THAYANE CARPANEDO DE MORAIS NEPEL

**Efeitos da Temperatura e da Concentração de CO e CO₂
sobre a Eletrocatalise da Oxidação de Hidrogênio em
Eletrodos à base de Pt e Mo**

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

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

São Carlos

2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Nepel, Thayane Carpanedo de Moraes

Efeitos da temperatura e da concentração de CO e CO₂ sobre a eletrocatalise da oxidação de hidrogênio em eletrodos à base de Pt e Mo. / Thayane Carpanedo de Moraes Nepel. -- São Carlos, IQSC, 2012.
76 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos /
Universidade de São Paulo, 2012.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

1. Eletrocatalise. 2. Oxidação de hidrogênio. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

“Trabalha como se tudo dependesse de ti e confia como se tudo dependesse de Deus”

(Santo Inácio de Loyola)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela conclusão de mais uma etapa na minha formação profissional e pessoal, por me guiar e amparar diante das adversidades do caminho.

À minha família, principalmente à minha mãe e minha avó pelo amor, carinho e atenção, sempre presentes com palavras de apoio e incentivo.

Ao meu namorado Cassiano, pelo amor, paciência, compreensão e dedicação.

À minha nova família em Campinas, pelo carinho, pelo apoio e pelos momentos de descontração.

Ao Professor Edson Antonio Ticianelli pela atenção, orientação, pelo conhecimento transmitido e pelo exemplo de profissionalismo e vida.

Ao Valdecir Antonio Paganin pela atenção, compreensão, por todas as sugestões e pelos conselhos profissionais.

Aos professores do grupo de eletroquímica pela contribuição no meu crescimento profissional.

Aos companheiros do Laboratório de Eletroquímica pelo companheirismo, amizade e sugestões que muito enriqueceram este trabalho.

Aos amigos de Viçosa, que não citarei o nome para não esquecer nenhum, pela companhia e amizade.

Ao Instituto de Química de São Carlos – USP pela infra-estrutura de pesquisa e ensino.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pela oportunidade de aprendizado e disponibilidade para a pesquisa e estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa.

RESUMO

Um dos grandes desafios a ser vencido para a utilização em larga escala das células a combustível de eletrólito polimérico alimentada com H_2 obtido por reforma é a contaminação da superfície do eletrocatalisador de Pt, usualmente utilizado no ânodo, pelos gases CO e CO_2 presentes no combustível. Neste trabalho é apresentado o estudo dos mecanismos de tolerância de materiais formados por Pt e Mo (Pt/C, Pt_3Mo_2/C e Pt_1Mo_1/C) aos contaminadores CO e CO_2 e a influência da temperatura nesses processos. Os estudos foram realizados por meio de curvas de polarização com medidas de espectrometria de massas (EM) *on line*, experimentos de EM em circuito aberto e voltametria linear de remoção de CO adsorvido no catalisador em diferentes temperaturas. Para os catalisadores Pt/C e Pt_3Mo_2/C os resultados mostraram um aumento em 10 vezes na tolerância ao CO quando a temperatura de operação da célula é elevada em $20^\circ C$ (de $85^\circ C$ a $105^\circ C$) e uma tolerância significativamente superior do Pt_3Mo_2/C em relação à Pt/C. A ocorrência do mecanismo bifuncional, do mecanismo Eley-Rideal e da reação de Troca Gás-Água (do inglês *Water Gas Shift* – WGS) foi confirmada apenas para PtMo/C; porém, a diminuição do sobrepotencial de oxidação do CO com o aumento da temperatura foi notada para ambos os catalisadores. A reação de WGS é acelerada com a elevação da temperatura, confirmando que a cinética é a determinante da reação. Também foi realizada a quantificação do cruzamento do O_2 do cátodo para o ânodo, sua participação na eliminação do CO e a influência da temperatura nesse processo. Observou-se que a oxidação parcial do CO pelo O_2 efetivamente ocorre, aumenta com a temperatura, porém pouco contribui no processo global de tolerância dos catalisadores Pt/C e PtMo/C. Em relação ao contaminante CO_2 , confirmou-se a ocorrência da reação RWGS (WGS reversa) para ambos os catalisadores, assim como a reação RWGS eletroquímica. Em termos de desempenho de célula, excelentes resultados foram obtidos com a mesma operando a $105^\circ C$ – para Pt_3Mo_2/C e utilizando uma mistura de $H_2/CO(75\text{ ppm})/CO_2(25\%)$, observando-se sobrepotencial anódico de apenas 40 mV em relação ao hidrogênio puro em densidade de corrente de 1 A cm^{-2} .

ABSTRACT

One of the biggest challenges to be overcome for the widespread use of polymer electrolyte fuel cells fueled with H_2 obtained by reform is the surface contamination of the Pt electrocatalyst, usually used in the anode, by CO and CO_2 present in the fuel stream. This work presents a study of the tolerance mechanisms of CO and CO_2 contaminants on electrode materials formed by Pt and Mo (Pt/C, Pt_3Mo_2 /C, and Pt_1Mo_1 /C) and the influence of temperature on these processes. The studies were performed using polarization curves with on line mass spectrometry measurements (MS), MS experiments at open circuit, and linear sweep CO stripping at different temperatures. For Pt/C and Pt_3Mo_2 /C catalysts, results showed a 10 fold increase in the CO tolerance when the fuel cell operating temperature is raised by 20 °C (85 °C to 105°C) and a significantly higher tolerance of Pt_3Mo_2 /C compared to Pt/C. The occurrence of the so called bifunctional mechanism, Eley-Rideal mechanism and the Water Gas Shift (WGS) reaction was confirmed only for PtMo/C, but the decrease in the CO oxidation overpotential with the increase of temperature was noted for both catalysts. Also a quantification of O_2 crossover from the cathode to the anode was carried out, together with an evaluation of its participation in the elimination of CO and the characterization of influence of temperature in this process. It was observed that the partial oxidation of CO by O_2 does occur, increases with temperature, but it has little effect in the overall tolerance of Pt/C and PtMo/C catalysts. The WGS reaction is accelerated by increasing the temperature, confirming that the kinetics of the reaction is rate determinant. Regarding CO_2 contaminant, the occurrence of the RWGS reaction (reverse WGS) and the electrochemical RWGS were confirmed for both catalysts. In terms of cell performance, excellent results were obtained with the cell operating at 105°C for Pt_3Mo_2 /C and using a mixture of H_2 /CO (75 ppm)/ CO_2 (25%), observing an anodic overpotential of only 40 mV compared to pure hydrogen was observed at a current density of 1 A cm⁻².

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Desenho esquemático da estação de teste. Os símbolos representam respectivamente: EM = espectrômetro de massas, U = umidificadores, C = condensadores de água, CT = controladores de temperatura, F = fluxímetros, CF = controladores de Fluxo, RP = reguladores de pressão e V = voltímetro. As linhas em vermelho expressam corrente elétrica; as azuis, gases de alimentação; as verdes, os gases após reagirem na célula combustível.....	28
Figura 2 -Curva de calibração analítica da produção de CO ₂ relativa ao resultado a 85 °C apresentado na Figura 9	30
Figura 3 -Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt ₃ Mo ₂ /C, Pt ₁ Mo ₁ /C e Pt/C.....	35
Figura 4 -Micrografias obtidas por TEM para o catalisador Pt ₃ Mo ₂	36
Figura 5 - Micrografias obtidas por TEM para o catalisador Pt ₁ Mo ₁	36
Figura 6 - Espectro de XANES da borda L ₃ da platina para: Pt/C e Pt ₃ Mo ₂ /C em H ₂ SO ₄ 0,5molL ⁻¹ . E = 200 mV vs. ERH.	37
Figura 7 - Voltamograma cíclico do nanocatalisador Pt ₃ Mo ₂ /C em célula unitária. Membrana de Nafion [®] 115; T _{cell} = 25±2 °C, v = 20 mV/s.....	38
Figura 8 - Curva de polarização em estado estacionário de PEMFC. Pt/C como catalisador no ânodo e cátodo. Membrana de Nafion [®] 115; T _{cell} = 85 e 105 °C. Símbolo fechado sistema alimentado com H ₂ puro e símbolos abertos sistema alimentado com H ₂ /CO (100ppm).....	39
Figura 9 -(a) Produção de CO ₂ vs. sobrepotencial de célula obtido por EMS e (b) densidade de corrente vs.sobrepotencial de célula plotado para célula unitária em diversas temperaturas. Pt/C como catalisador anódico e catódico. O sobrepotencial é $\eta_{H_2/CO} = E_{H_2} - E_{H_2/CO}$, onde E _{H2} e E _{H2/CO} são, respectivamente, o potencial da célula na ausência e presença de CO.	40
Figura 10 - Ampliação Figura 9(a)	41
Figura 11 - <i>Stripping</i> de CO com detecção da produção de CO ₂ por EM em diversas temperaturas. A adsorção de CO em 50 mV (vs. RHE); Membrana de Nafion [®] 115;v = 2 mV s ⁻¹	42
Figura 12 - Densidade de corrente vs. sobrepotencial. Temperatura de operação 105 °C e resutado padrão de PEMFC com Pt/C a 85 °C. O sobrepotencial foi calculado como $\eta_{H_2/CO} = E_{H_2} - E_{H_2/CO}$, onde E _{H2} e E _{H2/CO} são, respectivamente, o potencial da célula na ausência e presença de CO.....	43
Figura 13 - Curva de polarização em estado estacionário de PEMFC. Ânodos de Pt/C, Pt ₁ Mo ₁ /C e Pt ₃ Mo ₂ /C e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion [®] 115; T _{cell} = 85 °C. Símbolo fechado sistema alimentado com H ₂ puro e símbolos abertos sistema alimentado com H ₂ /CO (100 ppm).	44

Figura 14 - Curva de polarização em estado estacionário de PEMFC. Ânodos de Pt ₃ Mo ₂ /C e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion [®] 115; T _{cell} = 70, 85, 95 e 105 °C. Símbolo fechado sistema alimentado com H ₂ puro e símbolos abertos sistema alimentado com H ₂ /CO (100 ppm).....	45
Figura 15 - (a) densidade de corrente vs.sobrepotencial de célula plotado para célula unitária em diversas temperaturas e (b) Produção de CO ₂ vs. sobrepotencial de célula obtido por EM. Pt ₃ Mo ₂ /C como catalisador anódico e Pt/C catódico. O sobrepotencial é $\eta_{H_2/CO} = E_{H_2} - E_{H_2/CO}$, onde E _{H₂} e E _{H₂/CO} são, respectivamente, o potencial da célula na ausência e presença de CO.	46
Figura 16 - Produção de CO ₂ vs. sobrepotencial de célula. Ânodos de Pt/C e Pt ₃ Mo ₂ /C e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion [®] 115; T _{cell} = 85 e 105 °C.	47
Figura 17 - <i>Stripping</i> de CO em diversas temperaturas. A adsorção de CO em 50 mV (vs. RHE); Membrana de Nafion [®] 115; v = 2 mV s ⁻¹	48
Figura 18 – a) Sobrepotencial vs. densidade de corrente e b) Potencial de Célula vs. densidade de corrente . Ânodos de Pt/C e Pt ₃ Mo ₂ /C e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion [®] 115; T _{cell} = 85 e 105 °C.	49
Figura 19 - Detecção de Produção de CO ₂ vs. sobrepotencial de célula. Ânodos de Pt ₃ Mo ₂ /C e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion [®] 115; T _{cell} = 105 °C.	50
Figura 20 - Potencial de célula vs. densidade de potência. Célula unitária operando a 105 °C e catalisadores anódicos Pt/C e Pt ₃ Mo ₂ /C.	51
Figura 21 - Detecção de cruzamento de O ₂ . Membrana de Nafion [®] 115; T _{cell} = 85 e 105 °C	52
Figura 22 - Experimentos de avaliação de POx e WGS em Pt/C (a) e Pt ₃ Mo ₂ /C (b).	53
Figura 23 - Quantificação de POx e WGS em eletrodos de Pt/C e Pt ₃ Mo ₂ /C nas temperaturas de 85 °C e 105 °C.	54
Figura 24 - Curva de polarização em estado estacionário de PEMFC. Ânodo e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion [®] 115; T _{cell} = 85 e 105 °C, respectivamente nas colorações vermelho e verde.	56
Figura 25 - <i>Stripping</i> de CO ₂ . A adsorção de CO ₂ foi realizada a circuito aberto e em 50 mV (vs. RHE); Membrana de Nafion [®] 115; T = 25±2°C; v = 2 mV s ⁻¹	57
Figura 26 - Curva de polarização em estado estacionário de PEMFC. Ânodo de Pt/C e Pt ₃ Mo ₂ /C e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion [®] 115; T _{cell} = 85 e 105 °C, respectivamente nas colorações vermelho e verde.	59
Figura 27 -Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt ₃ Mo ₂ /C sintetizado e após medidas a 105 °C.	60
Figura 28 - Micrografias obtidas por TEM para o catalisador Pt ₃ Mo ₂ submetido a medidas a 105 °C.	61

Figura 29 - Espectro de XANES da borda L_3 da platina para: Pt/C e Pt_3Mo_2/C em H_2SO_4 0,5 molL ⁻¹ . $E = 200$ mV vs. ERH.	62
Figura 30 - Voltamograma cíclico do ânodo constituído de Pt_3Mo_2/C . Membrana de Nafion [®] 115; $T_{cell} = 25 \pm 2$ °C; $v = 20$ mV.s ⁻¹	63
Figura 31 - Voltamograma cíclico do cátodo constituído de Pt/C, cujo ânodo é Pt_3Mo_2/C . Membrana de Nafion [®] 115; $T_{cell} = 25 \pm 2$ °C; $v = 20$ mV.s ⁻¹	63
Figura 32 -a) Sobrepotencial e b) Potencial de célula vs. densidade de corrente a 105 °C em diferentes situações.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de células a combustível.....	11
Tabela 2 – Composição, tamanho médio de cristalito, tamanho médio de partícula e parâmetro de rede dos catalisadores PtMo/C sintetizados.....	34
Tabela 3 – Composição, tamanho médio de cristalito, tamanho médio de partícula e parâmetro de rede do catalisador PtMo submetido a diferentes condições.....	60

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons	12
1.2 A problemática dos Contaminadores CO e CO₂ na PEMFC	13
1.3 Cruzamento de O₂ na PEMFC	19
1.4 Efeito da Temperatura de Operação da PEMFC	20
2 OBJETIVOS	22
3 EXPERIMENTAL	23
3.1 Síntese dos Electrocatalisadores	23
3.2 Caracterização Físico-Química do Electrocatalisadores	23
3.2.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	24
3.2.2 Difração de Raios X (DRX)	24
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	25
3.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	25
3.3 Preparação de eletrodos de difusão de gás (EDGs)	26
3.4 Preparação do Conjunto Membrana-Eletrodo (MEA)	27
3.5 Estudos eletroquímicos em células a combustível unitárias	28
3.5.1 Estudos eletroquímicos por curvas de polarização de estado estacionário	31
3.5.2 Avaliação do Cruzamento do Oxigênio	32
3.5.3 Estudos Eletroquímicos por Voltametria Cíclica e Voltametria de Varredura Linear de Remoção de CO (<i>stripping</i> de CO)	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Propriedades físico-químicas dos electrocatalisadores PtMo/C sintetizados	34
4.2 Efeito da temperatura sobre o desempenho da célula e a tolerância ao CO	38
4.2.1 Ânodo de Pt/C	39
4.2.2 Ânodos de PtMo/C	43
4.3 Produção de CO₂ a circuito aberto	51
4.3.1 Medidas de cruzamento de Oxigênio	51
4.3.2 A oxidação do Monóxido de Carbono	52
4.4 Tolerância ao CO₂: efeito da temperatura sobre o desempenho da célula	55
4.5 Avaliação da estabilidade do catalisador Pt₃Mo₂/C ao longo das medidas	59
4.6 Mecanismo e Reações	65
5 CONCLUSÃO	68
6 REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente, os efeitos climáticos devidos ao aquecimento global, o excesso de poluição nos grandes centros urbanos e a alta dependência da sociedade moderna às fontes de combustíveis fósseis têm levado cientistas do mundo todo a procurarem por fontes de energia limpa que utilizem combustíveis renováveis.¹ Neste cenário, as células a combustíveis têm ganhado bastante destaque pela sua elevada eficiência na conversão de energia química em elétrica. Além da eficiência, as células a combustível apresentam outras vantagens quando comparadas a outros tipos de dispositivos produtores de energia, como a diminuição da poluição sonora e ambiental, uma vez que não emitem gases poluentes como SO_x, NO_x, CO₂, CO, entre outros.^{2,3}

As células a combustível podem ser classificadas por diversos critérios que variam de acordo com a estrutura e condições de operação, como o tipo de eletrólito, combustível e temperatura de operação. O mais comum é a classificação baseada na natureza do eletrólito e, desta forma, temos cinco principais tipos de células, conforme ilustrado na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Tipos de células a combustível

Tipo de célula	Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Densidade de potência(mW/cm⁻²)
Ácido fosfórico(PAFC)	H ₃ PO ₄ (90-100%)	160-220	200
Alcalina(AFC)	KOH(30-50%)	60-90	100-200
Eletrólito Polimérico(PEMFC)	Membrana de Nafion [®]	60-120	350
Óxido Sólido(SOFC)	ZrO ₂	800-1000	100
Carbonato Fundido(MCFC)	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	600-800	240

Dentre os diversos tipos destacam-se atualmente as células que utilizam eletrólito de troca protônica (PEMFC, do inglês, *Próton Exchange Membrane Fuel Cell*), por apresentarem elevada eficiência de conversão de energia em condições operacionais, baixo custo e elevada densidade de potência.^{2,4} Neste trabalho os estudos serão realizados nesse tipo de célula, que será detalhado a seguir.

