa muito mais lentamente que a do hidrogênio. Adicionalmente, há sua permeabilidade no eletrólito polimérico, efeito

conhecido como *crossover*, onde o mesmo é oxidado por vias não eletroquímicas no cátodo reduzindo o desempenho da célula [4, 10].

Visando a melhoria dos catalisadores frente às reações anódicas destas células, o desenvolvimento de eletrocatalisadores tolerantes à CO assume grande importância. Já se sabe que a presença de um segundo elemento, como Ru, Sn, Os e Mo, leva a uma significativa melhora na tolerância ao CO se comparado à platina pura [2, 11].

Em adição à maior atividade dos eletrocatalisadores bimetálicos frente à oxidação de CO, é plausível que um comportamento periódico espontâneo surja nesses sistemas eletroquímicos, devido à interação de fatores como reações químicas e eletroquímicas, transferência de massa, corrente e potencial da célula. A presença de CO, que pode ser uma impureza do H₂ ou um intermediário de reação (em células a combustível alimentadas diretamente com metanol), favorece a emergência de instabilidades auto-organizadas [12], sendo esse fenômeno interessante, uma vez que trabalhar em condições não estacionárias pode resultar em um desempenho superior da célula a combustível [13].

Estudos voltados para as células a combustível envolvem muitas variáveis e diferentes abordagens (ambiental, econômica, energética, físico-química), sendo que apesar dos avanços obtidos nas últimas décadas ainda há muito que se entender nesse dispositivo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível são dispositivos que convertem a energia química presente nos reagentes (combustível e comburente) diretamente em eletricidade, sendo os principais subprodutos água e calor. Por outro lado, máquinas térmicas convencionais produzem eletricidade através da seguinte sequência: energia química, energia mecânica e, finalmente, energia elétrica. Esse processo reduz a eficiência teórica dos motores a combustão - limitações de eficiência impostas pelo ciclo de Carnot - em relação às células a combustível [14]. A energia total liberada em uma reação química e o trabalho útil máximo que pode ser obtido relacionam-se à variação da entalpia (ΔH) e à variação de energia de Gibbs da reação (ΔG), assim, a eficiência termodinâmica (η_T) de conversão eletroquímica é comumente definida como [15]:

$$\eta_T = \frac{\text{energia disponível para realizar trabalho}}{\text{energia total liberada}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1)$$

Figura 1. Eficiência termodinâmica de células a combustível em comparação as máquinas térmicas limitadas pelo ciclo de Carnot [1].

Na Figura 1 mostram-se os valores de η_T para a reação de oxidação de hidrogênio (ROH) em uma célula a combustível em comparação ao ciclo de Carnot.

Nota-se a maior eficiência das células a combustível em comparação às máquinas térmicas convencionais, sendo que mesmo em altas temperaturas onde as performances são similares, o calor gerado nas células também pode ser aproveitado no processo denominado cogeração [16].

Contudo, em condições operacionais, quando há circulação de corrente, o potencial da célula é sempre menor que o potencial reversível termodinâmico e sua eficiência cai para algo em torno de 50%, ainda maior que a eficiência de máquinas térmicas, que alcançam valores próximos a 35% [15].

Há diferentes tipos de células a combustível dependendo da sua temperatura de operação, eficiência, aplicação e custo. Pode-se empregar diferentes tipos de eletrólitos nas células a combustível, possibilitando o uso desses dispositivos em uma ampla faixa de temperatura. As células são comumente classificadas de acordo com a escolha do combustível e do eletrólito: célula a combustível alcalina, de ácido fosfórico, de óxido sólido, carbonato fundido, a metanol direto e de membrana trocadora de prótons. As células que usam um polímero condutor protônico como eletrólito (PEMFC) têm se mostrado as mais promissoras [1, 9], sendo as mesmas discutidas com maiores detalhes na próxima seção.

2.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS

A célula a combustível com maiores possibilidades de aplicações (automotivas, residenciais e comerciais) é a célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC). São as mais promissoras em termos práticos devido à produção de altas densidades de potência em temperaturas relativamente baixas (em torno de 100 °C), além de se tratar de um sistema leve e sem ruído sonoro [5, 9, 16].

Basicamente, uma PEMFC é constituída das placas bipolares e do conjunto membrana-eletródo (MEA, do inglês *membrane electrode assembly*). A Figura 2 mostra os componentes básicos de uma PEMFC. A parte central desse tipo de célula é o MEA, no qual ocorrem as reações eletroquímicas; o mesmo é constituído da camada catalítica, camada de difusão de gás e o eletrólito polimérico. Durante seu funcionamento, um combustível, no caso o hidrogênio, passa através dos canais de fluxo existentes na placa bipolar alcançando o ânodo. O hidrogênio difunde pela camada de difusão de gás até a camada catalítica, onde é oxidado:

Os elétrons passam através do circuito externo em direção ao cátodo gerando eletricidade e os prótons solvatados são transportados através da membrana. Os papéis da membrana, do eletrólito polimérico, são o transporte de prótons do ânodo para o cátodo e o bloqueio da passagem de elétrons e reagentes. Simultaneamente, o oxigênio, de forma similar ao hidrogênio, passa pelos canais de fluxo, difunde pela camada de difusão de gás e alcança a camada catalítica, onde é reduzido [5, 9]:

Logo, a geração de eletricidade pela PEMFC se dá através da oxidação de hidrogênio e redução de oxigênio, sendo água e calor seus subprodutos:

Figura 2. Esquema simplificado mostrando os principais componentes de uma célula a combustível: 1 - placa metálica; 2 - placa bipolar; 3 - espaçador; 4 - camada difusora; 5 - camada catalítica.

Um elemento crucial dessa tecnologia é a membrana polimérica, cuja combinação entre alta capacidade de troca de íons hidrônio e a boa estabilidade química, faz da membrana de Nafion[®] uma escolha por excelência [16]. A membrana de Nafion[®] é um ionômero perfluorado (Figura 3), sendo que seus grupos sulfônicos devem ser mantidos hidratados para garantir sua condutividade iônica. Assim, os gases reagentes antes de entrarem na célula são umidificados. Por outro lado, o excesso de água e sua consequente condensação no MEA reduzem sítios catalíticos para reações eletroquímicas e dificultam o transporte de reagentes. Portanto, o gerenciamento de água é um quesito importante para manter as propriedades ótimas dessa membrana e garantir o bom funcionamento da célula [5].

Figura 3. Estrutura do Nafion[®].

Além das questões relativas à membrana e o gerenciamento de água, o desempenho dessas células é limitado principalmente por: i) cinética reacional, em particular da reação de redução de oxigênio (perdas por sobrepotencial em torno de 0,3 - 0,4 V); ii) condutividade protônica limitada na camada catalisadora; iii) permeabilidade efetiva limitada do oxigênio ou hidrogênio na camada catalisadora; iv) limitação difusional do gás na camada difusora; e v) envenenamento do catalisador anódico, particularmente quando se usa hidrogênio produzido por reforma [11]. A presença de contaminantes, principalmente o CO, quando o hidrogênio é obtido por reforma catalítica de hidrocarbonetos, afeta drasticamente o rendimento da PEMFC quando a mesma opera com catalisador anódico de Pt. A seguir serão discutidos os aspectos mais importantes desse fenômeno de envenenamento do catalisador por CO.

2.2.1 Reação de oxidação de H_2 e o envenenamento por CO

A PEMFC mais simples e de maior eficiência emprega H_2 puro como combustível. Isso porque o H_2 apresenta alta reatividade eletroquímica, propicia elevados níveis de potência e nenhuma emissão de poluentes durante a operação da célula. Contudo, seu uso apresenta imensos desafios quanto à sua logística, devido às dificuldades de armazenamento e distribuição do mesmo. Outro empecilho é que atualmente a produção de H_2 em larga escala se dá pela reforma catalítica de metanol, etanol, gás natural, ou outro hidrocarboneto. Através desse processo tem-se a inevitável formação de CO e eletrodos de Pt apresentam um grande decréscimo em sua atividade catalítica frente à reação de oxidação de hidrogênio mesmo quando pequenas quantidades de CO está presente no H_2 [6, 11, 16-19].

A eletro-oxidação de H_2 sobre Pt em eletrólito ácido geralmente ocorre através da adsorção dissociativa do hidrogênio molecular (reação de Tafel - equação 5) seguida pela transferência de elétrons (reação de Volmer - equação 6):

Em um típico MEA, o CO se adsorve na superfície de Pt, impedindo a adsorção de hidrogênio e consequentemente a sua oxidação. A adsorção de CO resultando em CO adsorvido ou CO_{ads} ocorre de duas formas principais, linear, ocupando um sítio de Pt (equação 7) e em ponte, ocupando dois sítios. A forma como o CO se adsorve depende da cobertura superficial e do potencial aplicado, sendo que o CO_{ads} linear é a espécie dominante em altas taxas de recobrimento e altos potenciais [20]. O CO_{ads} sobre esse catalisador não se oxida até potenciais da ordem de 0,6 V vs ERH (eletrodo de reversível de hidrogênio). Considerando o mecanismo Langmuir-Hinshelwood (equação 9) para a eletro-oxidação de CO_{ads} , a água precisa se adsorver dissociativamente nos sítios livres da superfície, levando à formação de OH_{ads} (equação 8) [19]:

A fim de superar esse problema, várias estratégias têm sido testadas para minimizar o efeito de envenenamento do CO com eletrocatalisadores baseados em Pt, sendo que o uso de ligas bimetálicas mostra-se uma opção promissora [2, 11]. A presença de um segundo metal atua por meio de dois processos principais: o mecanismo bifuncional e o efeito eletrônico. Segundo o mecanismo bifuncional, a espécie reagente (H_2) e o contaminante (CO) se adsorvem preferencialmente nos sítios de Pt (equações 5-7), enquanto que o metal menos nobre e, portanto, mais oxidável, é responsável pela formação de espécies oxigenadas, em potenciais menores que a da Pt, antecipando a reação de oxidação do CO_{ads} . O efeito eletrônico relaciona-se ao deslocamento da energia da banda 5d da Pt, o que pode levar ao enfraquecimento da ligação do CO_{ads} na superfície [16-18].

Entre as possibilidades de ligas binárias, é bem documentado que o catalisador de Pt-Ru apresenta maior tolerância ao CO que os eletrocatalisadores de Pt, sendo o potencial de oxidação de CO_{ads} para Pt-Ru até 0,3 V menor que o observado para catalisadores de Pt pura [16-19, 21, 22]. Baseado no trabalho de Watanabe e Motoo [22], o mecanismo bifuncional envolve a ativação da água pelo Ru (equação 10) seguida pela eletro-oxidação do CO_{ads} nos sítios de Pt (equação 11):

Adicionalmente, estudos de Espectroscopia de Absorção de Raios X [23] mostram que a presença de Ru em contato com átomos de Pt implica em uma redução da densidade eletrônica da banda 5d da Pt, ou seja, o Ru tem o efeito de retirada de elétrons. Assim, a ligação Pt-CO é enfraquecida, podendo levar a um menor recobrimento de CO_{ads} , favorecendo a reação de oxidação de hidrogênio.

Outro metal inserido nesse cenário é o paládio, sendo o mesmo frequentemente descrito como um potencial catalisador catódico [24-26] ou anódico [26-29] para PEMFC. Graças à similaridade das propriedades eletrônicas entre a Pt e o Pd, tem-se

que a ROH pode seguir o mesmo mecanismo em os ambos metais. Contudo, o Pd além de adsorver H_2 , também possui a habilidade de absorver H_2 no interior de sua estrutura cristalina [28]. Trabalhos em PEMFC mostram que o desempenho de Pd/C para ROH é baixo, entretanto, a adição de pequenas quantidades de Pt (5 a 10%at.) eleva a atividade do Pd frente à ROH aos mesmos patamares que a observada na Pt pura [26, 27, 29]. Com relação à tolerância ao CO, materiais de Pd-Pt são sintetizados visando um decréscimo na força de adsorção do CO_{ads} sobre a superfície do catalisador, ou seja, no efeito eletrônico. Testes em PEMFC revelaram que a inclusão de Pd nos catalisadores anódicos de Pt implica em um aumento na tolerância ao CO dos mesmos [27-29]. Essa maior tolerância à presença de CO dificilmente é discutida em termos de efeito bifuncional, uma vez que tanto Pd-Pt/C e Pd/C oxidam CO_{ads} em potenciais maiores que os observados em Pt [27, 29].

Além da maior tolerância ao CO, eletrocatalisadores bimetálicos como Pt-Ru [12, 13, 30-35] ou Pt-Pd [36], sob certas condições, podem levar a um rico comportamento dinâmico, como oscilações espontâneas de potencial. Adicionalmente, tem sido relatado que PEMFC operando em regime oscilatório podem resultar em desempenho superior [13, 36]. Assim, as oscilações de potencial observadas em PEMFC servem como um caso interessante e importante para o estudo de osciladores eletroquímicos. Uma análise mais minuciosa de como oscilações emergem nesses sistemas é descrita a seguir.

2.2.2 Instabilidades dinâmicas - Regime oscilatório

Instabilidades dinâmicas, manifestando-se, por exemplo, como biestabilidade ou cinética oscilatória, ocorrem em quase todas as reações eletroquímicas sob condições apropriadas [37-39]. Uma característica essencial das instabilidades eletroquímicas é que a estabilidade do sistema não é definida apenas pelas propriedades da interface eletrodo/eletrólito, mas por todos os componentes do circuito elétrico (resistividade do eletrólito e equipamentos de controle externo) [40].