1.1 Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons

A PEMFC foi desenvolvida inicialmente pela General Electric por volta de 1960 para aplicações espaciais. Atualmente, pode ser aplicada tanto em dispositivos móveis e portáteis como em plantas estacionárias, apresentando vantagens em termos de densidade de potência e eficiência^{2,5}. Outra vantagem da PEMFC é a ausência de líquidos livres e corrosivos, o que aumenta sua segurança e a durabilidade dos materiais.

A célula a combustível de membrana trocadora de prótons consiste de dois eletrodos porosos ligados, um de cada lado, a uma membrana de um polímero condutor de prótons, o eletrólito polimérico sólido. Na outra face os eletrodos porosos estão em contato com placas de grafite que contém canais através dos quais um combustível é distribuído ao ânodo e o gás oxidante é distribuído ao cátodo. O contato elétrico é feito através destas placas de grafite.⁵

O conjunto membrana-eletrodo (MEA, do inglês, *Membrane Electrode Assemble*) é o centro eletroquímico do sistema. Os eletrodos são porosos e de elevada área superficial, sendo chamados de eletrodos de difusão de gás (EDGs). Normalmente são constituídos de duas camadas porosas, conhecidas como camada difusora e camada catalisadora. A camada difusora cumpre as funções básicas de distribuir o reagente, facilitar a remoção dos produtos e conectar eletricamente a camada catalítica ao circuito elétrico externo. Na maioria dos casos a camada difusora atua como suporte mecânico do eletrodo e a camada catalisadora cumpre a função de promover a reação eletroquímica.⁵

Como combustíveis, é destacado o uso do H_2 e alcoóis leves com o metanol e etanol.^{4,6,7} Outras pesquisas apontam ainda a possibilidade de utilizar etilenoglicol e glicerol.^{8,9} Dentre os principais combustíveis, o H_2 apresenta maior densidade de potência e menor polarização anódica frente aos alcoóis leves.^{4,6,7} O uso do metanol, por exemplo, pode eliminar o sistema de reforma para obtenção do H_2 ; porém, requer 10 vezes mais platina como catalisador da oxidação do combustível quando comparado à utilização do gás de reforma, elevando o custo de produção da PEMFC¹⁰. Neste trabalho o combustível utilizado será o H_2 . Assim, na sequência serão apresentadas somente informações abrangendo PEMFC alimentadas com H_2 .

A platina é atualmente o catalisador mais utilizado tanto na redução do oxigênio, quanto na oxidação do hidrogênio, tendo sua atividade amplamente descrita na literatura.^{11,12,13} A platina tem ainda a vantagem de ser estável no ambiente ácido do MEA. O mecanismo de eletro-oxidação do hidrogênio em platina em eletrólito ácido se procede com a

adsorção dissociativa do hidrogênio molecular, seguida da transferência de elétrons, conforme ilustrado nas equações seguintes:¹¹

Na sequência, os prótons formados no ânodo são transportados ao cátodo por meio do eletrólito polimérico (Nafion[®]), onde reagem formando o produto da reação global da célula a combustível: água (equação 3).

Como a temperatura normal de operação é da ordem de 85 °C, a água é produzida na forma líquida. A formação de água como produto de uma célula que opera com H₂/O₂ ou H₂/ar é um forte atrativo para a utilização desse tipo de tecnologia, pois o produto não causa impacto ambiental. Em contrapartida, a célula que opera à base de eletrólito polimérico apresenta algumas desvantagens quando comparadas àquelas que operam em temperaturas mais elevadas. Dentre elas, destaca-se a contaminação do catalisador anódico pelos gases contaminadores (CO, H₂S, NH₃, hidrocarbonetos e compostos orgânicos com enxofre) presentes no hidrogênio obtido por reforma, podendo causar danos permanentes ao MEA.¹⁴

1.2 A problemática dos Contaminadores CO e CO₂ na PEMFC

O gás hidrogênio pode ser produzido por diversos processos, dentre os quais se destaca a reforma de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (GN, GLP) ou alcoóis leves como o etanol e o metanol. Os principais processos de reforma são a reforma a vapor, a oxidação parcial e o processo autotérmico, sendo que o último é uma combinação dos processos anteriores.¹⁵ Esses processos fornecem um gás rico em hidrogênio (H₂, 40-70 %), contendo também dióxido de carbono (CO₂, 15-25 %), monóxido de carbono (CO, 1-2 %) e pequenas quantidades de gases inertes, como nitrogênio e vapor de água. Processos complementares como o reator de Troca Gás-Água (do inglês *Water Gas Shift* – WGS) associado a um reator de oxidação preferencial de CO (*PROx*) permitem reduzir para 100 ppm ou menos os níveis de CO.^{11,16}

Todavia, as células a combustível tipo PEMFC utilizando como catalisador a Pt/C não tolera tais níveis de CO sob as condições padrão de operação das células (temperatura de operação de 85°C). Nessas condições, o CO constituinte do hidrogênio obtido por reforma liga-se fortemente aos sítios eletrocatalíticos da Pt na camada catalítica anódica. O CO adsorvido impede a adsorção dissociativa do hidrogênio (equação 1), diminuindo dramaticamente o potencial da célula, uma vez que para sustentar a velocidade de eletro-oxidação do hidrogênio é necessário um potencial anódico muito maior.¹¹ Desse modo, as correntes de oxidação de hidrogênio só ocorrem nas vacâncias da monocamada de CO. Ralph e Hogarth (2002) relatam que com o aumento da concentração de CO de 10 para 100 ppm ocorre um queda progressiva no potencial da célula quando comparado ao H₂ puro, mesmo em correntes inferiores a 200 mA.cm⁻², tornando-se mais crítico em elevadas densidades de correntes.¹¹

A adsorção do CO em platina é feita por duas formas preferenciais, sendo o CO adsorvido na forma linear (equação 4), através de uma ligação σ e uma ligação π (π sendo uma ligação de retro-doação), e na forma *bridge* (equação 5), em que dois sítios de platina são necessários para adsorver uma molécula de CO.^{17,18} A forma predominante de adsorção na Pt depende da cobertura superficial total, sendo o CO linear a espécie dominante em altos recobrimentos de CO.¹⁸

Tendo em vista a problemática do envenenamento da platina por CO, um grande número de nanocatalisadores constituídos de Pt-Metal, tanto na forma de ligas metálicas ou óxidos suportados, tem sido desenvolvidos com o objetivo de minimizar esse envenenamento.^{12,13,19,20,21,22,23,24,25} Niedrach e Weinstock mostraram os primeiros efeitos dos óxidos de Mo e W na atividade catalítica da Pt na oxidação de H₂ com misturas de CO/H₂ em 1965. Santiago et al. (2003) reportam a tolerância do eletrocatalisadores PtMo/C preparados pelo método do ácido fórmico.²¹ O trabalho descreve uma perda de potencial de apenas 100mV em 1 Acm⁻² quando comparado com a mesma célula alimentada com H₂ puro. Neste trabalho são apresentadas também configurações de eletrodo contendo Mo/C e PtMo/C na camada difusora. Nesta configuração a camada difusora atua como um filtro de CO melhorando a *performance* eletrocatalítica em relação à configuração padrão.²¹

Pereira et al. (2009) relatam a atividade das ligas PtRu/C, PtFe/C, PtMo/C e PtW/C suportadas em carbono.²⁴ Neste, estudos eletroquímicos de polarização estacionária em uma célula unitária acoplada ao espectrômetro de massas apresentaram que a oxidação de CO e consequente produção de CO₂ inicia em sobrepotenciais inferiores em relação à platina pura, principalmente para PtMo/C e PtRu/C. No mesmo trabalho resultados de voltametria linear de remoção do CO, não mostraram a mesma antecipação no potencial de oxidação do CO em comparação aos experimentos de EM, indicando portanto, que o CO oxidado em potenciais anódicos inferiores não está adsorvido na superfície catalítica. Desta forma é discutida a possibilidade do mecanismo Eley-Rideal, além do Mecanismo Bifuncional - amplamente descrito na literatura para diversos materiais. Para estes catalisadores observou-se também a produção de CO₂, mesmo a circuito aberto, caracterizando a ocorrência da denominada Reação de WGS, do inglês, *Water Gas Shift*. Em relação ao nanocatalisador PtFe/C, experimentos de XANES indicaram uma modificação significativa na estrutura eletrônica da platina na liga PtFe/C, associando-se então a tolerância deste catalisador ao gás contaminador CO ao conhecido efeito eletrônico. Tal efeito também foi observado para PtMo/C, mas em menores proporções.

Assim, sintetizando os mecanismos de tolerância dos nanocatalisadores PtMo/C ao contaminador CO, temos o efeito eletrônico, o mecanismo bifuncional, o mecanismo Eley-Rideal e a reação de WGS, os quais serão detalhados na sequência. Outras formas de aumentar a tolerância ao CO relacionadas à presença de oxigênio no ânodo serão discutidas mais adiante.

I. MECANISMO BIFUNCIONAL:

Envolve a eliminação do CO adsorvido pela oxidação do contaminador a CO₂, que ocorre por uma reação do tipo Langmuir-Hinshelwood com espécies óxi-hidróxi formadas na superfície do eletrodo (equação 6,7 e 8).¹³ Para eletrocatalisadores de Pt-Mo a reação que forma as espécies oxigenadas acontece ao redor de 0,2 V vs. ERH, na temperatura ambiente, contrariamente ao caso da Pt pura, para a qual o potencial de formação de espécies oxigenadas situa-se acima de 0,8V vs. ERH a 25 °C.⁵

II. MECANISMO ELEY-RIDEAL:

Ao contrário do mecanismo Langmuir-Hinshelwood, onde os dois reagentes (CO e OH) são adsorvidos para reagirem, no mecanismo Eley-Rideal apenas uma espécie encontra-se adsorvida.²⁶ Este mecanismo sugere então que a molécula de CO em solução é oxidada pela água adsorvida na superfície catalítica conforme apresentado pela equação 9.²⁴

III. EFEITO ELETRÔNICO:

Decorre da alteração da interação do CO com a Platina devido à modificação da estrutura da banda 5d da Pt pela adição de outro metal na constituição do nanocatalisador. A interação do metal constituinte da liga com a Pt diminui a disponibilidade dos elétrons nos níveis mais energéticos da Pt, diminuindo a extensão da retrodoação de elétrons da Pt para o CO, o que diminui a força da ligação Pt-CO e, portanto, a energia de adsorção do CO. Isso implica em um menor recobrimento da superfície por CO e uma maior disponibilidade de sítios catalisadores para a reação de oxidação do H₂.¹³

IV. REAÇÃO DE WGS:

A Reação de WGS é uma reação química catalisada, na qual o CO reage com a água para formar CO₂ e H₂. É uma reação exotérmica, o que implica que a conversão do CO a CO₂ é favorecida a baixas temperaturas. Cabe ressaltar ainda, que a reação é controlada pela cinética, uma vez que precisa de catalisador para ocorrer.

Além da contaminação por CO, outra desvantagem decorrente do uso da platina é o seu custo elevado e sua baixa disponibilidade na crosta terrestre. Neste cenário, o Molibdênio, além de contribuir com os mecanismos de tolerância descritos acima, também é favorável em

termos econômicos, porque apresenta maior disponibilidade e menor custo. Além disso, dentre os catalisadores relatados na literatura, PtRu/C e PtMo/C destacam-se, sendo que alguns autores ressaltam a maior eficiência do PtMo/C.^{11,24} Por exemplo, Ralph e Hogarth (2002) reportam que uma liga Pt_{0,8}Mo_{0,2} suportada em carbono produz, em uma célula unitária tipo PEMFC operando a 85 °C, uma perda de somente 50 mV quando o combustível contém 100 ppm de CO.¹¹ Em contrapartida, uma liga Pt_{0,5}Ru_{0,5} suportada em carbono apresenta uma perda de 160 mV. As divergências na tolerância ao CO (PtMo mais tolerante que PtRu) são atribuídas à diferença no mecanismo pelo qual cada catalisador atua. O Ru possibilita a ativação da água em potenciais inferiores, e o Mo atua via *turn-over* das espécies de Mo (IV/VI) na superfície das partículas bimetálicas formando então espécies óxi-hidróxi.²⁵

Conforme discutido anteriormente, tem sido reconhecido por muitos anos o efeito de envenenamento da platina e Pt-M por CO, enquanto que o relato da influência do CO₂ como veneno para célula a combustível tipo PEMFC é mais recente.^{14,20,25,27,28,29,30,31,32,33} O CO₂ constitui 25 % da mistura obtida pelo processo de reforma e seu efeito de contaminação nas células tipo PEMFC é mais acentuada em altas densidades de corrente.^{11,14} Ao comparar o desempenho do MEA utilizando como catalisador anódico Pt na presença de 10 ppm CO e 25 % CO₂ é apresentado que o potencial de célula é muito menor com 10 ppm CO para uma dada condição de operação de célula unitária.¹¹

É relatado que o efeito da contaminação por CO₂ é resultado da combinação do efeito de diluição do combustível e da formação de CO pela reação reversa de WGS (RWGS).^{31,33} Estudos da adsorção de CO em sistemas aquosos utilizando voltametria cíclica em solução de H₂SO₄ mostraram a formação da espécie CO advinda da reação do CO₂ com o H₂ presente na superfície do eletrodo de Pt.²⁷ Ralph e Hogarth (2002) mostram que tanto a Platina pura quanto a liga eletrocatalítica Pt_{0,5}Ru_{0,5} formam uma espécie de CO adsorvido, descrita como 'Pt-CO'-similar em potenciais abaixo de + 0.4 V (vs. RHE). Nesta faixa de potencial há uma quantidade de Pt-H_{ads} disponível suficiente para promover a redução do CO₂.¹¹ Outros autores também mostraram a formação de uma espécie de CO por meio de experimentos de *stripping* de CO₂ e que o potencial de oxidação desta espécie difere ligeiramente do potencial de oxidação do CO. Por tal motivo, no presente trabalho essa espécie será denominada de CO-similar.^{25,31,32}

Tem sido calculado pela termodinâmica que a 80 °C para gás obtido por reforma contendo 25 % CO₂ em hidrogênio, 100 a 200 ppm CO podem ser gerados pela RWGS. A quantidade de CO-similar produzido é, no entanto, maior dependendo da concentração de

água.^{11,30} Gu et al. (2005) destacam que para fluidos reformados contendo água, hidrogênio e CO₂ a concentração de CO-similar produzida é próxima à concentração de CO obtida na saída de um reator de PROx operando em condições de pressão típica de PEMFC a 70°C.³¹

A literatura também relata a baixa tolerância dos catalisadores contendo Mo à presença de CO₂, conforme observado por Halph e Hogarth (2002).¹¹ Para uma célula PEMFC operando com combustível contendo além de H₂, 25% CO₂ e 40 ppm CO, a liga Pt_{0.5}Ru_{0.5} é mais tolerante que Pt_{0.75}Mo_{0.25}. Na densidade de corrente de 538 mA.cm⁻², a liga Pt_{0.5}Ru_{0.5} apresenta uma perda de potencial de célula de 100 mV enquanto Pt_{0.75}Mo_{0.25}, nas mesmas condições, apresenta uma perda de 215 mV comparado à *performance* com H₂ puro. Janssen (2004) também destaca o melhor desempenho do PtRu frente a Pt e PtMo, e ressalta que o efeito do contaminador no PtMo é maior que na Pt.³⁰

Halph e Hogarth (2002) destacam ainda que a menor tolerância do PtMo ao CO₂ é atribuída às reações reversas de WGS(eletroquímica e química) e que a maior tolerância do ânodo PtRu é provavelmente devido ao enfraquecimento na ligação Pt-CO-similar que se acredita ser a fonte da tolerância do PtRu abaixo de +0.2 V (vs. RHE).¹¹ No caso do PtMo, segundo Janssen et al. (2004), a perda de potencial induzida pelo CO₂ é superior à máxima concentração de CO que pode ser fornecida pela termodinâmica.³⁰ Nesta direção, Smolinka et al. (2005) mostraram a dependência da contaminação da superfície catalítica da platina em relação ao potencial, indicando que o mecanismo dominante é eletroquímico.³²

É importante ressaltar que abaixo de 250 °C a platina é conhecida por não ser um bom catalisador para RWGS, provavelmente devido à elevada energia de adsorção do CO.³¹ Isso corrobora com resultados apresentados por Russel et al. (2007), que descrevem a dependência da cobertura de CO-similar em relação ao potencial para os catalisadores Pt/C, PtRu/C e PtMo/C (maior cobertura obtida por exposição ao CO₂ foi na região de oxidação de H₂) indicando que H_{-ads} é um importante intermediário na reação.²⁵

De acordo com a literatura, então, além do efeito de diluição do combustível, a contaminação por CO₂ pode ocorrer por duas fontes, sendo ambas relacionadas à geração de CO-similar, o qual envenena os sítios catalíticos para a eletro-oxidação de hidrogênio. Conforme acima mencionado, as fontes de CO-similar são: a reação RWGS, equação (11), principalmente para catalisadores contendo Mo e Ru e a reação equivalente (12 e 13), atribuída não só aos catalisadores da reação química de shift, como também à platina.

1.3 Cruzamento de O₂ na PEMFC

O Eletrólito Polimérico comumente utilizado nas células tipo PEMFC é o Nafion[®], comercializado pela DuPont[®] desde os anos 70, uma membrana condutora de íons hidrogênio constituída de cadeias poliméricas cuja estrutura central é um flúor-carbono, similar ao Teflon, onde grupos sulfônicos ácidos estão ligados. As moléculas ácidas encontram-se fixas na rede polimérica, porém os prótons desses grupos estão livres para migrar através da membrana permitindo, assim, o transporte de prótons do ânodo ao cátodo.² No entanto, a membrana de Nafion[®] possibilita que outras moléculas como o oxigênio e alcoóis leves, como o etanol e o metanol, permeiem pela mesma.^{34,35} O fenômeno de cruzamento do O₂ presente no cátodo através da membrana até o ânodo é denominado *crossover*, sendo este um fenômeno bastante investigado em células do tipo PEMFC.^{24,29,31,36,37}

Muitos autores descrevem que, utilizando como combustível H₂ obtido por reforma, o oxigênio advindo do cruzamento reage com o CO tanto constituinte do gás de reforma como o CO produzido pela eletrorredução do CO₂, participando assim como agente de incremento da tolerância ao CO, conforme ilustrado na equação (14).³⁸

Gu et al. (2004) apresentam o cruzamento do O₂ e ressalta que esse fenômeno pode desfavorecer a reação RWGS.²⁹ Ioroi et al. (2003), em estudos de polarização anódica utilizando ânodos de Pt/MoOx/C e variando a velocidade do fluxo de combustível e a espessura da membrana de Nafion[®], reportam que parte do aumento da tolerância ao CO de ânodos Pt/MoOx/C é devida à difusão do O₂ através da membrana.¹⁹

Sapountzi et al. (2007) realizando estudos em célula unitária e utilizando cromatografia gasosa para analisar os produtos, mostram evidências de oxidação não faradáica devido à oxidação do CO pelo oxigênio que migra via cruzamento através da membrana de Nafion[®].³⁷ Outros autores ressaltam ainda o incremento da tolerância ao CO devido à adição de O₂ direto ao gás combustível no ânodo, técnica denominada de *air bleeding*.^{13,39,40} A injeção de pequenas quantidades de oxigênio com o fluxo do combustível foi estabelecido nos

anos 1980 em Los Alamos.⁴¹ Gottesfeld et al. (1988) observaram que o efeito de 100ppm de CO podia ser completamente eliminado injetando uma pequena quantidade de O₂(2%).⁴¹ No entanto, também ocorre a combustão com o H₂ pela presença da platina. A reação de combustão não só diminui a eficiência da célula como acelera a sinterização das partículas do catalisador, levando a uma piora na *performace* da célula com o tempo.⁴⁰

1.4 Efeito da Temperatura de Operação da PEMFC

Outro parâmetro importante no funcionamento da PEMFC é a temperatura de operação da célula, reportado por alguns autores como muito importante para o processo de tolerância ao CO.^{36,40,42,43,44} Lee et al. (1999) observaram um aumento no desempenho da célula com a elevação da temperatura utilizando como catalisadores Pt/C, PtRu/C e PtSn/C.⁴² Posteriormente, Murkejee et al.(2004) apresentaram que o aumento da temperatura de operação da PEMFC diminui significativamente a perda de potencial da célula, quando utiliza-se Pt-Mo como eletrocatalisador e H₂/CO (abrangendo de 5 a 100 ppm) como combustível.³⁶

Um dos efeitos do aumento da temperatura na polarização da célula a combustível na ausência de CO, nas melhores condições de umidificação, é a diminuição da queda ôhmica devido à diminuição da resistência do eletrólito. Além disso, há um acréscimo na corrente limite, indicando que os problemas de difusão são menos relevantes em elevadas temperaturas. Tem-se ainda o decréscimo na inundação das camadas catalítica e difusora pela água.⁴ Entretanto, a elevação da temperatura de operação da PEMFC pode levar a outros impactos negativos, como um aumento da velocidade de agregação da Pt, assim como a dissolução da Pt.⁴⁰

Outro fator que deve ser levado em consideração é a umidade relativa. Em elevadas temperaturas e à pressão ambiente, a PEMFC opera com baixa umidade relativa (RH), o que seca a membrana e os eletrodos, causando aumento significativo da resistência elétrica da membrana e do eletrodo.⁴³ Um outro efeito destacado é a degradação do polímero em temperaturas superiores, uma vez que a temperatura de transição vítrea (T_g) do Nafion é ~ 110 °C e, acima desta temperatura, as cadeias do polímero perdem sua estabilidade, desordenando os grupos sulfônicos e reduzindo a mobilidade dos prótons.^{45,46} Contudo, deve ser destacado que tais fenômenos são minimizados quando a operação da célula é feita com gases umidificados sob pressão de forma a manter a membrana permanentemente úmida.

Outra consideração em termos da temperatura é sua influência na adsorção do CO na superfície do catalisador.^{11,44} A cinética do processo de dessorção do CO tem sido estudada em nanopartículas de ouro suportadas usando experimentos de troca com isótopos e detecção com espectroscopia de massa em uma faixa de temperatura de 25 a 150 °C para uma concentração fixa de 1000 ppm de CO em Ar. Os resultados indicaram que um aumento de 75°C (25 °C a 100 °C), eleva a constante de velocidade de dessorção em 353,84 s⁻¹. Para temperaturas acima de 100 °C, as constantes de velocidade foram muito altas e não puderam ser medidas⁴⁴. Estudos anteriores realizados em nanopartículas de Pt/C e PtRu/C em várias condições de temperatura, umidade e potencial sugeriram que o equilíbrio de adsorção/dessorção provavelmente tem uma influência significativa na cinética da reação de oxidação do CO.^{44,47} Murkejee et al. (2004) destacam ainda que acima de 100°C o comportamento independe da natureza do eletrocatalisador, sendo a temperatura o fator preponderante, por diminuir a energia de ligação do CO com a superfície catalítica.³⁶

2 OBJETIVOS

Conforme apresentado anteriormente, é descrita na literatura a atividade promissora de diversos catalisadores anódicos Pt-M tolerantes ao CO e ao CO₂ para células a combustível tipo PEMFC, destacando-se entre eles o Pt-Mo. Porém, muitas questões permanecem abertas em relação aos mecanismos de tolerância do PtMo/C e também da Pt/C, assim como sobre a influência da temperatura e da concentração dos contaminantes nesses processos.

O objetivo geral deste trabalho é o estudo do desempenho de eletrocatalisadores nanoparticulados PtMo/C e Pt/C, suportados em carbono de alta área superficial, para a reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO e CO₂ em concentrações variadas e diferentes temperaturas. Uma das metas mais importantes desses estudos é esclarecer os mecanismos de tolerância aos contaminadores CO e CO₂ dos materiais em questão.

3 EXPERIMENTAL

Tendo em vista que os estudos realizados neste trabalho objetivam a avaliação da influência de diversos parâmetros na oxidação do hidrogênio na presença de CO e CO₂ em células unitárias do tipo PEMFC, todos os experimentos foram realizados mantendo o cátodo constante, o qual foi formado utilizando como catalisador Pt/C 20% Metal/C (ETEK) com uma carga metálica de 0,4 mg.cm⁻² de eletrodo. Já para os eletrodos anódicos foram usados tanto Pt/C (ETEK) como PtMo/C sintetizado pelo Método do Ácido Fórmico.

Neste capítulo serão descritos os detalhes do método de síntese e da caracterização física dos catalisadores anódicos bem como os experimentos físico-químicos realizado sem célula unitária do tipo PEMFC, envolvendo os experimentos eletroquímicos em estado estacionário, assim como os experimentos de Espectrometria de Massas (EM) *on line* acoplados ou não aos anteriores.

3.1 Síntese dos Electrocatalisadores

Os catalisadores sintetizados são constituídos de nanopartículas de PtMo suportadas em carbono de elevada área superficial (Vulcan[®] XC72R), aqui representados por PtMo/C, cuja simbologia / tem o significado de suportado. A síntese do pó catalítico foi efetuada pelo método do ácido fórmico^{21,48} nas proporções atômicas de 50:50 e 60:40 de platina e molibdênio. Inicialmente, adicionou-se à solução de ácido fórmico 2 mol.L⁻¹ o pó de carbono, tratado em atmosfera de argônio a 850 °C por 5 horas, e então a suspensão foi agitada em ultrassom e aquecida a 80 °C em banho-maria com agitação constante. Adicionou-se, lentamente, as soluções dos precursores metálicos: ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆.6H₂O) e molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O), nas concentrações apropriadas. Após a adição dos precursores, a suspensão foi agitada por 1 h na mesma temperatura. Na sequência, a mistura foi filtrada, lavada com água purificada em um sistema Mili-Q, a fim de retirar o excesso de formiato, e o material obtido, seco em estufa por 100 °C durante duas horas. Os catalisadores aqui preparados serão designados como Pt₁Mo₁/C e Pt₃Mo₂/C.

3.2 Caracterização Físico-Química do Electrocatalisadores

A caracterização física dos electrocatalisadores – para obter informações sobre as proporções reais de Pt:Mo e Metal:C, tamanho e homogeneidade de distribuição das

nanopartículas, parâmetro de rede e a influência do molibdênio na estrutura eletrônica da platina – foi realizada por meio das técnicas de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Difração de Raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).

3.2.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A técnica de espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) foi utilizada para a obtenção da proporção Metal/C e Pt:Mo nos materiais sintetizados. O equipamento utilizado foi um espectrômetro acoplado ao microscópio de varredura de elétrons LEO, 440 SEM-EDX (Leica-Zeiss, DSM-960), voltagem do canhão de 20 kV, com um microanalisador (Link Analytical QX 2000) e detector de SiLi. A análise foi efetuada para cinco áreas distintas objetivando a verificação da homogeneidade da amostra, sendo os resultados apresentados como uma média dos valores obtidos.

3.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A investigação da estrutura cristalográfica dos eletrocatalisadores foi realizada por difração de Raios X (método do pó), em um difratômetro RIGAKU, Ultima IV, utilizando radiação $K\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1,5406$) a uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} , no intervalo de 20 entre 20 e 90° . Estes experimentos têm como objetivo a obtenção do parâmetro de rede a da estrutura cristalográfica CFC característica da platina e a estimativa do tamanho médio dos cristalitos.

O tamanho médio dos cristalitos – d – foi obtido a partir da largura à meia altura do pico relativo à face (220) da Pt, pois o pico (111), apesar de mais intenso, sofre influência direta do suporte de carbono, dificultando assim a análise.^{49,50} A equação utilizada nos cálculos é a equação de Scherrer^{51,52} (Equação 15):

$$d = \frac{(K\lambda)}{(\beta \cos \theta)} \quad (15)$$

Nesta, o tamanho médio dos cristalitos na direção do plano de difração é d ; K é a constante de proporcionalidade igual a 0,9, assumindo uma configuração esférica dos

cristalitos do catalisador; λ é o comprimento de onda da radiação incidente; θ é o ângulo de difração do pico analisado; β é a largura da meia altura do pico de difração, obtido pela função psvoigt. Esta função foi utilizada por possibilitar uma melhor deconvolução dos picos de difração experimentais e trata-se de uma aproximação simples da função de Voigt, a qual é a soma de funções de Gaussianas com funções de Lorentzianas.

Na determinação do parâmetro de rede, foi utilizada a equação (16):⁵¹

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (16)$$

Nesta, a é parâmetro de rede em angstroms; λ o comprimento de onda da radiação incidente; θ é o ângulo de difração; h, k, l são os índices de Miller relacionados com a face cristalográfica do cristal.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foi empregada para caracterizar a morfologia da superfície dos eletrocatalisadores, o diâmetro médio das nanopartículas “ d_2 ” e a distribuição do tamanho destas. As análises de TEM foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos, em um microscópio Philips CM 120, com filamento LaB₆ e operando a uma tensão de 120 kV. A amostra foi preparada pela deposição de uma suspensão do catalisador em álcool isopropílico, previamente homogeneizada em ultrassom, em um filme polimérico suportado em uma grade de cobre.

3.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foi utilizada para obter informações sobre a estrutura eletrônica do catalisador de liga de platina, uma vez que a presença do segundo metal altera estes níveis eletrônicos, tal como a ocupação da banda 5d. As medidas de XAS foram realizadas *in situ*, no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). O sistema de aquisição dos dados foi composto de três detectores de ionização (incidência I_0 , transmitido I_t e referência I_r). O canal de referência foi empregado primeiramente para a calibração interna da posição da borda usando uma folha de metal puro e uma mistura de

argônio e hélio em diferentes proporções em cada câmara. As medidas foram obtidas na borda de absorção L_{III} da Pt (11564 eV), que se relaciona às transições eletrônicas $2p_{3/2} - 5d$, sendo a magnitude da linha branca diretamente relacionada à ocupação da banda 5d da Platina.

Os experimentos foram feitos em uma célula eletroquímica apropriada. O contra eletrodo foi formado por uma tela de platina. As medidas foram feitas na temperatura ambiente, no potencial de 0,2 V vs. ERH e utilizando como eletrólito solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. As análises foram realizadas para os catalisadores Pt e Pt₁Mo₁ e para o catalisadores Pt₁Mo₁ e Pt após serem utilizados em medidas sequenciais a elevadas temperaturas, respectivamente, como catalisadores anódico e catódico de uma célula PEMFC. Para a última amostra, após os eletrodos serem utilizados nos experimentos de curva de polarização, o cátodo e o ânodo foram retirados do conjunto membrana-eletródo utilizando álcool isopropílico e, na sequência, a camada catalítica (Catalisador + Nafion[®]) e a camada difusora (C+Teflon) foram separadas e o pó catalítico prensado a 100 °C para formar uma pastilha, que foi analisada utilizando-se o mesmo procedimento da análise das demais amostras. Tais demais amostras de catalisador foram preparadas pela prensagem, a temperatura ambiente, de pó contendo 6 mg.cm⁻² do catalisador e 35 wt.% de Nafion[®], para formar uma pastilha.