Comumente estudam-se sistemas próximos das condições de equilíbrio termodinâmico, contudo, a emergência de novos graus de liberdade em reações fora do equilíbrio pode levar à observação de fenômenos não-lineares auto-organizados como biestabilidade, oscilações temporais e formação de padrões espaciais. A maioria das instabilidades que ocorrem em sistemas eletroquímicos está relacionada à dependência

entre corrente e potencial que apresenta uma região com resistência diferencial negativa (NDR, do inglês *negative differential resistance*) [38, 40-42]. Uma das razões para que reações eletrocatalíticas apresentem comportamento dinâmico é a competição por sítios ativos entre diferentes espécies. Assim, os processos de adsorção de reagentes, intermediários de reação e/ou íons são dependentes do potencial do eletrodo sendo, por sua vez, fonte de comportamento não-linear [40, 43].

Para a curva corrente-potencial do tipo N-NDR (o "N" antes da sigla NDR indica o formato da curva que se assemelha à letra N) mostrada na Figura 4 (a), existem dois parâmetros que determinam a região biestável: R_{total} (resistência total do sistema: externa + solução) e E (potencial). A curva mostra que há uma região onde quando o potencial aumenta, a corrente diminui. Com o aumento da resistência total do sistema, a queda ôhmica causa deformações na curva, fazendo com que a mesma se dobre sobre si mesma como se observa na Figura 4 (b), chegando ao ponto da região de NDR não se tornar mais acessível, uma vez que o sistema sofre uma descontinuidade entre os pontos 1 e 2. Na Figura 4 (b), a corrente apresenta dois valores distintos para uma mesma faixa de potencial, dependendo do sentido em que a varredura é realizada, ou seja, a biestabilidade se manifesta em uma histerese. A Figura 4 (c) é composta por um diagrama que mostra os pares (R_{ext}, E) em que o sistema apresenta biestabilidade [38, 40, 44].

Figura 4. (a) Curvas de polarização no formato de N para três valores resistências externas, onde $R_1 < R_2 < R_3$; (b) com resistências maiores que R_3 o sistema passa a ser descontínuo; (c) bifurcação no plano R_{ext} vs E , mostrando a região de biestabilidade do sistema [44].

No caso de uma célula a combustível, a resistência diferencial, r_{dif} ($\Omega \text{ cm}^2$), pode ser definida da seguinte forma:

$$\left(\frac{dV}{dj}\right)_j = r_{\text{dif}} \quad (12)$$

Em outras palavras, r_{dif} é o coeficiente angular negativo da curva corrente-potencial a uma dada densidade de corrente (Figura 5 (a)). Como exemplificado na Figura 5 (a), o potencial da célula decresce monotonicamente com o aumento da densidade de corrente, do potencial de circuito aberto até 0 V. Em condições de operação normais, ou melhor, onde não-linearidades não afetam o comportamento da célula, r_{dif} exibe valores positivos. Onde efeitos não-lineares influenciam o comportamento da célula, a curva corrente-potencial exibe uma região de NDR [41]. Uma forma alternativa de representação, onde a região de NDR pode ser vista mais claramente, é plotando a densidade de corrente como função do sobrepotencial, ou seja, o potencial que deve ser adicionado ao potencial termodinâmico para se obter uma dada corrente ($\eta = E - E^0$).

Figura 5. (a) Esboço de uma curva de polarização no estado estacionário de uma célula a combustível e (b) a ilustração da região de N-NDR [41].

A maioria dos sistemas eletroquímicos que apresentam curva corrente-potencial em formato N apresentam instabilidades, contudo, para completa descrição do sistema, mais fatores devem ser levados em conta. Na reação de oxidação de H_2 contaminado com CO, assim como na oxidação de metanol, etanol, ácido fórmico, o CO e outros intermediários (no caso da oxidação de moléculas orgânicas) se adsorvem fortemente na superfície do eletrodo sendo oxidados apenas em potenciais maiores que 0,6 V vs ERH. Essa situação é exemplificada na Figura 6. Na ausência de espécies bloqueantes, aqui exemplificado apenas pelo CO_{ads} , a curva reacional se assemelha à apresentada na Figura 6 (a). Contudo, a mesma será inibida em baixos potenciais devido à presença de

CO_{ads} , cujo recobrimento superficial é representado pela curva preta (Figura 6 (b)). A Figura 6 (c) mostra como a curva corrente-potencial é modificada na presença de um inibidor; a reação só se processa quando o potencial do eletrodo atinge valores altos o suficiente para oxidar o CO_{ads} e, assim, diminuir seu recobrimento. Logo, a curva de polarização no formato N se encontra parcialmente "escondida", sendo esse decréscimo de atividade da curva original chamado de região de HN-NDR (do inglês, *Hidden N-shaped - Negative Differential Resistance*) [38, 40, 45].

Figura 6. (a) Atividade do eletrodo na ausência de veneno catalítico (azul), (b) isoterma de adsorção da espécie bloqueante (preto) e (c) o processo resultante em função do potencial (vermelho) [38].

Quando ocorre a inserção de ciclos de retroalimentação a essas instabilidades há a possibilidade de comportamento oscilatório ser observado. A Figura 7 (a) mostra o

esquema de retroalimentação positiva e negativa responsáveis pela emergência de oscilações durante a oxidação de H_2 na presença de CO e de pequenas moléculas orgânicas, enquanto que, na Figura 7 (b) tem-se oscilações de potencial e do recobrimento do inibidor em um sistema genérico.

Figura 7. (a) Interação entre os ciclos de retroalimentação positivo e negativo responsáveis pela emergência de oscilações, (b) evolução temporal do sobrepotencial do ânodo e do recobrimento de CO; os números 1, 2 e 3 indicam as fases pela quais o sistema passa durante a oscilação [12, 31].

Com o auxílio da Figura 7 e considerando que o sistema opera em regime galvanostático, o ciclo de retroalimentação positivo pode ser entendido da seguinte maneira: se o sobrepotencial anódico sofre uma perturbação para valores mais positivos (fase 1) e, devido à resistência diferencial negativa (NDR), ocorre um decréscimo da corrente, uma vez que a cobertura de OH_{ads} aumenta autocataliticamente. Contudo, a corrente total do sistema deve ser mantida constante, levando o dispositivo de controle (potenciostato ou carga dinâmica) a aumentar o potencial (E). O tempo de resposta do controlador é rápido em comparação aos processos relevantes dentro da célula a combustível [41], assim, levando em conta certo atraso, em valores de sobrepotenciais suficientemente altos (η_{crit}) a espécie inibidora CO_{ads} reage com OH_{ads} via o mecanismo Langmuir-Hinshelwood (equação 9 ou 11) disponibilizando sítios livres, o que implica em um aumento da corrente faradaica (fase 2). A partir desse ponto, o sobrepotencial passa a decrescer (fase 3) e, pela característica de NDR, um decréscimo de η faz

aumentar a corrente, o que leva a decréscimos maiores de E (ciclo de retroalimentação negativo) a fim de manter a corrente constante. No entanto, valores pequenos de potencial permitem que o CO volte a se acumular na superfície do eletrodo de tal forma que a tendência se inverte e o potencial volta a subir [31, 45].

Em estudos em meia-célula observou-se que sistema H_2/CO se comporta de forma similar ao sistema $H_2, Cu^{2+}, Cl^-|Pt$, o qual é um exemplo representativo dos osciladores da classe HN-NDR. A adsorção de Cl^- em altos potenciais causa o decréscimo da corrente de oxidação de H_2 com o aumento do potencial, ou seja, a curva de polarização possui uma região NDR. Na presença de íons Cu^{2+} a ROH é inibida em potenciais menores que 0,55 V vs RHE, sendo que acima desse valor a dessorção do cobre se inicia e a corrente aumenta, assim a NDR causada pelo Cl^- se encontra parcialmente escondida pelo Cu^{2+} [43]. No caso de H_2/CO , o CO possui papel semelhante ao Cu^{2+} em baixos potenciais e a adsorção de espécies oxigenadas se assemelha ao efeito causado pelo Cl^- [40, 46, 47].

Já em célula a combustível, Zhang e Datta em 2002 [30] investigaram a eletro-oxidação de H_2/CO sobre Pt-Ru/C durante a operação galvanostática da PEMFC. Eles mostraram que acima de uma dada corrente, o potencial da célula oscila espontaneamente. A presença da curva N-NDR devido ao bloqueio da superfície do eletrodo por OH_{ads} , em PEMFC, foi primeiramente discutido por Zhang e colaboradores em 2004 [12], sendo que, adicionalmente, observaram que a curva N-NDR encontra-se parcialmente escondida na presença de CO (oscilador do tipo HN-NDR). Em outras palavras, a emergência de oscilações de potencial durante a oxidação de H_2/CO em PEMFC é baseado na interrelação de variáveis como sobrepotencial anódico e recobrimento superficial de diferentes espécies, como ilustrado pela Figura 7 [12, 30, 31, 41]. As oscilações de potencial de uma PEMFC em modo galvanostático podem ser compreendidas como um processo autônomo de autolimpeza, o qual previne que o ânodo seja completamente envenenado por CO_{ads} como é o caso em condições estacionárias. De fato, tem sido relatado que células a combustível operando em condições oscilatórias podem resultar em um desempenho global superior, sendo que esse ganho em eficiência em relação ao comportamento estacionário está relacionado a um processo de auto-organização interna do sistema [13, 36].

Uma maneira interessante de se estudar os mecanismos envolvidos nesse comportamento é combinando resultados de variação de potencial ao longo do tempo com outra técnica, como Espectrometria de Massas *on line*. Lopes e colaboradores [35]

utilizaram esse método para estudar a ocorrência de oscilações na produção de CO₂, as quais estão em fase com as oscilações de potencial da célula quando Pt-Ru/C é usado como catalisador anódico. Não obstante, esse tipo de dinâmica oscilatória em PEMFC não é restrito aos sistemas com ânodo de Pt-Ru/C, mas pode também ocorrer sobre Pd-Pt/C [36] e catalisadores de Pt não suportados [48].

Conforme descrito acima, existem vários relatos de dinâmica oscilatória em PEMFC durante a eletro-oxidação de H₂ na presença de CO, contudo, embora haja estudos sobre o comportamento dinâmico em DMFC, esses não foram oriundos de instabilidades inerentes ao sistema [49, 50] e, até o momento, não há relatos de oscilações espontâneas em tal sistema. Assim, a próxima seção se dedica à eletro-oxidação oscilatória de metanol e à DMFC.

2.3 ELETRO-OXIDAÇÃO OSCILATÓRIA DE METANOL e DMFC

A célula a combustível a metanol direto é uma variante da PEMFC, ou seja, trabalha em temperaturas relativamente baixas (cerca de 100 °C) e também emprega eletrólito sólido, sendo a diferença entre ambas o combustível empregado. Em contraste com a célula a combustível que utiliza hidrogênio, a DMFC permite a eletro-oxidação direta de metanol a dióxido de carbono gerando assim energia elétrica [9]. As vantagens desse sistema incluem o fácil armazenamento de combustível líquido e a simplicidade do reator, uma vez que não há necessidade da reforma do combustível antes do mesmo ser inserido no ânodo. Já dentre os empecilhos associados ao uso de DMFC, o principal se deve ao fato de que a oxidação de metanol se processa muito mais lentamente que a de hidrogênio, além do cruzamento de combustível pela membrana [1]. A eletro-oxidação de metanol, considerando sua completa oxidação, envolve a transferência de 6 elétrons para o eletrodo, conforme exemplificado pelas equações 13 a 15 [4].

Embora a oxidação de metanol apresente potencial termodinâmico semelhante ao do H_2 , $E^0 = 0,02$ V em condições padrão [51], a reação possui limitações cinéticas que implica em perda por sobrepotencial, além de possuir um complexo mecanismo reacional. É bem estabelecido que o mecanismo de oxidação de metanol sobre Pt se dá por duas vias paralelas, como mostra o esquema simplificado na Figura 8 [4, 51-53]. Depois da adsorção e parcial desidrogenação, o resíduo de metanol adsorvido pode ser oxidado em duas rotas paralelas: uma via direta (sem CO_{ads}) e uma indireta (CO_{ads}). A via direta procede através da formação de intermediários reativos, a saber, formaldeído e ácido fórmico. Ambos possivelmente são precursores na formação de formiato ($HCOO_{ads}$) o qual é um intermediário na produção de CO_2 [54, 55] e também na formação de CO_{ads} [56]. Por sua vez, a via indireta se dá pela formação de monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}), o qual reage com espécies oxigenadas em altos potenciais *via* mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, conforme já abordado na Seção 2.2.1.

Figura 8. Esquema simplificado para a eletro-oxidação de metanol [4, 51].

Um dos meios de se obter uma maior eficiência na conversão de metanol a CO_2 é a adição de um segundo metal que modifica a seletividade da Pt para uma via reacional. Ligas de Pt-Ru, assim como para a reação de H_2 na presença de CO, favorece a completa oxidação de metanol através da via indireta (CO_{ads}). Essa melhoria na velocidade de oxidação sobre Pt-Ru em comparação à Pt é atribuída ao fato do Ru se oxidar em potenciais menos positivos que a Pt (mecanismo bifuncional) [4, 57].

Contudo, além dos desafios em se aumentar a velocidade de oxidação do metanol no ânodo, há perdas por sobrepotencial no cátodo devido às limitações

cinéticas da reação de redução de oxigênio, sendo que em DMFC esse problema é agravado devido ao cruzamento de metanol através da membrana polimérica do ânodo para o cátodo. Esse fenômeno conhecido como *crossover* leva a um decréscimo de até 200 mV no potencial do cátodo e o consumo de metanol e oxigênio em circuito aberto tanto eletroquimicamente quanto quimicamente [10].

Assim sendo, o entendimento da eletro-oxidação de metanol é essencial para se otimizar sua aplicação em DMFC. Reações eletroquímicas que apresentam comportamento oscilatório não são raras e, como já foi mencionado, conduzir uma reação em regime oscilatório pode levar a um aumento de sua eficiência. Nesse sentido, sabe-se que a oxidação oscilatória de metanol foi alvo de estudos em muitos trabalhos encontrados na literatura. Em um dos primeiros relatos de instabilidades durante a eletro-oxidação de metanol sobre Pt, Buck e Griffith [58] observaram pequenas oscilações de potencial sob controle galvanostático. Krausa e Vielstich [59] demonstraram a influência dos resíduos de metanol nas proximidades do eletrodo na morfologia das oscilações. Lee e colaboradores [60], por meio da técnica de espectrometria de impedância eletroquímica, discutiram a presença de instabilidades temporais durante a eletro-oxidação de metanol sobre Pt como resultado da existência de uma região de HN-NDR (Seção 2.2.2, Figura 6). O papel exercido pelo CO_{ads} nas oscilações de metanol foi estudado através da espectrometria de infravermelho por Boscheto e colaboradores [61] através da evolução temporal das bandas de absorção associadas a intermediários reacionais. Nagao e colaboradores [62, 63] exploraram as instabilidades cinéticas da oxidação de metanol acoplado as medidas de potencial com espectrometria diferencial de massas *on line* e através de modelagem e simulações numéricas foram capazes de diferenciar as duas vias de oxidação expostas na Figura 8.

Considerando-se os estudos sobre dinâmica oscilatória durante a eletro-oxidação de metanol sobre Pt descritos acima e também em PEMFC alimentada com H_2/CO (Seção 2.2.2), até o momento não há relatos de emergência espontânea de oscilações em DMFC. O comportamento dinâmico em DMFC já foi abordado, entretanto, com oscilações controladas externamente. Sundmacher e colaboradores [49] analisaram a resposta da DMFC logo após a redução da concentração de metanol, sendo que eles obtiveram que o potencial da célula primeiramente aumenta em torno de 15% antes de decrescer e que, mudando periodicamente a concentração de metanol, a célula apresenta um desempenho superior. Eles sugeriram que um decréscimo no *crossover* de metanol seria responsável por esse comportamento. Krewer e colaboradores [50]

estudaram como a voltagem da DMFC responde a mudanças na corrente mostrando que um decréscimo na corrente exigida do sistema leva a um aumento brusco da voltagem da célula nos primeiros segundos de análise, sendo o mecanismo de oxidação do metanol - rápida quimiossorção de água sobre Ru, lenta oxidação de metanol e espécies adsorvidas sobre Pt - a principal razão para esse comportamento. Nota-se que mesmo pulsos de corrente ou mudanças na concentração de metanol podem implicar em um aumento do desempenho da célula, o que justifica estudar a possível emergência de oscilações autônomas em DMFC.

3. OBJETIVOS

O objetivo principal dessa dissertação foi analisar instabilidades cinéticas em PEMFC alimentadas com H_2/CO ou metanol. Mais especificamente, oscilações de potencial em sistemas alimentados com H_2 contaminado com CO em ânodos de Pd-Pt/C ou Pd/C. Se possível, estabelecer correlações com os dados já existentes para esse tipo de sistema e, através da técnica de Espectrometria de Massas *on line*, avaliar como as oscilações de potencial interferem no consumo de CO e na produção de CO_2 . Considerando que a eletro-oxidação de H_2/CO serve como modelo genérico de um oscilador HN-NDR e com base nos estudos em meia célula da eletro-oxidação oscilatória de metanol, o presente trabalho também visa estudar a possível emergência de instabilidade cinética em DMFC.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

O preparo dos catalisadores se deu através do método do ácido fórmico [64], sendo que o mesmo se baseia na redução dos metais sobre o pó de carbono de alta área superficial pelo ácido fórmico, partindo de seus sais precursores. Os catalisadores Pt/C, Pd-Pt/C e Pd/C (20% em massa de metal sobre carbono) foram preparados da seguinte maneira: (a) uma quantidade apropriada de pó de carbono (Vulcan XC-72, Cabot) foi adicionada a uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico e a suspensão resultante aquecida a 80°C em atmosfera de argônio; (b) dissolução dos precursores metálicos ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e/ou $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ (ambos Alfa Aesar[®]) em água ultrapura (sistema Millipore Milli-Q, $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$); (c) sob agitação, essa solução foi adicionada gota a gota à suspensão de carbono; (d) resfriou-se a suspensão em temperatura ambiente e o sólido foi filtrado, lavado para remoção do excesso de ácido fórmico e, em seguida, seco em estufa a 80°C por 1 h.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Para a caracterização física dos materiais preparados foram utilizadas técnicas de Difratometria de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*) a fim de obter as informações sobre as proporções de Pt:Pd, tamanho médio dos cristalitos, parâmetro de rede, bem como dados sobre a estrutura eletrônica dos materiais.

4.2.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)

A técnica de EDX se baseia na interação entre a amostra e alguma fonte de excitação de raios X. Uma vez que cada elemento tem uma estrutura eletrônica única, seu espectro de emissão de raios X após a interação com elétrons de alta energia, permite sua identificação e também a quantificação do mesmo. Assim, a composição final dos catalisadores foi estimada pela EDX acoplada a um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO Mod. 440 com detector de SiLi e feixe de elétrons com energia de

20 keV. As amostras foram preparadas pela maceração do catalisador seguida pela sua aglutinação com uma emulsão de Teflon[®] 0,5%. Na forma de pastilha (1,6 mm de diâmetro) a amostra é fixa sobre um suporte com cola de prata. Foram obtidos valores para 3 pontos da amostra, sendo utilizado a média desses valores.

4.2.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X permite caracterizar materiais através da análise de sua rede cristalina. Na determinação do tamanho médio dos cristalitos e do parâmetro de rede, foi utilizado o pico relativo à face (220) da Pt, uma vez que o mesmo sofre menos influência do suporte de carbono. A equação utilizada nos cálculos foi a equação de Scherrer (equação 16), onde se assume uma configuração esférica das partículas do catalisador [65]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (16)$$

onde d é tamanho médio dos cristalitos na direção do plano de difração; K é uma constante de proporcionalidade igual a 0,9; λ é comprimento de onda da radiação incidente; θ é ângulo de difração e β é a largura da meia altura do pico de difração, aproximado por uma gaussiana.

Também foi calculado o parâmetro de rede (a_{exp}), em estruturas do tipo *cfc* (cúbica de face centrada), através da equação 17. Parâmetro de rede diz respeito à dimensão de uma célula unitária em uma rede cristalina e com base nos valores de a_{exp} pode-se ter um indício se houve ou não formação de liga [65].

$$a_{\text{exp}} = \frac{\lambda \sqrt{2}}{\sin \theta} \quad (17)$$

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV, com comprimento de onda incidente de 1,5406 Å (K_{α} Cu) e velocidade de varredura de 2 graus por minuto.

4.2.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) na região de XANES

Através da Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) na região de XANES (do inglês, *X-ray absorption near edge structure*) estudou-se as características eletrônicas dos átomos de Pt presentes nos catalisadores. Os experimentos de XAS *in situ* foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na borda de absorção L_3 da Pt, acoplado a um potenciostato Autolab 302N. A célula eletroquímica utilizada permitia a passagem de radiação pela amostra, no caso o eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho foi obtido através de uma suspensão do eletrocatalisador em Nafion, aproximadamente 35% em massa, em álcool isopropílico; a suspensão foi mantida em banho ultrassom por 10 min, seca e prensada sobre tecido de carbono a fim de se obter eletrodos com carga de 6 mg cm^{-2} de Pt. Utilizou-se um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e uma tela de Pt como eletrodo de referência e contraeletrodo, respectivamente. O eletrólito foi uma solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e as medidas foram feitas com o sistema polarizado em 0,5 V. Para análise dos dados foi utilizado o programa Athena [66] e os mesmos foram tratados de acordo com o procedimento descrito na literatura [67].

4.3 CONJUNTO MEMBRANA-ELETRODOS (MEA)

Os materiais que foram utilizados para confecção do MEA foram os catalisadores sintetizados pelo método do ácido fórmico (Pt/C, Pd-Pt/C ou Pd/C), pó de carbono (Vulcan[®] - XC 72, Cabot), tecido de carbono (Zoltek Panex[®] 30 PW03), suspensão de politetrafluoretileno (PTFE - Teflon[®] T-30, DuPont) e solução de Nafion[®] (Aldrich, 5% wt.).

A camada difusora foi preparada pelo método de filtração [68], onde uma suspensão homogênea de PTFE e pó de carbono (85% de C e 15% de PTFE) foi filtrada a vácuo em ambas as faces do tecido de carbono para formar a camada difusora dos eletrodos (cobertura de 6 mg cm^{-2} em ambos os lados). Este compósito foi seco sob vácuo em temperatura ambiente, tratado a 280°C por 30 min para remover o agente dispersante contido na solução de Teflon e, finalmente, sinterizado a 330°C por 30 min.

Para preparar a camada catalisadora, uma suspensão do eletrocatalisador e solução de Nafion[®] na sua forma protonada foi preparada visando um teor de metal na camada catalisadora de $0,4 \text{ mg}_M \text{ cm}^{-2}$ e o de Nafion de $1,1 \text{ mg cm}^{-2}$, tendo isopropanol

como solvente. A suspensão foi mantida em banho ultrassom por 10 min a fim de se obter alta dispersão das partículas. O solvente foi evaporado até que a mistura adquirisse a textura de uma tinta que foi então depositada por pintura em uma das faces da camada difusora. Finalmente, a amostra foi curada em estufa a 80 °C por 1 h.

A membrana de Nafion foi tratada a quente (70-80 °C), primeiramente, em uma solução aquosa contendo 3% em massa de H_2O_2 , por 1 h. O processo foi repetido 4 vezes apenas com água ultrapura para remoção do H_2O_2 . Em seguida foi feito um tratamento similar utilizando $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . As membranas tratadas foram mantidas em água ultrapura até seu uso.

A confecção do MEA foi feita com uma membrana de Nafion[®] 115 (145 μm de espessura) e um par de eletrodos (ânodo e cátodo) que foram justapostos, um em cada face da membrana. O MEA foi então colocado em uma prensa previamente aquecida a 105 °C alojado em um suporte com espaçadores, que têm a função de compensar o volume no centro do MEA, evitando vazamentos (Figura 9). O sistema foi mantido na prensa até que se atingisse 125 °C e, então, realizou-se a prensagem a 5 MPa por 2 min.

Figura 9. Imagem do conjunto membrana-eletrodos.

4.4 TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA - PEMFC

Para os testes em célula unitária (Figura 2) o MEA é inserido entre duas placas de grafite que permitem a entrada e a saída dos gases reagentes. Esses gases, antes de entrarem na célula, passam por garrafas de umidificação onde são saturados com vapor d'água e, em seguida, são distribuídos pelo eletrodo ao percorrerem canais em forma de

serpentina existentes nas placas de grafite. Essas placas também possuem termopar e resistências para controle de temperatura. Por fim, o sistema é acondicionado por placas de alumínio que permitem a coleta de corrente. A célula é monitorada por uma estação de trabalho que permite o controle da temperatura, pressão e fluxo de gases.

Os experimentos foram conduzidos em uma célula unitária com os catalisadores sintetizados Pt/C, Pd-Pt/C ou Pd/C no ânodo e Pt/C (20 wt% ETEK Inc.) no cátodo. A carga de metal foi de $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ tanto no ânodo quanto no cátodo. A pressão parcial de H_2 puro ou na presença de CO foi mantida em 1,0 atm, assim como a do oxigênio, compensando a pressão de vapor d'água na temperatura de trabalho. Para um melhor controle da umidificação da membrana, garantindo sua condutividade iônica, inicialmente, a célula foi ativada e umidificada a 85°C por 2 h a 700 mV com H_2 puro. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 30°C . A curva de polarização com H_2 puro foi obtida após a célula ser mantida a 700 mV por 2 h (30°C). Já a curva de polarização em presença de CO, após a saturação do MEA com $\text{H}_2/100 \text{ ppm}$ de CO por 2 h a 800 mV. Todos os gases foram obtidos da White Martins. O fluxo de gás no ânodo foi de 150 mL min^{-1} , sendo o mesmo controlado com fluxímetros mássicos MKS 1179 e uma central de controle MKS 247. Os experimentos de polarização na PEMFC foram realizados galvanostaticamente (Electronic Load HP 6050A) e as oscilações de potencial foram registradas com um multímetro digital Minipa ET-2615.