3.3 Preparação de eletrodos de difusão de gás (EDGs)

Os eletrodos de difusão de gás (EDGs) empregados em células a combustível apresentam elevada área superficial e alta taxa de difusão dos gases reagentes às partículas catalisadoras. Os EDGs são constituídos de um tecido de carbono sobre o qual são depositadas uma camada difusora e de uma camada catalítica onde ocorre o processo de conversão de energia química em elétrica.

A camada difusora é preparada de tal forma que possua regiões hidrofóbicas e hidrofílicas para facilitar, respectivamente, a difusão dos gases e garantir uma boa umidificação do polímero condutor protônico. Sua preparação, bem estabelecida na literatura, utiliza como materiais pó de carbono (Vulcan -XC 72R, Cabot[®]), tecido de carbono (PWB-3, Stackpole[®]) e suspensão de politetrafluoretileno (PTFE - Teflon T-30, DuPont[®]).^{5, 4, 53}

O tecido de carbono usado neste trabalho foi previamente tratado por aquecimento a 450°C em atmosfera ambiente e por 1h com solução de ácido nítrico 25 % v/v a 80 °C para que diminuir sua hidrofobicidade. Em seguida, uma suspensão homogênea composta de 15 %

de PTFE e 85 % de pó de carbono foram floculados ajustando-se o pH da solução para próximo de 3 com uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . A suspensão homogênea foi filtrada a vácuo em ambas as faces do tecido de carbono, previamente tratado, num total de 3 mg da mistura por cm^{-2} de tecido de carbono. Este compósito foi seco sob vácuo em temperatura ambiente, tratado a 280 °C por 30 min, para remover o agente dispersante (Triton X-100) contido na solução de Teflon e, finalmente, sinterizado a 330 °C por 30 minutos.

Para preparar a camada catalisadora foi utilizada uma suspensão com as quantidades desejadas dos eletrocatalisadores e do condutor iônico, tendo o álcool isopropílico como solvente. Foram utilizados como eletrocatalisadores Pt/C e PtMo/C, 20% Metal/C. As quantidades dos eletrocatalisadores foram calculadas de forma a obter uma carga de 0,4 mg cm^{-2} de metal dos catalisadores em estudo em cada eletrodo, com área total de 4,62 cm^{-2} . Como condutor iônico foi utilizado o Nafion[®] na quantidade de 35,5 % em massa sobre o total da camada catalisadora a ser depositada.

A massa de pó catalítico a ser depositada no eletrodo foi pesada e misturada com a solução de Nafion[®] (Aldrich, 5% wt) e álcool isopropílico. A suspensão resultante foi levada ao ultrassom por 15 minutos, seguido da evaporação do solvente por arraste de ar em aspiração numa capela. Paralelamente, o tecido contendo a camada difusora previamente preparada foi separado e pesado para poder contrastar a diferença de massa antes e depois de depositada a camada catalítica. O pó que contém o catalisador disperso foi finalmente diluído em álcool isopropílico e depositado em 4,62 cm^{-2} do tecido de carbono com a ajuda de um pincel. A viscosidade dessa dispersão foi controlada pela adição de álcool isopropílico durante o processo de pintura, até que todo o material seja quantitativamente transferido para a camada difusora. O eletrodo contendo a camada catalítica foi colocado em uma estufa a 80 °C por 1 h para eliminar qualquer traço de solvente ainda presente.

3.4 Preparação do Conjunto Membrana-Eletrodo (MEA)

Os empacotamentos membrana-eletrodos (MEA, do inglês Membrane Electrode Assembly) foram preparados por prensagem de um par de eletrodos interfaciados por uma membrana de Nafion[®] 115, a 125 °C e 1000 kgf cm^{-2} durante 2 minutos, conforme descrito na literatura.^{21,24,53} Esta membrana (Nafion[®] 115, DuPont[®]) foi tratada previamente com peróxido de hidrogênio 3 % v/v, por uma hora a 80 °C, para eliminar impurezas orgânicas, lavadas várias vezes com água Milli-Q a quente para eliminação do excesso de H_2O_2 e, em

seguida, submetida a um tratamento de aquecimento similar com solução de H_2SO_4 0,5 molL^{-1} para a remoção de impurezas metálicas. Finalmente, as membranas lavadas foram acondicionadas em recipientes contendo água purificada Milli-Q até o seu uso.

3.5 Estudos eletroquímicos em células a combustível unitárias

Os estudos eletroquímicos foram realizados em células a combustível unitárias do tipo PEMFC e o sistema operacional utilizado é ilustrado na **Figura 1** e descrito na sequência.

Figura 1 - Desenho esquemático da estação de teste. Os símbolos representam respectivamente: EM = espectrômetro de massas, U = umidificadores, C = condensadores de água, CT = controladores de temperatura, F = fluxímetros, CF = controladores de Fluxo, RP = reguladores de pressão e V = voltímetro. As linhas em vermelho expressam corrente elétrica; as azuis, gases de alimentação; as verdes, os gases após reagirem na célula combustível.

Para execução dos experimentos foi utilizado o MEA, descrito anteriormente, unido aos espaçadores e acondicionado entre placas de grafite contendo canais de distribuição dos

gases reagentes na direção dos eletrodos. Os gases, antes de serem distribuídos aos eletrodos, passam através de câmaras de umidificação, onde são aquecidos e saturados com vapor d'água para garantir a umidificação do Nafion[®], cuja condutividade é máxima quando saturado com água. As placas de grafite contêm ainda pontos de prova de potencial e orifícios para a acomodação de um termopar e um conjunto de resistências permitindo a programação e o controle da temperatura da célula. Por fim, o sistema é acondicionado entre placas de alumínio abrigando coletores de corrente. A célula montada foi conectada a uma estação de trabalho permitindo, assim, o controle da temperatura da célula e das câmaras de umidificação, da pressão e fluxo dos gases reagentes, além de conexões elétricas para controle de corrente e potencial.⁵³

Ao ânodo da célula unitária foi acoplado um espectrômetro de massas (EM) *on line* (GSD 301 Pfeiffer Vacuum, Prisma QMS 200) com energia de ionização em 70 eV e corrente de emissão de 100 mA. A detecção dos íons é efetuada por meio de uma fotomultiplicadora de elétrons (voltagem comum = 1000 V) presente no equipamento.

A ideia básica da espectroscopia de massas *on line* foi sugerida por Bruckestein,^{54,55} usando uma membrana de Teflon porosa como uma janela entre a célula eletroquímica e o espectrômetro. Essa técnica possibilita a detecção dos principais produtos formados e consumidos no ânodo da PEMFC, assim como a detecção de substâncias que difundem do cátodo em direção ao ânodo, como, por exemplo, o oxigênio. Portanto, o EM *on line* fornece informações importantes para o estudo do mecanismo de tolerância dos eletrocatalisadores aos contaminadores CO e CO₂ em função da temperatura de operação da célula.

As medidas de espectrometria de massas foram realizadas durante o levantamento das curvas de polarização em estado estacionário. Na sequência à obtenção das curvas de polarização foi realizado o procedimento denominado cascata, que consiste em fixar o potencial desde o valor de circuito aberto até 300 mV com passos de 100 mV. O intervalo de tempo de cada passo foi de aproximadamente 5 minutos para a estabilização da detecção do espectrômetro. As medidas de EM também foram realizadas durante as voltametrias de *stripping* de CO e para os experimentos de cruzamento de oxigênio. Foram monitoradas as razões massa/carga dos gases de interesse: 2(H₂), 28(CO), 44(CO₂) e 32(O₂); além da pressão interna do aparelho com a finalidade de acompanhar a linha de base durante o experimento.

Os resultados obtidos pelo EM são inicialmente expressos em termos da corrente de íons correspondente à massa/carga de interesse (I_m , onde m é a razão massa/carga) e serão ilustrados neste trabalho normalizados ou calibrados. A normalização é efetuada tendo como

base a corrente de íons para a situação em que nenhum fenômeno sob estudo é observado. Por exemplo, para a I_{44} , a qual representa a corrente de íons correspondente à massa/carga 44 quando o ânodo é alimentado com H_2 contaminado, I_{44}^0 representa a corrente de íons na mesma massa/carga quando o ânodo está sendo alimentado com hidrogênio puro. O resultado final é expresso em termos do incremento de corrente (ΔI_{44} , Equação 17), uma grandeza adimensional diretamente proporcional à quantidade de amostra que entra no espectrômetro.

$$\Delta I_{44} = \frac{I_{44} - I_{44}^0}{I_{44}^0} \quad (17)$$

Em contrapartida, a calibração possibilita a apresentação dos resultados em termos da quantidade de CO_2 produzido (em ppm), sendo obtida por meio de curvas de calibração analítica. A curva analítica é obtida utilizando-se uma mistura padrão de H_2/CO_2 (50 ppm) diluída com H_2 , obtendo-se assim 5 concentrações padrões de CO_2 , incluindo a linha de base I_{44}^0 de concentração igual a zero. O experimento foi realizado com o circuito aberto, garantindo assim que o sinal obtido não fosse distorcido por fenômenos eletroquímicos. Além disso, foi obtida uma curva de calibração para cada condição experimental (temperatura, pressão e catalisador). Um exemplo da curva de calibração é apresentado na **Figura 2**, a qual apresenta a calibração efetuada para obter o resultado de 85 °C que será apresentado na **Figura 9**. Nota-se nesta curva, assim como para as demais obtidas, que o coeficiente de correlação linear é próximo de 1,0 indicando boa linearidade dos dados.

Figura 2 - Curva de calibração analítica da produção de CO_2 relativa ao resultado a 85°C que será utilizada na **Figura 9**. **R** = coeficiente de correlação linear e **B** = coeficiente angular.

3.5.1 Estudos eletroquímicos por curvas de polarização de estado estacionário

As curvas de polarização de estado estacionário usadas para avaliação do desempenho das PEMFC foram medidas na forma galvanostática. Utilizou-se como catalisadores da reação de oxidação de H₂, Pt/C, Pt₁Mo₁/C e Pt₃Mo₂/C, todos com 20% de Metal, e como catalisador da redução de oxigênio Pt/C. Os eletrodos utilizados, assim como o sistema operacional, estão descritos nos itens 3.3 a 3.5. Os gases combustíveis foram H₂ puro, H₂/CO (com a concentração variando entre 100 ppm e 2%), H₂/CO₂ (25 % v/v), H₂/CO (75 ppm)/CO₂ (25 % v/v) e no cátodo O₂ puro. As temperaturas de operação da célula foram 70, 85, 95 e 105 °C e as temperaturas das câmaras de umidificação do H₂ e O₂ variaram de forma a manter a temperatura, respectivamente, 5°C e 15°C superior a da célula, conforme otimizado em trabalhos anteriores.⁵ As pressões nas câmaras de umidificação foram ajustadas em cada temperatura para que a pressão parcial dos reagentes permanecessem em 1 atm.

As curvas foram obtidas galvanostaticamente, sendo cada ponto anotado após o potencial atingir um valor estacionário. As medidas de potencial da célula em função da densidade de corrente foram realizadas utilizando uma fonte (HP 6050A, Hewlett Packard) e multímetros convencionais. Antes da aquisição dos dados, o sistema é mantido a 0,7 V e 0,8V, respectivamente, para H₂ puro e para as misturas H₂/CO/CO₂, por 2h para alcançar o estado estacionário. As medidas foram feitas em duplicata para verificação da reprodutibilidade.

Os resultados obtidos podem ser expressos em termos de curvas de $E \times j$ (j = densidade de corrente e E = potencial da célula) ou em termos de $j \times \eta$ (η = sobrepotencial). O sobrepotencial é obtido subtraindo-se ponto a ponto os potenciais de célula para as curvas de polarização com H₂ e H₂/CO/CO₂ (Equação 18). Então, o sobrepotencial refere-se à presença do contaminante CO ou CO₂, uma vez que os demais sobrepotenciais relacionados aos parâmetros do cátodo e da membrana são considerados fixos independentemente do gás combustível.

$$\eta_{H_2/CO} = E_{H_2} - E_{H_2/CO/CO_2} \quad (18)$$

3.5.2 Avaliação do Cruzamento do Oxigênio

O oxigênio presente no cátodo pode permear a membrana alcançando o ânodo e, na presença de CO, reagir com o mesmo, atuando como agente de promoção da tolerância a esse contaminador. Sendo assim, é necessária esta avaliação para um estudo mais completo do mecanismo de tolerância ao CO.

Foram realizados três tipos de experimentos. O primeiro utilizando-se no ânodo e no cátodo somente camada difusora. Inicialmente o ânodo foi alimentado com H_2 e o cátodo com N_2 . Na sequência, adicionou-se quantidades conhecidas de ar no ânodo, mantendo o fluxo total constante, e foi obtida uma curva de calibração de O_2 . Então, o ânodo foi alimentado com N_2 e o cátodo com O_2 , obtendo-se assim a quantificação do cruzamento. Outros dois experimentos foram realizados utilizando no ânodo Pt/C e Pt_3Mo_2/C como camada catalítica, afim de averiguar a catálise da reação de oxidação parcial de CO a $CO_2(PO_x)$ por parte dos eletrocatalisadores estudados.

3.5.3 Estudos Eletroquímicos por Voltametria Cíclica e Voltametria de Varredura Linear de Remoção de CO (*stripping* de CO)

A análise eletroquímica por voltametria cíclica foi realizada usando o sistema operacional descrito no item 3.4. Os experimentos foram realizados na temperatura ambiente; o ânodo contendo o eletrocatalisador sob estudo foi alimentado com água, sendo, portanto, o eletrodo de trabalho; o cátodo, alimentado com H_2 puro atuou como eletrodo secundário e de referência (Pt, H_2/H^+). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos no intervalo de potencial entre 0,1 e 0,8 V *versus* ERH (eletrodo de referência de hidrogênio), a 10 e 20 $mV s^{-1}$, utilizando-se o potenciostato/galvanostato (Solartron 1285), interfaciado com um microcomputador. Para os catalisadores anódicos PtMo/C também foi obtido o perfil voltamétrico para o cátodo do MEA após uma série de experimentos realizados com o mesmo, afim de investigar o cruzamento do Mo para o cátodo.

A voltametria de varredura linear de remoção de CO (*stripping* de CO) consiste na análise voltamétrica da adsorção de monóxido de carbono e a oxidação deste a uma velocidade de varredura constante, possibilitando a identificação dos sobrepotenciais de oxidação do CO e sua variação com a temperatura, bem como a investigação da redução do

CO₂. Neste trabalho, além do *stripping* de CO, foi realizado o *stripping* de CO₂, no qual os produtos de redução do CO₂, como por exemplo o CO, são oxidados na varredura anódica.

As medidas foram realizadas no sistema operacional descrito no item 3.5. O cátodo, utilizado como referência, foi alimentado com H₂ 6 % em N₂ com o objetivo de minimizar o cruzamento do H₂. Nos experimentos de *stripping* de CO o ânodo foi alimentado com N₂/CO(1000ppm) por 40 minutos e em seguida argônio por 40 minutos, com a finalidade de eliminar o CO não adsorvido. Os voltamogramas de varredura linear foram obtidos a 2 mV/s, para obter a congruência dos resultados do potenciostato e do EM. As várias condições do *stripping* de CO₂ estão descrita em conjunto com a descrição dos resultados.