Acoplando-se a saída de gás da célula unitária a um Espectrômetro de Massas *on line* (OLMS, do inglês *on line mass spectrometry*) Pfeiffer Vacuum OmniStar com energia de ionização de 70 eV e corrente de emissão de 100 mA, as razões massa/carga 44 e 28, relativas ao CO_2 e CO, respectivamente, foram monitoradas. Mais detalhes com respeito às medidas com espectrômetro de massas estão disponíveis na literatura [21, 35]. A sincronização da medida de potencial com a medida do espectrômetro de massa foi realizada através da abertura do circuito duas vezes, sendo que o momento em que se fecha o circuito novamente serve como referência. Para correlacionar as correntes iônicas relativas ao CO_2 e CO com suas pressões parciais, curvas analíticas foram obtidas usando misturas padrão de 50 ppm de CO_2 e 1000 ppm de CO em H_2 (micromol/mol) para o fluxo anódico de 150 mL min^{-1} , sendo que pelo menos cinco concentrações diferentes foram utilizadas para se obter a curva de calibração.

O sobrepotencial anódico associado à presença de CO foi calculado através da subtração do potencial da célula quando a mesma foi operada com H₂ puro daquele na presença de CO para cada densidade de corrente:

$$\eta_{\text{CO}} \approx E_{\text{H}_2} - E_{\text{H}_2/\text{CO}} \quad (18)$$

4.5 STRIPPING DE CO

Os experimentos de voltametria de varredura linear de oxidação de CO (conhecidos como *stripping* de CO) foram realizados a fim de se obter os perfis de oxidação de CO nos eletrodos de Pt/C, Pd-Pt/C e Pd/C. A célula unitária foi conectada a um potenciostato Solartron 1285. O ânodo foi usado como eletrodo de trabalho, o cátodo, por sua vez, foi alimentado com H₂, funcionando como eletrodo de referência e contraeletrodo ao mesmo tempo. No eletrodo de trabalho houve a passagem de CO por 20 min a 0,1 V vs ERH a temperatura ambiente. Em seguida, passou-se argônio por 40 min para remover o excesso de CO e realizou-se a voltametria cíclica a 10 mV s⁻¹.

4.6 TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA - DMFC

Os estudos com DMFC foram realizados durante um estágio no *Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems*, Magdeburg - Alemanha, no grupo de pesquisa do Prof. Dr. Kai Sundmacher.

Os experimentos em DMFC foram executados a 25 °C, sendo que o MEA e a camada difusora foram manufaturadas por SolviCore GmbH. O MEA possuía 10 cm² de área ativa (1 cm x 10 cm), a membrana usada foi Nafion[®] 111 (25 µm de espessura) e o catalisador empregado foi platina nanoparticulada (*Pt black*) tanto no ânodo quanto no cátodo com carga de 1 mg_M cm⁻². A camada difusora foi papel de carbono com superfície hidrofóbica. Através de uma estação de testes SMART2TM, uma solução aquosa de metanol (Emsure[®], 99,9%) é conduzida de um reservatório através de uma bomba peristáltica até o ânodo da célula a um fluxo de 2 mL min⁻¹. Ar seco foi utilizado no cátodo em pressão atmosférica a um fluxo de 200 mL min⁻¹. Todos os experimentos em DMFC foram realizados usando um Potenciostato Solartron 1287.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA - DRX, EDX E XAS

As propriedades dos eletrocatalisadores (tamanho, forma e arranjo atômico na superfície) utilizados em células a combustível são dependentes do seu método de síntese. O método do ácido fórmico foi escolhido para a síntese dos catalisadores Pt/C, Pd-Pt/C e Pd/C por ser de fácil execução, pouca formação de resíduos, alta dispersão e com tamanho das nanopartículas na faixa de aplicação em PEMFC [64]. A presença de Pt e Pd nos eletrocatalisadores sintetizados foi confirmada por EDX. Por meio do espectro de dispersão de raios X em três regiões diferentes da amostra obteve-se as proporções atômicas médias de Pt e Pd, sendo os resultados apresentados na Tabela 1. Apesar de ser um dado qualitativo, os mesmos mostram desvios pequenos comparados com as composições nominais (isto é, a quantidade relativa de precursores metálicos usados na síntese).

Tabela 1. Parâmetros físicos para eletrocatalisadores Pt/C ETEK, Pt/C, Pd-Pt/C, e Pd/C (20% em massa de metal) obtidos através das análises de EDX e DRX.

Material	EDX Metal (% atômica)		DRX Tamanho de cristalito (nm)	DRX Parâmetro de rede (nm)
	Pd	Pt		
Pt/C ETEK	---	100	2,3	0,3926
Pt/C	---	100	2,7	0,3920
Pd-Pt/C	48,55	51,45	6,5	0,3901
Pd/C	100	---	7,0	0,3891

Parâmetros estruturais como tamanho dos cristalitos, faces cristalográficas e parâmetro de rede são fundamentais na definição das propriedades catalíticas de um material e nesse sentido utilizou-se a difratometria de raios X. Os padrões de difração dos catalisadores Pt/C ETEK, Pt/C, Pd-Pt/C e Pd/C são apresentados na Figura 10. Os resultados para Pt/C ETEK são apresentados a título de comparação. Os picos de difração de Pt e Pd são bem próximos, havendo um pequeno descolamento como mostra os diferentes valores de parâmetro de rede apresentados na Tabela 1. Em todos os casos, observa-se a presença da estrutura cúbica de face centrada típica de Pt e Pd (plano

cristalográfico 111, 200, 220, 311), contudo, tem-se que os picos dos materiais contendo Pd são mais estreitos e intensos, evidenciando maiores tamanhos de cristalito.

Os valores de tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede estimados a partir dos dados de DRX utilizando a equação de Scherrer [65] também estão incluídos na Tabela 1. O parâmetro de rede do Pd-Pt/C possui um valor intermediário, menor que aquele obtido para o catalisador Pt/C e maior que aquele para Pd/C, o que pode ser um indício de formação de uma solução sólida de Pd-Pt. Como os picos de difração dos materiais analisados são próximos é difícil distinguir entre onde ocorre formação de liga e onde há apenas uma mistura dos dois metais. O tamanho médio de cristalito do catalisador de Pd-Pt/C (6,5 nm) equivale a mais que o dobro do valor obtido para Pt/C sintetizada pelo mesmo método (2,7 nm). Em geral, o tamanho de cristalito de metais suportados em carbono aumenta nessa ordem: Pt < Pd-Pt < Pd, em que as diferentes dispersões observadas para nanopartículas metálicas sobre carbono se devem principalmente a diferentes mecanismos de nucleação entre Pt e Pd [26].

Figura 10. Difratogramas de raios X para os catalisadores Pt/C ETEK, Pt/C, Pd-Pt/C, Pd/C; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ($K\alpha$ Cu).

Além das propriedades estruturais, através da espectroscopia de absorção de raios X investigou-se as propriedades eletrônicas da Pt no catalisador Pd-Pt/C na região

de XANES na borda L_3 da Pt. Na Figura 11 estão apresentados os espectros para Pt/C e Pd-Pt/C.

Figura 11. Espectros de XANES na borda L_3 da Pt para os eletrocatalisadores Pt/C e Pd-Pt/C com o sistema polarizado a 0,5 V vs ERH.

A absorção da banda L_3 da Pt, 11564 eV, corresponde à transição do estado $2p_{3/2}$ para o estado eletrônico 5d. A magnitude da absorção logo após a região de pré-borda, em torno de 3 eV, é conhecida como linha branca e está diretamente relacionada com a ocupação dos estados eletrônicos no orbital 5d. Quando maior a absorção, menor é a ocupação. Na Figura 11 um pequeno decréscimo da magnitude da linha branca é observada no espectro de Pd-Pt/C em comparação ao da Pt/C. Esse fato pode ser devido a um aumento da ocupação da banda 5d da Pt no material Pd-Pt/C graças ao efeito de doação de elétrons do Pd para a Pt [27]. Outra hipótese é o efeito do tamanho de partícula do catalisador que influencia a ocupação da banda 5d da Pt. Considerando que tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer pode ser uma aproximação no limite inferior para tamanho de partícula, quanto maior o tamanho de partícula, menor a absorção na linha branca. Uma explicação seria a adsorção de espécies oxigenadas, uma vez que a quimiossorção de OH sobre a Pt depende tanto do tamanho de partícula quanto do grau de liga, sendo que há um aumento do processo de oxidação da

superfície da Pt conforme o tamanho de partícula diminui [26]. O oxigênio remove elétrons da Pt, aumentando a intensidade de absorção na linha branca, o que pode explicar a maior absorção do catalisador Pt/C frente ao Pd-Pt/C. Entretanto, vale lembrar que as medidas foram realizadas com o sistema polarizado em 0,5 V, potencial na região da dupla camada elétrica onde predominam processos não faradaicos, o que destaca o efeito eletrônico do Pd.

5.2 PEMFC - CURVAS DE POLARIZAÇÃO NO ESTADO ESTACIONÁRIO

O desempenho de uma célula a combustível geralmente é expresso através de sua curva de polarização, ou seja, a dependência do potencial da célula com a densidade de corrente. A Figura 12 mostra as curvas de polarização obtidas em regime galvanostático para células unitárias operando com H_2 puro ou H_2/CO e com ânodos de Pt/C, Pd-Pt/C e Pd/C a 30 °C. Analisando primeiramente as curvas para H_2 puro (Figura 12 (a)), o desempenho da célula com ânodo de Pt/C, possui o típico perfil amplamente relatado [11, 18, 21, 26, 27, 29, 36], em que a célula apresenta perdas por ativação em baixas densidades de corrente, principalmente devido à lenta reação de redução de oxigênio comparada à ROH; perdas por queda ôhmica em densidades de corrente intermediárias graças à resistência do eletrólito e do sistema como um todo; e, em altas densidades de corrente, limitações devido ao transporte de massa. Nota-se que o desempenho da célula com ânodo de Pd/C é consideravelmente menor que com Pt/C. A saber, a adsorção dissociativa de H_2 (equação 5) sobre a superfície do catalisador é a etapa determinante da ROH, logo, a interação metal-hidrogênio ($M-H_{ads}$) possui papel fundamental. De acordo com o princípio de Sabatier, tanto uma forte energia de ligação $M-H_{ads}$ quanto uma fraca podem resultar em um baixo desempenho catalítico do metal em questão [28]. Através de cálculos de funcional da densidade, Nørskov e colaboradores [69] sugeriram que a Pt possui energia livre de adsorção de hidrogênio (ΔG_H) próxima a zero e, portanto, a ligação com hidrogênio não é tão forte nem tão fraca e as etapas de reação se processam próximas ao potencial termodinâmico. Contudo, a interação Pd- H_{ads} é mais intensa que Pt- H_{ads} , ou seja, ΔG_H mais negativo para Pd em comparação ao Pt, o que explica o desempenho inferior do catalisador de Pd/C. Já com Pd-Pt/C obtém-se um resultado um pouco superior ao Pd/C, mesmo com metade do conteúdo de Pt. Sabe-se que pequenas quantidades de Pt no catalisador de Pd são suficientes para se obter um desempenho semelhante ao da PEMFC com ânodo de

Pt/C [26-29]. Assim, é possível substituir, pelo menos em parte, a Pt por Pd em catalisadores para a ROH.

Figura 12. Curvas de polarização no estado estacionário para célula alimentada com a) H_2 e b) H_2/CO com diferentes catalisadores: Pt/C, Pd-Pt/C e Pd/C. Em (c) tem-se o sobrepotencial associado à presença de CO. Cátodo: Pt/C ETEK, fluxo anódico: 150 mL min^{-1} , temperatura: 30°C , carga de metal no ânodo e no cátodo: $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$.

Analisando agora as curvas de polarização para célula alimentada com H_2 contendo 100 ppm de CO no ânodo (Figura 12 (b)), como esperado, tanto o desempenho com Pt/C quanto com Pd/C mostram considerável decréscimo. Para o catalisador Pt/C esse decréscimo é bem relatado na literatura [11, 16-21, 23, 27], sendo o mesmo atribuído à forte adsorção de CO na superfície do catalisador, bloqueando, consequentemente, a adsorção e oxidação do hidrogênio. O Pd puro também não

apresenta boa tolerância a CO [27-29] porque, assim como na Pt, a ligação Pd-CO_{ads} é mais forte que a Pd-H_{ads}. Na Figura 12 (c) são apresentadas as curvas de sobrepotencial associado à presença de CO (equação 18) para os eletrocatalisadores estudados. Observa-se que a oxidação de CO só se processa efetivamente em sobrepotenciais acima de 0,5 V para Pt/C e Pd-Pt/C e com Pd/C a célula apresenta densidades de corrente baixíssimas comparadas com Pt/C e Pd-Pt/C mesmo em altos sobrepotenciais.

De modo a mitigar o envenenamento do catalisador por CO, duas estratégias podem ser consideradas com relação ao desenvolvimento de catalisadores anódicos. Uma delas é promovendo a oxidação de CO_{ads} por meio da adição à Pt de um metal menos nobre, como o Ru [16-19, 21-23], que forma espécies oxigenadas em baixos potenciais. Conforme o mecanismo bifuncional (equações 10 e 11), Pt-CO_{ads} reage com Ru-OH_{ads} em baixos potenciais liberando sítios de Pt para ROH. Outra maneira é enfraquecendo a adsorção de CO na superfície do catalisador, e é nesse contexto que catalisadores baseados em Pd são utilizados. Através da Figura 12 (b) e (c) tem-se que o desempenho de Pd-Pt/C em presença de CO é semelhante ao da Pt, o que indica que em baixas temperaturas, 30 °C, Pd-Pt/C não possui desempenho superior ao da Pt frente a oxidação de H₂ contaminado com CO. Contudo, Garcia e colaboradores [27] observaram que em altas temperaturas, 85 °C, Pd-Pt/C exibe maior tolerância ao CO. O efeito eletrônico de doação de elétrons do Pd para os estados 5d da Pt, conforme sugere os resultados de XANES (Figura 11), enfraquece a ligação Pt-CO diminuindo seu grau de recobrimento e, possivelmente, esse efeito é mais pronunciado em temperaturas elevadas favorecendo o processo de dessorção térmica [16].