É importante ressaltar ainda que, como o eletrodo de referência utilizado nos experimentos foi alimentado com H₂ diluído, a temperatura e a pressão foi superior à ambiente, foi realizado um experimento complementar, alimentando o ânodo da PEMFC com H₂ puro e o cátodo com H₂, 6% em N₂ nas mesmas condições de temperatura e pressão do experimento, obtendo-se assim o potencial real do eletrodo de referência de hidrogênio quando alimentado com gás diluído.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades físico-químicas dos eletrocatalisadores PtMo/C sintetizados

Os catalisadores PtMo/C sintetizados pelo método do ácido fórmico foram analisados por EDX em diferentes regiões da mesma pastilha para avaliar a composição atômica dos materiais, sendo os resultados médios apresentados na **Tabela 2**. Observaram-se pequenas variações da composição entre as diferentes regiões analisadas; porém, na média, os dados confirmaram os valores nominais tanto em relação à proporção atômica entre os metais (60:40 e 50:50), como a proporção em massa metal/carbono (20:80) utilizado como suporte.

Tabela 2—Composição, tamanho médio de cristalito, tamanho médio de partícula e parâmetro de rede dos catalisadores PtMo/C sintetizados.

Eletrocatalisador	EDX M:C %em massa	EDX Pt:Mo % atômica	DRX $A(\text{\AA})$	DRX $d \text{ (nm)}$	TEM $d_2(\text{nm})$
Pt/C ETEK - 20%M	—	—	3,927**	2,2*	2,2*
PtMo/C – 60:40	20:80	66:34	3,929	2,0	2,3
PtMo/C – 50:50	20:80	55:45	3,926	2,4	2,2

*Obtidos da referência ⁵⁶

**Obtido da referência ²¹

A **Figura 3** apresenta os difratogramas de raios X obtidos para os eletrocatalisadores PtMo/C e para o catalisador Pt/C (ETEK). O primeiro pico ($2\theta = 25^\circ$) está relacionado ao suporte de carbono e os picos subsequentes ($2\theta = 40^\circ$, 46° , 67° , 81° e 85°) correspondem respectivamente às faces cristalográficas (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da Pt policristalina. Notam-se, nos difratogramas do PtMo/C, somente os picos associados à Pt, indicando a ausência de fases metálicas segregadas.

Figura 3 -Padrões de difração de raios X dos catalisadores $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$, $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ e Pt/C .

A partir dos padrões de difração de raios X obtidos, foram calculados o tamanho médio dos cristalitos e o parâmetro de rede, conforme descrito no item 3.2.2, sendo os resultados apresentados na **Tabela 2**. Os valores de tamanho de cristalito obtidos são pequenos (aproximadamente 2 nm) indicando uma elevada área superficial dos nanocatalisadores. Tais valores também são próximos ao da Pt/C (Etek), permitindo comparações mais precisas em relação ao desempenho eletroquímico dos catalisadores.

Em relação ao parâmetro de rede, nota-se que para ambos os catalisadores de PtMo/C os valores são similares ao da platina, e portanto pode-se inferir pouca mudança na estrutura CFC da Pt e, conseqüentemente, baixo grau de formação de liga. A formação de liga ocasionaria uma diminuição no parâmetro de rede, uma vez que o raio atômico do Mo é inferior ao da Pt; seria observado também um deslocamento significativo nos ângulos de difração (2θ) no difratograma dos materiais bimetálicos em relação ao da Pt. Os resultados confirmam então os dados presentes na literatura que descreve que os catalisadores PtMo/C obtidos pelo método do ácido fórmico não possuem grau de liga significativo, porém o método permite formação de cristalitos relativamente pequenos.²⁴

A morfologia dos catalisadores foi avaliada por TEM e os resultados apresentados nas **Figuras 4 e 5**. A análise das micrografias e dos histogramas obtidos indica a homogeneidade na distribuição dos tamanhos das partículas e a ausência de regiões de aglomeração de catalisadores. O histograma, obtido a partir das micrografias ampliadas, apresenta ainda um

tamanho médio de partícula (**Tabela 2**) próximo ao tamanho de cristalito obtido por DRX para ambos catalisadores sintetizados ($\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$).

Figura 4 -Micrografias obtidas por TEM para o catalisador Pt_3Mo_2 .

Figura 5 - Micrografias obtidas por TEM para o catalisador Pt_1Mo_1 .

Os resultados das análises por espectroscopia de absorção de raios X (XAS) para os catalisadores Pt_1Mo_1 e Pt/C , juntamente com o espectro de uma folha padrão de Pt, são apresentados na **Figura 6**, destacando-se apenas a região de XANES. Os dados foram obtidos na borda L_3 da Pt (11564 eV) onde a absorção corresponde à transição eletrônica $2p_{3/2} - 5d$ e o pico resultante é denominado de linha branca.

A magnitude desta transição, por volta de 5 eV, está diretamente relacionada à ocupação do estado eletrônico 5d. Comparando o resultado obtido para os catalisadores Pt/C e $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ observa-se um ligeiro aumento na intensidade da linha branca do sistema $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ em relação ao catalisador Pt/C . Isso indica que os átomos de Pt no catalisador baseado em Pt-Mo apresentam estados 5d vacantes devido a um efeito de doação de elétrons ao Mo, causando um esvaziamento da banda 5d da Pt. Esses resultados são consistentes com aqueles previamente relatados na literatura.^{24,57}

Figura 6 - Espectro de XANES da borda L_3 da platina para: Pt/C e $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ em H_2SO_4 0,5molL⁻¹. E = 200 mV vs. ERH.

Também foram realizados experimentos de voltametria cíclica para Pt/C , $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$, ilustrados na **Figura 7**. Para a Pt/C , nota-se na região típica de oxidação de $\text{H}_2\text{-ads}$, entre 0,05 e 0,3 V, a presença de três picos pouco resolvidos característicos das faces cristalográficas da platina policristalina suportada em carbono. Nos voltamogramas dos catalisadores PtMo/C observa-se que esta região está ainda menos resolvida e que para o

catalisador $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ a corrente de oxidação do H_2 é inferior a do $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ devido ao aumento na concentração de Mo, diminuindo a área ativa para a catálise da oxidação do H_2 . Observa-se, ainda, para os catalisadores $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ um comportamento redox na faixa de potenciais de 0,3 a 0,5 vs. ERH. Isso tem sido discutido amplamente na literatura sendo atribuído ao processo de oxido-redução $\text{Mo}^{5+} \rightleftharpoons \text{Mo}^{6+}$.^{24,36}

Figura 7 - Voltamograma cíclico do nanocatalisador $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ em célula unitária. Membrana de Nafion[®] 115; $T_{\text{cell}} = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $v = 20 \text{ mV/s}$.

4.2 Efeito da temperatura sobre o desempenho da célula e a tolerância ao CO

Embora seja conhecido que a elevação da temperatura contribui na tolerância ao CO, a maioria dos estudos sobre o tema descritos na literatura restringem-se à temperatura de operação 85°C devido a problemas operacionais.^{36,42,44,47} Dentre eles, destacam-se a estabilidade da membrana condutora e dos catalisadores, a agregação da Pt, assim como a dissolução desse catalisador. Além disso, em elevadas temperaturas pode ocorrer o fenômeno de desidratação, aumentando gradativamente a resistência do polímero condutor.^{40,43,45,46}

Neste trabalho, os experimentos foram realizados controlando a pressão de saída dos gases reagentes, de forma a permitir a umidificação do sistema e elevada condutividade protônica do Nafion[®] em todos os experimentos. Além disso, a temperatura máxima de trabalho foi 105°C garantindo a integridade do polímero condutor.

Na sequência, serão apresentados os resultados obtidos para os catalisadores de Pt/C e PtMo em relação à influência da temperatura na tolerância ao contaminante CO.

4.2.1 Ânodo de Pt/C

A **Figura 8** ilustra a influência da temperatura no desempenho da célula unitária tendo Pt/C tanto no ânodo como no cátodo, alimentando o ânodo com H_2 ou $H_2 + CO$ 100 ppm e o cátodo com O_2 . Os resultados referem-se às temperaturas de operação de célula de 85 °C (em vermelho) e 105 °C (em azul). Resultados semelhantes foram também obtidos para $T = 70^\circ C$ e $95^\circ C$.

Avaliando o desempenho para todas as temperaturas nota-se que, conforme esperado, o desempenho da célula diminui na presença de CO, particularmente para 70 e 85 °C, sendo atribuído ao bloqueio dos sítios de adsorção do hidrogênio na platina, no catalisador anódico. Com a elevação da temperatura, observa-se uma melhora no desempenho da célula alimentada com H_2 e um aumento significativo na tolerância ao CO; por exemplo, para $j > 0,3 \text{ Acm}^{-2}$ tem-se um ganho de 300mV de potencial da célula aumentando em 20 °C a temperatura de operação da célula.

Figura 8 - Curva de polarização em estado estacionário de PEMFC. Pt/C como catalisador no ânodo e cátodo. Membrana de Nafion[®] 115; $T_{\text{cell}} = 85$ e $105^\circ C$. Símbolo fechado sistema alimentado com H_2 puro e símbolos abertos sistema alimentado com H_2/CO (100 ppm)

Mukerjee e colaboradores destacam também para Pt/C, PtRu/C, PtSn/C e PtMo/C um incremento na tolerância ao CO com a temperatura.^{36,42} Tsitrids e colaboradores mencionam que o aumento da temperatura diminui a adsorção de CO nos nanocatalisadores de Pt/C e Au/C, o que em parte explica o aumento da tolerância.^{44,47} Porém, outros fenômenos podem estar associados, como a alteração do potencial de oxidação do CO e um possível incremento no cruzamento de O₂.

A fim de estudar essas possibilidades, simultaneamente às curvas de polarização foram obtidos os espectros de massas *on line*, como descrito anteriormente. Os resultados obtidos são ilustrados na **Figura 9**. Nesses experimentos o potencial foi fixado em um valor e obteve-se a respectiva medida da produção de CO₂, calibrada em termos de ppm de CO₂. Nota-se que a elevação da temperatura diminui o sobrepotencial do eletrodo de hidrogênio na presença de CO, ou seja, para uma dada corrente ocorre a diminuição da diferença entre o potencial da célula operando com H₂ puro e com H₂+CO(100 ppm). Ampliando a região de início de oxidação do CO (**Figura 10**), observa-se que há uma diminuição do potencial anódico para oxidação de CO a CO₂, o que pode ser confirmado pela produção de CO₂ em menores sobrepotenciais, com o aumento da temperatura.

Figura 9 - (a) Produção de CO₂ vs. sobrepotencial de célula obtido por EMS e (b) densidade de corrente vs. sobrepotencial de célula plotado para célula unitária em diversas temperaturas. Pt/C como catalisador anódico e catódico. O sobrepotencial é $\eta_{H_2/CO} = E_{H_2} - E_{H_2/CO}$, onde E_{H_2} e $E_{H_2/CO}$ são, respectivamente, o potencial da célula na ausência e presença de CO.

Figura 10 - Ampliação **Figura 9(a)**

Os resultados apresentados na **Figura 10** indicam ainda a formação de CO₂ a circuito aberto e seu incremento com a elevação da temperatura, o que, provavelmente, contribui para melhorar o desempenho da célula alimentada com H₂ contendo CO. Essa produção pode estar relacionada à oxidação do CO a CO₂ pelo O₂ advindo do cátodo, ou ainda pela reação de WGS. Estas questões serão discutidas detalhadamente no item 4.3.

Além dos experimentos de curva de polarização, foram obtidas voltametrias de Varredura Linear de Remoção de CO também denominadas de *stripping* de CO. Os resultados são apresentados na **Figura 11**. Pode-se observar que o potencial de início da oxidação de CO a CO₂ é tanto menor quanto maior é a temperatura de operação da célula, confirmando assim os resultados apresentados acima. Pode-se inferir que um dos mecanismos pelo qual a temperatura contribui para a maior tolerância ao contaminante CO é a oxidação dessa espécie a potenciais anódicos inferiores, via mecanismo de Langmuir – Hinshelwood, provavelmente devido à formação de uma espécie hidróxi na superfície do catalisador. Assim, como o CO é oxidado em potenciais anódicos menores, observa-se uma melhora no desempenho da célula.

Figura 11 - *Stripping* de CO com detecção da produção de CO_2 por EM em diversas temperaturas. A adsorção de CO em 50 mV (vs. RHE); Membrana de Nafion[®] 115; $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Nota-se ainda, nos resultados ilustrados na **Figura 11**, uma diminuição na área tanto de produção de CO_2 obtida por espectrometria de massas, como também no voltamograma, corroborando assim com os trabalhos presentes na literatura que apresentam uma diminuição no grau de adsorção do CO com o aumento da temperatura.^{44,47}

Tendo estabelecido que a elevação da temperatura aumenta o desempenho da célula na presença de 100 ppm de CO, os experimentos seguintes foram realizados com concentrações superiores de CO na temperatura de 105 °C. Na **Figura 12** são apresentados os resultados para uma faixa de concentração de 100 a 1000 ppm a 105 °C, que são comparados com o resultado padrão (100 ppm) a 85 °C. Observa-se que o aumento da temperatura em 20 °C possibilita um aumento em 10 vezes na tolerância à concentração de CO pois temos sobrepotencial similar para 100 ppm a 85 °C e 1000 ppm a 105 °C. Este resultado demonstra um ganho significativo na tolerância ao CO devido ao acréscimo na temperatura de operação da célula.

Figura 12 - Densidade de corrente vs. sobrepotencial. Temperatura de operação 105°C e resultado padrão de PEMFC com Pt/C a 85 °C. O sobrepotencial foi calculado como $\eta_{H_2/CO} = E_{H_2} - E_{H_2/CO}$, onde E_{H_2} e $E_{H_2/CO}$ são, respectivamente, o potencial da célula na ausência e presença de CO.

Em resumo, os resultados obtidos para o ânodo de Pt/C mostram que a elevação da temperatura até 105°C aumenta a tolerância ao contaminante CO, possibilitando a utilização de combustíveis com concentração de CO superior a 100 ppm. Nota-se que essa tolerância está relacionada principalmente com a diminuição do potencial anódico de oxidação do CO a CO_2 e da diminuição da adsorção do contaminador CO na superfície catalítica. Destaca-se ainda uma produção de CO_2 a circuito aberto que pode estar associada ao cruzamento do O_2 presente no cátodo ou à reação de WGS. Uma análise mais detalhada dos mecanismos envolvidos será feita mais adiante.

4.2.2 Ânodos de PtMo/C

Na **Figura 13** são apresentadas as curvas de polarização obtidas em células a combustível unitárias utilizando como combustível H_2 e H_2/CO (100 ppm) para os catalisadores anódicos Pt/C, Pt_1Mo_1/C e Pt_3Mo_2/C , na temperatura de operação de 85°C. Como esperado, o desempenho da célula diminui na presença de CO devido ao bloqueio dos sítios de adsorção do hidrogênio na Platina. Todavia, se comparamos os catalisadores, ambos os materiais PtMo/C sintetizados mostram uma tolerância ao CO muito maior em relação à Pt/C, apresentando para Pt_1Mo_1 um ganho de potencial de 362 mV, para $j > 0,3 A/cm^2$. Essa

tolerância dos catalisadores PtMo tem sido amplamente relatada na literatura e atribuída à ocorrência do efeito bifuncional, efeito eletrônico e à reação de WGS.^{11,19,20,21,24,25,57,58,59}

Figura 13 - Curva de polarização em estado estacionário de PEMFC. Ânodos de Pt/C, Pt₁Mo₁/C e Pt₃Mo₂/C e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion[®] 115; T_{cell} = 85 °C. Símbolo fechado sistema alimentado com H₂ puro e símbolos abertos sistema alimentado com H₂/CO (100ppm).

Comparando os diferentes catalisadores de PtMo/C nota-se a semelhança no desempenho de Pt₁Mo₁ e Pt₃Mo₂, sendo a diferença entre eles comparável ao erro experimental. Outros autores também destacam que o desempenho da célula unitária e a curva de polarização anódica apresentam uma variação muito pequena diante da alteração da composição atômica dos catalisadores PtMo/C sintetizados e dos mesmos comercializados pela E-TEK.^{28,36} Desta forma, os próximos resultados serão ilustrados apenas para Pt₃Mo₂/C. Cabe ressaltar que a maioria dos experimentos foi realizada com ambos os catalisadores, sendo as diferenças nos resultados muito pouco significativas.

O efeito da temperatura na tolerância ao CO para o catalisador Pt₃Mo₂/C é apresentado na **Figura 14**. Assim como para o catalisador Pt/C, o incremento na temperatura aumenta a tolerância ao CO, o que pode ser observado pelo aumento no potencial de célula numa dada corrente. Por outro lado, quando é utilizado como combustível H₂ puro, o desempenho da célula altera pouco.

Figura 14 - Curva de polarização em estado estacionário de PEMFC. Ânodos de $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ e cátodo de Pt/C . Membrana de Nafion[®] 115; $T_{\text{cell}} = 70, 85, 95$ e 105°C . Símbolo fechado sistema alimentado com H_2 puro e símbolos abertos sistema alimentado com H_2/CO (100 ppm).

A **Figura 15** mostra os resultados dos experimentos de curva de polarização com o acoplamento do EM, efetuados conforme descrito no item 4.2.1. Na **Figura 15a**, analisando a curva de polarização, nota-se que o resultado é qualitativamente semelhante ao observado para o catalisador Pt/C , uma vez que o aumento da temperatura contribui para o aumento da tolerância ao CO, diminuindo o sobrepotencial do ânodo para uma dada corrente. Comparando com os resultados relativos à formação de CO_2 apresentados na **Figura 15b**, observa-se a antecipação da produção de CO_2 como aumento da temperatura, que é muito mais acentuada que no caso do Pt/C .

Na **Figura 16** são destacados os resultados apresentados na **Figura 15 b**, nas temperaturas de 85°C e 105°C , comparando com os resultados apresentados anteriormente para Pt/C . É notável que para $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ a oxidação do CO ocorre em sobrepotenciais inferiores ao da Pt/C . Observa-se ainda que o incremento na produção de CO_2 ocorre desde a circuito aberto, atingindo um máximo de oxidação próximo a $\eta = 100$ mV. Desta forma, é questionável se o comportamento do molibdênio é devido ao conhecido efeito bifuncional, via mecanismo Langmuir-Hinshelwood, ou ocorre também o mecanismo Eley Rideal.

O efeito bifuncional, conforme apresentado na introdução, está relacionado com a formação de espécies oxi-hidróxi no molibdênio em potenciais inferiores à sua formação na platina, proporcionando, via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, a oxidação das

moléculas de monóxido de carbono adsorvidas em sítios de platina adjacentes, enquanto que o mecanismo Eley Rideal propõe que uma espécie de água adsorvida no Mo reage com o CO que se encontra na fase gasosa. Resultados de voltametria linear de remoção de CO são apresentados na sequência, auxiliando na discussão do mecanismo.

Figura 15 - (a) densidade de corrente vs. sobrepotencial de célula plotado para célula unitária em diversas temperaturas e (b) Produção de CO₂ vs. sobrepotencial de célula obtido por EM. Pt₃Mo₂/C como catalisador anódico e Pt/C catódico. O sobrepotencial é $\eta_{H_2/CO} = E_{H_2} - E_{H_2/CO}$, onde E_{H_2} e $E_{H_2/CO}$ são, respectivamente, o potencial da célula na ausência e presença de CO.

Outro dado altamente relevante notado nas **Figuras 15 e 16** é a alta produção de CO₂ a circuito aberto em todas as temperaturas e o aumento desta com a elevação da temperatura. Se comparados com os resultados obtidos para Pt/C observa-se uma produção muito superior de CO₂ para Pt₃Mo₂ (**Figura 16**), indicando que, conforme descrito na literatura, PtMo é catalisador da reação de WGS, uma reação química que envolve a oxidação do CO devido à presença de uma espécie de água ativada na superfície do catalisador.^{13,21,24,58} No entanto, fica a pergunta se a eventual presença do O₂ advindo do cátodo por cruzamento através da membrana também é responsável pela produção de CO₂, uma vez que a elevação da temperatura provavelmente aumenta o efeito. No próximo item 4.3 discute-se então o processo de cruzamento de O₂, bem como a reação de WGS para os catalisadores estudados.

Figura 16 - Produção de CO_2 vs. sobrepotencial de célula. Ânodos de Pt/C e $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion[®] 115; $T_{\text{cell}} = 85$ e 105°C .

Na tentativa de elucidar se o mecanismo responsável pela antecipação da oxidação do CO no catalisador $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ é Eley Rideal ou Langmuir-Hinshelwood, foram realizados experimentos de voltametria linear de remoção de CO, apresentados na **Figura 17**. Nota-se, em temperaturas baixas (27°C e 70°C), um pico de oxidação de CO no mesmo potencial do pico de oxidação do CO no catalisador Pt/C (**Figura 11**) e um pico característico da reação oxirredoxi do Mo, próximo de $0,4\text{ V vs. ERH}$, conforme apresentado por Pereira et al. (2009).^{21,24} Isso mostra que o mecanismo Eley-Rideal provavelmente prevalece em baixas temperaturas, uma vez que, em uma mesma temperatura, não é observada a antecipação do potencial de oxidação do CO em relação ao catalisador Pt/C observada nos dados de EM (**Figura 16**). Isto indica ainda que o CO oxidado observado na *stripping* está adsorvido na platina e é oxidado pela água ativada na superfície da mesma.

Com o aumento da temperatura, observa-se o deslocamento do pico de oxidação de CO, indicando que a elevação da temperatura atua pelo mecanismo Langmuir-Hinshelwood, assim como na platina. Observa-se ainda que nas temperaturas de 85 e 105°C ocorre um aumento na intensidade do pico característico da reação oxirredoxi do Mo. Em 85°C , por exemplo, temos a mesma intensidade para os dois picos (pico em $0,4\text{ V}$ e pico em $0,5\text{ V}$). Podemos então inferir que, em temperaturas superiores, ocorre o aumento da contribuição do mecanismo bifuncional na oxidação do CO, ou seja, a oxidação do CO adsorvido na Platina

pelas espécies oxi-hidróxi ($\text{Mo-OH}_{\text{ads}}$) formadas no Molibdênio, via mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

Figura 17 - *Stripping* de CO em diversas temperaturas. A adsorção de CO em 50 mV (vs. RHE); Membrana de Nafion[®] 115; $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Tendo verificado a melhora na tolerância ao CO com a elevação da temperatura foram realizados experimentos de curva de polarização mantendo a temperatura de operação da célula em 105 °C e variando a concentração de CO de 100 ppm a 2 %. Na **Figura 18** são apresentados os resultados obtidos, em termos das curvas de polarização (**Figura 18b**) e de sobrepotencial do ânodo em função de densidade de corrente (**Figura 18a**).

Na **Figura 18a**, para fins de comparação, foram incluídos o resultado obtido com 100 ppm para Pt/C a 105 °C. Analisando os resultados obtidos para o eletrocatalisador $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ a mesma conclusão qualitativa do catalisador Pt/C pode ser obtida, ou seja, um aumento em 10 vezes na tolerância ao CO é observado com a elevação da temperatura em 20 °C. Observa-se ainda que para densidades de corrente próximas e superiores a 1 A cm^{-2} , o aumento da temperatura associado à utilização do catalisador $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ apresenta sobrepotenciais inferiores para 1000 ppm de CO quando comparado com 100 ppm para Pt.

Figura 18 – **a)** Sobrepotencial vs. densidade de corrente e **b)** Potencial de Célula vs. densidade de corrente. Ânodos de Pt/C e $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion[®] 115; $T_{\text{cell}} = 85$ e 105°C .

Acoplado aos experimentos ilustrados na **Figura 18**, nas concentrações de 500 ppm e 1%, foram realizados experimentos de EM, sendo os resultados ilustrados na **Figura 19**. Os dados são ilustrados em termos de ganho de corrente de íons relativa à razão massa/carga = 44, a qual corresponde à produção de CO₂. Nota-se, com a elevação da concentração de CO, um aumento significativo na produção de CO₂, possibilitando assim a liberação de sítios da platina para a catálise da oxidação do H₂, utilizado como combustível. Observa-se ainda uma produção CO₂ a circuito aberto bastante elevada pela presença de maior quantidade de CO.

Figura 19 - Detecção de Produção de CO_2 vs. sobrepotencial de célula. Ânodos de $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ e cátodo de Pt/C . Membrana de Nafion[®] 115; $T_{\text{cell}} = 105^\circ\text{C}$.

Para ilustrar as implicações práticas desses resultados, na **Figura 20** são apresentadas as curvas de densidade de potência vs. potencial de célula. Em termos práticos, objetiva-se que a célula unitária produza elevada densidade de potência em um potencial relativamente alto para que o sistema seja viável. Analisando os dados no potencial de 700 mV (correspondente a uma eficiência de conversão de energia química em elétrica de aproximadamente 50 %), observa-se que utilizando Pt_3Mo_2 como catalisador as densidades de potência são 392, 334, 266, 223, 112 e 56 mWcm^{-2} para o hidrogênio, contendo 0, 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 1 % e 2 % de CO, respectivamente.

Comparando os dados para o catalisador anódico $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ operando a 105°C , nota-se uma perda de 58 mW cm^{-2} de densidade de potência entre as células alimentadas com H_2 puro e com $\text{H}_2 + \text{CO}$ (100 ppm). Aumentando a concentração de CO em 10 vezes, o valor da perda de densidade de potência aumenta para (111 mWcm^{-2}), sendo este inferior ao obtido utilizando o catalisador anódico Pt/C (200 mWcm^{-2}) operando nas mesmas condições.

Esses resultados mostram que é possível operar a PEMFC com combustível contendo concentrações superiores a 100 ppm de CO com perdas aceitáveis de densidade de potência quando se utiliza o catalisador $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ na temperatura de 105°C . Isso permitirá reduzir o

impacto econômico do processo de remoção do CO da mistura obtida pelo processo de reforma.

Figura 20 - Potencial de célula vs. densidade de potência. Célula unitária operando a 105 °C e catalisadores anódicos Pt/C e Pt₃Mo₂/C.

Diante dos resultados apresentados até aqui, é observado um bom desempenho do catalisador Pt₃Mo₂, mostrando-se o mesmo bastante promissor. No entanto, a estabilidade do molibdênio operando em elevadas temperaturas é um fato a ser averiguado. No item 4.5 são discutidas algumas análises prévias relacionadas à caracterização da estabilidade desse nanocatalisador.

4.3 Produção de CO₂ a circuito aberto

4.3.1 Medidas de cruzamento de Oxigênio

O cruzamento de substâncias, como o etanol, metanol e O₂ através da membrana de Nafion[®] tem sido relatado na literatura.^{31,37,60} Neste trabalho, o cruzamento do O₂ foi avaliado em função da temperatura para a membrana de Nafion[®] 115, a fim de verificar a influência deste fenômeno na tolerância ao CO.

Inicialmente, verificou-se o cruzamento de O₂ realizando experimentos apenas com a Camada Difusora do eletrodo, utilizando H₂ no ânodo e alterando N₂ e O₂ no cátodo, conforme descrito no item 3.5.2. A **Figura 21** apresenta os resultados obtidos em termos da quantidade de O₂ que atravessa a membrana do cátodo para o ânodo, medida por EM. Nota-se que a elevação da temperatura aumenta significativamente o cruzamento do O₂. Na sequência, os experimentos foram realizados com camada catalítica de Pt/C (coluna em verde) e observa-se que na presença de Pt a detecção do O₂ diminui, devido à reação com o H₂ (equação 19), a qual é catalisada pela Pt.

Figura 21 - Detecção de cruzamento de O₂. Membrana de Nafion[®] 115; T_{cell} = 85 e 105 °C

4.3.2 A oxidação do Monóxido de Carbono

Após avaliar o cruzamento do O₂ foram realizados experimentos com o objetivo de verificar a contribuição desse fenômeno à tolerância ao CO e isolar esse efeito daquele oriundo da oxidação química do CO a CO₂ via a reação de WGS. A **Figura 22** mostra os resultados para os catalisadores Pt/C (**Figura 22 a**) e Pt₃Mo₂/C (**Figura 22b**) nas temperaturas de 85 e 105 °C. São apresentados o teor relativo a massa/carga = 28, a qual engloba a detecção do CO, N₂ e pequena parte do CO₂, e a respectiva produção de CO₂ (massa/carga = 44) para as seguintes condições do sistema: ânodo alimentado com H₂ e cátodo com N₂.

(H_2/N_2) seguido por ânodo alimentado com H_2+CO e cátodo com $N_2(H_2+CO/N_2)$ e então, ânodo alimentado com H_2+CO e cátodo com $O_2(H_2+CO/O_2)$. A detecção da massa 28 foi corrigida pela pressão da câmara com a finalidade de descartar as alterações na medida devido à variação da pressão interna do equipamento. É importante ressaltar ainda que o pico observado no início das medidas foi causado pela troca de gás, no ânodo, de H_2 para H_2/CO . O mesmo pico é observado ao final do experimento, quando é efetuada a troca da mistura H_2/CO para H_2 puro.

Figura 22 - Experimentos de avaliação de POx e WGS em Pt/C (a) e Pt_3Mo_2/C (b). 1= (H_2/N_2) ânodo alimentado com H_2 e cátodo com N_2 ; 2 = (H_2+CO/N_2) ânodo alimentado com H_2+CO e cátodo com N_2 ; 3 = (H_2+CO/O_2) ânodo

Analisando os resultados apresentados na **Figura 22a** para Pt/C, observa-se que com N_2 no cátodo, não há oxidação de CO a CO_2 , confirmando que este catalisador não promove a reação de WGS, ou seja, a oxidação do CO por meio da reação química com moléculas de água ativadas. Quando o cátodo é alimentado com O_2 , nota-se a produção de CO_2 , indicando que o oxigênio advindo do cruzamento além de reagir com o H_2 também reage com o CO, oxidando-o a CO_2 (equação 20). Este dado justifica a produção de CO_2 a circuito aberto observada para este catalisador nos experimentos já relatados, a qual apresenta um leve aumento com a elevação da temperatura. Embora a reação seja endotérmica, este incremento na produção de CO_2 é justificável pela observação, nos experimentos de medida de

cruzamento, da duplicação do fenômeno com a elevação da temperatura, deslocando o equilíbrio da reação no sentido da oxidação do CO.

Em contrapartida, observando os resultados obtidos para $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ (**Figura 22b**), nota-se uma grande produção de CO_2 quando o ânodo é alimentado com H_2+CO e o cátodo com N_2 , indicando claramente que PtMo/C é catalisador da reação de WGS, conforme relatado na literatura.^{13,21,24} Ao trocar o gás de alimentação do cátodo de N_2 para O_2 , ocorre um acréscimo na produção de CO_2 , indicando também a ocorrência da reação de oxidação do CO por O_2 do cruzamento, porém sendo esta uma contribuição muito menor que a reação WGS.

Figura 23 - Quantificação de POx e WGS em eletrodos de Pt/C e $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ nas temperaturas de 85 °C e 105 °C.

A **Figura 23** ilustra mais claramente a comparação da contribuição da reação de WGS e da POx com relação ao efeito da elevação da temperatura para os catalisadores Pt/C e $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$. Com a elevação da temperatura há um leve aumento na produção de CO_2 devido ao cruzamento do O_2 , particularmente para Pt/C , e um aumento significativo na produção deste gás via reação de WGS, particularmente para $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$. É importante destacar que embora a reação de WGS seja reação endotérmica (equação 21), a reação é controlada pela cinética e

não pela termodinâmica (uma vez que necessita de catalisador), e então, a temperatura atua favorecendo a reação no sentido de formação de CO₂.

Em conclusão, os resultados mostram que a reação de WGS e a Oxidação Parcial do Oxigênio (POx), ambas para Pt₃Mo₂/C e a última para Pt/C, justificam a produção de CO₂ a circuito aberto. No entanto, quantitativamente, contribuem pouco para a tolerância ao CO, uma vez que a quantidade de CO₂ produzido por essas reações (máximo de 14 ppm de CO₂ para Pt₃Mo₂/C a 105 °C) é muito pequena quando comparada à quantidade produzida pela oxidação, com o aumento do potencial anódico, pelos mecanismos de Langmuir-Hinshelwood de Eley-Rideal (máximo de 60 ppm de CO₂ para Pt₃Mo₂/C a 105 °C e $\eta = 150 \text{ mV}$).