Enquanto que o decréscimo na diferença de potencial da célula alimentada com H₂/100 ppm de CO, com ânodo de Pt/C, se dá monotonicamente conforme aumenta-se a exigência de corrente, no caso de Pd-Pt/C e Pd/C oscilações espontâneas de potencial emergem e essas serão discutidas em mais detalhes na próxima seção.

5.3 PEMFC - OSCILAÇÕES DE POTENCIAL e OLMS

Para obter as curvas de polarização no estado estacionário em modo galvanostático, aplica-se uma corrente através da carga dinâmica (*dynamic load*), esperam-se alguns instantes para o potencial da célula permanecer constante (estado estacionário) e, assim, obtém-se o potencial associado àquela corrente. Contudo, uma vez que o sistema não se encontra em equilíbrio (corrente $\neq$ zero), há competição por

sítios livres na superfície do catalisador e a adsorção dos reagentes (H_2 e CO) é dependente do potencial do eletrodo, de forma que instabilidades cinéticas podem emergir [37-43]. Para a célula com ânodo de Pd-Pt/C alimentada com H_2/CO , conforme a exigência de corrente aumenta, acima de certo limiar, o potencial da célula passa a oscilar espontaneamente. Em outras palavras, à medida que o sistema se distancia do equilíbrio o mesmo pode se auto-organizar o que leva a uma mudança qualitativa de suas propriedades sem que haja um estímulo externo guiando como isso irá se proceder [45]. Ou seja, o sistema passa por um ponto de bifurcação e um novo estado emerge, a Figura 13 ilustra esse comportamento para a PEMFC com catalisador de Pd-Pt/C.

Figura 13. Ponto de bifurcação para a PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C (H_2/CO), a $30^\circ C$. Diferença de potencial de uma PEMFC, em função da densidade de corrente ou grau de afastamento do equilíbrio. O retângulo vermelho diz respeito à corrente em que o potencial passa a oscilar, ou seja, ponto de bifurcação.

A Figura 14 mostra as séries temporais de oscilação do potencial para PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C alimentada com H_2/CO em duas densidades de corrente, $j = 0,32 \text{ A cm}^{-2}$ e $j = 0,40 \text{ A cm}^{-2}$. Similar ao observado para Pt-Ru/C [12, 13, 30-35], PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C [36] também pode apresentar oscilações de potencial. As oscilações com Pt-Ru/C ficam aproximadamente entre 0,2 V e 0,6 V [33], contudo na

célula com Pd-Pt/C durante as oscilações de potencial ocorre a inversão da polaridade da célula (oscilações entre cerca de -0,2 e 0,6 V), como pode ser observado na Figura 14. Esse fenômeno já foi observado por Lopes e colaboradores [36] e os mesmos abordaram que do ponto de vista prático essa inversão de potencial pode dificultar sua aplicação. Entretanto, assim como para o sistema com Pt-Ru/C [13], eles obtiveram com Pd-Pt/C um desempenho médio superior para célula em regime oscilatório e propuseram que um modo de se usufruir desse ganho é acoplando a célula a uma fonte de forma a manter o potencial da célula acima de zero. Outra possibilidade é ligar várias células unitárias em série, com diferença de fase induzida, de modo a se operar a célula em torno de seu potencial médio durante as oscilações.

Figura 14. Oscilação no potencial da célula para duas densidades de corrente, $j = 0,32 \text{ A cm}^{-2}$ e $j = 0,40 \text{ A cm}^{-2}$. PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C, cátodo: Pt/C ETEK, fluxo anódico (H_2/CO): 150 mL min^{-1} , temperatura: 30°C , carga de metal no ânodo e no cátodo: $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$.

As oscilações refletem as propriedades catalíticas do eletrocatalisador, sendo que as amplitudes para Pd-Pt/C podem estar relacionadas à sua atividade catalítica frente a ROH e à eletro-oxidação de CO. Por exemplo, há relatos de amplas oscilações de potencial, em torno de 0,7 V, durante a eletro-oxidação de ácido fórmico sobre Pd [70, 71], enquanto que sobre Pt a amplitude é cerca de 0,4 V [72]. Contudo, a grande amplitude em uma PEMFC pode implicar em problemas, já que o ânodo pode atingir altos potenciais durante a oscilação o que pode levar a degradação do catalisador e/ou a oxidação do suporte de carbono e, conseqüentemente, um decréscimo da vida útil da célula.

Na Figura 15 tem-se a variação temporal do sobrepotencial anódico devido à presença de CO (primeira linha) para distintas densidades de corrente, $j = 32 \text{ A cm}^{-2}$ e

$0,40 \text{ A cm}^{-2}$, as respectivas variações nas frações molares de CO_2 e CO (segunda linha), além de apresentar o consumo relativo de H_2 .

Figura 15. Séries temporais para o sobrepotencial anódico associado à presença de CO (primeira linha) e para as frações molares de CO e CO_2 no fluxo de saída obtidas por OLMS (segunda linha) em diferentes densidades de corrente com PEMFC usando Pd-Pt/C como catalisador anódico. O consumo relativo de H_2 é dado na terceira linha, no texto encontram-se maiores detalhes.

Os primeiros estudos em célula a combustível operando em regime oscilatório foram realizados por Zhang e colaboradores [12, 30] onde se analisou como diferentes parâmetros (temperatura, densidade de corrente e fluxo de gás) influenciam a dinâmica oscilatória. Uma explicação para a ocorrência de oscilações de potencial é que em uma PEMFC operando em modo galvanostático o CO bloqueia a superfície devido à sua afinidade com o catalisador. De forma a manter a corrente requerida, o controlador externo, no caso a carga dinâmica, faz o potencial aumentar gradativamente. Em sobrepotenciais suficientemente altos, a taxa de eletro-oxidação de CO excede sua taxa

de adsorção, liberando sítios livres o que permite a oxidação de H_2 . Sabendo que a maior contribuição para corrente faradaica é proveniente da eletro-oxidação de H_2 (a contribuição da eletro-oxidação de CO e dissociação da H_2O é pequena [12]), a mesma aumenta, o que por sua vez, leva a um rápido decréscimo do sobrepotencial. As condições se invertem e o recobrimento de CO torna a aumentar. O modelo proposto por Zhang e colaboradores em 2004 [12] demonstrava essa relação entre o sobrepotencial anódico e o recobrimento de CO, sendo que o recobrimento de OH e H também são variáveis essenciais para a ocorrência de oscilações. Contudo, a dependência temporal da fração molar de CO (χ_{CO}) na saída do ânodo foi tida como não essencial para a ocorrência de oscilações, ou seja, mesmo mantendo χ_{CO} constante, o modelo ainda exibiu comportamento oscilatório. A fim de checar se a concentração anódica de CO oscilava simultaneamente com o sobrepotencial, os autores utilizaram um analisador de gás por infravermelho *on line*, entretanto não observaram oscilações na concentração de CO. Eles levantaram a possibilidade de χ_{CO} , de fato, não oscilar ou a resolução do analisador de gás ser baixa para a frequência das oscilações que analisavam. Todavia, através dos resultados de espectrometria de massas mostrados na Figura 15 fica claro que há oscilação na χ_{CO} e que as oscilações no sobrepotencial anódico estão em fase com o consumo de CO e a produção de CO_2 .

Lopes e colaboradores [35] modificaram o modelo proposto por Zhang [12, 30] incluindo o balanço de massa de CO_2 dentro do canal anódico. Eles empregaram um espectrômetro de massa acoplado à saída de gás do ânodo, da mesma maneira que foi utilizado nesse trabalho, contudo monitoraram apenas o fragmento massa/carga (m/z) igual a 44. De fato, a corrente iônica que corresponde ao CO, $m/z = 28$, possui contribuições tanto do CO quanto do CO_2 , já que o mesmo também é um fragmento gerado pelo processo de ionização do CO_2 , além de também ser atribuída ao N_2 . Levando em conta que cerca de 11% da corrente iônica referente à $m/z = 28$ é proveniente da $m/z = 44$ [73] e que, caso haja interferência do N_2 , assumiu-se que a mesma é constante durante os experimentos, optou-se por também monitorar a variação de concentração de CO no canal anódico, sendo a mesma exposta na Figura 15. Considerando primeiramente o trabalho de Zhang e colaboradores em 2002 [30], a variação temporal da χ_{CO} , segundo o modelo proposto, oscila em uma faixa estreita (10 a 15 ppm) para as condições experimentais utilizadas. Já para o sistema com Pd-Pt/C, Figura 15 e 16, χ_{CO} oscila entre 418 e 678 ppm. É evidente que, apesar da dificuldade de se quantificar CO pelo espectrômetro de massas, tem-se uma variação

significativa dentro do canal anódico durante as oscilações de potencial. Ademais, nota-se que χ_{CO} oscila entre um valor maior que 100 ppm, ou seja, a concentração de entrada de CO (χ_{CO}^0). Com o intuito de se obter o balanço de massa anódico para a PEMFC com base nos resultados obtidos por OLMS, assumiu-se primeiramente que tanto o CO quanto o CO₂ mensurados na saída do ânodo são provenientes do gás reagente, ou seja, do H₂/CO. A Figura 16 ilustra como se deu o balanço de massa, sendo que os cálculos e subsequentes considerações são apresentados a seguir.

Figura 16. Balanço de massa anódico para PEMFC.

A fração molar de monóxido de carbono, χ_{CO}^0 (em ppm ou 10^{-6} mol/mol), no fluxo de entrada:

$$\chi_{CO}^0 = \frac{n_{CO}^0}{n_{CO}^0 + n_{H_2}^0} \quad (19),$$

onde n_{CO}^0 e $n_{H_2}^0$ são os números de mols de CO e H₂ no fluxo de entrada, respectivamente. As frações molares de CO e CO₂ na saída do ânodo são:

$$\chi_{CO}(t) = \frac{n_{CO}(t)}{n_{CO}(t) + n_{CO_2}(t) + n_{H_2}(t)} \quad (20) \text{ e}$$

$$\chi_{CO_2}(t) = \frac{n_{CO_2}(t)}{n_{CO}(t) + n_{CO_2}(t) + n_{H_2}(t)} \quad (21).$$

Dado que as quantidades de CO e CO₂ são muito pequenas quando comparadas com a do H₂, assumiu-se que, em qualquer instante, $n_{H_2}(t) \gg [n_{CO}(t) + n_{CO_2}(t)]$, e também que $n_{H_2}^0 \gg (n_{CO}^0 + n_{CO_2}^0)$, de forma que as equações 19 - 21 podem ser simplificadas para:

$$\chi_{CO}^o = \frac{n_{CO}^o}{n_{H_2}^o} \quad (22),$$

$$\chi_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{H_2}} \quad (23),$$

$$\chi_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2}} \quad (24).$$

O balanço de massa para o CO é: $n_{CO} = n_{CO}^o - (n_{CO})_R$, no qual a quantidade de CO no fluxo de saída é dado pelo conteúdo de CO na entrada menos a quantidade que reagiu dentro do canal anódico, $(n_{CO})_R$. Uma vez que não há CO_2 no gás de entrada e assumindo-se que o todo o CO_2 produzido advém da oxidação de CO:

$$n_{CO_2} = (n_{CO_2})_R = (n_{CO})_R.$$

Portanto, as quantidades de CO e CO_2 estão relacionadas da seguinte forma:

$$n_{CO} = n_{CO}^o - n_{CO_2} \quad (25).$$

Em termos de fração molar, obtém-se:

$$\chi_{CO} = \left(\frac{n_{H_2}^o}{n_{H_2}} \right) \chi_{CO}^o - \chi_{CO_2} \quad (26).$$

A razão $\left(\frac{n_{H_2}^o}{n_{H_2}} \right)$ é claramente maior que 1, o que explicaria o fato das oscilações na fração molar de CO estarem acima do valor de entrada, ou seja, $\chi_{CO}^o = 100$ ppm.

Observando as equações 22-25 nota-se que há cinco variáveis desconhecidas e que, portanto, não é possível obter um resultado numérico para todas nesse sistema indeterminado. Todavia, pode-se escrever o consumo relativo de H_2 no fluxo de saída do ânodo em termos das variáveis obtidas experimentalmente:

$$\frac{n_{H_2}(t)}{n_{H_2}^o} = \frac{\chi_{CO}^o}{\chi_{CO}(t) + \chi_{CO_2}(t)} \quad (27),$$

Dessa maneira, quanto maior a taxa de eletro-oxidação de H_2 , mais próximo esse termo se encontra de zero.

Analisando agora na Figura 15 o consumo relativo de H_2 (terceira linha) dado pela equação 27, observa-se que o consumo de H_2 decresce com o aumento do sobrepotencial devido ao decréscimo de sítios livres graças ao processo de envenenamento do eletrodo por CO_{ads} .