4.4 Tolerância ao CO₂: efeito da temperatura sobre o desempenho da célula

O combustível H₂ obtido de reforma contém, além de traços de CO, quantidades significativas de CO₂ (25%)^{30,31,32,33} e, conforme relatado no item 1.2, este gás também pode atuar como um contaminador, sendo este efeito causado pela reação RWGS. Porém, poucos trabalhos relatam a influência da temperatura nesse processo. Gu et al. (2005), utilizando como catalisadores Pt/C e PtRu/C, mostram que a área do pico do *stripping* de CO, que resulta da redução do CO₂, não possui uma forte dependência com a temperatura e ressaltam que esse resultado provavelmente é devido ao fato de que, ao mesmo tempo que a temperatura aumenta a conversão de CO₂ a CO, ela diminui a adsorção do mesmo.³¹

A **Figura 24** ilustra os resultados obtidos no presente trabalho, expressos em termos do sobrepotencial do ânodo, utilizando o catalisador Pt/C com a PEMFC operando a 85 e 105°C. Analisando os resultados obtidos quando o gás combustível é uma mistura de H₂ e CO₂ (25 %), observa-se que para densidades de correntes inferiores a 1 Acm⁻² a perda de potencial da célula é inferior a 50 mV e, conforme relatado por Gu et al. (2005), a temperatura pouco altera este valor. No mesmo gráfico é apresentado o desempenho do ânodo de Pt/C da célula alimentada com H₂+CO (75 ppm) e H₂+CO (75 ppm)+CO₂(25 %), assim como a soma algébrica dos resultados obtidos para H₂+CO (75 ppm) e H₂+ CO₂(25 %).

Os resultados obtidos com a mistura H₂+CO (75 ppm)+CO₂(25 %) denotam uma pequena perda de potencial comparado com dados relativos à mistura H₂+CO (75 ppm),

sendo um pouco superior à perda de potencial obtida pela soma algébrica acima mencionada. Assim, verifica-se que a presença do CO_2 possivelmente atua deslocando o equilíbrio da reação de oxidação do CO, dificultando tanto a oxidação do CO presente na mistura como a do CO-similar formado pela redução do CO_2 .

Figura 24 - Curva de polarização em estado estacionário de PEMFC. Ânodo e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion[®] 115; $T_{\text{cell}} = 85$ e 105°C , respectivamente nas colorações vermelho e verde.

Em relação ao mecanismo de atuação do contaminador CO_2 , além da diluição do combustível, a redução do CO_2 em Pt tem sido mencionada por diversos autores.^{27,29,30,31,32} O produto é a espécie CO-similar adsorvida em Pt. Alguns trabalhos mostram que a redução do CO_2 precisa da presença de átomos de H_2 adsorvidos na superfície do catalisador, mas a reação não é caracterizada como uma reação eletroquímica.³⁰ Todavia, Semollina et al. (2009) encontraram uma dependência da contaminação da superfície catalítica por CO em relação ao potencial, indicando a predominância de um mecanismo eletroquímico.³²

Considerando ainda os resultados ilustrados na **Figura 22**, bem como alguns trabalhos na literatura que confirmam que a Pt/C não é um catalisador da reação de WGS nas condições de operação da PEMFC, é questionável que a redução do CO_2 possa ocorrer sem a influência do potencial. Para esclarecer este ponto, foram feitos experimentos de *stripping* de CO-similar, eventualmente gerados por exposição do eletrodo ao CO_2 em diferentes condições.

A **Figura 25** apresenta os resultados de voltametria de remoção de CO-similar obtidos para Pt/C nas seguintes condições: ânodo alimentado com CO₂ puro por 10 min e Argônio por 50 min em potencial constante de 50mV; ânodo alimentado com CO₂ puro por 60 min e Argônio por 30 min a circuito aberto; ânodo alimentado com H₂+CO₂(25 %) por 60 min e Argônio por 30 min a circuito aberto e em potencial constante de 50 mV. Nota-se que fixando o potencial em 50 mV por apenas 10 minutos é o suficiente para que ocorra a eletrorredução do CO₂ a CO (equações 22 e 23), o que é evidenciado pela presença de um pico semelhante à oxidação de CO, porém deslocado para potencial menor, como descrito na literatura, sendo portando denominado de CO-similar.^{25,31,32}

Observa-se ainda que a adição de H₂ no fluxo de entrada pouco altera o perfil do pico de oxidação do CO-similar, destacando-se uma pequena elevação na corrente na região de oxidação de H₂, assim como a presença de um ombro no pico de oxidação do CO.

Figura 25 - *Stripping* de CO₂. A adsorção de CO₂ foi realizada a circuito aberto e em 50 mV (vs. RHE); Membrana de Nafion[®] 115; T = 25 ± 2 °C; v = 2 mV s⁻¹.

Em relação aos experimentos conduzidos a circuito aberto, o objetivo foi a verificação da ocorrência da RWGS, que se relaciona à conversão química do CO₂ a CO, sem a

participação de elétrons (equação 24). A **Figura 25** mostra que na ausência de H_2 a redução química do CO_2 não é possível, contrastando com o resultado de condicionamento a 50 mV que apresenta a redução do CO_2 mesmo com apenas 10 minutos de exposição ao CO_2 , devido à redução eletroquímica dos íons H^+ e consequente redução do CO_2 . Adicionando então H_2 no fluxo de entrada no condicionamento a circuito aberto, nota-se então a redução química do CO_2 , indicando assim que a reação RWGS ocorre em platina, embora não seja possível a confirmação da reação de WGS direta em Pt/C. Possivelmente a reversa é observada devido à elevada concentração de CO_2 quando comparado a de CO , o que desloca significativamente o equilíbrio da reação no sentido de formação de CO .

A influência da temperatura na tolerância ao contaminador CO_2 também foi avaliada para o catalisador Pt_3Mo_2/C e os resultados estão ilustrados na **Figura 26**. Comparando com o catalisador de Pt/C, nota-se que para o experimento usando $H_2 + CO_2$ (25 %) a perda de potencial ocasionada pela contaminação com CO_2 é maior para o Pt_3Mo_2/C , principalmente a 85 °C. Isso é explicado pelo fato de que Pt_3Mo_2/C é um catalisador mais eficiente da reação de WGS, conforme discutido no item 4.3.2, o que também se deve aplicar à reação RWGS.

Porém, analisando os resultados obtidos quando a mistura de $H_2 + CO$ (75 ppm) + CO_2 (25 %) + H_2 é utilizada como combustível, nota-se que a perda de potencial a 105 °C é muito pequena, comparável à da Pt/C a 85 °C alimentada com $H_2 + CO_2$ (25 %). Com o aumento da temperatura e tendo Pt_3Mo_2/C como catalisador, uma maior quantidade do CO_2 é reduzida a CO -similar, uma vez que Pt_3Mo_2/C catalisa a reação reversa e a mesma é endotérmica. Ao mesmo tempo, a elevação da temperatura aumenta a velocidade de dessorção do CO que, juntamente com o efeito bifuncional e o mecanismo Eley-Rideal que ocorrem no catalisador Pt_3Mo_2/C , diminuem o envenenamento do eletrodo. A resultante é então o que se observa na **Figura 26**, ou seja, uma excelente tolerância aos contaminantes CO e CO_2 com a PEMFC operando com Pt_3Mo_2/C a 105 °C, esta como uma condição promissora para aplicações práticas.

Figura 26 - Curva de polarização em estado estacionário de PEMFC. Ânodo de Pt/C e $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ e cátodo de Pt/C. Membrana de Nafion[®] 115; $T_{\text{cell}} = 85$ e 105 °C, respectivamente nas colorações vermelho e verde.

4.5 Avaliação da estabilidade do catalisador $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ ao longo das medidas

Os resultados já apresentados demonstram claramente a significativa melhora no desempenho das células a combustível tipo PEMFC alimentadas com H_2 contaminado com CO e CO_2 quando a temperatura é elevada de 85 °C a 105 °C, principalmente quando se utiliza $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ como catalisador. Porém, resta ainda esclarecer a estabilidade do sistema com o tempo em particular nesta elevada temperatura. Outros autores^{36,61} relatam a estabilidade do catalisador em questão operando a 85°C , mas pouco se conhece sobre a influência da elevação da temperatura⁴⁴. Desta forma, neste item serão apresentados alguns experimentos com o objetivo de elucidar as alterações que as condições de operação podem ocasionar no catalisador $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$.

Foi efetuada a análise do nanocatalisador após o material ser submetido a um experimento típico de curva de polarização a 105 °C. Foram feitas análises de EDX, DRX, TEM e XANES, sendo estes resultados apresentados nas **Figuras 27 a 31**. Um resumo das propriedades do catalisador obtido por essas análises é apresentado na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Composição, tamanho médio de cristalito, tamanho médio de partícula e parâmetro de rede do catalisador Pt_3Mo_2 submetido a diferentes condições.

Eletrocatalisador PtMo/C – 60:40	DRX <i>a</i>	DRX <i>d</i> (nm)	TEM <i>d</i> ₂ (nm)
Após síntese	3,929±0,001	2,0	2,3
Após medida	3,914±0,001	2,5	3,0

Nota-se que ocorreu um pequeno aumento tanto no tamanho médio de cristalito quanto no tamanho médio das partículas. Os padrões de difração de raios X (**Figura 27**) mostram um ligeiro estreitamento dos sinais para o catalisador $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ após medidas a 105°C, confirmando o aumento do tamanho do cristalito. Além disso, não é possível observar nos difratogramas nenhuma modificação, que denota a formação de novas fases; porém, é visível que o ombro em $2\theta = 46^\circ$ torna-se mais nítido, o que pode indicar que o óxido que dificultava a definição e influenciava na formação do ombro está presente em concentração menor no material após as medidas.

Figura 27 -Padrões de difração de raios X dos catalisadores $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ sintetizado e após medidas a 105 °C.

As imagens de micrografias indicam ainda que o catalisador permanece com distribuição homogênea, não sendo possível observar regiões de aglomeração (**Figura 28**), conforme observado por Pittois et al. (2011) após experimentos utilizando nanopartículas de PtAu/C em elevadas temperaturas.⁴⁴

Figura 28 - Micrografias obtidas por TEM para o catalisador Pt_3Mo_2 submetido a medidas a 105°C .

Na **Figura 29** são apresentados os resultados das análises por espectroscopia de absorção de raios X (XAS) para o catalisador Pt_1Mo_1 antes e após medidas consecutivas a 105°C . São ilustrados também os resultados obtidos para o Pt/C utilizado no cátodo do mesmo MEA, para Pt/C – ETEK e para uma folha padrão de Pt, destacando-se apenas a região de XANES. Observa-se que após os experimentos consecutivos a 105°C a pequena influência eletrônica do Mo na platina, discutida no item 4.1, não é mais observada, possivelmente devido à solubilização da espécie de óxido de Mo que contribui para esse efeito. Em relação ao cátodo de Pt/C utilizado nos experimentos consecutivos, não são também observadas alterações significativas em relação à Pt/C. Para uma análise mais precisa seria necessária a obtenção de espectros na borda K do molibdênio, porém isso não é possível no presente momento no LNLS.

Figura 29 - Espectro de XANES da borda L_3 da platina para: Pt/C e Pt_3Mo_2/C em H_2SO_4 0,5 molL⁻¹. E = 200 mV vs. ERH.

Foram também realizadas análises por voltametria cíclica tanto do ânodo como do cátodo, após um dia de umidificação e após um dia de experimentos de curva de polarização típico a 85 °C, sendo estes resultados mostrados nas **Figuras 30 e 31**. Observa-se uma pequena diminuição da área ativa do cátodo e do ânodo, conforme indicado pela diminuição das correntes envolvidas nos diversos processos. Por outro lado, a presença do par redox na faixa de potenciais de 0,3 a 0,5 vs. ERH no cátodo, característico de espécies de Mo, indica a solubilização do Mo no ânodo e a elevada mobilidade das espécies $MoO(OH)_x$ geradas ao longo da membrana de Nafion[®].

Figura 30 - Voltamograma cíclico do ânodo constituído de $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$. Membrana de Nafion[®] 115; $T_{\text{cell}} = 25 \pm 2$ °C; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

Figura 31 - Voltamograma cíclico do cátodo constituído de Pt/C , cujo ânodo é $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$. Membrana de Nafion[®] 115; $T_{\text{cell}} = 25 \pm 2$ °C; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

Por fim, na **Figura 32** são mostradas as curvas de sobrepotencial do ânodo e de potencial da célula em função da densidade de corrente, para célula operando com H_2 e H_2^+

100 ppm de CO a 105 °C, após uma sequência de testes de quatro dias de operação (4º dia de medida) e para um MEA novo (1º dia de medida).

Analisando as curvas de polarização ilustradas na **Figura 32 b** nota-se que as medidas consecutivas ocasionam uma pequena diminuição no desempenho da célula, uma vez que observamos uma diminuição no potencial da célula a uma mesma corrente, do 1º dia de medida para o 4º dia, mesmo quando o sistema é suprido com hidrogênio puro. Porém, nota-se que o sobrepotencial anódico decorrente da presença de CO (**Figura 32 a**) pouco varia, apresentando uma alteração no sobrepotencial inferior a 20 mV, a qual pode ser comparada ao erro experimental.

É importante ressaltar que o cálculo do sobrepotencial desconsidera a contribuição do cátodo, sendo efetuado pela subtração do potencial da célula alimentada com H₂ puro menos o potencial da mesma alimentada com H₂+CO (100 ppm). Esse dado indica que as alterações observadas no sistema, provavelmente, são explicadas pela presença do Mo no cátodo, dificultando assim a catálise da redução do O₂, ou devido a alguma degradação da membrana que pode levar a alterações no efeito ôhmico.

Figura 32 -a) Sobrepotencial e **b)** Potencial de célula vs. densidade de corrente a 105 °C em diferentes situações.

4.6 Mecanismo e Reações

Neste item será apresentada uma síntese dos mecanismos e das reações envolvidas na tolerância dos catalisadores Pt/C e PtMo/C aos contaminadores CO e CO₂. Na ausência de CO, conforme mencionado na seção 1.1, a reação de oxidação de hidrogênio ocorre pelo mecanismo de Tafel-Volmer, ou seja:

Sendo que na presença de H₂/CO, ocorre a adsorção preferencial desta molécula sobre a Pt, conforme discutido na seção 1.2, a qual prevalece sobre a adsorção do hidrogênio:

Por outro lado, na presença de H₂/CO₂, ainda que em muito menor extensão, a adsorção do CO pode acontecer devido a um processo de redução do CO₂, pela ocorrência da reação de *shift* reversa (RWGS) química (equação 28) e eletroquímica (equação 29 e 30), sendo o processo favorecido pela presença dos átomos de hidrogênio adsorvido e catalisado por PtMo/C:

Assim, na presença desses contaminadores em baixas temperaturas, devido à forte energia de interação, a adsorção de CO pode levar ao bloqueio de uma fração significativa dos sítios ativos de Pt, fazendo com que a reação (25) apenas aconteça nas vacâncias da camada de CO adsorvido. Isso explica as menores correntes de oxidação de hidrogênio observadas para células nas menores temperaturas de operação, independentemente do catalisador. O aumento da temperatura leva, conforme amplamente conhecido, a uma diminuição do grau de recobrimento da superfície da Pt por CO, fato que explica o incremento das correntes de oxidação de hidrogênio observado experimentalmente.

No caso dos eletrocatalisadores binários Pt-Mo, os resultados de XANES indicaram uma pequena diminuição da ocupação da banda 5d da Pt causada pela presença das espécies de molibdênio, o que leva a uma diminuição da retrodoação de elétrons da Pt ao CO adsorvido, causando uma diminuição da força da ligação Pt-CO e, conseqüentemente, uma redução do grau de recobrimento por CO da superfície da Pt. Este fenômeno explica em parte as maiores correntes de oxidação de hidrogênio, na presença de CO, observadas nestes catalisadores em relação a Pt pura.