A Figura 17 traz a série temporal de χ_{CO} e χ_{CO_2} para a célula com ânodo de Pd-Pt/C em densidade de corrente de $0,32 \text{ A cm}^{-2}$.

Figura 17. Série temporal para concentração de CO_2 (a) e CO (b) na saída do canal anódico para o sistema com Pd-Pt/C ($j = 0,32 \text{ A cm}^{-2}$). A curva em vermelho é a linha de base com relação à produção ou consumo de CO_2 e CO , respectivamente, quando a célula se encontra em circuito aberto.

Embora em um primeiro momento o balanço de massa explique porque as oscilações na χ_{CO} se dão acima do seu valor de entrada, ao se observar a série temporal completa nota-se que mesmo em circuito aberto o sinal referente ao CO se encontra em aproximadamente 550 ppm. Isso torna a interpretação dos dados mais difícil, uma vez

que o resultado sugere que há formação de CO durante a dinâmica oscilatória, assim como em circuito aberto em um processo de corrosão.

As linhas de base mostradas na Figura 17 foram definidas como sendo a concentração de CO e CO₂ quando o sistema se encontra em circuito aberto. A curva de χ_{CO_2} , quando não há passagem de corrente, se aproxima de zero, ou seja, não há produção de CO₂. Já a curva de χ_{CO} tem uma característica que é pouco intuitiva: a linha de base se encontra em aproximadamente 550 ppm e não próximo a 100 ppm de CO que corresponde a fração molar de entrada. Se considerarmos que em circuito aberto não há reação eletroquímica (incluindo processo de corrosão) dentro da célula, ou seja, o CO que entra é igual ao que sai, há uma discrepância na curva analítica de CO. Dentro das possibilidades de abordar os resultados, optou-se por traçar uma linha de base com respeito à concentração de CO quando o sistema se encontra em circuito aberto, supondo que nessa situação não há produção de CO. Assim, o que se encontra acima da curva é correspondente à produção de CO e o que se encontra abaixo, ao consumo. Utilizou-se as linhas de base para se obter uma produção e/ou consumo relativo médio em um intervalo de tempo. A Figura 18 traz a produção relativa média de CO₂ e o consumo relativo médio de CO; esses dados foram obtidos pela integração das curvas de χ_{CO} e χ_{CO_2} , sendo o limite de integração de 300 a 600 s, em seguida dividindo a área obtida por 300 s.

Figura 18. (a) Produção relativa média de CO₂ e (b) consumo relativo médio de CO obtidos através da integração das respectivas curvas, sendo a área obtida dividida pelo espaço de tempo utilizado como limite de integração.

Em princípio, levando em conta apenas a produção relativa média de CO_2 (Figura 18 (a)) pode-se concluir que a taxa de conversão do CO de entrada foi de aproximadamente 100% durante a operação da célula em regime oscilatório em $j = 0,32 \text{ A cm}^{-2}$. Na Tabela 2 encontram-se os valores obtidos da mesma forma para outras densidades de corrente para a célula com ânodo de Pd-Pt/C.

Tabela 2. Produção relativa média de CO_2 e consumo relativo médio de CO para PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C em diferentes densidades de corrente.

j (A cm⁻²)	Produção relativa média de CO₂ (ppm)	Consumo relativo médio de CO (ppm)
0,32	96	37
0,36	102	41
0,40	102	40
0,44	117	59
0,48	130	40
0,52	123	57

Através dos resultados mostrados na Tabela 2 nota-se que, com o aumento da densidade de corrente, a produção relativa de CO_2 aumenta para valores acima de 100 ppm que corresponderia à conversão completa do CO de entrada. Voltando para os valores de consumo relativo médio de CO, Figura 18 (b), mantendo a suposição que os picos acima da linha de base correspondem a produção, nota-se que CO não apenas é consumido, mas também formado durante a dinâmica oscilatória. Outro ponto é que, para $j = 0,32 \text{ A cm}^{-2}$, pode-se inferir que dos 96 ppm formados de CO_2 no intervalo de tempo analisado, 37 ppm são provenientes do CO. Sabe-se que o suporte de carbono, na presença de sítios de Pt, começa a ser oxidado a partir de 0,80 V vs EPH (eletrodo padrão de hidrogênio) [36], o que pode ser um indício que o suporte de carbono dos catalisadores está sendo oxidado durante as oscilações de potencial, uma vez que durante esse processo o potencial célula atinge periodicamente valores negativos.

Vale lembrar que tanto no modelo original de Zhang e colaboradores [12, 30] quanto no de Lopes e colaboradores [35], onde houve a incorporação do balanço de massa do CO_2 , o eletrocatalisador anódico empregado foi Pt-Ru/C, sendo que a célula nesse caso apresenta oscilações de potencial sem a inversão da polaridade como é o caso para Pd-Pt/C. Outro ponto é que em ambos os modelos não há distinção entre os sítios de Pt e Ru, ou seja, o modelo assume sítios superficiais uniformes e que a liga entre Pt e Ru somente altera a cinética e a energia das reações ocorrendo na superfície.

Materiais contendo Pd e Pt possuem características físicas e eletrônicas [27, 28] diferentes daquelas apresentadas por catalisadores à base de Pt e Ru [19, 21-23] e, possivelmente, diferentes mecanismos de catálise. Por exemplo, o mecanismo bifuncional tem grande efeito no catalisador Pt-Ru/C, já que o Ru começa a ter sua superfície oxidada em potenciais em torno de 0,3 V menores que no caso da Pt [16-19, 21, 22]. Todavia, para Pd-Pt/C esse mecanismo é inexistente, já que Pd se oxida em potenciais superiores que o da Pt. Essas diferenças podem ser notadas quando os mesmos são utilizados em PEMFC, através de curvas de polarização no estado estacionário, onde se obtém informações sobre a eficiência do catalisador. Contudo, essas divergências podem se tornar mais acentuadas quando o sistema apresenta comportamento dinâmico, como oscilações de potencial em modo galvanostático. Com o intuito de identificar tendências gerais nas características das oscilações conforme a exigência de corrente aumenta para a célula com ânodo de Pd-Pt/C construiu-se um gráfico que relaciona a amplitude de um dado período de χ_{CO_2} e o correspondente período para o próximo pico (t_{n+1}) [32], em outras palavras, período de envenenamento, apresentado na Figura 19.

Figura 19. Amplitude de χ_{CO_2} e o subsequente tempo de envenenamento; o círculo em vermelho indica o pico de χ_{CO_2} de grande amplitude e o quadrado em preto, os de pequena amplitude (oscilações de período-2). O sentido em que a densidade de corrente da célula com ânodo de Pd-Pt/C aumenta é indicado pela seta.

A célula com Pd-Pt/C apresentou oscilações de período-2 em todas as densidades de corrente estudadas. Analisando a amplitude de χ_{CO_2} versus o período que antecipa o próximo pico de produção de CO_2 , Figura 19, nota-se que quanto menor a amplitude, menor é o tempo antes do próximo pico. Isso porque quanto mais ineficiente a oxidação do CO_{ads} , menor é o pico de produção de CO_2 . Consequentemente, o sistema necessita de um menor intervalo de tempo para alcançar o recobrimento de CO_{ads} crítico antes do subsequente pico de produção. Oscilações de potencial como essas apresentadas pela PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C e suas respectivas oscilações na produção de χ_{CO_2} podem ser compreendidas em termos do envenenamento da camada catalítica do ânodo pelo CO, seguida por sua remoção oxidativa que provavelmente segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (equação 9). Portanto, ciclos de grande amplitude de χ_{CO_2} refletem uma limpeza mais efetiva da superfície do eletrodo, e o processo de adsorção de CO levará mais tempo [32, 36]. A Figura 19 mostra também que conforme a exigência de corrente aumenta o período de oscilação, tanto a de pequena quanto a de grande amplitude, diminuem, assim como suas amplitudes. Essa tendência é oposta a prevista pelo modelo apresentado no trabalho de Lopes [35] onde um aumento na densidade de corrente, para o mesmo fluxo de H_2 , leva a oscilações mais lentas e com maiores amplitudes tanto de sobrepotencial quando na produção de CO_2 . Eles explicam essa tendência como consequência da mudança da pressão parcial média de CO no interior do canal anódico e ao fato de que, quanto maior a corrente, maior a taxa de reação por segundo (*turnover rate*) da ROH, o que pode levar a um aumento do sobrepotencial. Portanto, maiores sobrepotenciais implicam em maior conversão de CO a CO_2 levando a um decréscimo da pressão parcial do CO e, portanto, a um período mais longo para se atingir o recobrimento crítico de CO. O fato do catalisador Pd-Pt/C apresentar comportamento oposto ao previsto para Pt-Ru/C pode ser devido à menor atividade catalítica do primeiro frente a reação de oxidação de CO em baixas densidades de corrente e, conforme a corrente aumenta, a frequência de oscilação também aumenta pois o recobrimento de CO necessário para o próximo pico diminui de tal forma a manter a corrente constante. Em outro estudo, dessa vez com Pd-Pt/C, Lopes e colaboradores [36] notaram que para baixo fluxo e altas densidades de corrente, o consumo de H_2 diminui sua pressão parcial levando a um aumento na concentração de CO. Em suma, é razoável assumir que a taxa de adsorção de CO e a concentração de

CO no canal anódico determinam o período e, conseqüentemente, a frequência de oscilação.

Assim como na célula com Pd-Pt/C, na célula com ânodo de Pd/C oscilações no potencial da célula também emergiram acima de uma dada densidade de corrente. A Figura 20 mostra as séries temporais de oscilação do potencial para PEMFC com ânodo de Pd/C alimentada com H_2/CO em três densidades de corrente, $j = 0,10 \text{ A cm}^{-2}$, $j = 0,22 \text{ A cm}^{-2}$ e $j = 0,26 \text{ A cm}^{-2}$. As oscilações para a célula com ânodo de Pd/C apresentam formatos de onda diferentes daquelas obtidas em Pd-Pt/C (Figura 14). Ao contrário do observado para Pd-Pt/C, as oscilações em Pd/C apresentam período-1 até certo limiar de corrente, sendo que a partir de $0,26 \text{ A cm}^{-2}$ as oscilações apresentam período-2. As amplitudes de oscilação também são distintas, com exceção da densidade de corrente igual a $0,10 \text{ A cm}^{-2}$, que apresenta picos mais alargados e oscila entre -0,1 e 0,5 V, em densidades de correntes maiores os picos são mais acentuados e as oscilações ficam entre cerca de -0,3 e 0,4 V. O ponto em comum entre os catalisadores Pd-Pt/C e Pd/C é a inversão de polaridade da célula durante a dinâmica oscilatória. Vale mencionar que até o momento não há relatos na literatura de oscilação em PEMFC com ânodo de Pd/C.

Figura 20. Oscilação no potencial da célula para três densidades de corrente, $j = 0,10 \text{ A cm}^{-2}$, $j = 0,22 \text{ A cm}^{-2}$ e $j = 0,26 \text{ A cm}^{-2}$. PEMFC com ânodo de Pd/C, cátodo: Pt/C ETEK, fluxo anódico (H_2/CO): 150 mL min^{-1} , temperatura: 30°C , carga de metal no ânodo e no cátodo: $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$.

Kadyk e colaboradores [48] analisaram as oscilações de potencial em PEMFC com ânodo de nanopartícula de Pt não suportada (*Pt black*) em presença de CO, utilizando uma configuração H_2/H_2 , ou seja, o cátodo era alimentado com H_2 a fim de suprimir as perdas de eficiência devido à lenta reação de redução de oxigênio. Eles também obtiveram oscilações com PEMFC operando de forma convencional, $(H_2 + CO)/O_2$, e, assim como nos sistemas estudados nesse trabalho, tais instabilidades se iniciam em baixos valores de potencial de célula. Portanto, se a PEMFC possui um catalisador anódico que não apresenta boa tolerância ao CO, um cátodo pouco ativo ou membrana com alta resistência, essas perdas levam o ponto de bifurcação ou o início das oscilações para uma região de potenciais onde a polarização da célula se inverte, como é o caso para Pd-Pt/C e Pd/C.

Para PEMFC com ânodo de Pd/C também se monitorou tanto a variação de sobrepotencial quanto a fração molar de CO e CO_2 na saída do canal anódico ao longo do tempo em diferentes densidades de corrente e, assim como para Pd-Pt/C, obteve-se o consumo relativo de H_2 (equação 27), os resultados são mostrados na Figura 21. Nota-se que além das diferenças morfológicas em relação às oscilações de potencial em Pd-Pt/C, os picos de produção de CO_2 são inferiores em Pd/C.

Observa-se nas Figuras 20 e 21 que o aumento da densidade de corrente conduz o sistema com ânodo de Pd/C para padrões de oscilação mais complexos, ou seja, período-1 para período-2. Mota e colaboradores [32] analisaram as oscilações de potencial em PEMFC com ânodo de Pt-Ru/C e relataram que para uma mesma taxa de fluxo, o aumento da corrente leva a transição período-1 $\rightarrow$ período-2 $\rightarrow$ caos, sendo o mesmo observado quando a corrente foi mantida constante e o fluxo diminuído. Hanke-Rauschenbach e colaboradores [31] elaboraram um modelo que previu a formação de padrões espaços-temporais complexos em uma ampla janela de condições operacionais. Sabendo que o aumento da corrente, assim como o decréscimo do fluxo de reagente, influencia a pressão parcial local de CO, em baixas densidades de corrente e/ou alto fluxo, a frequência de oscilação é principalmente governada pelo processo de adsorção do CO. Já em altas densidades de corrente e/ou baixo fluxo o transporte de CO passa a ter grande influência, levando a uma distribuição não homogênea na concentração de CO dentro do canal anódico. A duplicação de período também foi observada por Lopes e colaboradores [36] para o sistema com Pd-Pt/C, embora os resultados para o mesmo sistema nesse trabalho apresente período-2 dentro de toda a faixa de corrente estudada. Essa diferença pode ser devida ao método de síntese do catalisador, uma vez que eles

utilizaram o método de impregnação e não do ácido fórmico, e também diferenças na condutividade da membrana, já que maior resistividade pode levar a uma dessincronização dos sítios reacionais, resultando em padrões de oscilação mais complexos [31].

Figura 21. Séries temporais para o sobrepotencial anódico associado à presença de CO (primeira linha) e para as frações molares de CO e CO₂ no fluxo de saída obtidas por OLMS (segunda linha) em diferentes densidades de corrente com PEMFC usando Pd/C como catalisador anódico. O consumo relativo de H₂ é dado na terceira linha.

O fato dos picos de produção de CO₂ em Pd/C serem menores que os apresentados no sistema com Pd-Pt/C está de acordo com a menor eficiência do catalisador de Pd frente à eletro-oxidação de CO, como observado através da curva de polarização (Figura 12). O consumo relativo de H₂ (equação 27) para o sistema com ânodo de Pd/C apresenta a mesma tendência observada para Pd-Pt/C, em que o consumo de H₂ decresce com o aumento do sobrepotencial anódico, ou seja, conforme a

superfície do eletrodo vai se saturando com CO_{ads} . Contudo, lembrando que a contribuição majoritária para a corrente faradaica advém da oxidação de H_2 , o fato dos valores de $(n_{\text{H}_2}(t)/n_{\text{H}_2}^0)$ tanto para Pd-Pt/C quanto para Pd/C serem semelhantes mesmo em densidades de corrente diferentes, entre aproximadamente 0,05 - 0,20 para o primeiro e 0,10 - 0,27 para o segundo, indica que possivelmente os valores de χ_{CO_2} e χ_{CO} podem não estar de acordo (principalmente χ_{CO} como já abordado) ou o balanço de massa deve conter outras fontes de CO e CO_2 além daquela proveniente do gás reagente.

Para se descobrir se a produção relativa de CO_2 e o consumo relativo de CO também são inferiores na PEMFC com ânodo de Pd/C, o mesmo procedimento empregado para a PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C foi utilizado para o sistema com Pd/C, sendo os resultados expostos na Tabela 3.

Tabela 3. Produção relativa média de CO_2 e consumo relativo médio de CO para PEMFC com ânodo de Pd/C em diferentes densidades de corrente.

$j \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$	Produção relativa média de $\text{CO}_2 \text{ (ppm)}$	Consumo relativo médio de CO (ppm)
0,10	50	24
0,12	63	29
0,14	65	31
0,16	76	30
0,18	88	49
0,22	102	52
0,26	107	52

Através da Tabela 3 observa-se que um aumento na densidade de corrente leva a um aumento na produção relativa de CO_2 , de forma similar ao sistema com Pd-Pt/C (Tabela 2). Levando em conta que durante as oscilações o potencial na célula de Pd/C atinge valores ainda mais negativos que o observado para Pd-Pt/C, o suporte de carbono pode estar contribuindo para os valores de χ_{CO_2} e χ_{CO} . Com base nos resultados de potencial juntamente com os de OLMS pode-se obter informações não apenas com relação à dinâmica oscilatória, mas com respeito também a taxa de conversão, balanço de massa do processo, entre outros pontos. Contudo, nesse trabalho esbarrou-se na dificuldade de se quantificar a variação na concentração de CO durante as oscilações de potencial na célula. Os indícios indiretos que levam à hipótese de que durante as oscilações ocorre a degradação do suporte de carbono advém da inversão da polaridade

da célula, assim como sua perda de eficiência após um dia de medida em regime oscilatório.

Na Figura 22 buscou-se relacionar a amplitude de um dado período de χ_{CO_2} e o correspondente período para o próximo pico (t_{n+1}) para a PEMFC com catalisador anódico de Pd/C. Nota-se que, conforme a densidade de corrente aumenta, a amplitude de produção de CO_2 torna-se maior, o que vai de encontro aos valores de produção relativa de CO_2 expostos na Tabela 3. A tendência que o sistema com Pd/C apresenta é bem distinta daquela com Pd-Pt/C, Figura 19. Embora com Pd-Pt/C a maior exigência de corrente leva a oscilações de maiores frequências, com Pd/C isso só é verdade até certo limiar de corrente, sendo que para $j > 0,22 \text{ A cm}^{-2}$ ocorre a duplicação de período como mostrado na Figura 21. Outra diferença é que em Pd-Pt/C a amplitude de χ_{CO_2} decresce com o aumento da corrente, enquanto que com Pd/C a amplitude aumenta.

Figura 22. Amplitude de χ_{CO_2} e o subsequente tempo de envenenamento, para célula com ânodo de Pd/C; os triângulos indicam oscilações de período-1, enquanto que o círculo indica o pico de grande amplitude e o quadrado, os de pequena amplitude para as oscilações de período-2. O sentido em que a densidade de corrente aumenta é indicado pela seta.

Processos dinâmicos, como oscilações de potencial em célula a combustível, resultam da combinação de inúmeros fatores que estão intimamente relacionados, sendo que sua descrição é extremamente dependente das condições iniciais do sistema. Percebe-se, portanto, que as diferenças entre os sistemas estudados nesse trabalho, Pd-Pt/C e Pd/C, e em relação ao sistema Pt-Ru/C amplamente abordado na literatura, refletem diferentes constantes cinéticas de adsorção/oxidação de CO, de H₂, além dissociação da H₂O na superfície do catalisador para formação de OH_{ads}.

Conforme primeiramente levantado por Lopes e colaboradores [36] a utilização da voltametria de *stripping* de CO pode ser empregada para estimar a amplitude média de oscilação. Para PEMFC com ânodo de Pt-Ru/C a amplitude das oscilações ficam em torno de 0,45 V [13, 32, 33, 35], valor que se assemelha ao potencial do pico de oxidação de CO para esse sistema [18]. Já com ânodo de Pt/C o pico de oxidação de CO é próximo a 0,7 V *vs* ERH, sendo que esse valor foi utilizado por Zhang e Datta [30] para explicar porque eles não obtiveram oscilação de potencial para célula com ânodo de Pt/C. Contudo, mais tarde, Kadyk e colaboradores [48] obtiveram oscilações de potencial em PEMFC com catalisador de Pt *black*, ficando claro que oscilações não ocorrem somente em sistemas capazes de formar OH_{ads} ou oxidar CO_{ads} em baixos potenciais.

Figura 23. Voltametria de stripping de CO para os ânodos formados por Pd-Pt/C e Pd/C. O ciclo em vermelho diz respeito ao primeiro ciclo após a saturação com CO e a remoção do excesso de CO com argônio, enquanto que a curva em preto é o ciclo após o stripping de CO. Temperatura = 25 °C.

A Figura 23 apresenta os resultados de *stripping* de CO tanto na PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C quanto na de Pd/C. Para Pd-Pt/C o começo da oxidação de CO se dá em aproximadamente 0,80 V, enquanto que em Pd/C a oxidação se inicia em torno de 0,87 V. Voltando para as séries temporais de oscilação de potencial, nota-se que para Pd-Pt/C (Figura 15) o sobrepotencial máximo alcançado é cerca de 0,75 V e o valor mínimo é 0,0 V. Para Pd/C (Figura 21), o máximo fica em torno de 0,85 V e o mínimo em 0,35 V. Podemos racionalizar da seguinte maneira: o máximo das oscilações de potencial está relacionado à oxidação de CO, sendo que o potencial de pico de oxidação de CO é um bom indicativo desse valor, como mostram os resultados de *stripping* de CO; o mínimo se relaciona com a oxidação de H_2 , enquanto que o período, com a adsorção de CO.

5.4 DMFC - OSCILAÇÕES DE POTENCIAL

Como o mecanismo de oxidação de metanol (Figura 8) também inclui a oxidação de CO (intermediário reacional) e formação de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo, além de fazer parte da classe de osciladores HN-NDR [58] (como o sistema H_2/CO) é plausível que DMFC apresente oscilações em certas condições operacionais.

Figura 24. Curvas de polarização no estado estacionário para DMFC operando com diferentes concentrações de metanol. Catalisador Pt black tanto no ânodo quanto no cátodo (carga de metal = 1 mg cm^{-2}); fluxo anódico = 2 mL min^{-1} ; fluxo catódico (ar seco) = 200 mL min^{-1} , temperatura = 25°C .

A fim de mapear as regiões de oscilação na DMFC, obteve-se curvas de polarização no estado estacionário em modo galvanostático com a célula operando com diferentes concentrações de metanol, sendo as mesmas apresentadas na Figura 24. Em baixas densidades de corrente, entre 0 e 5 mA cm^{-2} , nota-se que a DMFC alimentada com a solução de menor concentração de metanol - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ - apresenta o melhor desempenho, isso graças ao menor *crossover* de metanol. Conforme a concentração aumenta há uma mudança para menores potenciais em baixas correntes, isso porque mais moléculas de metanol são oxidadas no cátodo de forma puramente química (não

eletroquímica) levando a um decréscimo da quantidade de O_2 disponível para redução e, consequentemente, formação de H_2O (equação 14). Entretanto, maiores concentrações permitem à célula alcançar maiores valores de densidade de corrente devido ao maior transporte de massa.

Figura 25. Oscilações de potencial para DMFC - $[MeOH] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ - em duas densidades de corrente: a) 20 mA cm^{-2} e b) 25 mA cm^{-2} . A série do lado direito é uma ampliação para se obter maiores detalhes.

Assim como para as PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C e Pd/C (Seção 5.3), o decréscimo do potencial com o aumento da exigência de corrente para a DMFC não é monotônico, sendo que para a célula operando com 0,5 M e 1,0 M de metanol oscilações de potencial espontâneas emergem (Figura 25 e 26).

A oxidação de metanol sobre eletrodo de Pt é conhecida por exibir instabilidades cinéticas, principalmente, em condições galvanostáticas [57-61]. Todavia, até o momento não há relatos na literatura de oscilações de potencial em DMFC operando em condições convencionais. Com a célula alimentada com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol observa-se a emergência de oscilações de potencial, Figura 25. Ao contrário das oscilações obtidas durante a oxidação de H_2/CO em PEMFC, em DMFC as mesmas não são estáveis como observado na Figura 25 (a). Provavelmente esse perfil irregular seja

devido às bolhas de gás CO_2 que obstruem a passagem da solução de metanol. Em ambas as densidades de corrente têm-se oscilações de período simples e com amplitude de aproximadamente 0,1 V para 20 mA cm^{-2} e em torno de 0,15 V para 25 mA cm^{-2} , valores inferiores aos obtidos em meia célula [59-61]. Esse decréscimo na amplitude de oscilação pode ser devido ao potencial misto obtido em DMFC devido ao processo de *crossover*, que pode diminuir o potencial da célula em até 0,2 V [10]. Uma vez que as séries temporais não apresentam uma morfologia clara, não se pode inferir sobre as tendências observadas com o aumento de corrente, mas nesse sistema as oscilações só foram observadas em um estreito intervalo de densidade de corrente, sendo que, acima de 25 mA cm^{-2} , o potencial da célula decresce vertiginosamente sem a ocorrência de tais instabilidades. Esse processo é observado em galvanostáticas em meia célula, onde em altas correntes, o potencial do eletrodo de trabalho atinge valores suficientemente altos que coincide com o desprendimento de oxigênio, sendo que, nesse ponto, as oscilações cessam.

Figura 26. Oscilações de potencial para DMFC - $[\text{MeOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ - em duas densidades de corrente: a) 25 mA cm^{-2} e b) 30 mA cm^{-2} .

A Figura 26 traz as oscilações de potencial para DMFC alimentada com maior concentração de metanol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Nota-se que a irregularidade das oscilações não diminuem com o favorecimento do transporte de massa. Ao se ampliar em uma região da série observa-se que as oscilações são semelhantes ao sistema com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Contudo, tem-se um aumento da frequência de oscilação, possivelmente devido à maior taxa de desidrogenação do metanol, levando a maior formação de CO_{ads} .

6. CONCLUSÕES

O comportamento de PEMFC tanto com ânodo de Pd-Pt/C quanto com Pd/C foi estudado sob influência do CO. Em ambos os casos houve a emergência espontânea de oscilações de potencial em modo galvanostático. Usou-se as medidas de potencial juntamente com espectrometria de massa *on line* e, assim, foi possível monitorar a produção de CO₂ e o consumo de CO durante as oscilações de potencial. Contudo, devido à incerteza na medida do fragmento de massa 28, referente ao CO, não se obteve resultados conclusivos. Por meio dos valores relativos de produção de CO₂ e consumo de CO levantou-se a possibilidade que em regime oscilatório, já que o potencial da célula se inverte (em ambos catalisadores), poderia ocorrer a oxidação do suporte de carbono, superestimando a quantificação de CO e CO₂. Um ponto qualitativo observado é que as oscilações de potencial estão em fase com as variações na concentração de CO e CO₂, o que corrobora com o processo cíclico de adsorção-oxidação de CO.