Outros fatores já bem conhecidos que podem levar ao incremento da tolerância ao CO ou CO₂, estão relacionados à liberação dos sítios bloqueados pelo contaminador causada pela sua oxidação, a qual pode ocorrer por vários mecanismos:

Oxidação parcial (POx)

Reação de troca gás-água (WGS)

Langmuir- Hinshewoold(L&H)

Eley-Rideal (E&R)

As reações 31 e 32 referem-se, respectivamente, à possibilidade de oxidação do CO pelo O₂ advindo do cátodo, por cruzamento através da membrana, e pela possível ocorrência da reação do CO com água (WGS) que pode ser promovida cataliticamente pela superfície eletródica (equação 32). As evidências encontradas no presente trabalho indicam que para o catalisador de Pt/C nenhum dos dois processos verificam-se de forma acentuada. O cruzamento de oxigênio foi notado experimentalmente, particularmente nas maiores

temperaturas de operação da célula, mas os dados indicaram que sua reação preferencial é com o hidrogênio, o que consome grande parte do gás cruzado, em todas as temperaturas investigadas.

Em relação ao catalisador $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$, também é observado que o oxigênio advindo do cruzamento reage preferencialmente com o H_2 em detrimento da reação de Oxidação Parcial. Por outro lado, os dados de EM mostram uma considerável atividade para a reação de WGS. Há um notável efeito da temperatura neste processo, uma vez que a reação de WGS é controlada pela cinética e, dessa forma, a elevação da temperatura atua como catalisador aumentando a conversão de CO a CO_2 . Porém, mesmo com a elevação da temperatura, o teor de CO convertido por este processo é muito pequeno quando comparado à quantidade convertida pela oxidação devido ao aumento do potencial anódico.

Outro processo possível de remoção do CO em relação ao catalisador $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ é a oxidação do CO com o aumento do potencial anódico pelos mecanismos de L&H e E&R. No primeiro, a reação de oxidação do CO e, conseqüentemente, a liberação dos sítios catalíticos da Pt ocorre pela reação do contaminador CO com óxidos hidratados, gerados eletroquimicamente na superfície catalítica (equações 34 a 36).

No segundo, a oxidação do CO, não adsorvido, ocorre pela reação com a água adsorvida no Molibdênio – conforme apresentado pela equação 37 – evitando assim o bloqueio dos sítios catalíticos da Pt.

A elevação da temperatura também atua pelo mecanismo de L&H em ambos catalisadores, uma vez que em temperaturas elevadas notou-se a oxidação do CO a CO_2 em potenciais anódicos menores. Desta forma, a temperatura atua como catalisador da formação de uma espécie de água ativada na superfície do catalisador, sendo esse processo, juntamente com o efeito de dessorção do CO, os que mais contribuem no processo global da influência da temperatura sobre a tolerância ao CO.

5 CONCLUSÃO

As análises de DRX e TEM mostraram que os materiais $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ sintetizados apresentaram tamanho médio de partícula e cristalito entre 2 e 2,5 nm, indicando elevada área superficial. Além disso, as análises de microscopia eletrônica indicaram que os materiais dispersos apresentam distribuição homogênea, não sendo possível observar regiões de aglomeração.

Os experimentos eletroquímicos de curva de polarização demonstraram um aumento significativo na tolerância dos eletrocatalisadores estudados ao gás contaminante CO com o aumento da temperatura. A partir dos resultados fornecidos pelo espectrômetro de massas e pelos experimentos de voltametria linear de remoção de CO, foi possível estabelecer que essa tolerância é devido à diminuição do potencial anódico de oxidação do CO e à diminuição da adsorção do CO na superfície do catalisador, para ambos os catalisadores estudados. Enquanto que para os catalisadores $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ a catálise da reação de WGS com o aumento da temperatura também contribui na tolerância ao CO. Outra observação que foi investigada é o cruzamento de oxigênio vindo do cátodo, o qual reage com o contaminador CO produzindo CO_2 e liberando os sítios de adsorção da platina para a oxidação do H_2 . A quantificação desse cruzamento indicou maior cruzamento com o aumento da temperatura e maior produção de CO_2 em todos os catalisadores estudados. Todavia, observou-se que a reação de WGS e o cruzamento do O_2 contribuem pouco no processo global, destacando que os mecanismos principais são a diminuição do potencial anódico de oxidação do CO e a diminuição da adsorção do contaminante.

Com o conhecimento do efeito da temperatura e dos diferentes catalisadores em relação à tolerância ao CO e em termos do desempenho da célula, foram efetuados os testes a 105°C com concentrações elevadas de CO. De acordo com os resultados, a associação do aumento da temperatura com o catalisador $\text{Pt}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ proporcionou a tolerância de até 1 % de CO, com sobrepotencial de 276 mV a 1 Acm^{-2} .

Os estudos eletroquímicos da tolerância dos catalisadores ao contaminante CO_2 , sua conversão a CO^* e a influência da temperatura na contaminação da superfície catalítica por parte do CO_2 e do seu produto de conversão indicaram que a elevação da temperatura contribui significativamente à tolerância ao CO_2 . Isso devido à antecipação do potencial de oxidação do produto de redução do CO_2 , além da diminuição da adsorção do mesmo, possibilitando a utilização de combustível composto por 25 % de CO_2 e 75 ppm de CO.

Em relação à avaliação da estabilidade do material submetido a elevadas temperaturas, este trabalho apresenta resultados preliminares indicando que as alterações físico-químicas observadas no catalisador catódico e anódico não alteram significativamente o desempenho do material e a sua tolerância ao CO.

6 REFERÊNCIAS

1. LOPES, P. P. **Estudos da reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO no sistema eletrocatalítico Pt-Ru/C**. 2009. 91 f. Tese (Mestrado em Ciências - Físico-Química) - IQSC, USP, São Carlos, 2009.
2. PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. p. 9349-9384, 2010.
3. MERCEDES, V. H.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova**, n. 15, p. 28-34, 2002.
4. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Fundamental Kinetics/transport processes in MEAs. In: VIELCTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.). **Handbook of fuel cell technology**. New York: Wiley-VCH, 2003. v. 2, p. 249-501.
5. PAGANIN, V. A. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo nafion como eletrólito**. 1997. 120 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
6. LIZCANO-VALBUENA, W. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 8, p. 1289-1295, 2004.
7. LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new Platinum - Tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3901, 2004.
8. SITTA, E.; VARELA, H. Beta oscillations in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. **Electrocatalysis**, v. 1, p. 19-21, 2010.
9. GOMES, J. F.; TREMILIOSI - FILHO, G. Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acid and alkaline media. **Electrocatalysis**, v. 2, p. 96-105, 2011.
10. WATANABE, M. New CO-tolerant catalyst concepts. In: VIELCTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.). **Handbook of fuel cell technology**. New York: Wiley-VCH, 2003. v. 2, p. 408-415.

11. 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.
12. RALPH, T. R.; HOGARTH, M. P. Catalysis for low temperature fuel cells. Part I: The cathode challenges. **Platinum Metals Review**, v. 46, n. 1, p. 3-14, 2002.
13. LOPES, P. P.; FREITAS, H. S.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of PEMFC anodes: mechanism and electrode designs. **Electrocatalysis**, v. 1, p. 200-212, 2010.
14. CHENG, X.; SHI, Z.; GLASS, N.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; SONG, D.; LIU, Z.-S.; WANG, H.; SHEN, J. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. **Journal of Power Sources**, v. 165, n. 2, p. 739-756, 2007.
15. FERREIRA, O. L. D. S. **Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO₂ e a vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al**. 2010. 98 f. Tese (Mestrado em Ciências - Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
16. HU, J. E.; PEARLMAN, J. B.; JACKSON, G. S.; TESLUK, C. J. Evaluating the impact of enhanced anode CO tolerance on performance of proton-exchange-membrane fuel cell systems fueled by liquid hydrocarbons. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 7, p. 1926-1935, 2010.
17. RUSH, B. M.; REIMER, J. A.; CAIRNS, E. J. Nuclear magnetic resonance and voltammetry studies of carbon monoxide adsorption and oxidation on a carbon-supported Platinum fuel cell electrocatalyst. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 2, p. A137-A148, 2001.
18. 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, p. 119-123, 1995.
19. IOROI, T.; YASUDA, K.; SIROMA, Z.; FUJIWARA, N.; MIYAZAKI, Y. Enhanced CO-tolerance of carbon-supported platinum and molybdenum oxide anode catalyst. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 9, p. A1225, 2003.
20. BALL, S.; HODGKINSON, A.; HOOGERS, G.; MANIGUET, S.; THOMPSETT, D.; WONG, B. The proton exchange membrane fuel cell performance of a carbon supported PtMo catalyst operating on reformat. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 5, n. 2, p. A31-A34, 2002.

21. SANTIAGO, E. I.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 23, p. 3527-3534, 2003.
22. SANTIAGO, E. I.; PAGANIN, V. A.; DO CARMO, M.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 575, n. 1, p. 53-60, 2005.
23. WEE, J.-H.; LEE, K.-Y. Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 128-135, 2006.
24. PEREIRA, L. G. S.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 1992-1998, 2009.
25. RUSSELL, A. E.; BALL, S. C.; MANIGUET, S.; THOMPSETT, D. Unravelling the complexities of CO₂ tolerance at PtRu/C and PtMo/C. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 1, p. 72-78, 2007.
26. KUIPERS, E. W.; VARDI, A.; DANON, A.; AMIRAV, A. Surface-molecule proton transfer: a demonstration of the eley - rideal mechanism. **Physical Review Letters**, v. 66, n. 1, p. 116-119, 1991.
27. F.A. DE BRUIJN; D.C. PAPAGEORGIOPOULOS; E.F. SITTERS; JANSSEN, G. J. M. The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes. **Journal of Power Sources**, v. 110, p. 117-124, 2002.
28. URIAN, R. C.; GULLÁ, A. F.; MUKERJEE, S. Electrocatalysis of reformat tolerance in proton exchange membranes fuel cells: Part I. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554-555, p. 307-324, 2003.
29. GU, T.; LEE, W. K.; VAN ZEE, J. W.; MURTHY, M. Effect of reformat components on PEMFC performance. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 12, p. A2100-A2105, 2004.
30. JANSSEN, G. J. M. Modelling study of CO₂ poisoning on PEMFC anodes. **Journal of Power Sources**, v. 136, n. 1, p. 45-54, 2004.

31. GU, T.; LEE, W. K.; ZEE, J. W. V. Quantifying the 'reverse water gas shift' reaction inside a PEM fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1-2, p. 43-50, 2005.
32. SMOLINKA, T.; JUSYS, Z.; HEINEN, M.; CHEN, Y. X.; LEHNERT, W.; BEHM, R. J. CO₂ reduction on Pt electrocatalysts and its impact on H₂ oxidation in CO₂ containing fuel cell feed gas - A combined in situ infrared spectroscopy, mass spectrometry and fuel cell performance study. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25-26, p. 5189-5199, 2005.
33. MINUTILLO, M.; PERNA, A. Behaviour modelling of a PEMFC operating on diluted hydrogen feed. **International Journal of Energy Research**, v. 32, n. 14, p. 1297-1308, 2008.
34. REN, X.; SPRINGER, T. E.; GOTTESFELD, S. Water and methanol uptakes in nafion membranes and membrane effects on direct methanol cell performance. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 1, p. 92-98, 2000.
35. SONG, S.; WANG, G.; ZHOU, W.; ZHAO, X.; SUN, G.; XIN, Q.; KONTOU, S.; TSIKAKARAS, P. The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, p. 103-110, 2005.
36. MUKERJEE, S.; URIAN, R. C.; LEE, S. J.; TICIANELLI, E. A.; MCBREEN, J. Electrocatalysis of CO tolerance by carbon-supported PtMo electrocatalysts in PEMFCs. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 7, p. A1094-A1103, 2004.
37. SAPOUNTZI, F.; TSAMPAS, M. N.; VAYENAS, C. G. Electrocatalysis and electrochemical promotion of CO oxidation in PEM fuel cells: the role of oxygen crossover. **Topics in Catalysis**, v. 44, n. 3, p. 461-468, 2007.
38. SAPOUNTZI, F. M.; TSAMPAS, M. N.; VAYENAS, C. G. Electrochemical promotion of CO conversion to CO₂ in PEM fuel cell PROX reactor. **Catalysis Today**, v. 146, n. 3-4, p. 319-325, 2009.
39. SUNG, L.-Y.; HWANG, B.-J.; HSUEH, K.-L.; TSAU, F.-H. Effects of anode air bleeding on the performance of CO-poisoned proton-exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 6, p. 1630-1639, 2010.
40. SHI, W.; HOU, M.; SHAO, Z.; HU, J.; HOU, Z.; MING, P.; YI, B. A novel proton exchange membrane fuel cell anode for enhancing CO tolerance. **Journal of Power Sources**, v. 174, n. 1, p. 164-169, 2007.

41. GOTTESFELD, S.; PAFFORD, J. A new approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperatures. **Journal of Electrochemical Society**, v. 135, p. 2651-2652, 1988.
42. LEE, S. J.; MURKEJEE, S.; TICIANELLI, E. A.; MCBREEN, J. Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells. **Electrochimica Acta** v. 44, p. 3283-3293, 1999.
43. XU, H.; KUNZ, H.; FENTON, J. Analysis of proton exchange membrane fuel cell polarization losses at elevated temperature 120°C and reduced relative humidity. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 11, p. 3525-3533, 2007.
44. PITOIS, A.; PILENGA, A.; PFRANG, A.; TSOTRIDIS, G. Temperature-dependent CO desorption kinetics on supported gold nanoparticles: Relevance to clean hydrogen production and fuel cell systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 7, p. 4375-4385, 2011.
45. KREUER, K. D. On the complexity of proton conduction phenomena. **Solid State Ionics**, v. 149, p. 136-137, 2000.
46. MATOS, B. R. D. **Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos Nafion-TiO₂ para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica**. 2008. 99 f. Tese (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisa em Energia Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
47. DAVIES, J. C.; TSOTRIDIS, G. Temperature-dependent kinetic study of CO desorption from Pt PEM fuel cell anodes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 112, p. 3392-3397, 2008.
48. PINHEIRO, A. L. N.; NETO, O. A.; SOUZA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed in high surface area carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 6, p. 1-8, 2003.
49. DOS SANTOS, L.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Preparation and characterization of supported Pt-Ru catalysts with a high Ru content. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 2, p. 869-877, 2006.
50. RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, p. 98-106, 1995.

51. SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 75-84, 2003.
52. SURYANARAYANA, C.; GRAN NORTON, M. **X-ray diffraction: a practical approach**. New York : Plenum, 1998. p 263.
53. PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 297-304, 1996.
54. BRUCKENSTEIN, S.; GADDE, R. R. Use of a porous electrode for in situ mass spectrometric determination of volatile electrode reaction products. **Journal of American Chemical Society**, v. 93, p. 793-794, 1971.
55. GRAMBOW, L.; BRUCKENSTEIN, S. Mass spectrometric investigation of the electrochemical behavior of adsorbed carbon monoxide at platinum in 0.2M sulphuric acid. **Electrochimica Acta**, v. 22, p. 377-383, 1977.
56. PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; ANTOLINI, E. Particle size effect for ethanol electro-oxidation on PtC catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 654, p. 108-115, 2011.
57. MUKERJEE, S.; LEE, S. J.; TICIANELLI, E. A.; MCBREEN, J.; GRGUR, B. N.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; GIALLOMBARDO, J. R.; DE CASTRO, E. S. Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst. **Electrochemical and Solid - State Letters**, v. 2, n. 1, p. 12-15, 1999.
58. SANTIAGO, E. I.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; TICIANELLI, E. A. Mechanism of CO tolerance on molybdenum-based electrocatalysts for PEMFC. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 7, p. A944-A949, 2004.
59. KWIATKOWSKI, K. C.; MILNE, S. B.; MUKERJEE, S.; LUKEHART, C. M. Synthesis of Pt-Mo/carbon nanocomposites from single-source molecular precursors: a (1:1) PtMo/C PEMFC anode catalyst exhibiting CO Tolerance*. **Journal of Cluster Science**, v. 16, n. 2, p. 251-272, 2005.
60. TORRESI, P. M.; WASMUS, S. Product analysis. In: VIELCTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.). **Handbook of fuel cell technology**. New York: Wiley-VCH, 2003. v. 2, p. 163-190.

61. LEBEDEVA, N.; JANSSEN, G. On the preparation and stability of bimetallic PtMo/C anodes for proton-exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 1, p. 29-40, 2005.