Partindo do pressuposto que o mecanismo oscilatório da eletro-oxidação de misturas de H₂/CO está diretamente relacionado às oscilações durante a eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas (metanol, por exemplo), uma vez que também envolvem a formação de CO como intermediário de reação, obteve-se oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de metanol sobre Pt *black* em DMFC, resultado até o momento não descrito na literatura.

O ponto chave dos resultados obtidos é que a emergência de instabilidades não é exceção e não está restrito a estudos fundamentais. Pelo contrário, são frequentes em sistemas práticos e seu entendimento é fundamental para a aplicabilidade de tal dispositivo.

REFERÊNCIAS

- [1] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. 2^a ed. Chichester: John Wiley, 2003. 418 p.
- [2] LIU, Z.; MA, L.; ZHANG, J.; HONGSIRIKARN, K.; GOODWIN JR., J. G. Pt alloy electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells: a review. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 55, p. 255-288, 2013.
- [3] HOLEWINSKI, A.; IDROBO, J.; LINIC, S. High-performance Ag-Co alloy catalysts for electrochemical oxygen reduction. **Nature Chemistry**, v. 6, p. 828-834, 2014.
- [4] KREWER, U.; VIDA KOVIC-KOCH, T.; RIHKO-STRUCKMANN, L. Electrochemical oxidation of carbon-containing fuels and their dynamics in low-temperature fuel cells. **ChemPhysChem**, v. 12, p. 2518-2544, 2011.
- [5] ZAMEL, N.; LI, X. Effective transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells - with a focus on the gas diffusion layer. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 39, n. 1, p. 111-146, 2013.
- [6] RESHETENKO, V. T.; BETHUNE, K.; ROCHELEAU, R. Spatial proton exchange membrane fuel cell performance under carbon monoxide poisoning at a low concentration using a segmented cell system. **Journal of Power Sources**, v. 218, p. 412-423, 2012.
- [7] NOPONEN, M.; IHONEN, J.; LUNDBLAD, A.; LINDBERGH, G. Current distribution measurements in a PEFC with net flow geometry. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 255-262, 2004.
- [8] NIKKUNI, F. R.; VION-DURY, B.; DUBAU, L.; MAILLARD, F.; TICIANELLI, E. A.; CHATENET, M. The role of water in the degradation of Pt₃Co/C nanoparticles: an identical location transmission electron microscopy study in polymer electrolyte Environment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156, p. 301-306, 2014.
- [9] MEKHILEFA, S.; SAIDURB, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 981-989, 2012.
- [10] PAGANIN, V. A.; SITTA, E.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Methanol crossover effect on the cathode potential of a direct PEM fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 1239-1243, 2005.
- [11] TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
- [12] ZHANG, J.; FEHRIBACH, J. D.; DATTA, R. Mechanistic and bifurcation analysis of anode potential oscillations in PEMFCs with CO in anode feed. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 5, p. A689-A697, 2004.

- [13] MOTA, A.; EISWIRTH, M.; GONZALEZ, E. R. Enhanced efficiency of CO-containing hydrogen electrooxidation with autonomous oscillations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 12495-12501, 2013.
- [14] KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, E. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009.
- [15] VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.
- [16] LOPES, P. P. **Aproveitamento de etanol em células a combustível: eletrocatalise da reação de oxidação direta e da oxidação do hidrogênio contaminado por CO obtido por sua reforma**. 2013. 150 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [17] PEREIRA, L. G. S. **Avaliação do mecanismo de oxidação de hidrogênio contaminado por monóxido de carbono em células PEMFC contendo catalisadores anódicos baseados em Pt-M/C (M=Ru, Mo, Fe e W)**. 2009. 100 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [18] RALPH, T. R.; HOGARTH, M. P. Catalysis for low temperature fuel cells part ii: the anode challenges. **Platinum Metals Review**, v. 46, n. 3, p. 117-135, 2002.
- [19] 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. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 6, p. A748-A753, 2002.
- [20] IGARASHI, H.; FUJINO, T.; WATANABE, M. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 391, n. 1-2, p. 119-123, 1995.
- [21] LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A. The CO tolerance pathways on the Pt-Ru electrocatalytic system. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 644, p. 110-116, 2010.
- [22] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part III: enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 60, p. 275-283, 1975.
- [23] CAMARA, G. A.; GIZ, M. J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Correlations of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 537, p. 21-29, 2002.

- [24] SUO, Y.; ZHUANG, L.; LU, J. First-principles considerations in the design of Pd-alloy catalysts for oxygen reduction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 2862-2864, 2007.
- [25] REGO, R.; OLIVEIRA, M. C.; ALCAIDE, F.; ÁLVAREZ, G. Development of a carbon paper-supported Pd catalyst for PEMFC application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 7192-7199, 2012.
- [26] ANTOLINI, R.; ZIGNANI, S. C.; SANTOS, S. F.; GONZALEZ, E. R. Palladium-based electrodes: a way to reduce platinum content in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 2299-2305, 2011.
- [27] GARCIA, A. C.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4309-4315, 2008.
- [28] SHAO, M. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 2433-2444, 2011.
- [29] PAPAGEORGIOPOULOS, D. C.; KEIJZER, M.; VELDHUIS, J. B. J.; DE BRUIJN, F. A. CO Tolerance of Pd-rich platinum palladium carbon-supported electrocatalysts - proton exchange membrane fuel cell applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 11, p. A1400-A1404, 2002.
- [30] ZHANG, J.; DATTA, R. Sustained potential oscillations in proton exchange membrane fuel cells with PtRu as anode catalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 11, p. A1423-A1431, 2002.
- [31] HANKE-RAUSCHENBACH, R.; KIRSCH, S.; KELLING, R.; WEINZIERL, C.; SUNDMACHER, K. Oscillations and pattern formation in a PEM fuel cell with Pt/Ru anode exposed to H₂/CO mixtures. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 11, p. B1521-B1528, 2010.
- [32] MOTA, A.; LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Complex oscillatory response of a PEM fuel cell fed with H₂/CO and oxygen. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 9, p. B1301-B1304, 2010.
- [33] MOTA, A.; GONZALEZ, E. R.; EISWIRTH, M. Kinetic insights over a PEMFC operating on stationary and oscillatory states. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 13773-13782, 2011.
- [34] LU, H.; RIIKO-STRUCKMANN, L.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; SUNDMACHER, K. Improved electrochemical CO removal via potential oscillations in serially connected PEM fuel cells with PtRu anodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1184-1191, 2009.
- [35] LOPES, P. P.; BATISTA, B. C.; SAGLIETTI, G. A.; VARELA, H.; TICIANELLI, E. A. Real-time determination of CO₂ production and estimation of adsorbate coverage on a proton exchange membrane fuel cell under oscillatory operation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, p. 1851-1859, 2013.

- [36] LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; VARELA, H. Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd-Pt/C anode. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 84-89, 2011.
- [37] KOPER, M. T. M. Oscillations and complex dynamical bifurcations in Electrochemical Systems. IN: PRIGOGINE, I.; RICE, S. A. (Ed.). **Advances in chemical physics**. New York: John Wiley, 1996. v. 92, p. 161-298.
- [38] KRISCHER, K. Principles of spatial and temporal pattern formation in electrochemical systems. IN: CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J.; WHITE R. E. (Ed.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Springer US, 1999. v. 32, p. 1-142.
- [39] HUDSON, J. L.; TSOTSIS, T. T. Electrochemical Reaction Dynamics: a review. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 10, p. 1493-1572. 1994.
- [40] KRISCHER, K.; VARELA, H. Oscillations and other dynamic instabilities, IN: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, applications**. Chichester: John Wiley and Sons, 2003. v. 2, p. 679-701.
- [41] HANKE-RAUSCHENBACH, R.; MANGOLD, M.; SUNDMACHER, K. Nonlinear dynamics of fuel cells: a review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 27, p. 23-52, 2011.
- [42] STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; KOPER, M. T. M. Mechanistic classification of electrochemical oscillators - an operational experimental strategy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 478, p. 50-66, 1999.
- [43] VARELA, H.; KRISCHER, K. Nonlinear phenomena during electrochemical oxidation of hydrogen on platinum electrodes. **Catalysis Today**, v. 70, p. 411-425, 2001.
- [44] SITTA, E. F. **Efeito de cátions alcalinos e cinética complexa durante a eletro-oxidação de etileno glicol**. 2012. 134 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- [45] BATISTA, B. C. **Efeito de envenenamento superficial na dinâmica de osciladores eletroquímicos: experimentos, modelagem e simulações**. 2013. 87 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [46] SIEGMEIER, J.; BABA, N.; KRISCHER, K. Bistability and oscillations during electrooxidation of H₂-CO mixtures on Pt: modeling and bifurcation analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 13481-13489, 2007.
- [47] RAMIREZ-ALVAREZ, E.; RICO-MARTINEZ, R.; KRISCHER, K. Self-organized reactivity patterns during the oxidation of H₂-CO mixtures on a rotating Pt ring-electrode. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 894-898, 2013.

[48] KADYK, T., KIRSCH, S., HANKE-RAUSCHENBACH, R., SUNDMACHER, K. Autonomous potential oscillations at the Pt anode of a polymer electrolyte membrane fuel cell under CO poisoning. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 10593-10602, 2011.

[49] SUNDMACHER, K., SCHULTZ, T., ZHOU, S., SCOTT, K., GINKEL, M., GILLES, E. D. Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 333-341, 2001.

[50] KREWER, U., KAMAT, A., SUNDMACHER, K. Understanding the dynamic behaviour of direct methanol fuel cells: response to step changes in cell current. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 609, p. 105-119, 2007.

[51] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.

[52] CHEN, Y. X.; MIKI, A.; YE, S.; SAKAI, H.; OSAWA, M. Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 3680-3681, 2003.

[53] HOUSMANS, T. H. M.; WONDERS, A. H.; KOPER, M. T. M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: an on-line electrochemical mass spectrometry Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 10021-10031, 2006.

[54] SAMJESKE, G.; MIKI, A.; YE, S.; YAMAKATA, A.; MUKOUYAMA, Y.; OKAMOTO, H.; OSAWA, M. Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: A time-resolved surface-enhanced infrared study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 23509-23516, 2005.

[55] CUESTA, A.; CABELLO, G.; OSAWA, M.; GUTIERREZ, C. Mechanism of the electrocatalytic oxidation of formic acid on metals. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 728-738, 2012.

[56] CUESTA, A.; CABELLO, G.; GUTIERREZ, C.; OSAWA, M. Adsorbed formate: the key intermediate in the oxidation of formic acid on platinum electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 20091-20095, 2011.

[57] GOJKOVIĆ, S. LJ., VIDAKOVIĆ, T. R., ĐUROVIĆ, D. R. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 24, p. 3607-3614, 2003.

[58] BUCK, R. P.; GRIFFITH, L. R. Voltammetric and chronopotentiometric study of the anodic oxidation of methanol, formaldehyde, and formic acid. **Journal of Electrochemical Society**, v. 109, p. 1005-1013, 1962.

[59] KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Potential oscillations during methanol oxidation at Pt-electrodes Part 1: Experimental conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 399, p. 7-12, 1995.

- [60] LEE, J.; EICKES, C.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Electrochemical oscillations in the methanol oxidation on Pt. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2297-2301, 2002.
- [61] BOSCHETO, E.; BATISTA, B. C.; LIMA, R. B.; VARELA, H. A surface-enhanced infrared absorption spectroscopic (SEIRAS) study of the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 642, n. 1, p. 17-21, 2010.
- [62] NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO₂ production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 13, p. 8294–8298, 2012.
- [63] NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Influence of anion adsorption on the parallel reaction pathways in the oscillatory electro-oxidation of methanol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 29, p. 15098-15105, 2013.
- [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 9702816-9, 02 set. 1997.
- [65] SURYANARAYANA, C.; GRANT NORTON, M. **X-ray diffraction: a practical approach**. New York: Plenum Press, 1998. 273 p.
- [66] RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, p. 537-541, 2005.
- [67] O'GRADY, W. E.; HAGANS, P. L.; PANDYA, K. I.; MARICLE, D. L. Structure of Pt/Ru catalysts using X-ray absorption near edge structure studies. **Langmuir**, v. 17, p. 3047-3050, 2001.
- [68] PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 297-304, 1996.
- [69] NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; LOGADOTTIR, A.; KITCHIN, J. R.; CHEN, J. G.; PANDELOV, S.; STIMMING, U. Trends in the exchange current for hydrogen evolution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 3, p. J23-J26, 2005.
- [70] TIAN, M.; CONWAY, B. E. Phenomenology of oscillatory electro-oxidation of formic acid at Pd: role of surface oxide films studied by voltammetry, impedance spectroscopy and nanogravimetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p. 176-189, 2005.
- [71] MOTA-LIMA, A.; GONZALEZ, E. R.; EISWIRTH, M. Complex electrooxidation of formic acid on palladium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 7, p. 1208-1217, 2014.

[72] DELMONDE, M. V. F.; NASCIMENTO, M. A.; NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Production of volatile species during the oscillatory electro-oxidation of small organic molecules. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 17699-17709, 2014.

[73] PFEIFFER VACUUM GMBH. **Mass spectrometer**: catálogo. Asslar; Alemanha, 2005. 115 p. Disponível em: < <http://www.istcgroup.com/pdf/Mass%20Spectrometer%20Catalog%202005%20-%202007.pdf> >. Acesso em: 18 nov. 2014.